

СЕЙДАХМЕТОВА НАЗИРА МАХМУТОВНА

**Разработка комплексной технологии переработки черносланцевых руд
Казахстана**

6D070900 – Metallurgia

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:

Журинов М. Ж.,
докт. хим. наук,
академик НАН РК,
профессор АО «КБТУ»,
Казахстан

Козлов В. А.
докт. техн. наук,
профессор КазННТУ им.К.И.Сатпаева,
Казахстан

Смирнов К. М.
канд. техн. наук, начальник отделения
комплексной переработки минерального
сырья АО «ВНИИХТ»,
Россия

Республика Казахстан
Алматы, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

	НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
	ОПРЕДЕЛЕНИЯ	5
	ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	6
	ВВЕДЕНИЕ	7
1	ОБОСНОВАНИЕ ВЫБРАННОГО НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ	15
1.1	Рынок ванадия	15
1.2	Сырьевая база ванадия	18
1.3	Способы переработки ванадиевых руд	21
1.4	Технологии выделения ванадия из растворов	27
	Выводы по разделу 1	29
2	ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И АНАЛИЗА	30
2.1	Объект исследований	30
2.2	Методы исследования и анализа	31
3	ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОГО СТРОЕНИЯ ЧЕРНОСЛАНЦЕВОЙ РУДЫ	35
	Выводы к разделу 3	49
4	ИССЛЕДОВАНИЕ АТМОСФЕРНО-АВТОКЛАВНОГО ВСКРЫТИЯ ЧЕРНОСЛАНЦЕВЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ БАЛАУСКАНДЫК	50
4.1	Исследования атмосферно-автоклавного вскрытия черносланцевой руды	50
4.1.1	Механизм процесса автоклавного вскрытия черносланцевых руд	58
4.1.2	Выбор оптимальной крупности руды	63
4.2	Кинетические исследования автоклавного выщелачивания ванадия	63
4.3	Исследование технологических параметров процесса атмосферно-автоклавного выщелачивания	67
4.3.1	Исследование оптимальных параметров предварительной обработки черносланцевых руд	67
4.3.2	Исследование оптимальных параметров автоклавного выщелачивания	71
4.3.3	Исследование процессов разделения жидкой и твердой фаз	75
4.4	Получения углеродистого концентрата из остатков от автоклавного выщелачивания	76
	Выводы по разделу 4	77
5	СОРБЦИОННЫЙ АФФИНАЖ ВАНАДИЯ ОТ УРАНА, МОЛИБДЕНА И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, ПРИСУТСТВУЮЩИХ В РАСТВОРАХ АВТОКЛАВНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ БАЛАСАУСКАНДЫК	78

5.1	Сорбция урана и молибдена	83
5.2	Сорбция и десорбция ванадия	84
5.2.1	Перезарядка ионита после десорбции	91
5.2.2	Осаждение метаванадата аммония и получение оксида ванадия (V)	91
5.3	Сорбция редкоземельных металлов на катионите КУ-2	94
5.4	Утилизация маточных растворов	96
	Выводы по разделу 5	97
6	РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОЙ АТМОСФЕРНО-АВТОКЛАВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЧЕРНОСЛАНЦЕВЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ БАЛАСАУСКАНДЫК	99
6.1	Принципиальная технологическая схема	99
6.2	Технико-экономическая оценка разработанной технологии	102
	Выводы по разделу 6	106
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	107
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	110
	ПРИЛОЖЕНИЕ А – Акт укрупненно-лабораторных испытаний	117
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б - Список опубликованных работ	121

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 7.12-93 – Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила.

ГОСТ 15.011-2005 – Патентные исследования. Содержание и порядок проведения.

ГОСТ 8.326-89 ГСИ – Метрологическая аттестация средств измерения.

ГОСТ 8.315-97 – Стандартные образцы состава и свойств вещества и материалов.

ГОСТ 8.134-98 – Шкала pH водных растворов.

Р 50-54-52-88 – Рентгеновская дифрактометрия.

ГОСТ 4204-77 (СТ СЭВ 3856-82) - Реактивы. Кислота серная.

ГОСТ 6709-72 – Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 10897-64 – Подготовка ионита к работе.

ГОСТ 22536.12-88 - Методы определения ванадия в водных растворах.

ГОСТ 27025-86 - Общие требования к технологическим операциям.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями:

автоклавное выщелачивание – процесс, идущий в автоклаве под давлением и при высокой температуре;

ванадийсодержащие растворы (V-раствор) – растворы, содержащие ванадий в степени окисления +IV;

атмосферное выщелачивание – процесс выщелачивания свежей порции черносланцевой руды в атмосферных условиях, сопровождающийся выделением углекислого газа;

кремнекислородный тетраэдр $[\text{SiO}_4]^{4-}$ – тетраэдр, состоящий из одного иона Si^{4+} , находящегося в окружении четырех ионов O^{2-} , располагающихся в углах по тетраэдру вокруг него;

кондиционирование – подготовка к получению продуктивных растворов, регулирование pH, окислительно-восстановительного потенциала и т.д.;

обменная емкость – количество сорбированных ионов, отнесенное к единице массы или объема материала, определяемое путем пропускания с постоянной скоростью раствора, содержащего исследуемые ионы известной концентрации с известным количеством ионита, до появления («проскока») иона определенной концентрации в фильтрате;

маточник – раствор сорбции после извлечения, урана, молибдена, ванадия и редкоземельных металлов;

рудоподготовка – процесс подготовки руды к переработке, включающий такие операции, как дробление, измельчение, классификация руды;

продуктивный раствор – раствор ванадия (V), направляемый на сорбцию;

термическое разложение метаванадата аммония – термический обжиг метаванадата аммония с получением оксида ванадия (V).

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей диссертации применяют следующие обозначения и сокращения с соответствующими определениями:

- РЗМ – редкоземельные металлы;
- ГМК – горно-металлургический комплекс;
- O ° – атомарный кислород;
- ОВП – окислительно-восстановительный потенциал, мВ, В;
- V – объем раствора, дм³, см³;
- УВ – углеродистое вещество;
- NaVO₃ – ванадат натрия;
- Т:Ж – соотношение твердого к жидкому;
- кг/т – содержание вещества в килограммах на одну тонну материала;
- г/дм³ – один грамм вещества, растворенного в одном кубическом дециметре раствора;
- ИК - спектр – инфракрасный спектр;
- pH – мера кислотности водных растворов, водородный показатель;
- Т316 – марка нержавеющей стали;
- ω – число оборотов мешалки в минуту;
- МВА – метаванадат аммония NH₄VO₃;
- ρ – плотность вещества, г/см³;
- мм/с – миллиметр в секунду;
- нм – нанометр;
- ККТ – кремнекислородный тетраэдр;
- мм – миллиметр;
- °С – градус по Цельсию;
- Т – температура, К;
- СОК – сухой отмытый кек, г;
- E_v – степень извлечения в процентах, %;
- мг/г – один миллиграмм вещества на один грамм;
- уд.об/ч – один удельный объем раствора, пропущенный в час.

ВВЕДЕНИЕ

Оценка современного состояния решаемой научной или научно-технологической проблемы (задачи). В настоящее время, благодаря развитию фундаментальных и прикладных наук, в мире стремительно растет потребление редких тугоплавких и редкоземельных металлов.

Ванадий является одним из широко применяемых в различных отраслях современного производства ценных редких металлов.

Основные коммерческие приложения для ванадия - в стали, где его способность к образованию карбидов придает твердость и повышенную износостойкость стали. Свыше 90% всего производимого в мире ванадия уходит на легирование стали, остальные 10% потребляют цветная металлургия, области химии и т.д. [1, 2].

При производстве разнообразных классов сталей и сплавов ванадий является одним из лучших легирующих элементов, заменителем вольфрама, молибдена, ниобия, никеля и других металлов. Удельный вес чистого ванадия составляет 5,96 г/см³, металл чрезвычайно твердый, но при этом поддается обработке. В результате добавки ванадия, сталь приобретает равномерную структуру, эластичность, ковкость, устойчивость к истиранию и ударам, коррозионную стойкость, твердость и жаропрочность при температурных нагрузках.

В последнее время все больше ванадий применяют для получения суперсплавов на основе титана, используемых в атомной, космической, авиационной технике, машиностроении и судостроении. Сплавы и соединения ванадия с кремнием, титаном и галлием используются изготовления сверхпроводящих магнитов. Также крупным потребителем ванадия является химическая промышленность, использующая оксид ванадия (V) для изготовления катализаторов, работающих в ядовитых средах. Мелкие потребители ванадия – это стекольная, текстильная и керамическая промышленности, где оксиды ванадия применяются в качестве стойких химических пигментов; в сельском хозяйстве ванадий применяется в качестве фунгицидов; в фотографии и кинематографии – в качестве проявителей, в медицине соединения ванадия используются для приготовления лекарственных препаратов.

Перспективно использование ванадиевых сталей повышенной прочности для нефтегазовых труб, включая бурильные, сварные и клепаные металлоконструкции. Наряду со сталью добавки ванадия также улучшают свойства многих цветных и благородных металлов. Серебряно-ванадиевые сплавы используются для производства батарей резервного питания. Бронзы и латуни с добавкой 0,5% ванадия применяются при изготовлении сложных деталей [3].

По данным источника [4] ожидается рост потребления на рынке ванадиевых окислительно-восстановительных аккумуляторов (VRB). VRB батарея – тип перезаряжаемых проточных батарей, использующих ионы ванадия в различных степенях окисления для хранения химической энергии.

Согласно исследованиям, Acumen Research and Consulting [5], рынок ванадия должен вырасти на 6,6% в течение прогнозируемого периода 2020 - 2026 гг. и размер мирового рынка ванадия к 2026 году должен составить 56 млрд. долл. США.

Ванадиевая продукция производится в 20 странах мира, при этом более 75% от мирового производства приходится на развитые страны мира.

За прошедшее десятилетие Китай превратился в основного производителя и основного потребителя ванадия в мире. В темпах поставок Китай сегодня занимает долю порядка 58% мирового рынка поставок и как минимум 30% мирового потребления ванадия. В период экономического кризиса (2009 г.) он сохранил и расширил собственную сырьевую отраслевую промышленность путем переориентирования на внутренний рынок и увеличения импорта других металлов [6].

На сегодняшний день Китай продолжает наращивать производство ванадия и играет все возрастающую роль в мировом производстве.

Производство ванадия в странах СНГ сконцентрировано в России (23%).

Титаномагнетитовые руды Казахстана в данное время не перерабатываются. На Усть-Каменогорском титаномагнито-комбинате получают титанистые шлаки из ильменитовых руд Сатпаевского месторождения с попутным извлечением оксида ванадия (V). Однако весь полученный ванадиевый продукт направляют на легирование титана, применяемого в авиастроении.

Таким образом, можно сделать вывод, что имеется спрос на ванадий, и если довериться прогнозам, то с каждым годом спрос на металл будет повышаться.

Важнейшим источником ванадия являются титаномагнетиты, содержащие 0,05-0,8 % ванадия и фосфористые железняки, в которых содержится 0,03-0,1 % ванадия. Титаномагнетиты распространены в США, Канаде, Африке, Австралии и в странах постсоветского пространства [3 с.10-15].

Ванадий извлекают из титано-магнетитов, шлаков и остатков и затем конвертируют для получения оксидов (V_2O_5 и V_2O_3). Большинство оксидов ванадия (V) превращается в феррованадий или азотированный ванадий, которые в дальнейшем используются для легирования. На всех стадиях процесса получения ванадийсодержащие материалы оцениваются по содержанию оксида ванадия (V) в сырье. Количество оксида ванадия (V) обычно котируется в виде стоимости 1-го фунта оксида ванадия (V) 98% или стоимости 1% ванадия в феррованадии либо другой ванадиевой лигатуре [3 с.20].

Повышенный спрос на редкие и редкоземельные металлы и их применение в различных отраслях промышленности требуют вовлечения в производство новых сырьевых источников.

В настоящее время в промышленной разработке находятся только рядовые, комплексно-сульфидные руды из которых извлекаются только базовые компоненты.

Казахстан – одна из стран в мире, где находятся богатейшие рудные месторождения ванадия. Конъюнктура металла в сырьевых источниках такова: 1 – сланцы Большого Каратау 69,4 %; 2 – титаномagnetиты 13,0 %; 3 – нефть 12,3 %; 4 – бокситы 4,1 %; 5 – ильмениты 1,2 % [7].

Следовательно, основным и массивным сырьевым источником ванадия в Казахстане являются черносланцевые руды Большого Каратау.

В связи с вышеизложенным оценка современного состояния решаемой научной проблемы является своевременной и актуальной.

Основание и исходные данные для разработки темы.

Общепризнана лидирующая позиция Казахстана по сырьевым запасам ванадия, урана, молибдена и РЗМ. Конкурентное преимущество Казахстана на мировом рынке редких, редкоземельных элементов заключается в том, что имеется собственное сырье и успешный опыт работы собственных предприятий.

Черные сланцы Большого Каратау характеризуются высоким содержанием ванадия, урана, молибдена и редкоземельных металлов [8]. Большие объемы позволяют рассматривать их в качестве промышленных источников ванадия, урана, молибдена и редкоземельных металлов.

Разработанная технология переработки черносланцевых руд позволит выпускать оксид ванадия (V), соединения урана, молибдена, редкоземельных металлов и углеродный концентрат, имеющие устойчивый спрос на рынке.

Огромные ресурсы черных сланцев и отсутствие приемлемых технологий их переработки являлись основанием необходимости выполнения настоящей научно-исследовательской работы.

Обоснование необходимости проведения данной научно-исследовательской работы.

Необходимость выполнения настоящей научно-исследовательской работы связана с тем, что на сегодняшний день отсутствуют технологии, позволяющие комплексно, рентабельно и с достаточной полнотой вовлечь в переработку месторождения черных сланцев.

Большинство технологических схем переработки черносланцевых руд – кучное выщелачивание, высокотемпературный обжиг, низкотемпературная сульфатизация – достигли предела своих технико-экономических возможностей.

Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки, о патентных исследованиях и выводы из них. Научно-технический уровень разработки соответствует современным требованиям: использованы классические инструментальные методы физико-химических исследований и анализов. Уровень исследований подтвержден научными публикациями по теме исследований.

Патентные исследования выполнены в соответствии со стандартом СТ РК ГОСТ Р 15.011-2005 – Патентные исследования.

В направлении переработки черносланцевых руд имеется ряд запатентованных работ в Казахстане и за рубежом: Патент China 201110262556.4 / A technology for producing V_2O_5 product from containing

vanadium [9]; Патент РК № 26799 / Способ комплексной переработки остатков доманиковых образований [10]; Патент РФ № 2477327. Способ комплексной переработки углерод-кремнеземистых черносланцевых руд [11]; Патент РФ № 2493272. Способ переработки черносланцевых руд с извлечением редких металлов [12]; Патент РФ № 2365649. Способ извлечения ванадия из титанованадиевых шлаков [13]; Патент РФ №2374344. Способ переработки ванадийсодержащего сырья [14]; Патент РК 26644 Способ автоклавной переработки черносланцевых руд [15].

В известных работах получены кинетические и физико-химические характеристики процесса растворения ванадия и урана, показаны механизм сорбции ванадия и урана на анионообменных смолах.

Однако в указанных работах проблема переработки черносланцевых руд решается, в основном, за счет окислительного или сульфатизирующего обжигов, применяются многостадийные способы выщелачивания с большим расходом кислоты, выщелачивание под давлением происходит с подачей окислителей, также не проводились работы по извлечению углерода, который является ценным компонентом в производстве ферросплавов и композиционных материалов. В работах отсутствует комплексность.

Анализ результатов научно-технических и патентных исследований показал, что в настоящее время отсутствует эффективная комплексная технология переработки черносланцевых руд.

Сведения о метрологическом обеспечении диссертации. Работа выполнена с применением комплекса физико-химических методов исследований и анализов: рентгенодифрактометрического, термического, ИК-спектроскопического, атомно-эмиссионной спектроскопии и подтверждена результатами технологических исследований.

В ходе проведения научно-исследовательских работ использовано метрологическое обеспечение:

- испытательного аналитического центра при АО «Ведущий Научно-Исследовательский Институт химической технологии», аккредитованного на техническую компетентность в центре экспертизы и сертификации - Аттестат об аккредитации №РОСС RU.0001.511072 (РФ г. Москва);

- лаборатории физико-аналитических методов РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья РК», аккредитованной на техническую компетентность в Национальном центре экспертизы и сертификации – Свидетельство №35/16 об оценке состояния измерений в лаборатории (выдано 07.07.2016 г., действительно до 07.07.2019 г.).

Актуальность и новизна темы диссертации.

Общие ресурсы ценных металлов в черных сланцах Большого Каратау оцениваются согласно данным следующим образом: V_2O_5 – 3200 тыс. тонн, U – 130 тыс. тонн, Mo – 200 тыс. тонн, РЗМ – 630 тыс. тонн.

В настоящее время черносланцевые руды Каратау не перерабатываются по причине отсутствия технологии, позволяющей комплексно, рентабельно и с достаточной полнотой вовлечь их в переработку.

Вовлечение данного сырья в производство позволит обеспечить внутренние потребности страны в ванадии и других компонентах. Поэтому проблема разработки технологии, позволяющей комплексно, рентабельно и с достаточной полнотой вовлечь в переработку месторождения черных сланцев актуальна.

Внедрение и тиражирование такой технологии в рамках республиканских границ позволит вовлечь в промышленную разработку уникальные месторождения - Баласаускандык, Курумсак, Жебаглы и уйти от постоянного поиска концентратов за рубежом. Промышленная реализация технологии будет способствовать организации новой подотрасли, а именно, металлургии редких и редкоземельных металлов.

Новизна темы заключается в разработке комплексной технологии переработки черных сланцев с извлечением ванадия, урана, молибдена и редкоземельных металлов, посредством вскрытия руды атмосферно-автоклавным способом.

Научная новизна полученных результатов:

- впервые показано, что помимо известных антраксолитового и карбонатного углерода в структуре черных сланцев существует третья фаза углерода в виде гетерогенно-каталитически встроенного CO_2 ;

- впервые разработан атмосферно-автоклавный способ вскрытия черносланцевой руды, включающий атмосферное выщелачивание с последующим автоклавным выщелачиванием без добавления окислителей с переводом ванадия, урана, молибдена и редкоземельных металлов в раствор;

- впервые установлены оптимальные технологические режимы сернокислотного автоклавного выщелачивания черносланцевых руд без использования окислителей: концентрация серной кислоты – 140-150 г/дм³; температура процесса – 150 °С; давление в автоклаве – 1,0-1,1 МПа; продолжительность выщелачивания – 2 часа; отношение Т:Ж = 1-0,8, при которых получены высокие показатели по извлечению в раствор (94% V–, 98% U, 85% Mo и 80% PЗМ);

- впервые предложены вероятные механизмы процесса окисления соединений ванадия в низших степенях окисления, подтверждённые термодинамическими исследованиями, согласно которым в интервале температур 140-160 °С и давлении 1,0-1,1 МПа в среде H_2SO_4 наблюдается окисление пары $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ до $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$. Согласно первому механизму, окисление ванадия происходит под действием атомарного кислорода, образующегося при разложении серного ангидрида; согласно второму механизму технический результат достигается за счет получения части действующих реагентов – ионов железа (+III), ванадия (+IV) и серной кислоты при разрушении сульфидных минералов, входящих в состав исходной руды; при этом отмечена решающая роль гидратированных форм железа (+III) в качестве окислителей.

Связь данной работы с другими научно-исследовательскими работами. Работа выполнялась в соответствии с исследовательскими проектами, обозначенными в программе «Научно-техническое обеспечение развития редкометальной отрасли в РК» (№0072/ГОПЦФ от 16.01.2012 года) по

теме: Разработка технологического регламента опытно-промышленного участка производительностью 15000 т/г руды.

Цель исследований - разработка комплексной технологии переработки черносланцевых руд месторождения Баласаускандык с получением оксида ванадия (V), РЗМ-, уран-, молибденсодержащих промпродуктов и углеродного концентрата.

Объект исследований - черносланцевые руды Большого Каратау, месторождения Баласаускандык.

Предмет исследований – структурное строение черных сланцев, физико-химические исследования фазовых превращений при атмосферно-автоклавном выщелачивании и сорбционном разделении ванадия от урана, молибдена, редкоземельных металлов и примесей.

Задачи исследования, их место в выполнении научно-исследовательской работе в целом:

- исследование структурной составляющей черносланцевой руды;
- исследование и разработка атмосферно-автоклавной технологии сернокислотного выщелачивания ванадия, урана, молибдена, РЗМ из черносланцевых руд без добавления окислителя;
- научное обоснование механизма автоклавного вскрытия черносланцевых руд;
- разработка технологии эффективного сорбционного разделения ванадия от урана, молибдена, редкоземельных металлов и других примесей;
- разработка технологической схемы комплексной переработки черносланцевых руд с получением оксида ванадия (V), РЗМ-, уран-, молибденсодержащих промпродуктов и углеродного концентрата;
- экономическая оценка разработанной технологии комплексной переработки черносланцевых руд.

Задачи, представленные выше и решаемые в настоящей диссертационной работе, логически связаны между собой и направлены на достижение поставленной цели исследований.

Методологическая база. К основным методам исследований и анализов, применяемым при выполнении диссертационной работы, относятся:

- рентгенодифрактометрический анализ исходной пробы и полученных продуктов на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3;
- рентгеноспектральный микроанализ на электронно-зондовом микроанализаторе марки Superprobe 733 японской фирмы Joel;
- термический анализ на дериватографе Q-1500D;
- химический анализ проб на атомно-эмиссионном спектрометре (VARIANAA 240SSAO «ВНИИХТ»);
- ИК-спектроскопический анализ на дуолучевом инфракрасном спектрофотометре UR-20 в области $400-3600\text{ см}^{-1}$;
- микроскопические исследования на энерго-дисперсионном спектрометре Inca Energy английской фирмы «Oxford Instruments»;

- расчет термодинамических характеристик реакций, выполненный с использованием программы термодинамических расчетов Outokumpu HSC Chemistry версия 5:1.

Использовано следующее стандартное лабораторное оборудование:

- лабораторный автоклав фирмы Part instrument (USA);
- термостат (водяной);
- механические мешалки с регулируемым числом оборотов;
- вакуумный насос;
- сушильный шкаф;
- реактор объемом 2 дм³;
- контактный термометр со шкалой измерения до 100 °С;
- холодильник;
- ротаметр;
- регулятор расхода воздуха.

Все результаты измерений и исследований получены при использовании приборов и средств измерений, прошедших государственную метрологическую поверку.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты исследований структурного строения исходных черных сланцев, позволившие установить наличие гетерогенно-каталитически встроенного СО₂;

- разработанный атмосферно-автоклавный способ вскрытия черносланцевой руды без подачи окислителя, позволивший достигнуть высокой степени извлечения ванадия, урана, молибдена и редкоземельных металлов в раствор;

- вероятные механизмы процесса окисления соединений ванадия в низших степенях окисления, позволившие установить механизм окисления, согласно которым в интервале температур 140-160 °С и давлении 10-12 атм в среде Н₂SO₄ наблюдается окисление пары V²⁺/V³⁺ до V³⁺/V⁴⁺;

- результаты исследований сорбционной технологии разделения, позволившей эффективно разделить ванадий от сопутствующих металлов, с получением уран-, молибденсодержащих промпродуктов и концентрата РЗМ;

- технологическая схема разработанной технологии переработки черносланцевых руд месторождения Баласаускандык, обеспечивающая их комплексную переработку с получением оксида ванадия (V), РЗМ-, уран-, молибденсодержащих промпродуктов и углеродного концентрата с высокой степенью чистоты;

- технико-экономическая оценка разработанной технологии комплексной переработки черносланцевых руд с рассчитанным сроком окупаемости.

Практическая значимость результатов работы. На основании полученных результатов исследований структурных составляющих черносланцевых руд, атмосферно-автоклавного выщелачивания, механизма окисления соединений ванадия в низших степенях окисления атомарным кислородом, исследований по сорбционному разделению ванадия от урана, молибдена, редкоземельных металлов разработана комплексная технология

переработки черносланцевых руд месторождения Баласаускандык с получением оксида ванадия (V), РЗМ-, уран-, молибденсодержащих промпродуктов и углеродного концентрата.

Технология прошла стадию укрупненно-лабораторных испытаний в АО «ВНИИХТ», подтвердивших возможность высокого извлечения ванадия, урана, молибдена и редкоземельных металлов.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы доложены:

- на международной научно-практической конференции «Горные науки в индустриально-инновационном развитии страны», Алматы, 2015 г.;

- на международной конференции «Научно-техническое обеспечение горного производства», Алматы, 2016 г.

По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ, в том числе:

- 3 статьи в рецензируемых научных изданиях: Metallurgist (база Web of Science IF (2017)-0,144 (процентиль 36 %), Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences (база Scopus SJR 0.19);

- 4 статьи в журналах, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (КОКСОН) к публикации основных результатов научных исследований;

- 1 доклад в материалах зарубежных международных конференций;

- 4 доклада в материалах международных конференций на территории Казахстана.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и двух приложений. Работа изложена на 116 страницах машинописного текста, содержит 45 таблицы и 34 рисунка. Список использованных источников включает 100 наименований.

1 **ОБОСНОВАНИЕ ВЫБРАННОГО НАПРАВЛЕНИЯ** **ИССЛЕДОВАНИЙ**

1.1 Рынок ванадия

На сегодняшний день мировой спрос на ванадий в пределах сталелитейной промышленности стимулируют две базисные переменные: норма потребления ванадия и объем производства стали. Если посмотреть на диаграмму области потребления ванадия, приведенную на рисунке 1 [6], можно заметить, что свыше 90% всего производимого в мире ванадия уходит на легирование стали, остальная его часть идет на нужды цветной металлургии, областей химии и т.д.



Рисунок 1 – Диаграмма мирового потребления ванадия в промышленности

По прогнозам экспертов в 2020-2026 годы размер рынка ванадия должен вырасти на 6,6 процента, этот рост обеспечивается за счет удешевления добычи металла. Согласно исследованиям Acumen Research and Consulting [5], основой для таких прогнозов служат следующие данные. Использование роботов в мировой промышленности по добыче ванадия повышает общую производительность и эффективность шахт, а также снижает общие эксплуатационные расходы. Робототехника значительно увеличивает объемы добычи в мире, совершенствуя автономные сеялки и грузовики, тем самым снижая потребность в человеческом труде. Роботы широко используются при добыче полезных ископаемых для проведения различных опасных операций, таких как взрывные работы, бурение, а также вождение и управление

самосвалами, работающими в таких шахтах. Например, Rio Tintomine использовал роботизированные машины для бурения горных пород и грузовики без водителя для буксировки ванадиевой руды в течение 24 часов и сообщил о сокращении общих эксплуатационных расходов более чем на 20%.

Из-за растущего спроса на ванадиевые окислительно-восстановительные батареи на новых и более совершенных станциях накопления энергии предполагается, что Азиатско-Тихоокеанский регион будет доминировать на мировом рынке ванадия в течение прогнозируемого периода. Это в основном связано с увеличением производства в Китае, а также с ростом торговых отношений между странами Северо-Восточной Азии. Кроме того, согласно прогнозам, растущий интерес производителей автомобилей, таких как Tesla, к разворачиванию своих производственных предприятий в более дешевых азиатских странах с целью достижения экономической эффективности с точки зрения труда, налогов и государственной поддержки, как ожидается, поддержит спрос на ванадий в регионе.

К числу основных игроков, работающих на мировом рынке ванадия, относятся, среди прочих, Pangang Group Vanadium Titanium&Resources Co. Ltd, Vanadium Corporation, Bushveld Minerals Limited, EVRAZ Group, Largo Resources и Australian Vanadium Limited.

Постоянное расширение областей потребления ванадия является хорошим стимулом для производителей в остальном мире за пределами Азиатско-Тихоокеанского региона. Это привлекает компании для участия в геологоразведочных работах или перехода на разработку ванадия. Однако, несмотря на то, что различные проекты по разведке ванадия продвигаются с разными уровнями развития по всему миру, удовлетворить возрастающий спрос может быть гораздо сложнее, чем предполагалось.

На рисунке 2 представлены страны-производители ванадия и их процентное соотношение за 2019 год [4].



Рисунок 2 – Мировое производство ванадия в 2019 году

Как видно из рисунка, в настоящее время мировое первенство по производству ванадия принадлежит Китаю, его доля на рынке ванадия составляет 59% от мировых поставок. До 2007 года ЮАР занимала ведущую позицию, но в последующие годы в связи с проблемами электроснабжения пошел спад темпов производства. В период экономического кризиса (2009 г.) Китай сохранил и расширил собственную сырьевую отраслевую промышленность путем переориентирования на внутренний рынок и увеличения импорта других металлов [4].

«Как предложение, так и спрос на продукты ванадия в Китае заметно выросли в первой половине 2019 года, но рост предложения опередил спрос, что отразилось на ценах ванадия в Китае», об этом сообщили участники рынка Fastmarkets. По данным участников рынка, в январе-июне 2019 года в Китае было произведено около 57 000 тонн пентоксида ванадия (V_2O_5), что на 29,5% больше по сравнению с 44 000 тоннами за аналогичный период 2018 года.

Значительный рост предложения был неизбежным результатом широкого роста производства среди многих производителей V_2O_5 в Китае. Этот шаг был стимулирован солидной прибылью, достигнутой в прошлом году, когда цены на ванадий достигли рекордных максимумов на фоне ожиданий существенного роста спроса на материал после того, как в Китае новые требования к арматурам вступили в силу с 1 ноября 2018 года. Требования в отношении арматуры следующие: на отечественных заводах необходимо использовать большие объемы сплавов, к примеру таких, как феррованадий, увеличивающих прочность при растяжении, и тогда, как следствие, ожидается повышение спроса на изделия из ванадия. После того, как новые требования по арматурам вступили в силу, замечено небольшое увеличение спроса.

Таким образом, можно сделать вывод, что имеется спрос на ванадий, и если довериться прогнозам, то с каждым годом спрос на металл будет повышаться.

Цены на ванадий на мировом рынке на фоне экономических кризисов за последние два десятилетия менялись неоднократно [5]. Цена в 2006 году составляла 8,4 долларов США за фунт V_2O_5 , и с этого времени пошел спад цен, в 2016 году стоимость достигла своего минимума - 2,4 долларов США. Но в последующие годы ситуация намного улучшилась и в 2018 году 1 фунт V_2O_5 стоил 33,4 долларов (рисунок 3). Однако, на сегодняшний день наблюдается спад цен, очевидно из-за превышения предложения спроса на рынке.

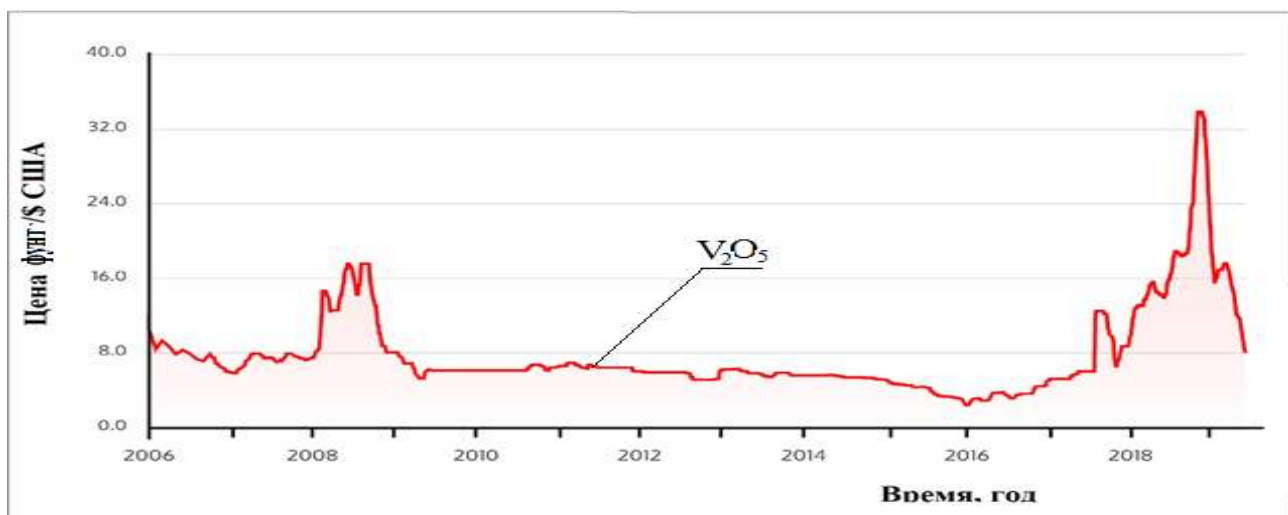


Рисунок 3 - Кривая вариации цен на оксид ванадия в период 2006-2019 годы

Однако, несмотря на продолжающееся снижение цен с последнего квартала 2018 года, рентабельность по-прежнему весьма привлекательна, поэтому многие производители заманивают либо возобновлением производства, либо его наращиванием.

1.2 Сырьевая база ванадия

В настоящее время важнейшим источником ванадия являются железные руды. Это так называемые титаномагнетиты, содержащие 0,05-0,8% ванадия и фосфористые железняки, в которых содержится 0,03-0,1% ванадия. Титаномагнетиты распространены в США, Канаде, Африке, Австралии и в странах постсоветского пространства [17].

Казахстан - одна из стран в мире, где находятся богатейшие рудные месторождения ванадия. Конъюнктура металла в сырьевых источниках страны такова (рисунок 4): на первом месте сланцы Большого Каратау - 69,4%; на втором месте титаномагнетиты - 13,0 %; на третьем нефть - 12,3 %; на четвертом месте бокситы - 4,1 %; и на пятом месте ильмениты - 1,2 % [8 с.27].

Следовательно, основным и массивным сырьевым источником ванадия в Казахстане являются черносланцевые руды Большого Каратау.

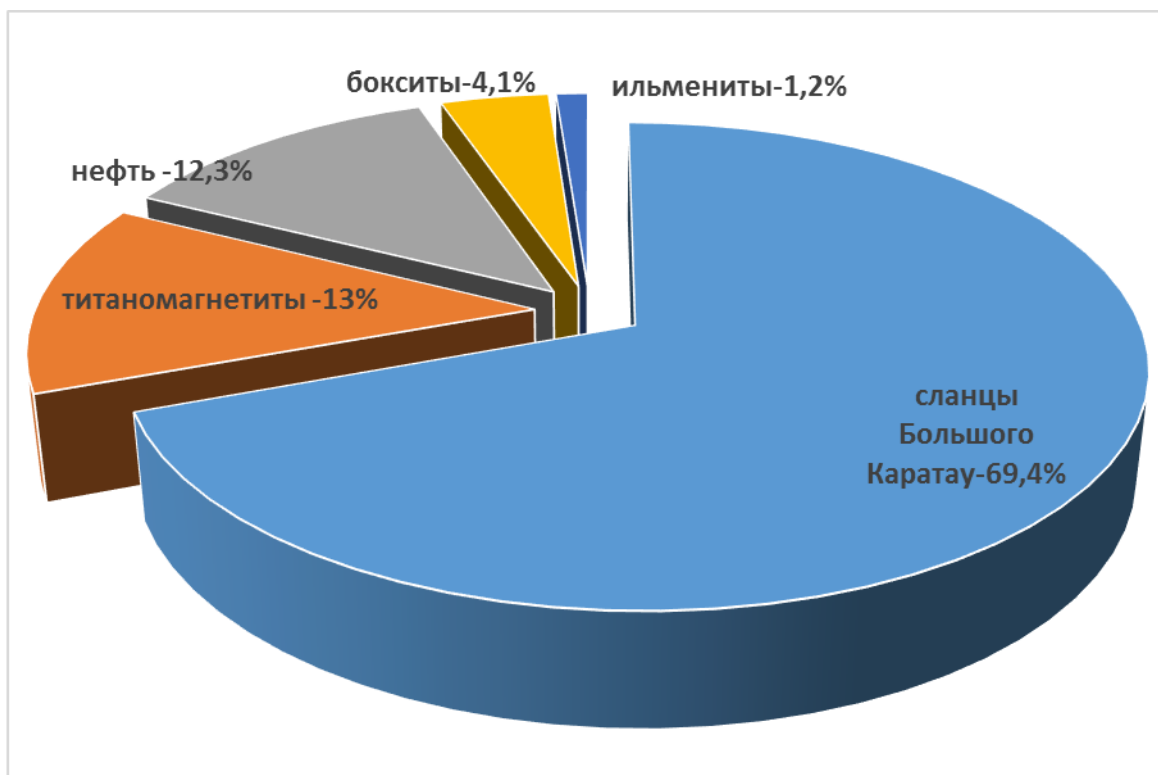


Рисунок 4 – Конъюнктура сырьевых источников ванадия в Казахстане

Нижне-кембрийские углерод-кремнеземистые породы, известные как черные сланцы, протягиваясь более чем на 2 тысячи километров с севера на юг Казахстана в виде двух дуг от Ишимской Луки до Зайлийского Алатау, характеризуются аномально высоким содержанием ванадия, урана, молибдена и редкоземельных элементов. Изучая черные сланцы, исследователи неоднократно отмечали необычайную выдержанность уран-ванадиеносного рудного горизонта на протяжении сотен километров от северо-западной оконечности хребта Б.Каратау до Джебаглинских гор. Среднее содержание всех компонентов в руде представлено в таблице 1 [18-19].

Таблица 1- Среднее содержание элементов в черных сланцах

Элемент	V	Mo	U	PЗМ	SiO ₂	P	C	оксиды Fe+Al
Содержание, %	0,5-0,6	0,03-0,04	0,02-0,03	0,08-0,15	60-75	0,7	5-15	10-11

Открытие ванадия в черносланцевых рудах Южного Казахстана относится к 1940 годам и принадлежит Н.А. Козлову. В период (1941-1950 гг.) разведкой и исследованием был охвачен весь регион северо-западного Каратау. При этом установлено, что углерод-кремнеземистая формация наряду с ванадием содержит и уран [20]. Выделены наиболее перспективные рудные поля: Балаускандыкское, Курумсакское, Джебаглинское, Талдыкское, а также

участки: Алтынтауский, Верхнеранский, Коскуль-Жездинский. Позднее (1952-1960 гг.) изучение черносланцевых руд проводил П.А. Устименко [21], его целью являлось выявление содержания редкоземельных элементов, а более подробные данные по запасам редкоземельных металлов представлены в работе Б.Е. Комарницкого (1971-1973 гг.) [22].

В работе [8 с.29] была дана предварительная оценка ресурсов в рудных участках Большого Каратау (таблица 2).

Таблица 2 - Ресурсы V, U, Mo и PЗМ в месторождениях бассейна Большого Каратау

Компонент	Месторождения, тыс.тонн					
	Баласаускандык	Курумсай	Ран	Алтынтау	Джебаглы	Сумма
V ₂ O ₅	765,0	1024,3	137,7	330,0	1036,0	3293
U	30,6	40,9	5,5	13,2	41,4	131,6
Mo	54,9	61,3	8,2	19,8	62,1	206,3
PЗМ	146,9	238,1	27,5	16,5	207,2	636,4

Таким образом, большие запасы в месторождениях позволяют рассматривать весь бассейн северо-западного Каратау, как источник этих элементов.

Минералогия. По данным авторов [23-25] механизм формирования ванадия состоит из элементарноорганических и неорганических форм, представляющих собой последовательные превращения: порфирины V (C₃₂H₃₄N₄VO) превращаются в сульфиды (V₂S₅), они в шпинели (VO·V₂O₃), затем формируются слюды (V₂O₃·VO₂), и далее бронзы (VO₂·V₂O₅) и ванадаты (V₂O₅).

Вещественный состав рудного горизонта северо-западного Каратау по своему характеру делится на две группы: первичные и окисленные руды, граница которых непостоянна и зависит от рельефа поверхности, уровня грунтовых вод и степени нарушенности пород. Средняя глубина 10-15 м, в некоторых местах достигает до 35-40 м.

Первичные руды составляют 95% всех запасов. Они в свою очередь подразделяются на два типа. Первый тип имеет черный цвет и состоит из глинисто-углистых, антрацитоподобных ванадиеносных сланцев, пересеченных густой сетью тончайших кварцевых прожилков. Второй составляющей частью первичной руды являются лидиты (кремнистые сланцы). Соотношение между углисто-глинистыми сланцами, заключающими около 90% всех известных в рудном горизонте металлов и лидитами, которые являются практически безрудными, примерно определяется как 1:1.

Окисленные руды представлены кварцево-роскоэлитовыми серыми, зеленовато-серыми породами полосчатой текстуры, причем в зоне выветривания углисто-глинистые прослои нередко превращены в рыхлую

массу, состоящую из кварца и образующие тонкоглинистый каркас. Лидиты же в зоне окисления не теряют своего первичного облика и представлены вязкими породами черного цвета.

В работе [26-29] приведены обобщенные выводы о минералах бассейна Большого Каратау:

- ванадий является индикатором эволюции отложений черносланцевой толщи раннего кембрия и репером минералообразования в истории Б. Каратау;
- для черных сланцев характерны: стекловатый облик, раковистый излом, обилие трещин дегидратации и пустот, гигроскопичность, высокая отдача воды, изотропность и рентгеноаморфность;
- руды относятся к упорным, трудноскрываемым кислотами и щелочами, только окислительный обжиг при высоких температурах обеспечивает удовлетворительное извлечение ванадия с одновременным выгоранием углерода;
- черные сланцы не обогащаются ни коллективно, ни селективно, отсутствует корреляция ванадия с углеродом или кремнеземом, углерод и металлы в виде тонкой сыпи равномерно распределены в аморфном кремнеземе;
- при pH 4,0-7,0 ванадий образует супрамолекулярное соединение, которое не сорбируется, не экстрагируется, не осаждается и может сколько угодно долго сохраняться до полного удаления воды.

Автором работы [30 с.45-47] проведены исследования по систематизации ванадиевых минералов, основывающейся на гомогенности ионных пар ванадия. Основу систематизации составляют пять классов:

- I – минералы V^{2+} (сульфиды);
- II – минералы областей гомогенности низших степеней окисления V^{2+} - V^{3+} (группа шпинелидов);
- III – минералы, а точнее фазы гомогенности средних степеней окисления V^{3+} - V^{4+} (группа слюд);
- IV – минералы областей гомогенности высших степеней окисления V^{4+} - V^{5+} (группа бронз);
- V – минералы V^{5+} (ванадаты).

Из данной работы следует, что минералы первого и второго классов относятся к трудноскрываемым, которые требуют особого подхода при переработке руды, а минералы третьего и четвертого классов относятся к легкоскрываемым.

Как видно из выше представленного обзора, обширно исследованы минералогия, механизмы концентрирования и формирования черных сланцев. Однако, вместе с ними при переработке черносланцевой руды важным является структурная составляющая. В доступной научно-технической литературе практически отсутствуют исследования по структурному строению черных сланцев, в связи с этим, в диссертации необходимо рассмотреть структурное строение черных сланцев.

1.3 Способы переработки ванадиевых руд

Для переработки ванадиевых руд используются гидрометаллургический и пиро-гидрометаллургический методы.

Гидрометаллургический метод представляет процесс обработки руды растворами кислот или щелочей с дальнейшим осаждением растворенного ванадия в виде поливанадатов, феррованадатов или в виде сульфида из щелочно-сульфидных растворов.

Данный метод в основном применяется при переработке более богатых руд, содержащих более 1% V_2O_5 и до 3 % кремнезема [31-33].

Пиро-гидрометаллургический метод является более распространенным, здесь основная операция заключается в окислительном обжиге с добавлением соды, сульфата натрия или едкого натра, в результате чего ванадий переходит в водорастворимую форму. Далее идут операции выщелачивания огарка водой или слабым раствором кислоты с последующим осаждением соединений ванадия.

При пиро-гидрометаллургической технологии извлечения ванадия сырьем служат ванадийсодержащие шлаки, получающиеся при переработке титаномагнетитов и ильменит-магнетитовых руд с содержанием ванадия менее 0,5%. Ванадийсодержащие конверторные шлаки получают при деванадации ванадиевого чугуна. Ванадийсодержащие конверторные шлаки с содержанием 1,5% CaO измельчают, смешивают с содой концентрации 8-10% и направляют на окислительный обжиг. Полученный огарок выщелачивают водой и далее высаливают соли ванадия [34-39].

Для промышленного освоения черносланцевых руд Каратау в 20-м веке было задействовано много исследователей. Первичной целью их исследований было извлечение урана, затем ванадия.

Первые работы по изучению Каратауских сланцев провели в Казахском горно-металлургическом институте (ныне НАО «КазНТУ им. К.И. Сатпаева»), результаты которых приведены в отчетах в 1944-1945 годах. По результатам исследований было предложено 3 варианта вскрытия руды, при этом два метода из них были нацелены на извлечение ванадия [40]. Первоначально руда обжигается при температуре 750-850 °С, данная операция аналогична для обоих методов. По первому варианту огарок выщелачивают сернокислым раствором, из раствора получают уран, затем ванадий. По второму варианту огарок выщелачивают водой, при этом выщелачиваются только водорастворимые формы ванадия, выделяющиеся в виде ванадата кальция.

По вышеизложенным способам извлечение ванадия не превышало 70-75%, при этом качество полученного V_2O_5 не соответствовало ТУ 6-08-410-78.

Эти исследования проводились в качестве поисковых, опыты проводились только на лабораторных и пилотных установках. В дальнейшем из-за низкой рентабельности исследовательские работы были прекращены.

В Институте металлургии и обогащения АН КазССР разработана технология получения ферросплавов, при этом черносланцевая руд Большого Каратау использовалась в качестве флюсовых добавок. Исследования возглавил

академик А.М. Кунаев, технология базировалась на получении ванадиевых соединений и ферросплавов [41].

Технологическая схема включала следующие переделы: шихтовка и плавка предварительно гранулированной руды в электропечах с получением фосфора и железо-фосфор-ванадиевого сплава. Далее сплав рафинировали и получали ванадиевый шлак, где содержание пентоксида ванадия составляло 10-25 %. На основе данной технологии были проведены опытно-промышленные испытания на базе Джамбулского фосфорного завода.

Основные операции следующие:

- дробление руды до крупности +10-50 мм, мелочи идут на окатывание;
- шихтование руды с фосфоритами и плавка в электропечах с получением элементарного фосфора и железо-фосфор-ванадиевого сплава (содержание ванадия 4-5%);
- переработка железо-фосфор-ванадиевого сплава двумя методами: первый: пиро-гидрометаллургический с получением ванадиевого соединения, содержащего 25% V_2O_5 ; второй: рафинирование сплава с получением богатого шлака, содержащего 10-25% V_2O_5 [42].

В источнике [43] предложен способ разделения фосфора и ванадия кристаллизацией фосфатов натрия. Железо-фосфор-ванадиевый сплав выщелачивают в щелочной среде, извлечение ванадия и фосфора в раствор на уровне 94-95%, т.е. концентрация в растворе V_2O_5 составляет 4-5 г/дм³, фосфора-23 г/дм³. Затем проводят отделение фосфора от ванадия перекристаллизацией, богатый ванадиевый раствор направляется на гидролиз. Процесс гидролиза подразумевает снижение pH раствора до 1-2 добавлением H_2SO_4 , при данных условиях ванадий осаждается в виде рыхлого, легкого кека. Затем кек высушивают и плавят при температуре 800 °С для получения оксида ванадия (V).

Вышеизложенные технологии переработки сланцев Каратау, базирующиеся на пиromеталлургических способах вскрытия, характеризуются дороговизной и низким качеством готового продукта; также низкая рентабельность и отсутствие комплексности в предложенных технологиях явились основанием отказа от них.

Первые работы по гидрометаллургической переработке черносланцевых руд проводились методом кучного выщелачивания.

В работе [44] представлена геосорбционная технология переработки черносланцевых руд, включающая дробление руды до крупности -20÷+75 мм, формирование рудного штабеля, кучное выщелачивание раствором серной кислоты концентрации 50 г/дм³ в присутствии MnO_2 , сорбцию урана и ванадия на анионообменной смоле – АМ-п, отдельную жидкофазную десорбцию урана и ванадия, осаждение уранового кека и поливанадатом с прокалкой поливанадата в пентаоксид ванадия. Преимущества работы следующие:

- полученные кинетические и физико-химические характеристики процесса растворения ванадия и урана позволили перевести уран совместно с ванадием в присутствии окислителя пиролюзита в раствор кучным

выщелачиванием, при этом концентрация серной кислотой составляла 50 г/дм³, отношение Т: Ж=1:0,62;

- методами ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопии показано ионное состояние ванадия в растворах и механизм сорбции ванадия на смоле АМ-п, где механизм заключается в ионном обмене сульфат иона на декаванадат-ион. Также в условиях смешанной кинетики рассчитаны коэффициенты массопередачи, которые позволяют определить тип сорбционных колонн при организации промышленного производства;

- осуществлена коллективная сорбция ванадия и урана при pH 2,0-3,0 на анионите АМ-п в колоннах;

- предложен режим раздельной жидкофазной десорбции ванадия и урана, который заключается в предварительном извлечении урана со смолы раствором, содержащим 10-20 г/дм³ H₂SO₄ и 80-90 г/дм³ NH₄NO₃, с последующим получением ванадийсодержащего десорбата при pH 4,3-4,5 в присутствии 160 г/дм³ NH₄NO₃;

- проведена жидкофазная десорбция ванадия в присутствии NH₄NO₃ с образованием устойчивого аммиакатного комплекса [VO₂·nNH₃]⁺ в пределах pH 4,2-4,5 [45,46].

Технология прошла опытно-промышленные испытания на оборудовании ГМЗ-1 ГП «Востокредмет». Основные операции данной технологии: перколяционное выщелачивание в четырех колоннах из нержавеющей стали, сорбция и десорбция на колонне типа СНК. В результате работы предложена технологическая схема, позволяющая получить десорбат урана и пентоксид ванадия.

Недостатками данной технологии является то, что для опытно-промышленных испытаний использовалась руда, предварительно увлажненная осадками, температурно-влажными воздействиями. При переходе на нижний слой рудного горизонта вещественный состав руды изменяется в сторону увеличения упорности и кислотопоглощающих компонентов, что привело бы к увеличению расхода кислоты. В растворе увеличился бы солевой фон, а кинетика выщелачивания ванадия наоборот упала бы. Температура в рудном штабе не превышала 30 °С, данная температура не обеспечивает «зажигания» автогенного процесса окисления ванадия. При коллективной сорбции, возникают проблемы при аффинаже урана и ванадия, и от сопутствующих металлов-примесей.

Технология характеризуется низкой вскрываемостью руды (сквозное извлечение ванадия - 25%) и большим расходом выщелачивающего агента. Также по истечению 1 года работы кучи на поверхности образовывался слой нефтеподобного вещества, препятствующего орошаемости кучи. Низкое извлечение и плохая орошаемость кучи явились причинами отказа от данной технологии.

С целью повышения технологических показателей кучного выщелачивания проведены исследования низкотемпературной сульфатизации черных сланцев с последующим кучным выщелачиванием [30 с.50-78, 47]. На рисунке 5 представлена полная технологическая схема. Суть данной

технологии заключается в следующем: руда предварительно обжигается при 180 °С в смеси с концентрированной серной кислотой во вращающейся печи в течении 4 часов. Затем огарок закладывается в кучу и орошается слабым раствором серной кислоты.

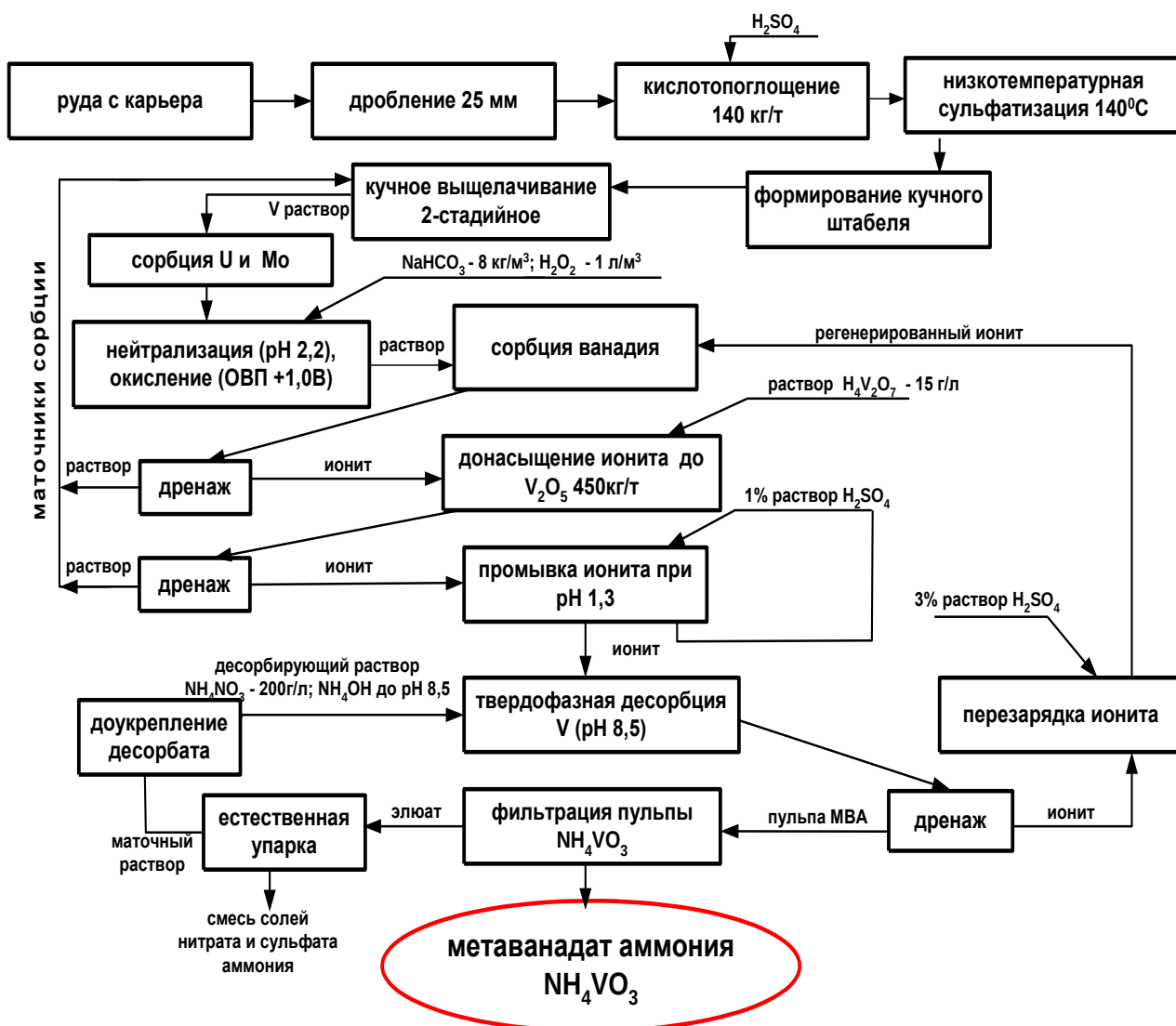


Рисунок 5 - Технологическая схема переработки черносланцевых руд методом кучного выщелачивания

Преимуществами работы можно назвать следующее:

- установлено, что упорные углерод-кремнеземистые руды, несмотря на высокую стехиометрическую кислотоёмкость (350 кг/т), обладают низкой кислотопоглощаемостью (до 140 кг/т);
- представлен вероятный механизм окисления ванадия атомарным кислородом, образующимся в результате адсорбции на поверхности минералов и разложения триоксида серы за счёт аутокаталитического действия адсорбционного комплекса, при этом ванадий в раствор выщелачивается в виде оксокатиона ванадила.

По данной технологии проведены опытно-промышленные испытания на базе ТОО «Фирма Балауса», получен метаванадат аммония, извлечение ванадия составило 52,2%.

Анализ результатов выполненной работы показал, что причины низкого извлечения ванадия следующие:

- проведение процесса кислотопоглощения очень затруднительно, так как, во-первых, смешивание руды с концентрированной кислотой требует кислотостойкого оборудования, во-вторых, сам процесс в больших объемах не обеспечивает равномерного распределения серной кислоты (140 кг H_2SO_4 /т руды), что в итоге приводит к недостатку кислоты для окисления ванадия;

- вторая стадия кучного выщелачивания проводится оборотными растворами серной кислоты, доукрепленными до концентрации 30 г/дм³, это приводит к повышению солевого фона в растворе, направляемом на сорбцию.

Кроме того основными недостатками вышеуказанной технологии являются низкое извлечение ванадия, а также отсутствие попутного извлечения дефицитных и дорогостоящих РЗЭ.

Учеными Китая проведены исследования по извлечению ванадия из черных сланцев, месторождения которых находятся в Китае. В работе [48] предложена технология извлечения ванадия активированным серноокислотным выщелачиванием. Показано, что при использовании руды крупностью 45 мкм, при температуре процесса 90 °С, времени выщелачивания 120 мин, концентрации серной кислоты 100 г/дм³ в присутствии CaF_2 (60 кг/т) извлечение ванадия достигает 80 %.

Авторами работы [49] исследована возможность извлечения ванадия из черных сланцев серной кислотой с добавлением плавиковой кислоты. Технологические параметры процесса: время реакции – 6 ч, концентрация серной кислоты – 87,5 г/дм³, концентрация плавиковой кислоты – 15 г/дм³, концентрация гипохлорита натрия – 1 г/дм³ (добавленного по прошествии 3 часов), температура выщелачивания – 95 °С. При этих условиях извлечение ванадия составляет 86%.

Недостатком способов является очень тонкий помол материала, что приводит к проблемам при фильтрации, также процесс характеризуется длительностью и низким извлечением металла.

Большинство технологических схем: кучное выщелачивание, высокотемпературный обжиг, низкотемпературная сульфатизация, агитационное выщелачивание с добавками окислителей достигли предела своих технико-экономических возможностей. Рентабельная переработка трудновоскрываемого ванадиевого сырья черносланцевых руд Каратау возможна только при использовании кардинально новых специфических способов вскрытия руды.

В настоящее время более приемлемым способом переработки черносланцевых руд является вскрытие руды в автоклаве. Автоклавный метод имеет ряд преимуществ: практически полное вскрытие руды, высокая степень извлечения металлов [50,51].

Известна работа авторов [52] по выщелачиванию черных сланцев в автоклаве. Суть ее заключается в двухступенчатом противоточном выщелачивании в автоклаве с добавкой окислителя и сульфат железа. На первой стадии автоклавного выщелачивания достигается извлечение 77%, а на второй – выше 90%. После отделения Fe^{3+} и корректировки значения pH растворов ванадий экстрагируют. Выход ванадия после экстракции и реэкстракции составляет 98%.

К недостаткам данных способов следует отнести двухступенчатое вскрытие в автоклаве, что значительно усложняет процесс и является нецелесообразным с экономической точки зрения. Также для растворов с низким содержанием ванадия в настоящее время предпочтительна технология сорбционного извлечения, нежели экстракции.

Известен комбинированный способ вскрытия черносланцевой руды [15, 53, 54], включающий двухстадиальное выщелачивание, в котором первая стадия выщелачивания осуществляется при атмосферном давлении, а вторая стадия выщелачивания проводится под высоким давлением в автоклаве с использованием окислителей – O_2 , HNO_3 . Недостатком способа является добавка окислителей, что значительно усложняет аппаратное оформление процесса.

Общим недостатком вышеописанных методов автоклавного вскрытия руды является отсутствие комплексности переработки черносланцевых руд. В известных технологиях не обращено внимание на извлечение таких ценных компонентов, как уран, молибден и редкоземельные металлы. Также представляет большую ценность такой сопутствующий компонент черносланцевых руд, как углерод, применяемый в качестве наполнителя композиционных материалов и добавки при получении ферросплавов.

Для оптимизации процессов автоклавного выщелачивания необходимо изучить возможность проведения процесса автоклавного вскрытия черносланцевых руд без добавления окислителей с последующим сорбционным извлечением ванадия, молибдена и редкоземельных металлов; кроме того необходимо изыскать технологические приемы, позволяющие из остатков автоклавного вскрытия получить чистый углерод.

1.4 Технологии выделения ванадия из растворов

Для получения чистых соединений оксида ванадия из сложных технологических растворов внедрены высокорентабельные сорбционные способы. Данные способы извлечения ванадия из ванадийсодержащих растворов достаточно эффективны и экономичны, а также имеют ряд преимуществ: дешевое аппаратное оформление по сравнению с другими технологиями; низкий расход реагентных материалов; высокая степень извлечения металлов, получение продукта высокого качества [55-57].

Технологическая схема сорбционного извлечения ванадия предусматривает следующие операции:

- доводка раствора с определенной концентрацией V_2O_5 до оптимального pH среды кислотами или щелочами;

- непрерывный процесс на анионитах или катионитах, обеспечиваемый аппаратами непрерывного действия;
- процесс элюирования, осуществляемый серной кислотой или щелочью;
- фильтрация, сушка и прокалка.

В работе [46 с.68] предлагается технология, при которой осуществляется коллективная сорбция урана и ванадия на анионообменной смоле АМ-п. Сорбционная емкость АМ-п по урану составляет 60 мг/г, а по ванадию – 200 г/мг.

Продуктивные растворы направляются на сорбцию после нескольких циклов выщелачивания, вследствие этого в растворах может увеличиваться солевой фон, что значительно затрудняет процесс сорбции. Также со временем на рынке появились новые виды сорбентов, которые намного превышают по сорбционным характеристикам анионообменную смолу АМ-п.

В работе [30 с.83] показана сорбция на сорбенте Ambersep 920 (технологическая схема показана на рисунке 8), согласно схеме, на ионите Ambersep 920 проводится сначала сорбция урана и молибдена, затем сорбция ванадия этим же анионитом. Отличием данной технологии является двухконтурная сорбция посредством донасыщения сорбента модельным раствором ванадия. В итоге сорбент донасыщается до 400-450 кг/т по V_2O_5 .

В данной технологии наблюдается низкая насыщаемость сорбента ванадием из продуктивных растворов, предположительно это происходит за счет конкурирования примесей (железа и фосфора), что в итоге приводит к снижению эффективности данной сорбционной технологии. Также сорбция усложнена операциями донасыщения.

Целью десорбции является перевод металла из насыщенного ионита в раствор с концентрацией извлекаемого целевого вещества во много раз превышающей ее в исходном растворе. Десорбцию проводят как в статических, так и динамических условиях. При выборе состава десорбирующего раствора необходимо учитывать возможность разрушения ионита и потери ионообменных групп.

В работе [44 с.84-90] разработан метод селективной жидкофазной десорбции ванадия и урана из ионита АМ-п. Вначале проводят сернокислотную десорбцию урана в присутствии нитрата аммония, затем проводят аммиачную десорбцию ванадия также в присутствии нитрата аммония.

Известны работы по твердофазной десорбции смесью растворов аммиака и нитрата аммония [30 с.88-96]. Сущность твердофазной десорбции ванадия заключается в использовании веществ, обеспечивающих непосредственное выделение ванадия в твердую фазу – кристаллов метаванадата аммония (МВА) при применении на десорбции аммиачно-нитратных растворов, совмещение в одной технологической операции регенерации анионита. При pH 8,5 и температуре 30-35 °C при обратном использовании элюента в осадок выделяется метаванадат аммония, формирующийся в течение 15 ч.

Выводы по разделу 1

1. Анализ научно-технической литературы показал, что черносланцевые руды Каратау характеризуются аномально высоким содержанием ванадия, урана, молибдена, редкоземельных металлов и сложным составом. Однако на сегодняшний день отсутствуют технологии, позволяющие комплексно, рентабельно и с достаточной полнотой вовлечь в переработку такие месторождения черных сланцев.

2. В научно-технической литературе подробно описаны механизмы концентрирования и формирования черных сланцев, но, для полного представления о них необходимы знания об их структурном строении, в связи с чем в диссертации рассмотрено структурное строение черных сланцев.

3. Большинство технологических схем, среди них: кучное выщелачивание, высокотемпературный обжиг, низкотемпературная сульфатизация, агитационное выщелачивание с добавками достигли предела своих технико-экономических возможностей. Рентабельная переработка трудновскрываемых черносланцевых руд Каратау возможна только при использовании автоклавного метода.

4. Известные методы автоклавного вскрытия с большим расходом окислителей нерентабельны и требуют доработки в направлении снижения расхода окислителя и последующим сорбционным разделением компонентов.

5. Общим недостатком вышеописанных методов является отсутствие комплексности переработки черносланцевых руд. В известных технологиях не обращено внимание на извлечение таких ценных компонентов, как молибден и редкоземельные металлы, также представляет ценность и углерод, содержащийся в черносланцевых рудах.

Таким образом, огромные ресурсы черных сланцев и отсутствие приемлемых технологий их переработки явились обоснованием необходимости выполнения настоящей научно-исследовательской работы и позволили сформулировать цель, объект, предмет и задачи исследований, приведенные в вводной части настоящей диссертации.

2 ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И АНАЛИЗА

2.1 Объект исследований

Объектом исследований является черносланцевая руда месторождения Баласаускандык. Месторождение находится в осевой части северо-западного Каратау в 70 км от железной дороги станции Шиели. На юго-востоке месторождение граничит с рекой Ак-Сумбе, на северо-западе – с возвышенностью Кок-Шоки, на северо-востоке – с северо-западной частью предгорья хребта и на юго-западе – с истоком реки Баласаускандык и притоком реки Ак-Сумбе.

Руда месторождения Баласаускандык состоит из углисто-кремнисто-глинистых сланцев, мощность залегания 6-12 метров. Прослой сланцев пронизаны сеткой тонких минеральных прожилок (от долей мм до 1 см и более), состоящих из молочно-белого кварца и образующих мелкую волокнисто-ячеистую сетку, заполненную черным углисто-глинистым материалом, содержащим ванадий, уран, молибден и редкоземельные элементы. При этом можно выделить три основные разновидности руд:

- первая разновидность: углисто-глинисто-метароскоэлит-сланцевые руды черного цвета. В этих типах руд содержатся значительные количества углеродных веществ, содержание углерода составляет 80-90%. Содержание ванадия в этих рудах может достигать 4-6%. Эти типы руд в виде пропластов от 0,1 до 5 см, иногда доходят до 50-60 см, они находятся среди пропластов кремнисто-сланцевого типа, общее количество в рудной массе 20-30%;

- вторая разновидность: углисто-глинисто-кремнистая порода, она намного превышает первую породу по твердости. Эта руда состоит в основном из кварца с серицитом. Содержание ванадия в данной породе зависит от содержания углистого вещества и составляет несколько десятых долей процента;

- третья разновидность: черная порода с переходом в фисташково-зеленую и серо-зеленую окраску, переход в данные окраски получается в результате выветривания и окисления углистого вещества. В данном типе руды содержится большое количество фосфатных скоплений и этот тип довольно резко отличается от остальных двух типов. Залегаёт он внутри пласта на глубине 0,5 -1,5 метров. Содержание ванадия в этом типе выше чем во втором, и ниже чем в первом типе.

Основная масса ванадия в руде представлена роскоэлитом, образованным при разложении углисто-ванадиевых минералов. Роскоэлит – $(K,Ba)H_2(Al,V,Mg,Cr,Fe)Si_3O_{12}$ – это основной минерал ванадиевой руды в зоне окисления. Это тонковолокнистый минерал серовато-зеленого цвета с шелково-перламутровым блеском. Также ванадий в руде присутствует в виде ванадинита $Pb_4(VO_4)_3$, ферванита, узбекита, в смеси с минералами других металлов: карнотит $K_2(UO_2VO_4)_2$, уванит $2UO_3 \cdot 3V_2O_5 \cdot 15H_2O$. В руде помимо ванадиевых минералов присутствуют минералы урана, молибдена и редкоземельных элементов [46, с. 28-33].

2.2 Методы исследований и анализа

Метрологические исследования. В исследованиях применялись химический, рентгеноспектральный, рентгенодифрактометрический, микроскопический, термогравиметрический методы анализа, а также метод инфракрасной спектроскопии.

Для определения химического состава образцов использованы методы атомно-абсорбционной спектрометрии на спектрометре VARIANAA 240SS и рентгено-флуоресцентного анализа на спектрометре Bruker Pioneer S4.

Рентгеноспектральный микроанализ образцов выполнен на электронно-зондовом микроанализаторе марки Superprobe 733 японской фирмы Joel.

Рентгенодифрактометрический анализ исходной пробы и полученных продуктов проведен на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с $Cu_{K\alpha}$ – излучением и β -фильтром. Условия съемки дифрактограмм: $U=35$ кВ; $I=20$ мА; шкала: 2000 имп.; постоянная времени 2 с; съемка θ - 2θ ; детектор 2 град/мин.

Микроанализ образцов для определения структуры руды проведен при помощи фотосъемки в различных видах излучений. Фотосъемка осуществлена с использованием энерго-дисперсионного спектрометра IncaEnergy английской фирмы Oxford Instruments, установленного на электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe 733 (напряжение 25 кВ и заряд тока 25 нА).

ИК-спектры образцов сняты на дуолучевом инфракрасном спектрофотометре UR-20 в области $400-3600\text{ см}^{-1}$.

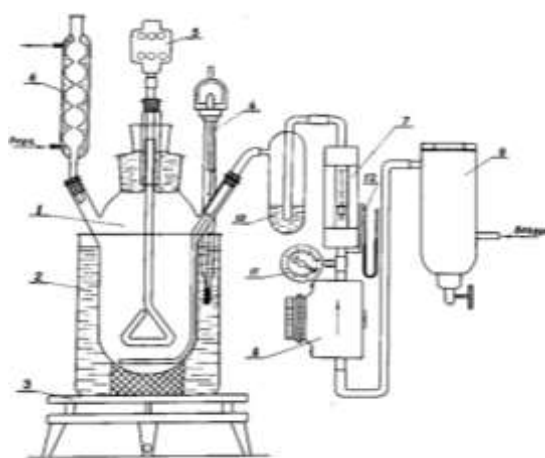
Для изучения термических свойств углеродного образца применен дериватограф системы “Paulik-Paulik-Erdey”, тип прибора Q-1500 D, в режиме нагревания и охлаждения. Условия анализа: режим нагрева динамический со скоростью 10 град/мин, среда воздушная; эталонное вещество – Al_2O_3 : тигли алундовые. На дериватограмме одновременно фиксируются 4 кривые: Т – температурная кривая, по которой контролируется температура внутри образца, ДТА – дифференциально-термическая кривая, контролирующая разность температур между исследуемым и инертным образцом, ТГ – термогравиметрическая кривая изменения массы образца, ДТГ – дифференциально-термогравиметрическая кривая, по которой можно судить об изменении скорости изменения массы исследуемого образца.

Для контроля параметров растворов (рН, аммиачность и кислотность растворов) применялись следующие стандарты: ГОСТ 21119.12-92 (ИСО 787-4-81); ГОСТ 8.134-98; ГОСТ 3760-79 (СТ СЭВ 3858-82); ГОСТ 4204-77 (СТ СЭВ 3856-82).

Методика определения кислотоемкости. Для определения кислотоемкости приготовлена пульпа из черносланцевой руды и подкисленной воды, пульпу помещается в градуированный стакан, разогревается при перемешивании до нужной температуры. Далее в пульпу добавляется концентрированная серная кислота. Количество добавленной кислоты $K_{исх}$ и объем раствора фиксируют, при необходимости доливая воду, проводят выщелачивание в течение необходимого времени. По окончании процесса пульпу фильтруют, замеряют объем полученного фильтрата ($V_{ф-та}$) с учетом

влажности кека. Для этого высчитывают разницу между весом влажного и высушенного кека и прибавляют этот вес к объему фильтрата.

Методика проведения атмосферного выщелачивания. Опыты по атмосферному выщелачиванию проводились в реакторе, схема которого представлена на рисунке 6. При проведении работ данную установку упрощают, исключая сложную систему подачи воздуха, гидрозатвор и холодильник реактора (возможный унос паров жидкой фазы контролировали визуально по уровню пульпы). Пульпу готовят смешиванием свежей порции сланца с раствором серной кислоты. Объем пульпы в течение опыта поддерживают на постоянном уровне. После окончания опытов пульпу фильтруют на воронке Бюхнера при комнатной температуре. Затем кек промывают на фильтре водой до pH 6-7 и сушат при 105 °С до постоянной массы. Выход сухого отмытого кека (СОК) относят к массе исходного сланца.



1 – реактор из стекла или металла, снабженный гидрозатвором, объемом 2 дм³ 2 - термостат (водяной); 3- нагреватель; 4 - контактный термометр до 100 °С; 5- электромотор перемешивающего устройства (мешалка может быть якорного, пропеллерного и др. вида); 6 - холодильник; 7 - ротаметр; 8, 11 – регулятор расхода воздуха; 9 – ресивер; 10 - визуальный индикатор подачи воздуха; 12 – U –образный манометр.

Рисунок 6 – Реактор для атмосферного выщелачивания

Методика проведения автоклавного выщелачивания. Автоклавное выщелачивание осуществлялось в лабораторном автоклаве фирмы Parr Instrument Company (U.S.A.). Автоклав емкостью 2 дм³ оборудован быстроходным двухступенчатым механическим (импеллерным) перемешивающим устройством (А 2140 НС) с регулируемым числом оборотов и электрическим нагревателем (рисунок 7). Конструкционный материал - нержавеющая сталь марки Т 316.



Рисунок 7 - Лабораторный автоклав и система управления

Пульпу для автоклавного выщелачивания готовят путем смешивания навески кека атмосферного выщелачивания и свежего раствора серной кислоты. Пульпу помещают во фторопластовый стакан, плотно устанавливаемый в корпус автоклава. После герметизации автоклава последовательно включают перемешивающее устройство ($\omega = 400-700$ об/мин), а затем нагреватель. Давление температуры в автоклаве составляло 10,0-11,5 атм. (1,0-1,1 МПа). По окончании опыта отключают нагреватель, перемешивающее устройство, охлаждают пульпу и после сброса остаточного давления разгружают автоклав. Затем пульпа фильтруется на воронке Бюхнера при комнатной температуре, кек промывается на фильтре водой до нейтральной (рН 6-7) и подвергается сушке при 105 °С до постоянной массы. Выход СОК относят к массе исходного сланца.

Методики подготовки анионитов. Для проведения исследований по извлечению ванадия из растворов от комбинированного вскрытия черносланцевой руды анионит подготовлен в соответствии с ГОСТ 10897-64. Очистку анионитов от продуктов синтеза и железа проводят растворами гидроксида натрия и соляной кислоты в динамических условиях. В сульфатную форму его переводят также в динамических условиях, пропуская через предварительно набухшие в дистиллированной воде аниониты 5% (мас.) растворы серной кислоты. Полноту перезарядки анионитов из хлоридной формы в сульфатную контролируют по наличию в фильтратах хлорид-иона, который определяют по реакции с азотнокислым серебром. При отсутствии хлорид-ионов в фильтратах анионит промывают дистиллированной водой до нейтральной среды и высушивают до постоянного веса при 60 °С.

Методика кондиционирования растворов. Кондиционирование проводят смесью гидроксида калия и 30%-ного пероксида водорода. Расход пероксида составляет 1 см³/дм³, продолжительность перемешивания 5 мин, скорость перемешивания 300 об/мин.

Методика проведения сорбции и десорбции. Изучение поведения ионов металлов в процессе сорбции/десорбции проводят как в статических, так и динамических условиях.

Сорбция/десорбция в динамических условиях. Для изучения процессов в динамике предварительно замоченный и переведенный в нужную форму ионит помещают в сорбционные колонки из оргстекла высотой 160 мм и диаметром 40 мм.

Сорбция/десорбция в статических условиях. Статические исследования проводят в емкости объемом 0,2; 0,1 дм³ с использованием перемешивающего устройства при соотношении Ж:Т=1:2. Для предотвращения механического повреждения сорбентов скорость перемешивания регулируют.

Химический состав растворов и ионитов определяют физико-химическими методами анализа (весовым, объемным, спектральным, визуально-политермическим методом и т.д.).

Ванадий в растворах определяют титрованием солью Мора в присутствии фенилантраниловой кислоты (ГОСТ 22536.12-88), степень извлечения ванадия рассчитывают в зависимости от концентрации металла в растворе. Величину рН и ОВП в водных растворах определяют на рН-метре И-500 со встроенным платиновым электродом.

Методика кристаллизации МВА. Кристаллизацию метаванадата аммония проводят на установке, состоящей из термостатированного стеклянного стакана, снабженного мешалкой пропеллерного типа и обратным холодильником, стакан соединяют с термостатом, температура поддерживается постоянной с точностью $\pm 1,0$ °С. За величину скрытого периода кристаллизации берут время, соответствующее изменению исходной концентрации V_2O_5 до 1 г/дм³. Его окончание фиксируют анализом проб жидкой фазы на содержание ванадия и визуально до помутнения раствора. За ходом кристаллизации МВА следят путем последовательного отбора проб жидкой фазы. Для отбора проб используют специальные пипетки, снабженные на конце фильтром, с помощью которого твердая фаза отделяется от жидкой.

3 ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОГО СТРОЕНИЯ ЧЕРНОСЛАНЦЕВОЙ РУДЫ

В таблице 3 представлен химический состав черносланцевой руды месторождения Баласаускандык, определенный в ходе исследований в АО «ВНИИХТ» и в ТОО «Фирма Балауса».

Таблица 3 - Химический состав черных сланцев месторождения Баласаускандык

Компоненты	Содержание в руде, %	
	данные АО «ВНИИХТ»	данные ТОО «Фирма Балауса»
SiO ₂	67,6	70,5
C	14,50	10,3
V ₂ O ₅	0,8	1,1
MoO ₃	0,025	0,03
UO ₃	0,02	0,02
P ₂ O ₅	0,045	0,06
Fe ₂ O ₃	5,2	5,4
Al ₂ O ₃	3,1	4,6
CaO	2,8	3,42
BaO	0,85	0,86
P ₂ O ₅	0,6	0,71
K ₂ O+Na ₂ O	0,17	0,2
MgO	2,2	0,5
S ²⁻ (сульфиды)	0,7	1,9
SO ₄ ²⁻ (сульфаты)	0,240	0,12
прочие	0,500	0,5

Результаты анализа двух лабораторий не имеют сильного расхождения, и выдали примерно одинаковые данные. Основными составляющими сланцев являются силикаты и углерод, содержание пентаоксида ванадия находится в пределах 0,8-1,1 %. В дальнейших расчетах использовались данные химического анализа АО «ВНИИХТ».

Для определения химического состава в произвольных участках руда исследована на рентгеноспектральном микроанализаторе, результаты представлены в таблице 4 и на рисунке 8.

Таблица 4 - Рентгеноспектральный микроанализ исходного материала, %

Спектр	C	O	Al	Si	K	Ca	V
Спектр 1	17,6	43,42	1,22	26,12	0,77	2,39	0,43

Спектр 2	16,95	43,40	1,09	27,17	0,69	2,06	0,36
Спектр 3	15,90	43,48	1,20	27,67	0,66	2,11	0,56
Среднее	16,74	43,43	1,17	26,99	0,71	2,19	0,43
Спектр	Cr	Fe	Cu	Zn	Ba	S	Итого
Спектр 1	0,38	0,94	0,51	0,3	2,16	4,03	100
Спектр 2	0,45	0,77	0,62	0,4	2,02	4,11	100
Спектр 3	0,40	0,86	0,76	0,4	2,22	3,85	100
Среднее	0,41	0,86	0,63	0,4	2,13	4,00	100

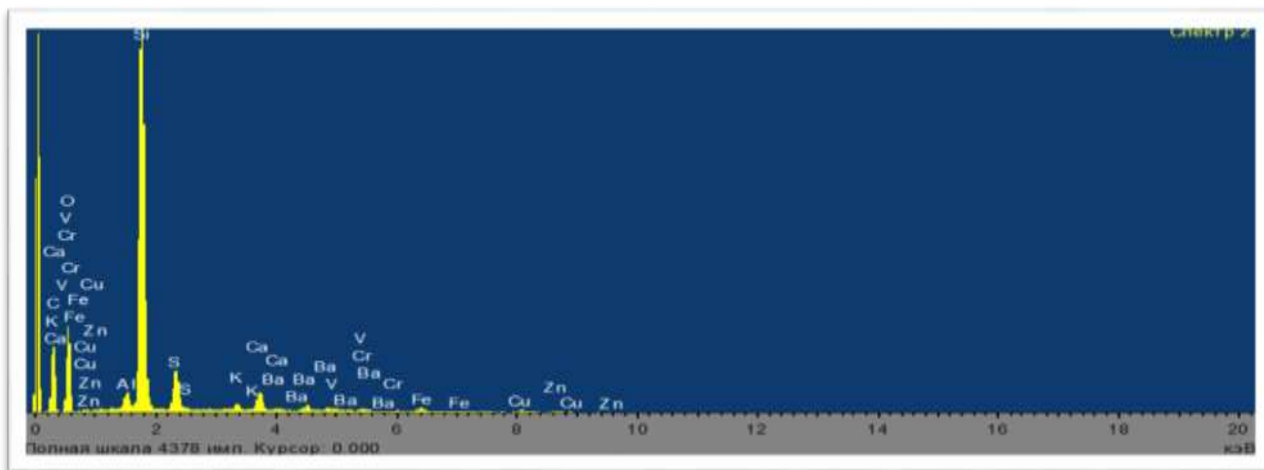


Рисунок 8 – Рентгенограмма исходной пробы

Как видно из результатов анализа, первый спектр показывает содержание ванадия в руде 0,43%, в соответствии с третьим спектром, максимальное содержание ванадия составляет 0,56%. Следовательно, можно констатировать тот факт, что ванадий в руде распределен неравномерно.

С целью определения фазового состава исходной руды проведен полуколичественный рентгенофазовый анализ, результаты которого приведены в таблице 5 и на рисунке 9.

Таблица 5 - Полуколичественный рентгенофазовый анализ исходной руды

Название фазы	Соединение	Концентрация, %
Кварц	SiO_2	71,6
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	11,3
Гипс	$\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$	6,0
Мускавит	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	5,6
Барит	BaSO_4	5,4

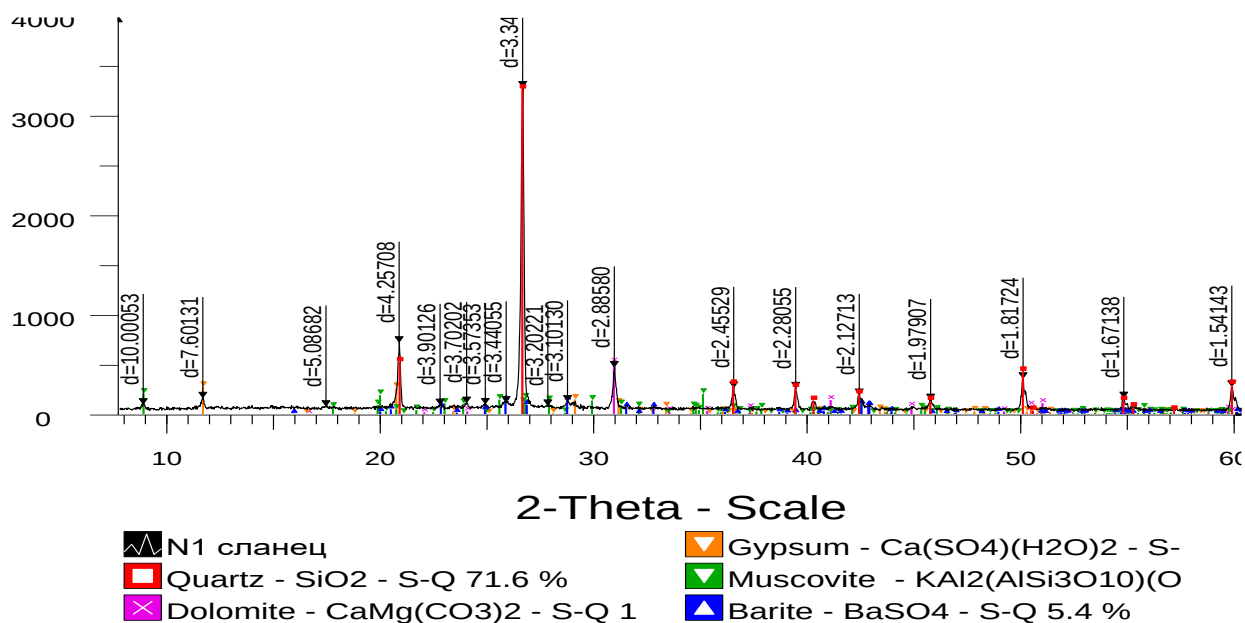


Рисунок 9 - Дифрактограмма исходного образца

Как видно из рисунка, исходные черные сланцы состоят из силикатов, доломита, мусковита и барита.

Наряду с химическим, минералогическим и фазовым составом вещества важно знание его структуры, размера и формы частиц, так как полученные новые знания о структурном строении черных сланцев помогут решить проблемы переработки руды.

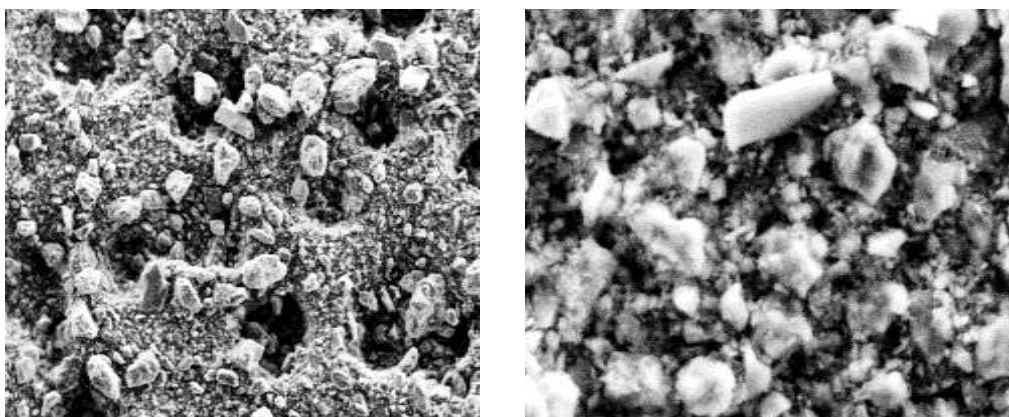
Основная масса черносланцевых руд – силикаты и углеродное вещество, следовательно, необходимо рассмотреть структуры этих главных составляющих. Исследования структуры силикатного и углеродного составляющих на современных аппаратах позволит достичь более обширных данных, с помощью которых будет решаться проблемы полного вскрытия руды и извлечения ценных компонентов.

Структурные исследования углеродного вещества. По утверждению авторов [30 с.43], геологическое развитие черных сланцев Большого Каратау следующее: сначала расплав кремнезема проходит через залежи нефти, подвергая их пиролизу; затем углерод и неорганические компоненты растворяются в расплаве и при кристаллизации SiO_2 выделяются в межкристаллитное пространство, которое доходит до нас в виде плоскостей спайности, заполненных продуктами, вытолкнутыми из кремнезема.

При рассмотрении био- и гидрохимических факторов формирования первичной металлогеничности из кремнистых илов и останков бактерий необходимо обратить внимание на отсутствие кислорода в углеродистом веществе (УВ). УВ в виде сыпи, круглых и уплощенных частиц, рассеянно в кремнеземистой матрице сланцев.

Присутствующий в сланцах углерод является продуктом разрушения углеводородов или порфиринов [58].

С целью изучения микроструктуры черносланцевой руды проведен электронно-микроскопический анализ, результат которого представлен на рисунке 10.



а - 50 мкм

б - 500 мкм

Рисунок 10 – Микрофотографии черносланцевой руды при различном увеличении

Как показано на данном рисунке, при увеличении 50 мкм видно, что углеродное вещество состоит из смеси углеродных аллотропов с агрегатами SiO_2 : поликристаллический графит, аморфный углерод со своими размерами и формой и высокой дисперсностью, а увеличение 500 мкм видны типичные надмолекулярные фрагменты и их морфоструктуры.

Ранее проведены исследования углеродного вещества черных сланцев при помощи электронного микроскопа ЭМ-125К (увеличение $\times 80000$ - 120000). В работе использовался метод съемки на просвет с применением микродифракции, выполненный в институте физики (г. Красноярск)е [59]. Проба получена путем модифицирования пенной флотацией и перечистки минеральными кислотами. Электронные фотографии микроструктуры образцов представлены на рисунке 11 (а-з). Содержание углерода в образцах а-г составляет 80%, а в образцах д-з – 90%.

На рисунке 11 (а) показан многослойный агрегат из двойников плотных крупных кристаллов призматического типа, достигающих в поперечнике 50-100 нм. Образец 11 (б) представляет собой многослойный агрегат из плотных кристаллов с признаками огранки размером более 50 нм. На рисунке 11 (в) показан агрегат из мелких полупрозрачных пластинчатых частиц, с линейными размерами частиц 50-100 нм.



а



б



в



г



д



е



ж



з

Рисунок 11 – Микрофотографии образцов концентратов, содержащих 80% (а-г) и 90% С (д-з)

Микродифракционная картина представлена тремя кольцами с набором межплоскостных расстояний $d_1=3,43\text{Å}$; $d_2=2,1\text{Å}$; $d_3=1,23\text{Å}$, что соответствует графит-шунгитовой структуре; на рисунке 11(г) – плотный агрегат, по краю которого наблюдается скопление частиц размером 30-40 нм.

На рисунке 11(д) показан агрегат, состоящий из полупрозрачных эластичных углеродных частиц округлой формы и пластинчатого типа, микродифракционная картина представлена небольшим набором диффузных колец, соответствующих графит-шунгитовой структуре; на рисунке 11(е) показаны полупрозрачные образования трубчатой формы, достигающие в поперечнике преимущественно 20-50 нм (реже 100 нм) – углеродные нанотрубки, микродифракционная картина представлена небольшим набором преимущественно симметричных рефлексов; на рисунке 11(ж) показан крупный трубчатый кристалл, достигающий в поперечнике 100 нм; на рисунке 11(з) показаны полупрозрачные частицы углерода, также в образце наблюдаются минеральные плотные частицы размером 40-50 Å и в микродифракционных картинах почти отсутствует первое кольцо, полупрозрачные эластичные частицы отвечают графит-шунгитовой структуре.

По результатам видно, что углерод в черных сланцах аморфный, представлен шунгит-графитоподобной фазой. Надмолекулярная структура представлена различными наноструктурными типами. Структурообразующими элементами углерода являются глобулярные или сферические многослойные агрегаты, образованные полупрозрачными частицами с размерами 15-20 мм. Выявлены гибридные и трубчатые структуры. Размеры отдельных частиц углерода не превышают 100 нм (от 10 до 100 нм). Все частицы связаны друг с другом в более или менее разветвленные цепочки-агрегаты.

С целью изучения молекулярного строения углеродного вещества в исходных черных сланцах проведен ИК-спектроскопический анализ, результат которого представлен на рисунке 12 и в таблице 6.

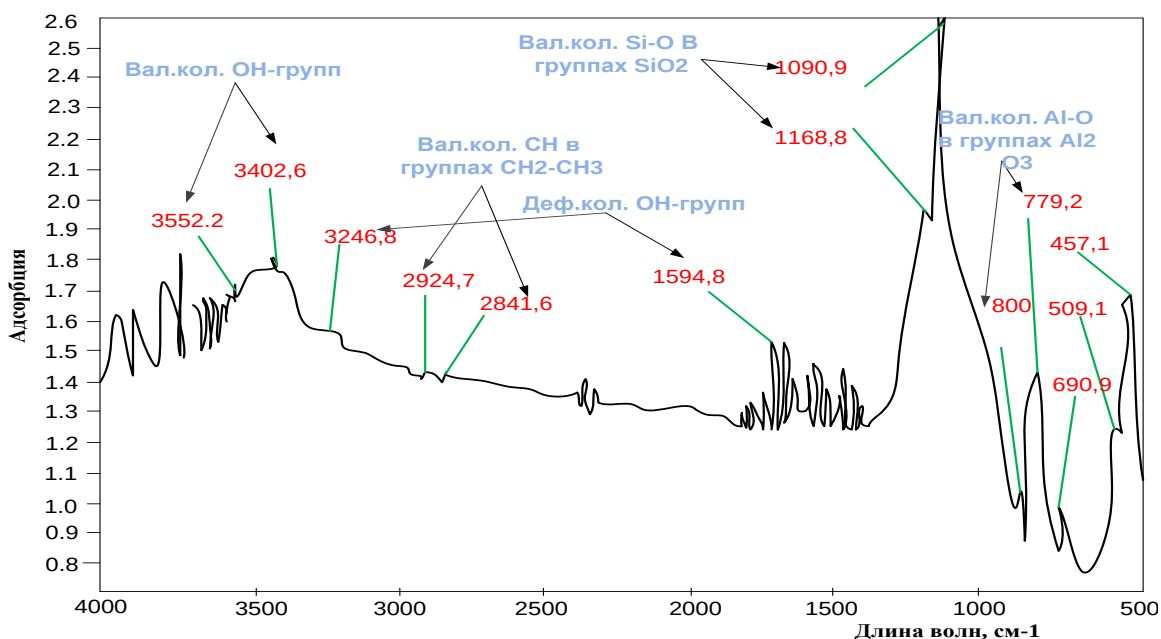


Рисунок 12 - Спектрограмма исходной руды

Таблица 6 – Результаты ИК-спектроскопического анализа исходной черносланцевой руды

ν - 3553,2 см^{-1}	валентное колебание свободной OH группы
ν - 3402, см^{-1}	валентное колебание OH группы, связанной полимерной связью
ν - 3246,8 см^{-1}	валентное колебание OH группы, связанной внутримолекулярной связью
δ – 1594,8 см^{-1}	деформационное колебание OH группы
ν - 2924,7 см^{-1}	валентное колебание CH в группах $\text{CH}_2\text{-CH}_3$
ν - 2841,6 см^{-1}	валентное колебание CH в группах $\text{CH}_2\text{-CH}_3$
ν - 1168,8 см^{-1}	валентное колебание связи Si-O в SiO_2
ν - 1090,9 см^{-1}	валентное колебание связи Si-O в SiO_2
ν - 800 см^{-1}	валентное колебание связи Al-O в Al_2O_3
ν - 779 см^{-1}	валентное колебание связи Al-O в Al_2O_3

По результатам анализа можно сказать, что углеродное вещество в черных сланцах представлено в виде углеводородных групп $\text{CH}_2\text{-CH}_3\text{-CH}_4$.

Как показал анализ литературы, в черных сланцах углерод находится в виде антроксилитового углерода, результат ИК-спектроскопического анализа подтвердил наличие углеводородных соединений. Возникает законный вопрос, откуда появились углеводородные группы $\text{CH}_2\text{-CH}_3\text{-CH}_4$ в руде?

Ниже проведены исследования по выяснению причин возникновения углеводородов в черных сланцах.

С целью изучения фазовых превращений углерода в зависимости от температуры проведен термогравиметрический анализ углеродистой части руды. Проба подготавливалась следующим образом: предварительно методом флотации выделялась углеродистая фракция, далее она промывалась и подвергалась сушке, содержание углерода в такой фракции составляло 28,7%. Полученные результаты представлены на рисунке 13.

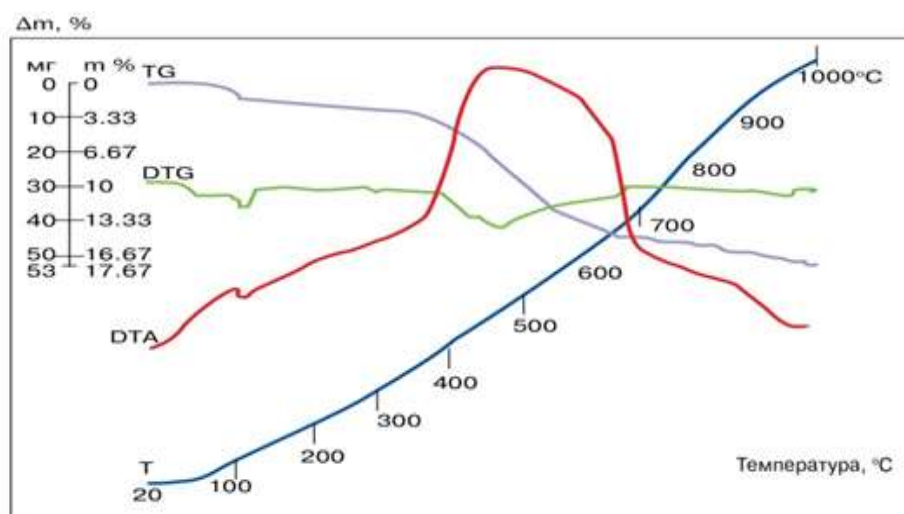


Рисунок 13- Термогравиметрический анализ углеродистой фракции черных сланцев

Как видно из рисунка, в интервале температур 470–790°C наблюдается горение углистого вещества. Наиболее интенсивное горение углерода наблюдается в области температур 390–670°C, о чем свидетельствует мощный экзотермический эффект на ДТА-кривой. Наличие кварца в образце идентифицируется по слаборазвитому эндотермическому эффекту при 500°C. В этом же температурном интервале осуществляется обратимое полиморфное превращение $\alpha\text{-SiO}_2 \rightarrow \beta\text{-SiO}_2$. При температурах 800-950°C углеродистое вещество практически полностью выгорает. Морфология ДТА-кривой образца указывает на снижение интенсивности дегидратации и расширение температурного диапазона сгорания углерода.

Эти данные коррелируются с данными, приведенными в работах [61, 62]. В первой работе проведен термогравиметрический анализ литейного кокса и антрацита, а во второй работе приведены данные термогравиметрического анализа торфа и гидролизного лигнина. В обеих работах нагревание проводили до 1500 °C, среда – инертная. Результаты работ дали схожие данные по термогравиметрическому анализу. В интервале температур 30-175 °C на кривой ДТА фиксируется эндотермический эффект от испарения влаги, в интервале температур 40-400 °C происходит выделение остаточных летучих веществ. При более высоких температурах (>300 °C) происходит окисление летучих веществ. Окисление углерода до CO₂ в режиме пламенного горения начинается при температуре около 480 °C, однако этому предшествует режим беспламенного окисления, происходящий в интервале температур 70-520 °C. Процесс изменения соотношений степени CO и CO₂ отражен изменением массы в интервале температур 700-1200 °C. Окисление углерода до CO начинается в небольших количествах при низких температурах. При более высоких температурах (1200-1350 °C) образуется в основном монооксид углерода, на что расходуется меньше кислорода, но при этом возрастает скорость реакций горения.

На основе полученных данных и литературных источников нарисована кривая фазовых равновесий углерода и кислорода в зависимости от температуры (рисунок 14).

Как видно из рисунка, углерод в зависимости от температуры может модифицироваться, так, при низких температурах образуются неустойчивые соединения угольной кислоты, а при наивысших температурах углерод превращается в радикалы углерода, пройдя все формы по мере повышения температур.

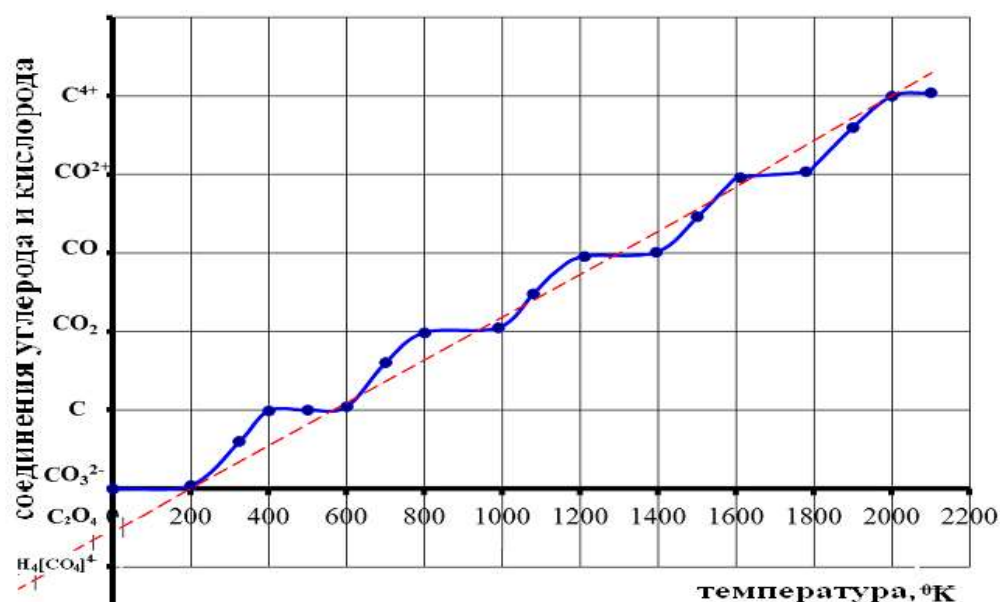


Рисунок 14 – Химические модификации углерода в зависимости от температуры

Из литературных источников известно, что структура углерода имеет разные модификации [62]. На рисунке 15 изображены аллотропные модификации углерода.

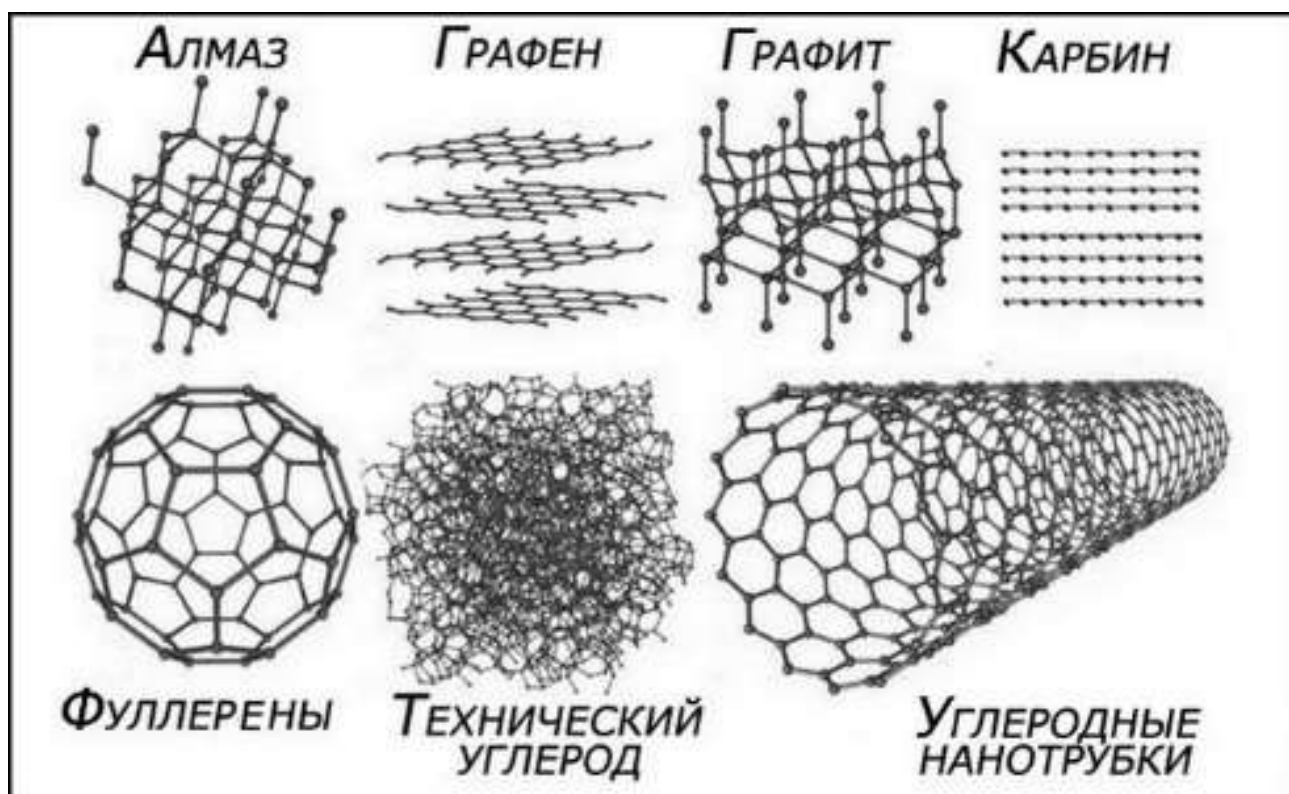


Рисунок 15 – Аллотропные модификации углерода

По характеру связей между атомами аллотропические модификации углерода разделяются на две группы [63]:

- sp^3 формы – алмаз (кубический), лонсдейлит (гексагональный алмаз);
- sp^2 формы – графит, графен (graphene), фуллерен (fullerene), углеродная нанотрубка (carbon nanotube, CNT); карбин - углеродная нанолента (carbon nanoribbon).

С химической позиции диоксид углерода CO_2 имеет заполненную электронную оболочку, в связи с чем обладает малой реакционной способностью в обычных условиях. При высоких температурах CO_2 отдает электроположительным металлам полностью либо частично свой кислород, превращаясь в сажу и монооксид углерода (CO) или карбонил (CO)²⁻.

В литературных источниках [64-67] показана возможность гетерогенно-каталического встраивания диоксида углерода в различные структуры и мотивы. В таблице 7 представлены реакции гетерогенно-каталитического встраивания диоксида углерода.

Таблица 7- Реакции гетерогенно-каталитического встраивания диоксида углерода

Производство	Реакции
Мочевина	$CO_2 + 2NH_3 = (NH_2)_2CO + H_2O$
Сода	$CO_2 + NaCl + NH_3 + H_2O = NaHCO_3 + NH_4Cl$
Салициловая кислота	$CO_2 + C_6H_6 + NaOH = C_6H_4(OH)COOH + C_6H_4(OH)Na$
Углеводород	$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O$
Углерод	$CO_2 + 2H_2 = C + 2H_2O$
Конверсия водяного пара	$CO_2 + H_2 = CO + H_2O$
Метанол	$CO_2 + 3H_2 = CH_3OH + H_2O$
Диметиловый эфир	$CO_2 + 3CH_4 = 2(CH_3)_2O$
Муравьиная кислота	$CO_2 + H_2 = HCOOH$
Фотосинтез	$CO_2 + H_2O = CH_2O + O_2$
Хемосинтез	$3CO_2 + 6H_2S + NH_3 = CH_2CHNH_2COS + 5S + 5H_2O$
Карболат	$CO_2 + M-NR_2 = M \text{--} C \text{--} NR_2$
Диоксид углерода	$CO_2 + C = 2CO$
Метиловое брожение	$CH_3COOH = CH_4 + CO_2$

По утверждению авторов, вопреки распространённым представлениям об инертности, CO_2 способен гетерогенно-каталически встраиваться по связям C-C, C-H, C-N и Si-H с образованием карбонил- и карбоксилсодержащих соединений.

На основании вышеизложенных данных можно сказать, что углерод способен модифицироваться в структурах черных сланцев.

По исходному структурному элементарному составу черные сланцы представляют собой конгломерат кислородных тетраэдров углерода $[CO_4]^{4-}$, эволюция которых приводит к последовательному взаимодействию до цепей, лент и каркасов, образующих плоские слои (графит), или бесконечные трехмерные сети из тетраэдрических атомов (алмаз). Также возможно

образование карбина – упаковки одномерных (линейных) цепочек углеродных атомов, и фуллеренов – стабильных молекул из 60 атомов углерода в форме усеченного икосаэдра, имеющих замкнутую сферическую оболочку с высокой энергией стабилизации [68].

Структурные модификации углерода в черных сланцах замечены в практике работы с черносланцевыми рудами при кучном выщелачивании. В течение года на поверхности кучи образовывался продукт, типа нефтяных гудронов, толщиной 30 см.

При предварительной обработке руды слабым раствором серной кислоты в атмосферных условиях наблюдается потеря массы до 10%, при таком методе вскрытия ценные компоненты практически не извлекаются [69]. Содержание карбонатного углерода в руде составляет 10%, при полном разложении карбонатов потеря массы должна составлять 5%. Однако, на практике потеря массы вдвое больше. Это является косвенным подтверждением наличия гетерогенно-каталитически встроенного диоксида углерода в структуре черных сланцев.

Также в литературе [70] имеются данные об образовании сланцевого газа в присутствии железа и диоксида углерода в слоях пород.

По нашим предположениям, сланцевый газ может образовывать только гетерогенно-каталитически встроенный CO_2 .

Таким образом, можно сказать, что CO_2 гетерогенно-каталитически встраивается в слоистую структуру сланцев и связывает их в единую цепь многочисленных структурных форм углерода. Тем самым затрудняется технология вскрытия, обогащения руды, извлечения ценных компонентов, и разделения углерода от силикатной составляющей.

Структурные исследования кремнезема. Чтобы понять роль силикатов в жизни человека необходимо рассмотреть строение Земли, так как сама планета Земля на 95% состоит из силикатов.

Литосфера состоит из гранитной (этот слой состоит из плотных сростков полевых шпатов, слюды, амфиболов и пироксенов) и базальтовой (гранитоподобных, но более тяжелых силикатных пород, таких, как габбро, диабазы и базальты) оболочек, также из тонкого осадочного слоя (глины). После идет мантия, состоящая из минералов силиката железа и магния. Далее следует ядро, предположительно также имеющее силикатный состав [71].

Как известно, кремний относится к амфотерным элементам. Следовательно, SiO_2 выступает как кислотный ангидрид при взаимодействии с оксидами металлов M_rO , но как основной оксид в тех случаях, когда M_rO – ангидрид кислоты. Большие по размерам ионы металлов характеризуются более низкой валентностью по сравнению с кремнием следовательно связи $\text{M}-\text{O}$ слабее связей $\text{Si}-\text{O}$. В результате кремний притягивает ионы кислорода сильнее, чем ионы металлов, и образует тетраэдры (радикалы) [72].

Структуру кремнезема долгое время не могли расшифровать, так как не знали механизма полимеризации атомов кремния через атом кислорода. Структуру силикатов удалось увидеть только с появлением дифракции

рентгеновских лучей на кристаллах, первые исследования в этом направлении были проведены в интервале 1925-1931 г.г. На основании этих исследований У.Л. Брэггом предложена структурная классификация силикатов [73], позволяющая сделать вывод, что основным «строительным кирпичом» силикатов является атом кремния, окруженный четырьмя атомами кислорода - кремнекислородный тетраэдр $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Различные соединения же силикатов образуются за счет соединения этих тетраэдров разными способами и связываются вершинами с образованием связей Si-O-Si. Атомы кислорода, соединяющие тетраэдры, называются мостиковыми, а несоединяющие - немостиковыми.

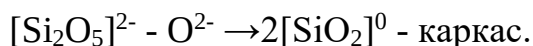
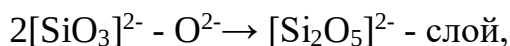
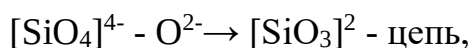
Существуют следующие типы кремнекислородных радикалов:

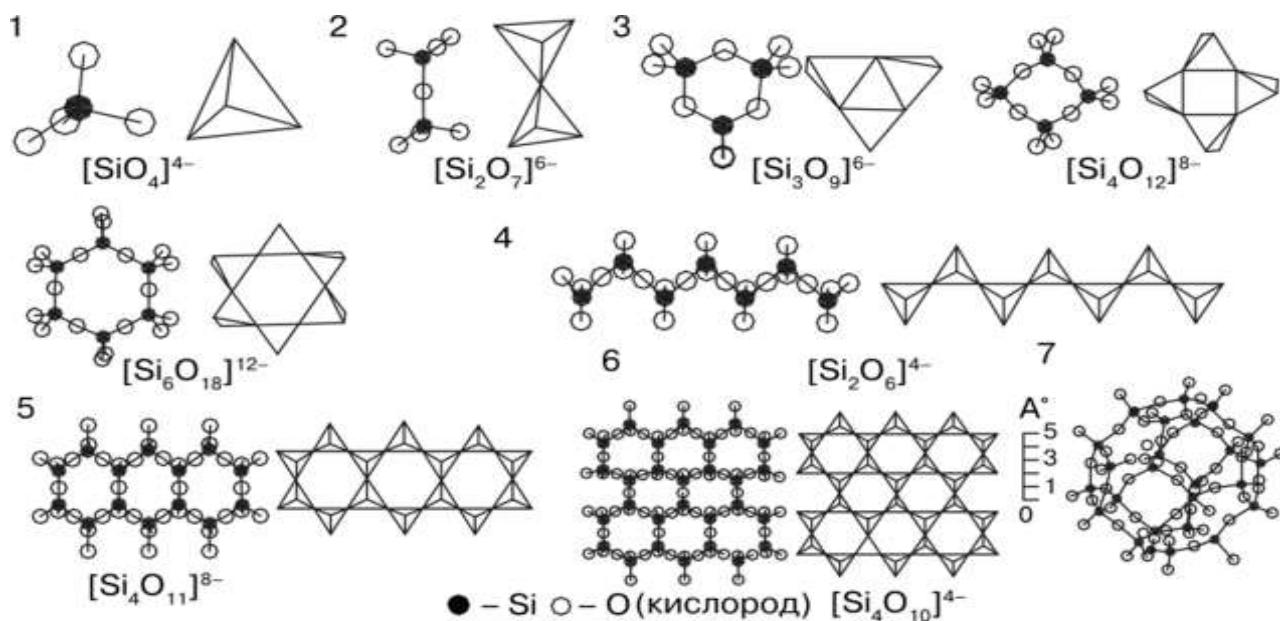
- ортосиликаты – это изолированные кремнекислородные тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$, то есть все атомы кислорода относятся к немостиковым;
- соединения с «островными» радикалами, такими, как $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ (пиросиликатный ион, в котором два тетраэдра соединяются вершинами), кольцевые радикалы, состоящие из трех $[\text{Si}_3\text{O}_6]^{6-}$, четырех $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ и шести $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ тетраэдров, в каждом из которых два атома кислорода используются для образования кольца, а два других - немостиковые;
- соединения, построенные из изолированных $[\text{SiO}_3]^{2-}$ и сдвоенных $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ бесконечных цепочек;
- слоистые структуры, образованные радикалами $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$;
- каркасные структуры.

Видоизменение, т.е. полимеризация структуры силикатов, происходит следующим образом: сначала образуются цепочки из кремнекислородных изолированных тетраэдров, затем цепочки объединяясь, образуют слои, состоящие из шестичленных колец и, объединение слоев приводит к образованию каркаса, как в кремнеземе. Эти превращения можно представить в виде следующей схемы и рисунка 16:

В кремнекислородных тетраэдрах с увеличением степени полимеризации уменьшается количество немостиковых атомов кислорода.

В формировании структуры силикатов главную роль играют катионкислородные полиэдры, которые образуют цепи, ленты, слои. Si-O-Si связи имеют большую энергию связи, при этом они очень гибкие. Гибкость позволяет данным соединениям приспосабливаться к основному катионному составу и как бы обволакивать его.





1- изолированный кремнекислородный тетраэдр; 2 – группа из двух тетраэдров (сдвоенный); 3 – группа из трех, четырех и шести тетраэдров связанных в кольцо; 4 – цепочка тетраэдров; 5 – лента тетраэдров; 6 – слой (лист) тетраэдров; 7 – “каркас” из кремнекислородных тетраэдров

Рисунок 16 – Структура кристаллических решеток силикатов [74]

Способы формирования $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и продолжительность его существования не изучены.

Рассмотрим образование минералов земной коры с позиций строения кремнекислородных радикалов. Горячий расплав - магма (ортосиликаты магния и железа, и их твердые растворы), поднимается по трещинам оболочек Земли на поверхность, по пути обогащается кремнеземом, глиноземом и водой. При этом с приближением к поверхности и снижением температуры из расплава сперва выкристаллизовываются минералы тугоплавких металлов, затем минералы других металлов. Этим и объясняется присутствие силикатов практически во всех минералах.

Основные силикатные минералы:

- оливины – ортосиликаты магния Mg_2SiO_4 , их общая формула $[\text{Mg,Fe}]_2[\text{SiO}_4]$, здесь часть катионов замещается катионом железа Fe^{2+} , структура образуется с помощью изолированных тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$; соединяется между собой катионами.

- пироксены - метасиликаты натрия, магния, кальция, железа, содержащие бесконечные метасиликатные цепочки $(\text{SiO}_3)_\infty$. Существуют разные типы изолированных и более сложных цепочек. К примеру минерал жадеит $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ относится к группе пироксенов, имеет цепочечную структуру, а ионы натрия и алюминия являются катионами в данной структуре.

В начале XX века исследователями [75] была высказана идея о развитии гео-био-сферных систем Земли и миграции химических элементов. По их представлениям химический состав литосферы «не есть что-нибудь

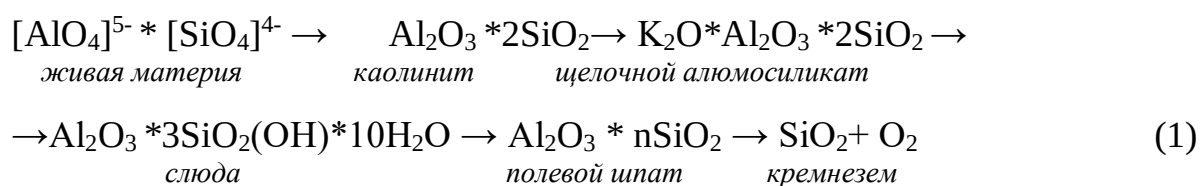
неподвижное, но наоборот, непрерывно меняющееся в течение геологического времени». Позднее авторы работы [76], опираясь на огромный массив данных аналитических и физико-химических свойств наиболее распространённых типов силикатных пород земной коры, с учетом их объемной и площадной распространенности показали, что в течение всей геологической истории, происходят закономерно-согласованные, упорядоченные, одинаково-направленные во времени изменения среднего состава элементов силикатной оболочки Земли. Обобщая химический состав и свойства представительных пород, сделаны логические выводы о генетическом различии силикатных пород, о снижении интенсивности теплового потока Земли, о росте мощности коры и роли тектонических разломов.

Полимеризация ККТ в рудах начинается с образования ленточных кремнекислородных радикалов, т.е. с амфиболов. Амфиболы это - гидросиликаты кальция, железа, магния, содержащие группы $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$, минералы - нефрит $\text{Ca}_2(\text{Mg, Fe})[\text{Si}_4\text{O}_{11}](\text{OH})_2$ и асбесты.

Вторая ступень полимеризации – это образование слоистых силикатов, например, слюды и глины. В структуре слюд и глин имеется группировки $[\text{Z}_4\text{O}_{10}]$, где Z - это кремний, этим объясняется нахождение алюминия в четверной координации относительно кислорода. Например, слюды, состоят из шестичленных колец, строительным материалом являются алюмо- и кремнекислородные тетраэдры. Существует очень много слоистых силикатов, которые могут быть построены из пяти- и шестичленных колец, из чередующихся в определенном отношении восьми- и пятичленных колец.

Конечная ступень полимеризации оканчивается образованием каркасных силикатов. Их очень много в природе, например, кремнезем и полевые шпаты. Полевые шпаты — это бесконечный объемно-увязанный каркас, состоящий из тетраэдров SiO_4 и AlO_4 [77].

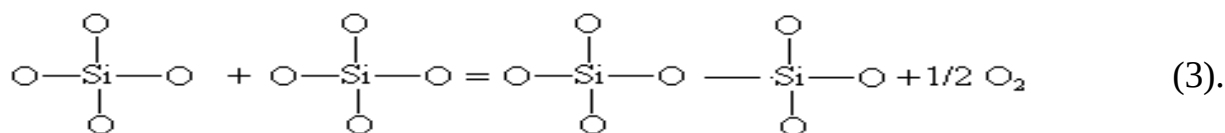
В общем, процесс полимеризации силикатов в руде можно представить, как последовательное объединение мономерных тетраэдров в каркас, схема полимеризации алюмосиликатов приведена ниже (формула 1):



Таким образом, можно сказать, что изолированный мономерный кремнекислородный радикал $[\text{SiO}_4]^{4-}$ - это насыщенный кислородом кремний с высокой избыточной энергией. По нашим предположениям процесс полимеризации проходит с выделением атомарного кислорода и энергии в соответствии с нижеприведенной реакцией:



Схематически реакцию можно представить следующим образом:



Энергия каждого единичного акта полимеризации мгновенно распределяется по упругим цепочкам связей атомов кремния через общие мостиковые атомы кислорода, снабжая каждую из них мизерным избытком энергии.

Основываясь на выше приведенных данных можно сделать вывод, что в определенных условиях ККТ в черных сланцах способен полимеризоваться с выделением атомарного кислорода [78, 79].

Выводы по разделу 3

1. Проведен комплекс исследований (электронно-микроскопический, термогравиметрический и ИК-спектроскопический анализы) по определению структурного строения углеродного вещества черных сланцев. Полученные результаты в сопоставлении с экспериментальными и литературными данными позволили установить, что кроме антраксолитового и карбонатного углерода в структуре сланцев существует третья фаза углерода, присутствующая в виде гетерогенно-каталитически встроенного CO_2 .

2. Проведен литературный анализ структурного строения силикатов. Выявлено, что кремний-кислородные тетраэдры $[\text{SiO}]_4^{4-}$ в силикатной части черносланцевой руды могут полимеризоваться с выделением атомарного кислорода O° .

На основании полученных данных о структурном строении углеродного вещества и силикатов в черносланцевых рудах в следующем разделе рассматривается влияние гетерогенно-каталитически встроенного CO_2 и атомарного кислорода O° , выделенного при полимеризации ККТ.

4 ИССЛЕДОВАНИЕ АТМОСФЕРНО-АВТОКЛАВНОГО ВСКРЫТИЯ ЧЕРНОСЛАНЦЕВЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ БАЛАУСКАНДЫК

4.1 Исследования атмосферно-автоклавного вскрытия черносланцевой руды

С целью разработки атмосферно-автоклавного способа вскрытия черносланцевой руды с переводом ванадия, урана, молибдена и редкоземельных металлов в раствор проведены серии опытов. Опыты проводили в лабораторном автоклаве в соответствии с методикой, приведенной в главе 2.

Химический состав руды следующий, %: SiO_2 - 67,6; С - 14,50; V_2O_5 - 0,8; MoO_3 - 0,025; UO_3 - 0,02; РЗЭ - 0,045; Fe_2O_3 - 5,2; Al_2O_3 - 3,1; СаО - 2,8.

Условия проведения опытов: Т:Ж=1:1, температура выщелачивания 150°C, концентрация кислоты 180 г/см³, продолжительность процесса - 2 часа.

В первой серии опытов исходную руду выщелачивали в автоклаве без подачи окислителей.

Во второй серии опытов исходную руду выщелачивали при добавлении окислителей ($\text{O}_2 + \text{HNO}_3$) [80].

В третьей серии опытов выщелачивали руду, предварительно обработанную слабым раствором серной кислоты в атмосферных условиях, т.е. проводили нейтрализацию кислотопоглощающих компонентов. Это способствовало увеличению той части кислоты, которая расходовалась бы на нейтрализацию. Данная серия опытов проводилась без добавки окислителей в автоклав.

Необходимо уточнить, что эффективность проводимых исследований определяли степенью извлечения ванадия, в связи с тем, что он является основным элементом, требующим извлечения, а также элементом, требующим окислитель при извлечении.

В таблице 8 представлены технологические параметры исследований, полученные результаты приведены на рисунке 17.

Таблица 8 – Основные технологические параметры автоклавного выщелачивания

Но ме р оп ыт а	Опыты	Условия проведения опытов				Жидкая фаза пульпы		Твердая фаза пульпы	
		Т: Ж	H_2SO_4 , г/дм ³	τ , час	t , °C	ОВП, мВ	V , г/дм ³	Выход гр	ϵ_v , %
1	Прямое автоклавное вскрытие исходной руды	1:1	180	2	150	+220	2,79	269	0,3
2*	Автоклавное вскрытие исходной	1:1	180	2	150	+465	3,2	260	0,08

	руды в присутствии окислителей								
3	Автоклавное вскрытие руды, предварительно обработанной при атмосферных условиях без подачи окислителей	1:1	180	2	150	+440	3,8	261	0,06
Примечание: опыт №2* проведен при добавлении окислителей O ₂ (парциальное давление кислорода 0,2 МПа) и HNO ₃ в количестве 0,5% от массы руды									

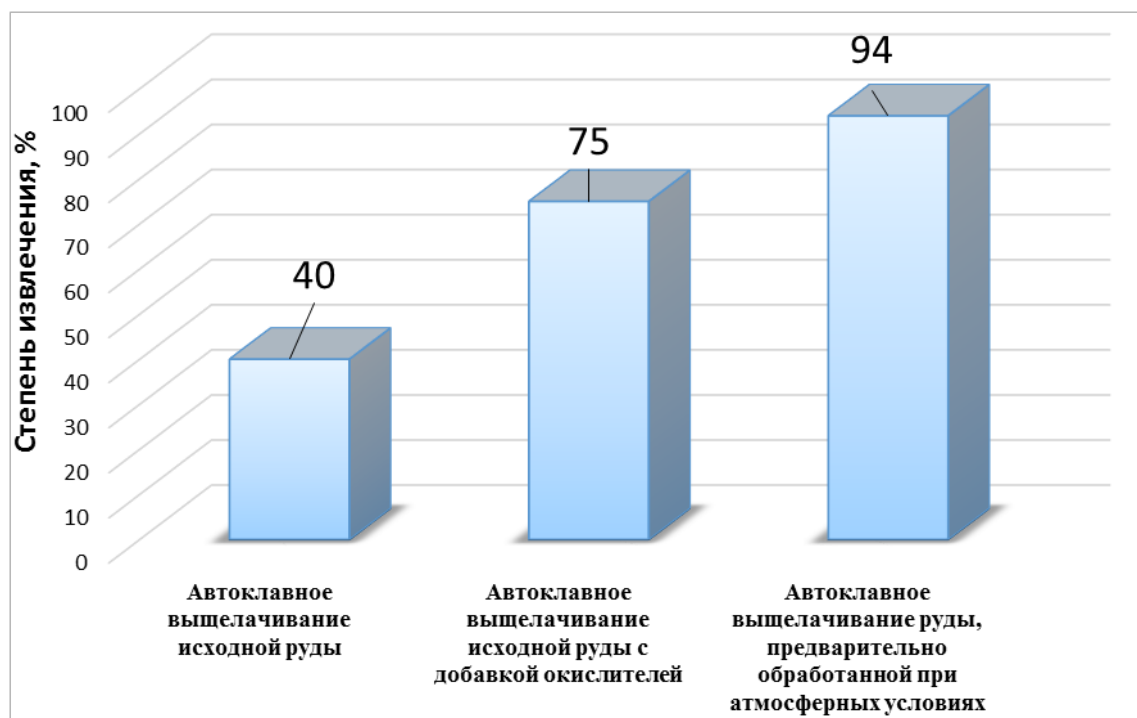


Рисунок 17 – Влияние окислителя на процессы окисления и выщелачивания ванадия из черносланцевых руд

Первая серия опытов

Как видно из рисунка, по результатам первой серии опытов степень извлечения ванадия составила всего 40%. Это обусловлено тем, что все количество кислоты расходуется на растворение кислотопоглощающих компонентов руды. В среде наблюдается нехватка кислоты и окислителя, что подтверждается низкой концентрацией ванадия в растворе и низким ОВП.

С целью выявления изменений, происходящих в руде при данном автоклавном вскрытии, проведены рентгенофазовые и ИК-спектроскопические исследования кеков от выщелачивания, результаты которых приведены на рисунке 18 и в таблице 9.

Таблица 9– Фазовый состав кека прямого автоклавного выщелачивания

Название соединения	Формула	Содержание, %
Кварц	SiO ₂	88.3
Росиксит	S	3.3
Мускавит	KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂	3
Динит	C ₂₀ H ₃₆	2.5
Сульфат оксония	(H ₃ O) ₂ SO ₄	2.2
Оксид кремния	SiO ₂	0.7

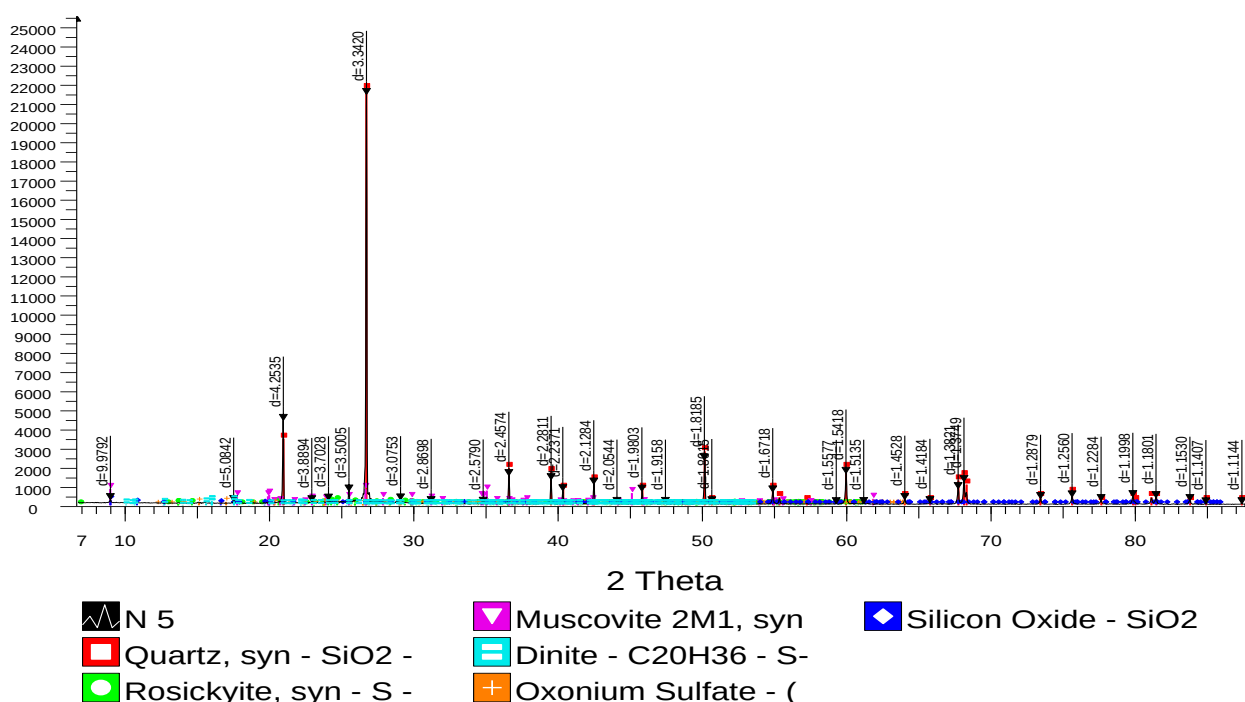


Рисунок 18 - Рентгенограмма кека прямого автоклавного выщелачивания черносланцевой руды

Как видно из рисунка, фазовый состав кека практически не изменился по сравнению с исходным фазовым составом (рисунок 9). Вследствие взаимодействия серной кислоты с карбонатами, они разрушаются, нескрытым остается мускавит.

Однако результаты рентгенофазового анализа кека показывают наличие в кеке ранее не определенного углеродного вещества – динит, образовавшегося при автоклавной обработке руды. Данный минерал представляет собой алициклический насыщенный углеводород с тремя конденсированными циклами. Правильная формула для минерала – C₂₀H₃₆ и его химическое название – 1-этил- 1,5,5, 13-тетраметил-пергидрофенантрен. Подобные углеводородные минералы, производные фенантрена, описаны как фикхелит, C₁₉H₃₄ или хартит (бомбикцит), C₂₀H₃₄ и найдены в месторождениях бурого угля [81].

ИК-спектроскопический анализ кека показывает наличие полос поглощения 2919 и 2851 см⁻¹, характерных для органических соединений углеводородов. Однако, по сравнению с исходной рудой (рисунок 12)

интенсивность поглощения линий органических соединений относительно выше (рисунок 19), следовательно, зафиксировано прибавление углеводородных соединений.

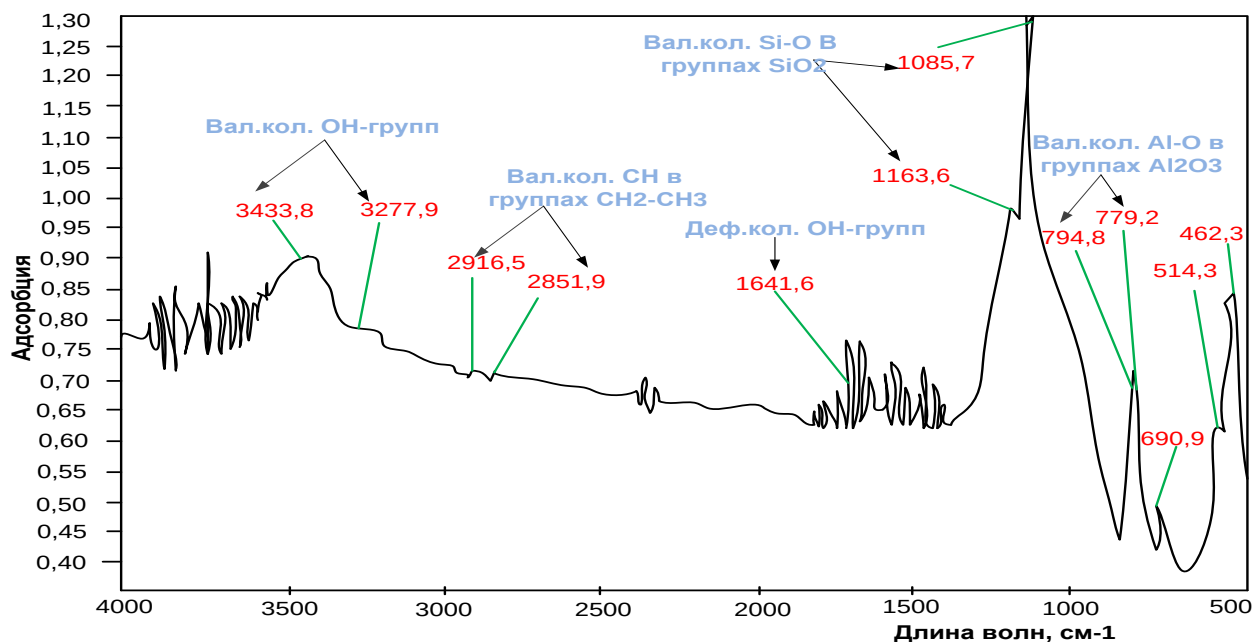


Рисунок 19– Спектограмма кека после прямого автоклавного выщелачивания

Однако рентгенофазовый анализ исходных черных сланцев не выявил наличие в них данного соединения, следовательно, данное соединения образовалось в результате обработки под давлением при высоких температурах. Материалом для образования указанного соединения служит углерод, находящийся в черных сланцах в виде антроксолита (шунгит-графитоподобный углерод), карбонатного углерода, либо в виде гетерогенно-встроенного CO₂ (по данным Крылова В.А.).

Антроксолитовый углерод является химически инертным материалом, соответственно он не может участвовать в реакции образования динита.

Карбонатный углерод потенциально может быть исходным материалом для образования динита. По стехиометрии при разложении 11,3 гр CaMg(CO₃)₂ доломита выделится 1,5 гр углерода. Если считать, что весь выделенный углерод уходит на образование динита, образуется небаланс на 0,6 гр по углероду, так как для образования 2,5 гр динита необходимо 2,1 гр углерода. Соответственно, оставшийся углерод выделяется из других источников.

По нашим предположениям, динит образуется за счет гетерогенно-встроенного CO₂, т.е. диоксида углерода встраиваются по связям C-C, C-H с образованием динита. Данные расчеты косвенно подтверждают наличие в руде третьей фазы углерода, присутствующей в виде гетерогенно-каталитически встроенного CO₂.

Вторая серия опытов

Во второй серии опытов вследствие подачи окислителей степень извлечения ванадия повышается до 75%, однако, полученные данные не оправдывают ожидаемой степени извлечения ванадия (90-95%).

Рентгенофазовый анализ кека показывает (рисунок 20), что руда практически полностью состоит из кварца, однако на спектре видно наличие нескрытого мусковита, содержание которого составляет 0,6%.

ИК-спектограмма кека практически аналогична спектрограмме кека прямого автоклавного выщелачивания (таблица 10, рисунок 21), однако, интенсивность поглощения линий СН-групп намного ниже, т.е. спектрограф зафиксировал только следы СН- соединений.

Таблица 10 – Фазовый состав кека прямого автоклавного выщелачивания с подачей окислителей

Название соединения	Формула	Содержание, %
Кварц	SiO_2	99.4
Мускавит	$\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	0.6

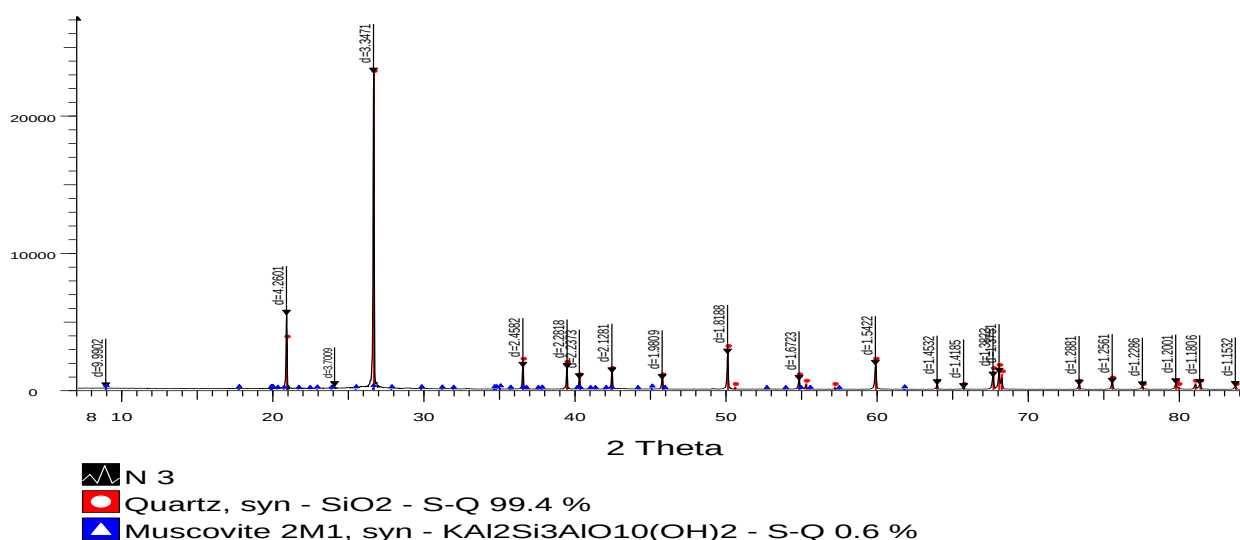


Рисунок 20– Рентгенограмма кека прямого автоклавного выщелачивания с подачей окислителей

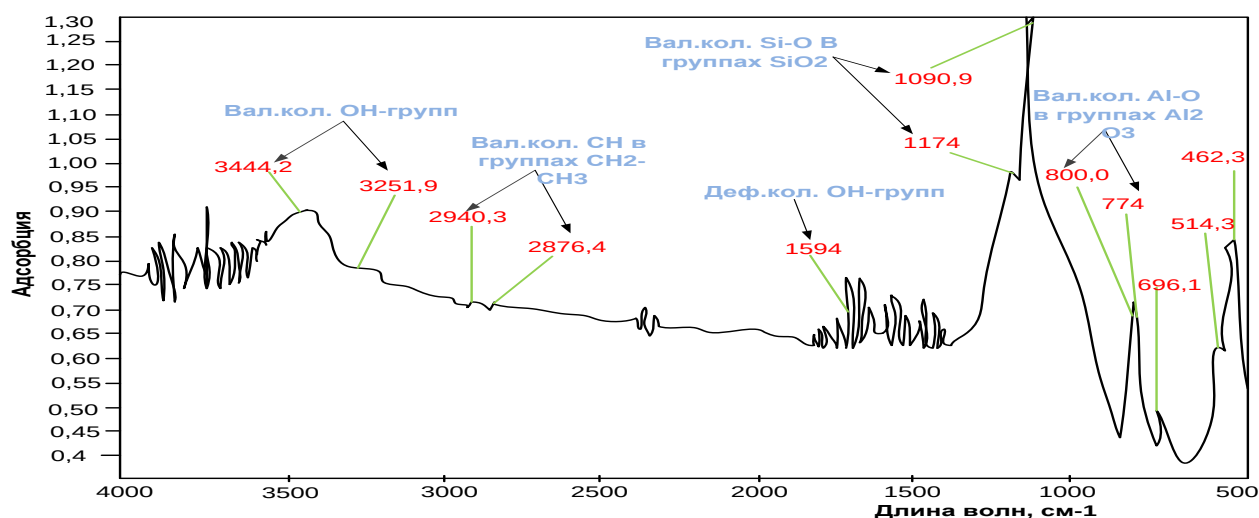


Рисунок 21 – Рентгенограмма кека прямого автоклавного выщелачивания с подачей окислителей

Третья серия опытов

В третьей серии опытов степень извлечения ванадия составляет 94%. Высокая степень его извлечения достигнута комбинацией атмосферно-автоклавного метода вскрытия. Следовательно, необходимо узнать какие изменения происходят в составе руды при атмосферной обработке. Результаты рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализов представлены на рисунках 22-23 и в таблицах 11-12.

Таблица 11– Фазовый состав кека атмосферного выщелачивания

Название соединения	Формула	Содержание, %
Кварц	SiO_2	99.4
Мускавит	$\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	0.6

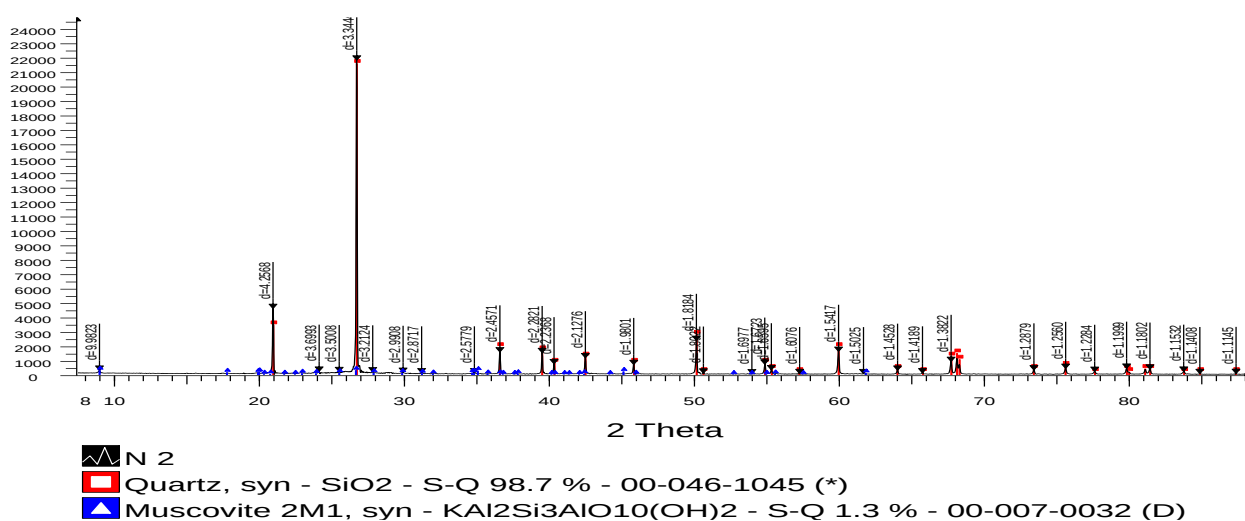


Рисунок 22 - Рентгенограмма кека атмосферного выщелачивания

По результатам рентгенофазового анализа кека, полученного после атмосферной обработки, видно, что по сравнению с исходной рудой фазовый состав изменился, карбонаты разрушились полностью, а содержание мусковита уменьшилось в 4 раза.

ИК-спектр образца практически идентичен спектру исходного сланца, наличие следов СН-групп подтверждается полосами поглощения 2946 и 2857 см^{-1} .

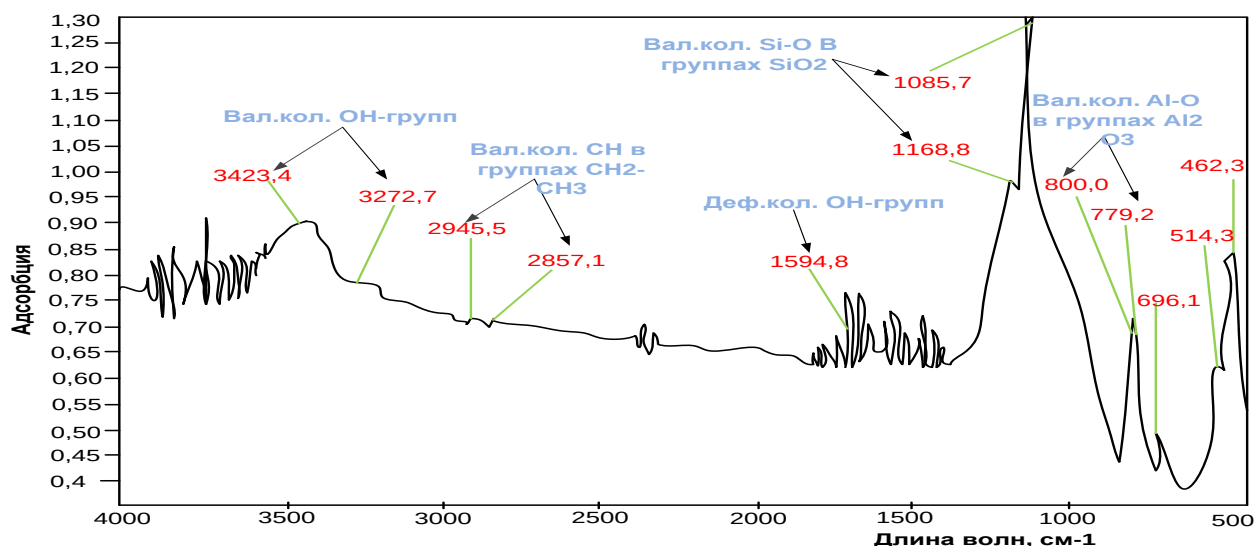


Рисунок 23– Спектограмма кека атмосферного выщелачивания

На рисунке 24 представлен рентгенофазовый анализ кека, полученного после автоклавного выщелачивания руды, предварительно обработанной в атмосферных условиях. Результаты показали присутствие в кеке однородного кварца.

Таблица 12 – Фазовый состав кека автоклавного выщелачивания руды, предварительно обработанной в атмосферных условиях

Название соединения	Формула	Содержание, %
Кварц	SiO ₂	100

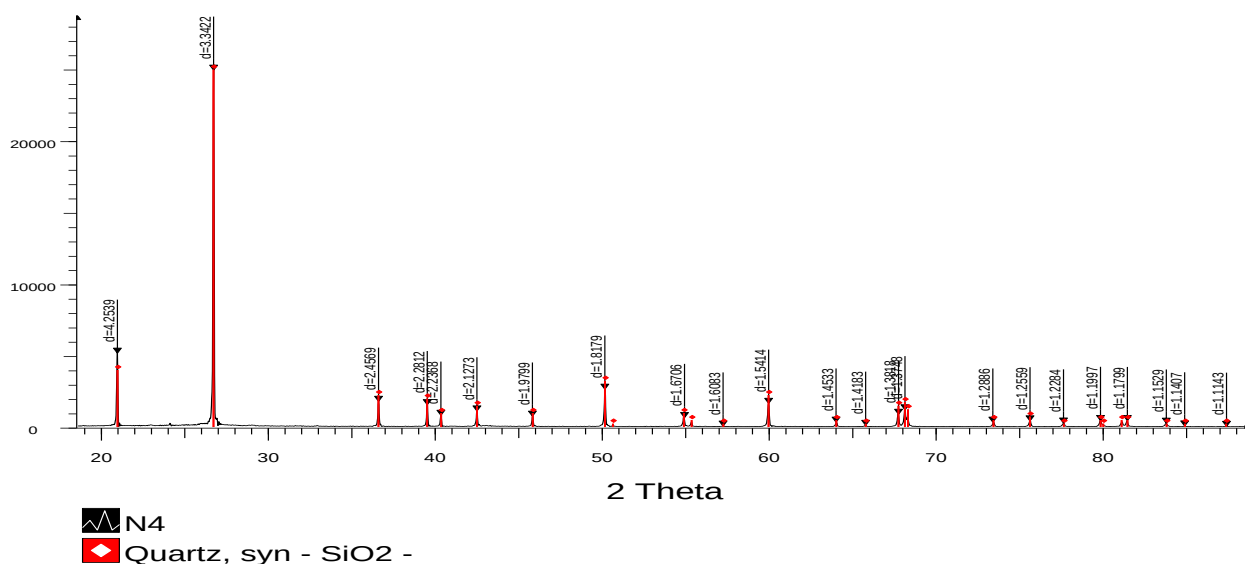


Рисунок 24- Рентгенограмма кека автоклавного выщелачивания руды, предварительно обработанной в атмосферных условиях

По сравнению с исходной рудой в кеке происходят существенные изменения, так, СН-группы, присутствующие в исходной руде, разрушаются, что доказано отсутствием СН-групп на спектрограмме (рисунок 25).

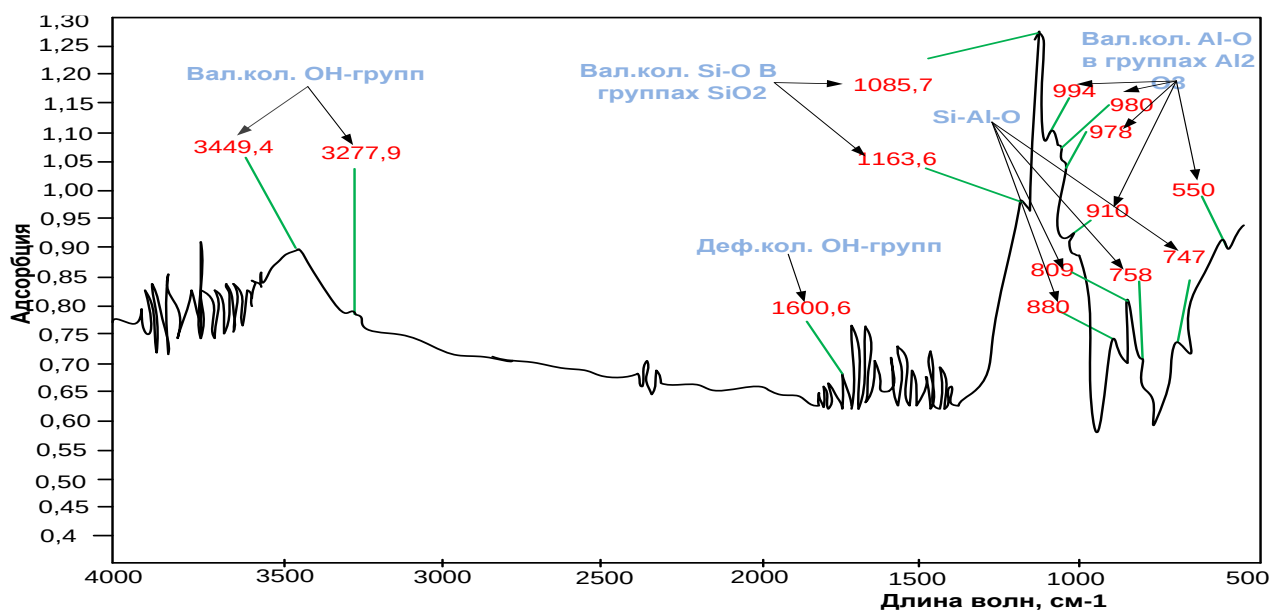


Рисунок 25 – Спектрограмма кека автоклавного выщелачивания руды, предварительно обработанной при атмосферных условиях

Как показали результаты рентгенофазового и ИК-спектрометрического анализов, при вскрытии руды важную роль играют присутствующие в ней углеродные соединения СН-группы, которые возможно были образованы в результате гетерогенно-каталитического встраивания CO₂.

Поэтому предварительная обработка черносланцевой руды при атмосферных условиях (разложение карбонатов и удаление гетерогенно-каталитически встроенного CO_2) благоприятно влияет на дальнейшую автоклавную обработку. Это подтверждается экспериментальными данными, показавшими практически полное вскрытие руды и высокое извлечения ванадия в раствор.

Таким образом, комплекс исследований доказывает, что для полного вскрытия руды в процессе автоклавного выщелачивания необходима предварительная обработка черносланцевой руды при атмосферных условиях с удалением гетерогенно-каталитически встроенного диоксида углерода [87, 88].

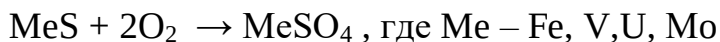
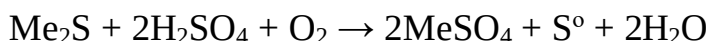
Ввиду того, что количество гетерогенно-каталитически встроенного CO_2 , продолжительность и температура его полного удаления неизвестны, принято решение при атмосферном выщелачивании апеллировать степени извлечения ванадия, так как весь комплекс работ направлен в первую очередь на изучение процессов растворения и выщелачивания ванадия из руды.

Высокое извлечение ванадия в раствор возможно лишь в присутствии окислителя в среде выщелачивания. При полученных результатах опытов возникает законный вопрос, что же является окислителем ванадия? Возможно, вероятным окислителем ванадия является атомарный кислород O° , выделенный при полимеризации ККТ при обработке черносланцевой руды в автоклаве.

4.1.1 Механизм процесса автоклавного вскрытия черносланцевых руд

Процесс автоклавной обработки под давлением и температуре в присутствии окислителей считается наиболее перспективным способом для переработки упорных сульфидсодержащих руд и концентратов цветных, редких, редкоземельных и благородных металлов.

Окисление простых и сложных сульфидов можно представить в следующем виде:



Различная скорость и полнота вышеприведенных, а также ряда побочных реакций, во многом определяют состав конечных продуктов окислительного выщелачивания сульфидных руд.

Гидрометаллургическое серноокислотное выщелачивание черных сланцев в атмосферных условиях исключает возможность создания рентабельной технологической схемы производства ванадия и других компонентов по причинам длительного времени окисления сульфидных минералов и высокого удельного расхода кислоты.

Только подробное изучение свойств сульфид-шпинелидных минералов V, U, сульфида Mo, фосфатов РЗМ и рудовмещающих пород, ряд

последовательных физико-химических процессов, протекающих в растворах с высоким солевым составом и постоянным Eh при повышенных температурах, позволили разработать достаточно надежную, эффективную и экономичную технологическую схему комплексной переработки черносланцевых руд.

Наиболее эффективен процесс окисления, сульфатизации и выщелачивания ванадия из черных сланцев осуществляемый в автоклаве при повышенной температуре и давлении в присутствии серной кислоты (H_2SO_4).

Во многом эффективность автоклавной гидрометаллургии зависит от соотношения Т:Ж. В случае переработки черных сланцев появляется возможность снизить соотношение Т:Ж до 1:0,5, при этом исходная и конечная концентрации H_2SO_4 в автоклаве находятся в пределах 130-150 г/дм³ и 60-70 г/дм³ соответственно. Процесс автоклавного окисления и сульфатизации руды заканчивается в течение 2,0-2,5 часов при достижении в пульпе $Eh = 450-500$ мВ.

Ванадий в черных сланцах находится в низших смешанных степенях окисления в виде шпинелидов ($VO \cdot V_2O_3$), V_3O_4 [82-85].

Окисление основной части ванадия в черных сланцах представляет собой гетерогенный процесс, протекающий как в диффузионном, так и кинетическом режимах. Нами предложено два варианта механизма окисления ванадия в автоклаве.

Первый вариант

При температурах 140-160 °С и давлении 0,10-0,11 МПа в среде H_2SO_4 наблюдается эффект «воспламенения» - окисления пары V^{2+}/V^{3+} до V^{3+}/V^{4+} . Активную роль в процессе окисления играет серный ангидрид – SO_3 , превращаемый в сернистый ангидрид SO_2 , который в атмосферных условиях уходит из зоны реакции, а в автоклаве SO_2 окисляется до серного ангидрида (SO_3) и вновь используется в процессе.

Вскрытие шпинелидных минералов ванадия происходит в следующих режимах:

- SO_3 адсорбируется на поверхности шпинелидных минералов ванадия с последующим разложением в адсорбционном комплексе на SO_2 и атомарный кислород;

- SO_3 обеспечивает селективный перевод ванадия в растворимые формы соединений в степени окисления +IV, не доводя до степени окисления +V, который соосаждается в труднорастворимые соединения с железом. В атмосфере SO_2 ванадий стабильно удерживается в степени окисления +IV и в виде сульфата ванадила переводится в раствор.

Вероятный механизм окисления ванадия представлен следующими реакциями:



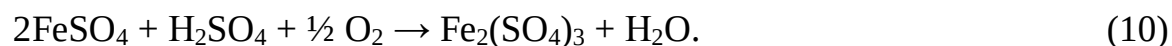


Второй вариант

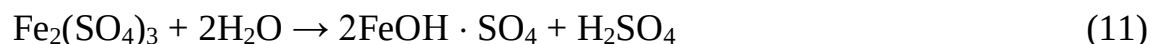
Причины снижения удельных норм расхода H_2SO_4 на единицу продукции: технический результат может достигаться за счет получения части действующих реагентов – ионов железа (+III), ванадия (+IV) и серной кислоты при разрушении сульфидных минералов, входящих в состав исходной руды.

Стехиометрический расход H_2SO_4 , идущий на растворение карбонатов кальция, магния и железа, равен примерно 100 % от их содержания в руде. Процесс атмосферного выщелачивания (декарбонизации) опережает все последующие реакции. Важную, а может и решающую роль, играют процессы растворения хлоритов железа и алюминия. Известно, что снижение кислотности приводит к резкому уменьшению степени их разложения. После разрушения карбонатов в раствор с большой скоростью переходят железо и алюминий, которые в определенных условиях могут выделиться в осадок. Ранее была установлена решающая роль ионов железа в процессах кислотного выщелачивания и необходимость оптимального окислительно-восстановительного потенциала. При этом отмечена решающая роль гидратированных форм железа (+III), таких как $\text{Fe}(\text{OH})^{3+}$ особенно $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ в качестве окислителей. Если это принять за аксиому, то кинетика процесса окисления шпинелидов редких металлов должна проходить через максимум [86].

Вероятный механизм окисления ванадия показан следующими реакциями:



Последующий гидролиз сульфата железа (III) выглядит следующим образом:



Гидратированный сульфат железа вступает в реакцию с ванадием в низших степенях окисления и переводит его в растворимые формы



Окислителем в данном случае является кислород в пространстве автоклава. К примеру навеска руды составляет 300 гр, содержание в ней низших оксидов ванадия $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ составляет 1,2 гр. Тогда для окисления 1,2 граммов ванадия требуется 0,15 см³ кислорода, объем автоклава составляет 2 см³, а в свободном пространстве автоклава находится 0,346 см³ кислорода. Следовательно, находящийся в пространстве автоклава кислород взаимодействует с ванадием, присутствующим в руде.

Какой процесс предпочтительней: растворение и окисление железа со снижением устойчивости в водных растворах ионов Fe (+III), которые подвержены гидролизу с одновременным окислением ванадия или окисление ванадия сернистым ангидридом SO_3 , покажет вероятность протекания реакций. Термодинамические расчеты энергии Гиббса – ΔG , кДж/моль представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Термодинамические расчеты стандартной свободной энергии (ΔG°) реакции окисления низших оксидов ванадия

Реакция	ΔG° , кДж/моль, при температурах 100-200, °C										
	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200
$\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SO}_3(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}$	36.71	20.61	4.23	-12.38	-29.19	-46.19	-63.37	-80.71	-84.12	-89.45	-91.78
$\text{VO} + \text{SO}_3(\text{r}) = \text{VO}_2 + \text{SO}_2(\text{r})$	-187.96	-188.21	-188.46	-188.71	-188.97	-189.22	-189.48	-189.73	-189.99	-190.25	- 190.51
$\text{V}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3(\text{r}) = 2\text{VO}_2 + \text{SO}_2(\text{r})$	-112.52	-112.79	-113.08	-113.37	-113.65	-113.94	-114.23	-114.52	-114.81	-115.09	- 115.39
$\text{VO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{VOSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-55.90	-55.48	-55.05	-54.63	-54.20	-53.78	-53.35	-52.92	-52.49	-52.07	-51.64
$3\text{V}_2\text{O}_3 + 7\text{H}_2\text{SO}_4 = 6\text{VOSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O} + \text{S}^\circ$	-430.33	-428.33	-426.35	-424.39	-422.44	-420.48	-418.53	-416.58	-414.64	-412.70	- 410.77
$2\text{SO}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r}) = 2\text{SO}_3(\text{r})$	-127.68	-125.79	-123.89	-122.00	-120.11	-118.21	-116.32	-114.43	-112.53	-110.64	- 108.74
$2\text{FeS}_2 + 7\text{O}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$	- 2153.31	- 2142.09	- 2130.89	- 2119.69	- 2108.49	- 2097.31	- 2086.14	- 2074.98	- 2063.83	- 2052.69	- 2041.56
$\text{FeS}_2 + 2\text{O}_2(\text{r}) + \text{H}_2\text{O} = \text{FeSO}_4 + \text{S}^\circ + \text{H}_2\text{O}$	-642.85	-639.77	-636.72	-633.70	-630.68	-627.67	-624.66	-621.67	-618.68	-615.69	- 612.72
$2\text{FeS}_2 + 7.5\text{O}_2(\text{r}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	- 2304.07	- 2291.58	- 2279.08	- 2266.59	- 2254.11	- 2241.63	- 2229.16	- 2216.69	- 2204.24	- 2191.78	- 2179.34
$4\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2(\text{r}) = 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	- 301.514	-298.96	-296.39	-293.82	-291.23	-288.64	-286.04	-283.43	-280.81	-278.19	- 275.56
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{FeOH}\cdot\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	-58,5 0	-63,40	-70,15	-78,86	-83,40	-93,10	-94,90	-104,1	-111,6	-115,3	-121,4
$\text{VO} + \text{FeOH}\cdot\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{VOSO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-67,90	-74,90	-81,70	-88,60	-95,40	-102,2	-108,9	-115,6	-122,2	-128,8	-135,4

Величины энергии Гиббса в реакции разложения серной кислоты на серный ангидрид и воду показывают, что реакция начинается при температурах выше 130 °С.

Вероятность реакции окисления ванадия за счет гидратированного сульфата железа намного выше, по сравнению с реакцией разложения серной кислоты и окисления ванадия серным ангидридом о чем свидетельствуют величины стандартной свободной энергии (ΔG°).

4.1.2 Выбор оптимальной крупности руды

Высокоэффективный способ выщелачивания ценных веществ из черносланцевых руд достигается при определённых технологических показателях процесса рудоподготовки, при этом одним из важных показателей является крупность измельченного материала [87].

Исследования по влиянию крупности сырья проведены с рудами с диаметром частиц 0,3; 0,2 и 0,1 мм.

Химический состав руды следующий: SiO_2 - 67,6; С - 14,50; V_2O_5 - 0,8; MoO_3 - 0,025; UO_3 - 0,02; РЗЭ - 0,045; Fe_2O_3 - 5,2; Al_2O_3 - 3,1; СаО - 2,8.

Условия опытов следующие: навеска руды (предварительно обработанная в атмосферных условиях) - 200,0 г, Т:Ж=1:1, температура выщелачивания 150°С, концентрация серной кислоты 150 г/см³, продолжительность выщелачивания – 2,5 часа. В таблице 14 приведены данные по извлечению ванадия в раствор из руды различной крупности.

Таблица 14 - Влияние крупности руды на извлечение ценных компонентов

Крупность руды, мм	Степень извлечения, %				Скорость фильтрации, м ² /час
	V	U	Mo	Σ РЗМ	
0,1	95	99	82	75	0,08
0,2	90	99	75	68	0,30
0,3	75	83	51	51	0,35

Как видно из данных таблицы, чем тоньше руда, тем лучше ее вскрываемость. Но при крупности руды 0,1 мм и менее образуется до 90% тонкодисперсных гидратированных частиц класса 0,074 мм, которые фильтруются с очень низкими показателями. При повышении крупности более 0,2 мм замедляется кинетика процесса выщелачивания металлов. Оптимальным рекомендуемым показателем крупности руды выбрана– фракция крупностью 0,2 мм.

4.2 Кинетические исследования автоклавного выщелачивания ванадия

Известно [88, 89], что термодинамические исследования рассматривают лишь статику химических реакций – равновесий.

Термодинамика в принципе при наличии некоторых исходных данных может предсказать эти равновесные состояния. Однако, вопросы о том, в течении какого времени и каким путем совершаются те или иные процессы, находятся вне рамок термодинамики и время не входит в термодинамические уравнения.

Все процессы, происходящие в реальных системах, практически не достигают состояния равновесия. Между тем, в практике необходимо знания закономерностей, определяющих протекание химических процессов во времени.

Гетерогенные процессы обуславливаются их сложностью и многостадийностью, состоящей из трех стадий. Первая стадия заключается в переносе реагирующих веществ к поверхности раздела фаз – реакционной зоне. Второй стадией является собственно гетерогенная реакция. На третьей стадии продукты реакции отводятся из реакционной зоны. Так как скорости процессов во всех стадиях пропорциональны величине поверхности, то скорости гетерогенных реакций должны зависеть от величины поверхности раздела фаз.

Цель исследований – определение оптимальной продолжительности кислотного выщелачивания соединений ванадия $\text{VO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$, V_3O_4 .

Объектом исследований служила черносланцевая руда, предварительно обработанная при атмосферных условиях. Для получения результатов кислотного выщелачивания руды проводили серию экспериментов в зависимости от продолжительности и температуры процесса. Опыты проведены по методике, приведенной в главе 2, на руде крупностью 0,2 мм.

Для определения влияния продолжительности воздействия раствора серной кислоты при выщелачивании $\text{VO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$, V_3O_4 проведена серия экспериментов во временном интервале 60-120 мин.

Химический состав руды следующий, %: SiO_2 - 67,6; С - 14,50; V_2O_5 - 0,8; MoO_3 - 0,025; UO_3 - 0,02; РЗЭ - 0,045; Fe_2O_3 - 5,2; Al_2O_3 - 3,1; CaO - 2,8.

Результаты экспериментов по определению оптимальной продолжительности кислотного выщелачивания ванадия приведены на рисунке 26.

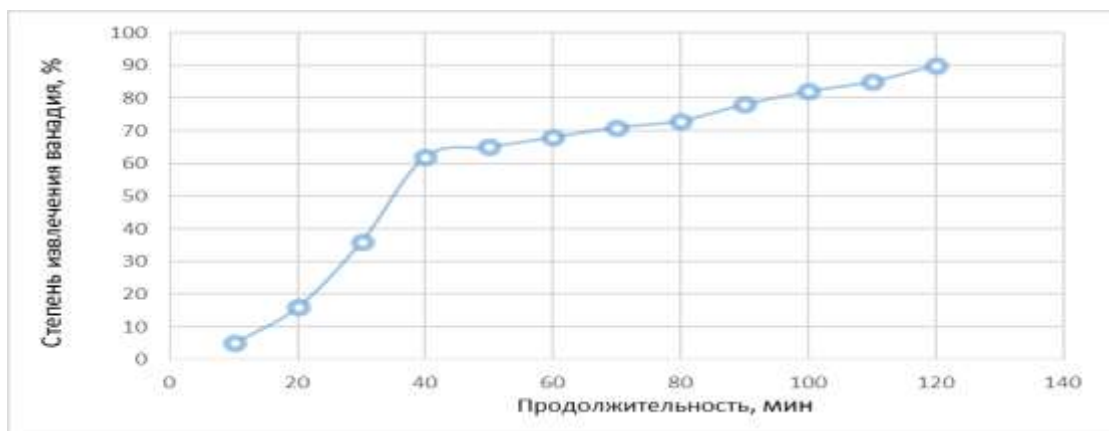


Рисунок 26 – Влияние продолжительности выщелачивания на извлечение ванадия

Результаты исследований показали, что ванадий практически полностью извлекается в раствор за 110-120 мин процесса.

В таблице 15 показаны результаты извлечения ванадия раствором серной кислоты при разных температурах и времени процесса.

Таблица 15 - Извлечение ванадия раствором серной кислоты при разных температурах и времени процесса

T, °C	Степень извлечения, % (α) при различной продолжительности				Константа скорости K_c 10^{-3} мин^{-1}
	60 минут	80 минут	100 минут	120 минут	
100	62(0,62)	66(0,66)	73(0,73)	78(0,78)	-1,47313
120	57(0,57)	68(0,68)	76(0,76)	85(0,85)	-2,7319
140	65(0,65)	73(0,73)	82(0,82)	90(0,9)	-2,42287
160	75(0,75)	83(0,83)	85(0,85)	88(0,88)	-1,05235
180	48(0,48)	58(0,58)	65(0,65)	70(0,70)	-1,11367

Результаты изучения влияния температуры и времени на скорость выщелачивания ванадия приведены на рисунке 27.

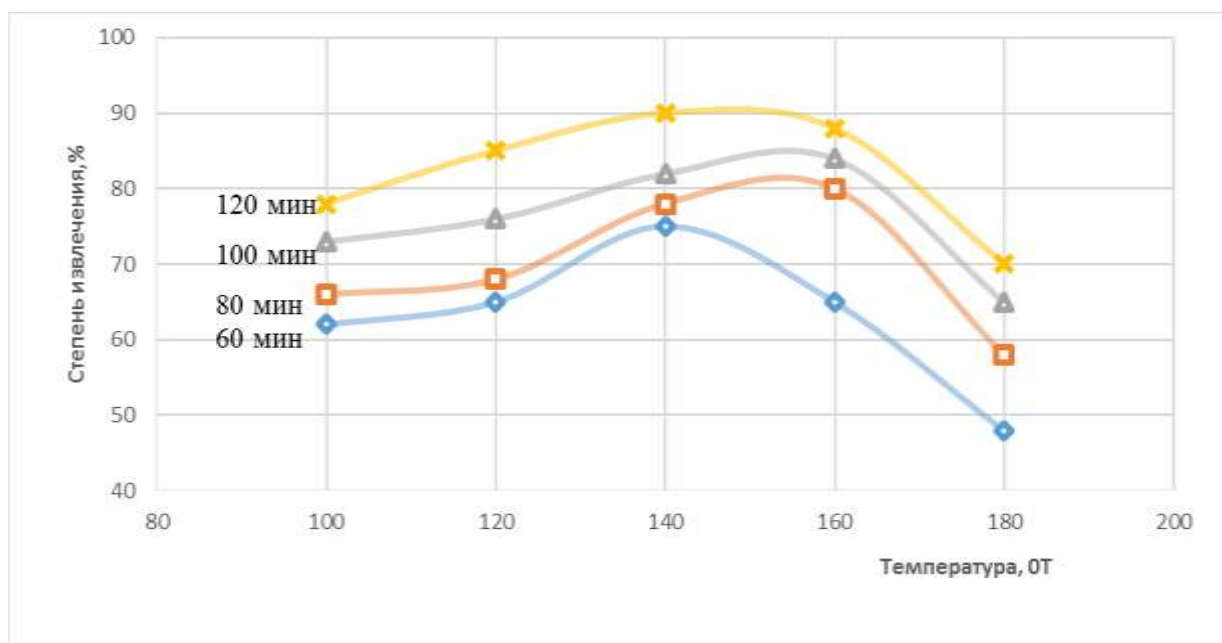
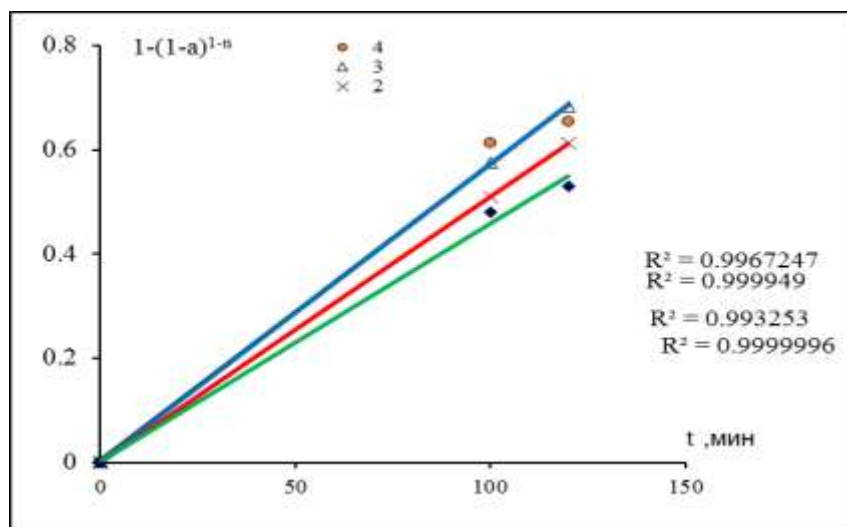


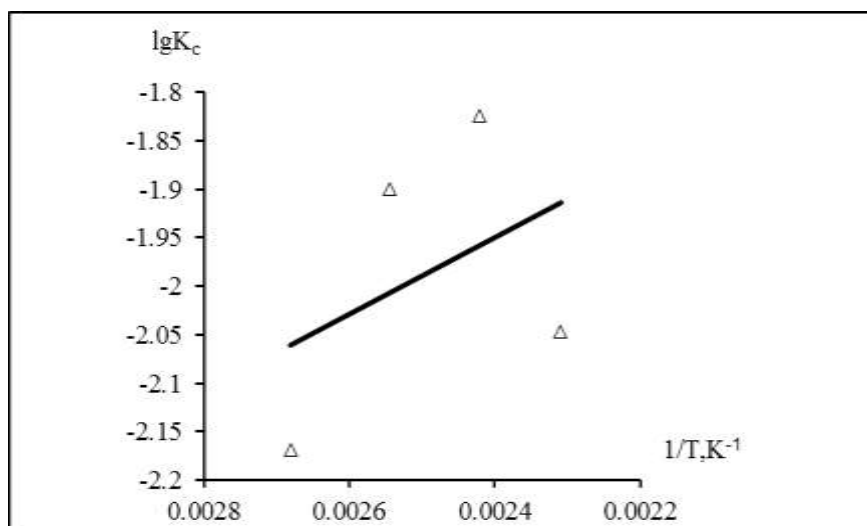
Рисунок 27 - Влияние температуры на скорость выщелачивания ванадия

Из рисунка видно, что по мере увеличения температуры степень извлечения ванадия увеличивается, однако при температуре 180°C резко снижается, что связано с разложением серной кислоты при данной температуре. Таким образом, оптимальным температурным интервалом при выщелачивании принят интервал 140-160°C.

По данным таблицы 15 построены кинетические кривые взаимодействия ванадия с серной кислотой с коэффициентами регрессии наименьших квадратов (рисунок 28), по полученным данным построен график зависимости $\lg K - 1/T$ и определена энергия активации.



а) кинетические кривые $VO \cdot V_2O_3, V_3O_4$ с H_2SO_4



б) зависимости $\lg K$ от $1/T$

Рисунок 28 - Кинетические кривые взаимодействия $VO \cdot V_2O_3, V_3O_4$ с серной кислотой и зависимости $\lg K - 1/T$

По результатам исследований получены следующие показатели: коэффициент наклона кривой для ванадия $\lg \varphi = 1,293$; расчёты кажущейся энергии активации выполнены по уравнению Аррениуса - $E_{\text{акт}} = 8,8$ кДж/моль; константа скорости выщелачивания ванадия при 100°C - $639 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, при 180°C - $49,6 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

Таким образом, величина кажущейся энергии активации процесса выщелачивания $VO \cdot V_2O_3, V_3O_4$ равна 8,8 кДж/моль, что указывает на

протекание реакции в диффузионной области. Можно заключить, что процесс лимитируется скоростью внутренней диффузии.

Кинетический анализ автоклавного выщелачивания черных сланцев показал, что особое внимание следует уделять подбору кислотного выщелачивания, времени и температуре выщелачивания, обеспечивающим наиболее полное извлечение примесей в раствор.

4.3 Исследование технологических параметров процесса атмосферно-автоклавного выщелачивания

4.3.1 Исследование оптимальных параметров атмосферного выщелачивания

С целью определения оптимальных параметров предварительной обработки руды и для сравнения полученных данных с предыдущими результатами, полученными при автоклавной переработке, следующие исследования были проведены в атмосферных условиях.

Опыты проводились в реакторе, описанном в главе 2. Во всех опытах масса образца составляла 50 гр, а соотношение Т:Ж поддерживалось в пределах 1:2.

Химический состав руды следующий, %: SiO_2 - 67,6; С - 14,50; V_2O_5 - 0,8; MoO_3 - 0,025; UO_3 - 0,02; РЗЭ - 0,045; Fe_2O_3 - 5,2; Al_2O_3 - 3,1; СаО - 2,8.

Проведены исследования по определению влияния следующих параметров:

- температуры, с этой целью опыты проводились при различных температурах: 25, 50, 70, 85 °С;
- продолжительности обработки, с этой целью опыты проводились при различной продолжительности в интервале 0,5- 5,0 часов;
- расхода серной кислоты, с этой целью опыты проводились при следующем расходе: 50; 70; 100; 150; 300 г/дм³ H_2SO_4).

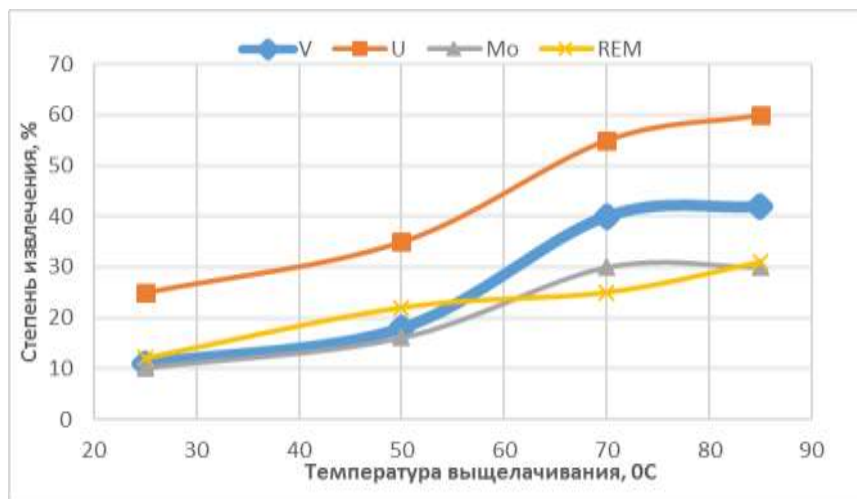
Результаты исследований представлены в таблице 12, а полученные результаты – на рисунке 29.

Полученные растворы после фильтрования пульпы имеют незначительную сине-зеленую окраску, характерную для сульфата ванадила – VO_2SO_4 и сульфата железа. Как видно из таблицы, высокие значения ОБП растворов +450-490 мВ свидетельствуют о том, что в растворе после выщелачивания сланцев присутствует значительное количество ионов железа (4-5 г/дм³), которые находятся в трехвалентной форме.

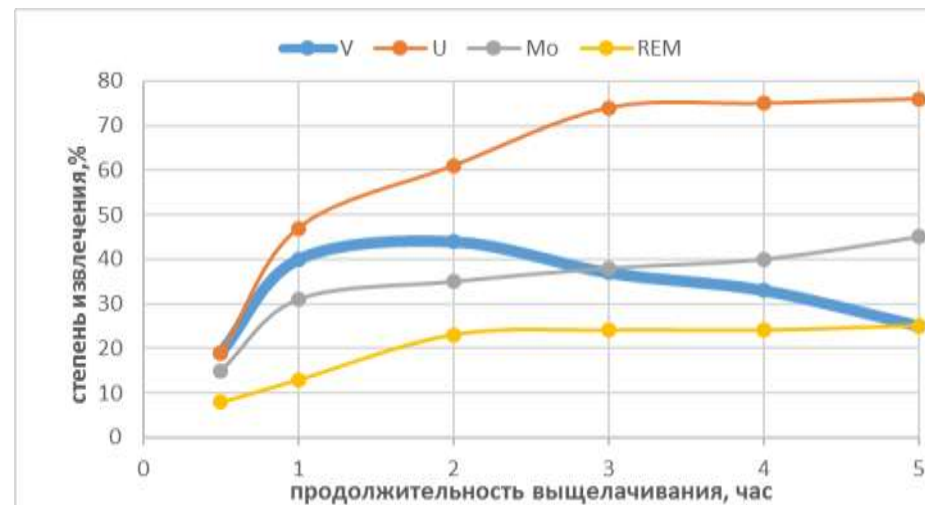
Из данных таблицы 16 следует, что с повышением температуры (опыты 1-4) соответственно повышается и степень извлечения ванадия. Диапазон растворения ванадия составляет 9-42% при остаточной концентрации серной кислоты в жидкой фазе пульпы 84-63 г/дм³. Высокая температура обработки влияет на вскрываемость материала, а увеличение температуры выше 70°С приводит к незначительному повышению извлечения ванадия. В раствор также переходят уран 60%, молибден и редкоземельные металлы на 30% (рисунок 29(a)).

Таблица 16 – Результаты исследований по определению оптимальных параметров атмосферного выщелачивания

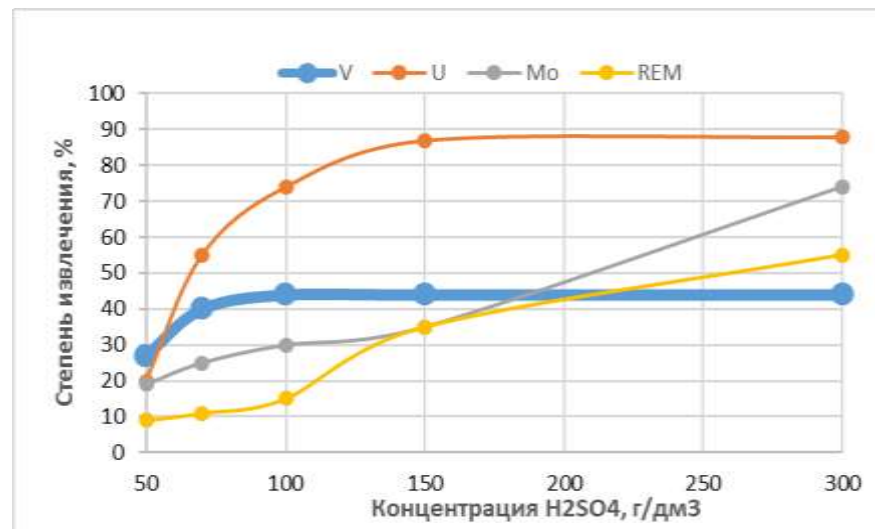
Номер опыта	H ₂ SO ₄ , г/дм ³	τ, час	t, °C	H ₂ SO ₄ , г/дм ³	Жидкая фаза пульпы, мг/дм ³					Выход СОК, г	Твердая фаза пульпы, %			
					ОВП, мВ	V	U	Mo	ΣРЗМ		V	U	Mo	ΣРЗМ
1	100	2,0	25	84,0	+490	120	13	8	4	48,0	0,35	0,0027	0,01	0,0424
2			50	62,7	+465	240	17	12	9	47,0	0,32	0,0024	0,009	0,0329
3			70	60,1	+450	430	19	49	13	45,0	0,29	0,002	0,008	0,03
4			85	57,7	+445	600	20	51	16	44,7	0,28	0,0018	0,006	0,029
5		0,5	70	81,0	+505	240	11	15	7	47,2	0,34	0,0015	0,01	0,041
6		1,0		60,2	+520	415	20	51	16	46,7	0,28	0,0027	0,007	0,0297
7		2,0		56,4	+490	540	39	63	36	46,0	0,29	0,002	0,0046	0,0251
8		3,0		57,7	+450	600	51	69	43	45,0	0,30	0,002	0,0032	0,021
9		4,0		55,5	+495	570	67	76	55	45,0	0,34	0,0018	0,0027	0,0209
10		5,0		56,8	+650	520	75	79	67	44,5	0,36	0,0011	0,0015	0,019
11	50	10,3		+460	350	14	22	11	47,0	0,32	0,0026	0,0011	0,042	
12	70	28,9		+490	490	20	51	16	45,0	0,29	0,002	0,007	0,036	
13	100	63,7		+450	600	35	68	24	44,7	0,28	0,001	0,005	0,031	
14	150	104		+495	625	45	77	58	44,2	0,27	0,0009	0,003	0,0247	
15	300	255		+490	1060	73	83	69	43,6	0,28	0,0005	0,002	0,015	



а - влияние температуры процесса на извлечение металлов



б - влияние продолжительности процесса на извлечение металлов



в- влияние концентрации серной кислоты на извлечение металлов

Рисунок 29 - Степень извлечения ценных компонентов при атмосферном выщелачивании

Из результатов опытов по влиянию продолжительности процесса следует (опыты 5-10), что черные сланцы, несмотря на различную продолжительность обработки (0,5-5,0 ч), отличаются низкой растворимостью. На рисунке 29 (б) показано, что при продолжительности выщелачивания 0,5 не происходит полного взаимодействия минералов ванадия с серной кислотой, при увеличении продолжительности выщелачивания до 1 часа извлечение ванадия достигает 39,5%, дальнейшее повышение продолжительности до 3 часов повышает извлечение всего на 2-3%. Следует отметить, что продолжительность процесса выщелачивания свыше 3 часов приводит уже к снижению степени извлечения ванадия. Это обусловлено тем, что происходит частичное окисление ванадия V^{4+} до V^{5+} , который сорбируется углеродом, находящимся в руде. При 5-ти часовой продолжительности выщелачивания извлечение урана повышается и достигает 70%, извлечение молибдена также показывает положительную динамику и составляет 45%, а степень извлечения редкоземельных металлов составляет 29%.

Как показывают результаты исследований по влиянию расхода серной кислоты (опыты 11-15), повышение концентрации серной кислоты до 300 г/дм³ не дает существенного повышения степени извлечения ванадия и составляет всего 45%.

С повышением кислотности раствора (рисунок 29 (в)) повышается извлекаемость остальных ценных компонентов, урана – до 90%, молибдена – более 70% и редкоземельных металлов – до 50%. Однако, 300 г/дм³ H_2SO_4 является очень большим расходом и такое количество кислоты неприемлемо для построения технологии.

Существенно (в 2 и более раза) снизить расход кислоты становится возможным только путём применения автоклавного вскрытия черносланцевой руды [79].

Таким образом определены оптимальные условия предварительной атмосферной обработки руды: продолжительность обработки – 1 час, температура обработки – 70 °С и концентрация H_2SO_4 – 70 г/см³.

По результатам экспериментов атмосферная обработка характеризуется низкой вскрываемостью черносланцевой руды, что подтверждает химический анализ кека (таблица 17).

Таблица 17 – Химический анализ кека, полученного после атмосферного выщелачивания, %

V	U	Mo	ΣРЗМ	Al	Fe	Ca
0,3	0,04	0,015	0,023	1,31	0,5	0,13
Si	C	K	P	Ba	S	Cr
33,3	15	0,49	0,08	0,3	0,3	0,02

В результате атмосферного выщелачивания растворяется примерно 10% массы руды, в остатке остается 0,3% ванадия, это составляет 60% от общей

массы ванадия. Уран на 55% переходит в раствор, практически не выщелоченными остаются молибден и редкоземельные металлы.

Таким образом, проведенные исследования доказывают, что атмосферное выщелачивание черносланцевой руды исключает возможность создания эффективной технологии вскрытия руды.

4.3.2 Исследование оптимальных параметров автоклавного выщелачивания

С целью определения оптимальных технологических параметров автоклавного выщелачивания проведена серия опытов.

Опыты проводились в автоклаве, описанном в главе 2. Масса руды, предварительно обработанной слабокислым раствором серной кислоты при атмосферных условиях, составляла 270 гр. Химический состав руды аналогичен руде, использованной в предыдущих исследованиях, %: SiO_2 - 67,6; С - 14,50; V_2O_5 - 0,8; MoO_3 - 0,025; UO_3 - 0,02; РЗЭ - 0,045; Fe_2O_3 - 5,2; Al_2O_3 - 3,1; CaO - 2,8.

Во многом эффективность автоклавной гидрометаллургии зависит от соотношения Т:Ж. При выборе Т:Ж, обращалось внимание на вязкость и перемешиваемость руды. При подготовке руды Т:Ж составляло 1:0,7, при более низком соотношении пульпа была очень вязкой и плохо перемешивалась. Пульпа с соотношением Т:Ж=1:0,8 получалась густой, но при этом руда хорошо перемешивалась, поэтому дальнейшие исследования проводились при соотношении Т:Ж=1:0,8.

Проведены исследования по определению влияния следующих параметров:

- температуры в интервале 120-200°C;
- продолжительности обработки в интервале 1-4 часа;
- концентрации серной кислоты в интервале 100-200 г/дм³.

Результаты опытов представлены в таблице 14 и на рисунке 34.

Как видно из таблицы (опыты 1-5), при температурах 180-200 °С снижается ОВП и концентрация остаточной серной кислоты. Высокая температура приводит к разложению серной кислоты до сероводорода, который является сильнейшим восстановителем. Таким образом, в среде выщелачивания получается нехватка кислоты, что подтверждается остаточной концентрацией серной кислоты 87-50 г/дм³. При вскрытии автоклава последних двух опытов ощущался резкий запах сероводорода и после фильтрации на поверхности кеков появился белый осадок, который ранее не наблюдался [90, 91]. Оптимальная температура процесса выщелачивания составила 140-150 °С.

Результаты опытов по влиянию продолжительности процесса показывают (опыты 6-9), что одного часа выщелачивания не достаточно для взаимодействия кислоты и ванадиевых минералов, в то время как процесс окисления ванадия и его перевод в раствор при двухчасовой обработке осуществляется максимально. Дальнейшее повышение продолжительности выщелачивания до 4 часов приводит к переокислению ванадия в растворе с пары $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ на $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ и соосаждению его в нерастворимый осадок. В свою очередь это приводит к

снижению извлечения ванадия в раствор до 75%. Извлечение урана стабильно на уровне 98%, молибден и РЗМ извлекаются на 85% и 70% соответственно (рисунок 30).

Результаты опытов по влиянию концентрации серной кислоты (опыты 10-18) показывают, что высокое извлечение ванадия 92-94% достигается при расходе серной кислоты 140-150 г/дм³. Дальнейшее повышение концентрации приводит к незначительному росту извлечения металла и увеличивает остаточную кислотность раствора.

При обработке в установленных условиях руда полностью вскрывается и ценные компоненты переходят в раствор, это подтверждается химическим анализом кека (таблица 19).

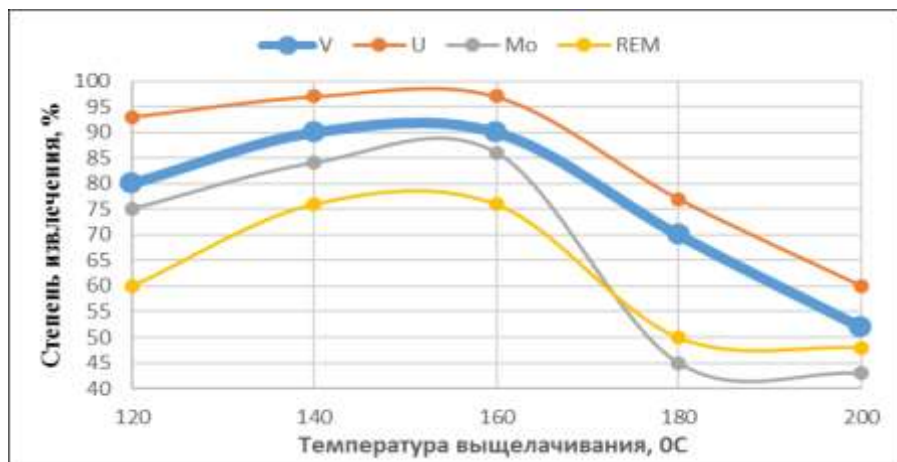
Таблица 19 – Химический анализ кеков автоклавного выщелачивания, %

V	U	Mo	ΣРЗМ	Al	Fe	Mg
0,03	0,001	0,003	0,007	0,4	0,08	0,04
Si	C	K	P	Ba	S	Cr
54,3	14,3	0,004	0,01	0,3	0,3	0,02

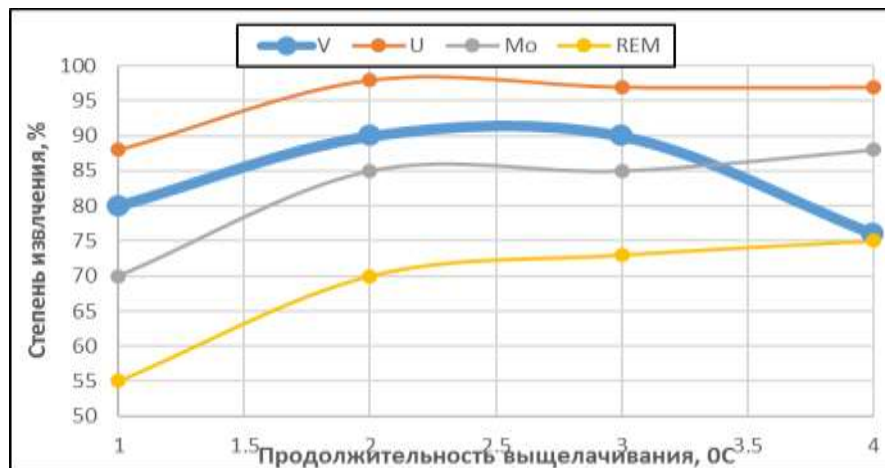
Таким образом, комбинированный атмосферно-автоклавный способ вскрытия руды без подачи окислителя позволяет достичь следующих показателей по извлечению: ванадия – 94%, урана – 99%, молибдена – 80% и суммы редкоземельных металлов – 75%.

Таблица 18 – Результаты исследований по определению оптимальных параметров автоклавного выщелачивания

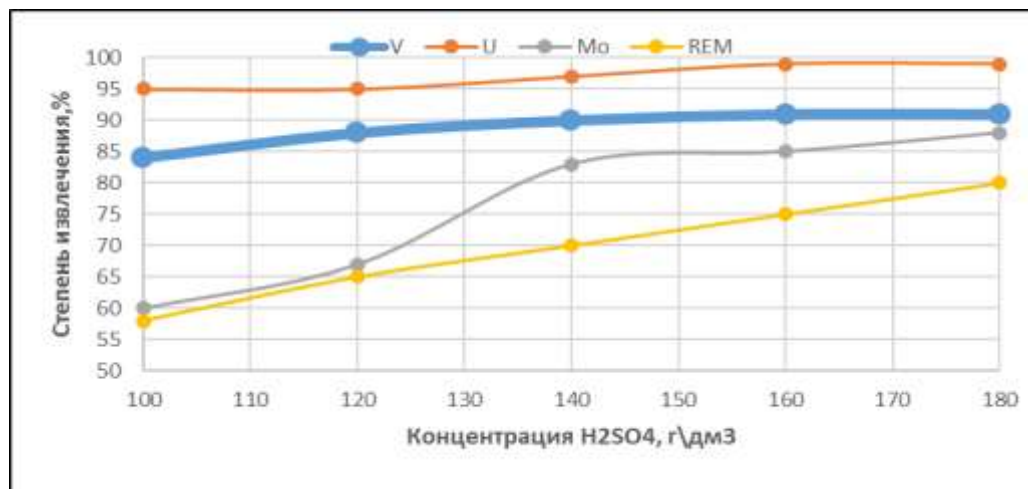
Номер опыта	H ₂ SO ₄ , г/дм ³	τ, час	t, °C	H ₂ S O ₄ , г/дм ₃	ОВП , мВ	Жидкая фаза пульпы, г/дм ³							Твердая фаза пульпы		Примечание*
													Выхо д, г	V,%	
						V	U	Mo	ΣP3 M	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe общ			
1	175	3	120	156	+490	3,30	0,17	0,32	0,4	1,1	4,5	5,6	260	0,06	
2			140	145	+482	3,80	0,18	0,36	0,4	1,1	9,8	10,9	256	0,03	
3			160	138	+450	3,60	0,18	0,29	0,42	He обн	9,2	9,2	254	0,031	
4			180	87	+160	2,25	0,15	0,19	0,1	He обн	9,8	9,8	257	0,07	Присутствова л сероводород
5			200	50	+150	0,44	0,11	0,17	0,1	He обн	21,0	21,0	259	0,14	Присутствова л сероводород
6		1	140	135	+398	2,30	0,17	0,22	0,23	4,4	1,1	5,5	260	0,14	
7		2		126	+391	2,83	0,18	0,35	0,43	2,3	2,2	4,5	256	0,03	
8		3		120	+672	2,99	0,18	0,33	0,45	3,9	He обн	3,9	254	0,03	
9		4		118	+767	2,78	0,186	0,32	0,51	2,9	1,1	4,0	254	0,05	
10		100		80	+210	2,79	0,13	0,29	0,42	4,5	1,1	5,6	264	0,043	
11	120	78		+215	2,86	0,16	0,33	0,42	9,8	1,1	10,9	260	0,035		
12	140	115		+172	2,99	0,18	0,35	0,45	He обн	9,2	9,2	254	0,030		
13	160	128		+168	3,00	0,19	0,39	0,48	He обн	9,8	9,8	252	0,027		
14	180	150		+157	3,07	0,195	0,38	0,56	2,6	15,4	18,0	250	0,024		



а - влияние температуры при автоклавном выщелачивании



б - влияние продолжительности автоклавного выщелачивания



в - влияние концентрации серной кислоты при автоклавном выщелачивании

Рисунок 30 –Извлечение металлов при автоклавном выщелачивании

4.3.3 Исследование процессов разделения жидкой и твердой фаз

При автоклавном выщелачивании в условиях высоких показателей давления, температуры, избыточного содержания серной кислоты и интенсивного перемешивания происходит частичное растворение с образованием тонкодисперсных твёрдых частиц и значительным повышением плотности и вязкости жидкой фазы.

Ситовая характеристика твёрдой фазы пульпы после автоклавного выщелачивания представлена в таблице 20.

Таблица 20 - Ситовая характеристика твёрдой фазы пульпы после автоклавного выщелачивания

Крупность частиц, мм	-0,3 + 0,2	-0,2 + 0,1	-0,1 + 0,05	- 0,05
Выход, %	2,2	23,0	22,8	45,0

Как видно из таблицы, около половины руды содержит частицы крупностью менее -0,05 мм. Данная пульпа будет фильтроваться с очень низкими показателями по фильтрации. Ранее в работе [74] определялась эффективность флокулянта Praestol 2500. В связи с этим для сгущения пульпы с плотностью 1500 кг/м³ нами применялся тот же флокулянт Praestol 2500.

Условия опытов следующие: плотность исходной пульпы 1500 кг/м³; (Ж:Т)_н = 2,77:1; плотность сгущённой пульпы 1650 кг/м³; (Ж:Т)_к = 0,73:1. Расход флокулянта составляет 5 и 10 мг на 1 кг пульпы. Полученные результаты представлены в таблице 21.

Таблица 21 - Сгущение пульпы с крупностью частиц твёрдой фазы – 0,2 мм после автоклавного выщелачивания

Расход флокулянта, г/т	Без добавки флокулянта	5	10
Скорость отстаивания W, м/ч	0,3	0,72	1,08
Удельная производительность A, т/м ² ·сутки	3,6	8,6	12,9

Из данных таблицы следует, что практически половина пульпы с крупностью твёрдого 0,2 мм и содержанием частиц класса + 0,1 мм (45%) сгущается с высокими показателями, а именно 8,5 т/м²·сутки при расходе флокулянта 5 г/т.

Предложенное техническое решение позволяет минимизировать и преодолеть возникающие трудности, а применение флокулянта Praestol 2500 позволяет получить относительно высокие показатели процесса фильтрования.

4.4 Получения углеродистого концентрата из остатков от автоклавного выщелачивания

При переработке черных сланцев предварительная атмосферная обработка руды решает несколько важных проблем, во-первых, повышается извлечение ценных компонентов из руды, во-вторых, появляется возможность разделения углерода и силикатов.

В составе полученных автоклавных кеков содержится 85% силикатов и около 15% углеродных веществ. Такой состав силикатов очень привлекателен для специалистов черной металлургии, так как они могут применяться в качестве материала при производстве ферросплавов. Однако такой материал должен иметь высокое содержание углерода.

В связи с этим были проведены эксперименты по разделению углерода и силикатного составляющего флотацией в открытом цикле. Флотацию проводили на механической флотомашине с объемом камеры $V_{\text{кам.}} = 0,7$ л и расходом воздуха 1 л на 1 л объема в минуту. Содержание твердой фазы в пульпе составило 20%. Коллектор-собирателем служил бутиловый ксантогенат с расходом 50-150 г/т, а в качестве пенообразователя использовался Т-80 с расходом 50-150 г/т, депрессором служил оксиальдегид. Время флотации определялось визуально по разгрузке пены и составило приблизительно 5 минут. Конечными продуктами флотационного обогащения являются концентрат и отходы. В таблице 22 представлены результаты проведенных исследований.

Таблица 22 – Результаты флотационного обогащения остатков выщелачивания

Наименование	Расход	Продукты	Выход, %	Содержание С, %
бутиловый ксантогенат (расход - Т-80 20 г/т)	80	Концентрат	20,2	23,1
		Хвосты	79,3	8,5
	100	Концентрат	25,7	35,1
		Хвосты	74,3	5,7
	120	Концентрат	27,9	36,9
		Хвосты	75,1	4,9
Т-80 (расход – бутиловый ксантогенат- 100 г/т)	80	Концентрат	23,3	34,2
		Хвосты	78,8	6,7
	100	Концентрат	24,7	35,1
		Хвосты	77,1	6,1
	120	Концентрат	25,7	35,1
		Хвосты	74,3	5,7

Как видно из таблицы, содержание углерода в концентрате зависит от расхода собирателя, оптимальным расходом бутилового ксантогената является 100 г/т. Расход вспенивателя практически не влияет на выход и содержание углерода.

При установленных оптимальных условиях флотации, т.е. расходе бутилового ксантогената 100 г/т и Т-80 можно получить концентрат с содержанием углерода 35-36%. Степень извлечения углерода составляет 66%.

Выводы по разделу 4

1. Комплекс исследований по оптимизации автоклавного выщелачивания доказывает, что для полного вскрытия руды в процессе автоклавного выщелачивания необходима предварительная обработка черносланцевой руды при атмосферных условиях с удалением гетерогенно-каталитически встроенного диоксида углерода. Оптимальные параметры атмосферного выщелачивания: температура 70°C, концентрация серной кислоты 70 г/дм³, продолжительность 1 час.

2. Установлено, что комбинированный атмосферно-автоклавный способ вскрытия руды позволяет достичь полного вскрытия руды и извлечения всех ценных компонентов. Результаты рентгенофазового и спектрального анализов подтверждают эффективность способа.

3. Показано, что при сернокислотном автоклавном выщелачивании черносланцевых руд без использования окислителей получено высокое извлечение в раствор ванадия – 94%, урана – 98%, молибдена – 85% и редкоземельных металлов – 80% при оптимальных технологических режимах: концентрация серной кислоты – 140-150 г/дм³; температура процесса – 150 °C; давление в автоклаве – 1,0-1,1 МПа; продолжительность выщелачивания – 2 часа; отношение Т:Ж = 1-0,8.

4. Показаны два вероятных механизма процесса окисления соединений ванадия в низших степенях при выщелачивании под давлением. Согласно первому, при температурах 140-160 °C и давлении 12-13 атм в среде H₂SO₄ наблюдается эффект «воспламенения», - окисления пары V²⁺/V³⁺ до V³⁺/V⁴⁺ и перехода ванадия в раствор в виде сульфата ванадила VOSO₄. Активную роль в процессе окисления играет серный ангидрид – SO₃, который в атмосферных условиях, превращаясь в сернистый ангидрид SO₂, уходит из зоны реакции, а в автоклаве SO₂ окисляется до серного ангидрида (SO₃) и вновь используется в процессе. Окисление сернистого ангидрида (SO₂) до серного ангидрида (SO₃) предположительно происходит за счет атомарного кислорода O°, выделенного при полимеризации кремнекислородных тетраэдров или за счет кислорода в свободном пространстве автоклава. Согласно второму механизму, технический результат достигается за счет получения части действующих реагентов – ионов железа (+III), ванадия (+IV) и серной кислоты при разрушении сульфидных минералов, входящих в состав исходной руды; при этом отмечена решающая роль гидратированных форм железа (+III) в качестве окислителей.

5. Произведены термодинамические расчеты окисления ванадия в автоклаве, результаты показывают высокую вероятность протекания реакций в интервале температур 100-200 °C ($\Delta G < 0$).

6. Проведен кинетический анализ автоклавного выщелачивания черных сланцев, величина кажущейся энергии активации процесса выщелачивания

$\text{VO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$, V_3O_4 составила 8,8 кДж/моль, что указывает на протекание реакции в диффузионной области. Можно заключить, что процесс лимитируется скоростью внутренней диффузии. Особое внимание следует уделять подбору кислотного выщелачивания, времени и температуре.

7. Экспериментально установлены параметры атмосферно-автоклавного выщелачивания руды: соотношение Т:Ж = 1:0,8; температура – 140-150 °С; продолжительность – 2 часа; концентрация серной кислоты – 140-150 г/дм³. При этих условиях достигаются следующие показатели по извлечению элементов: ванадия - 94%, урана - 99%, молибдена - 80% и суммы редкоземельных металлов - 75%.

8. Проведены эксперименты по флотационному обогащению углерода из остатков выщелачивания. Эксперименты проводили при расходе собирателя - бутилового ксантогената 100 г/т и вспенивателя Т-80. По результатам исследований получен углеродный концентрат с содержанием углерода 35,1%, степень извлечения углерода составила 66%.

5 СОРБЦИОННЫЙ АФФИНАЖ ВАНАДИЯ ОТ УРАНА, МОЛИБДЕНА И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, ПРИСУТСТВУЮЩИХ В РАСТВОРАХ АВТОКЛАВНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ БАЛАСАУСКАНДЫК

В разделе приведены результаты исследований по сорбционному извлечению ванадия из растворов автоклавного выщелачивания руды месторождения Баласаускандык и дальнейшего его отделения от урана, молибдена и РЗМ..

В ходе научно-технического прогресса основным, определяющим уровень гидрометаллургических процессов, стало применение ионообменных способов извлечения элементов – сорбции и экстракции.

В 1976 г. была разработана и проверена в промышленном масштабе технология получения соединений ванадия сорбцией из производственных растворов на Чусовском металлургическом заводе [50].

Исследования проведены на продуктивных растворах, полученных после автоклавного выщелачивания. В таблице 23 представлена характеристика продуктивного раствора.

Таблица 23 - Характеристика продуктивного раствора

Компоненты	V ₂ O ₅	UO ₃	MoO ₃	Σоксид ов РЗМ	P ₂ O ₅	Fe ³⁺	Al ₂ O ₃	ОВП, мВ
Содержание, г/дм ³	3,7	0,15	0,25	0,30	2,5	12,0	14,1	+450- 490

Как видно из таблицы, продуктивный раствор характеризуется многокомпонентным сложным составом, наряду с ценными компонентами раствор содержит большое количество примесных металлов – железа, фосфора и алюминия.

Приведенный состав ионных форм элементов в растворе не позволяет выбрать одно свойство и на его основе создать технологию комплексного извлечения и разделения. Для решения этого вопроса необходимо применить ряд комбинированных приемов химии.

Известно, что поведение многовалентных ионов в растворах зависит от ионного потенциала, определяемого отношением заряда к ионному радиусу. На рисунке 31 представлено ионное состояние металлов в зависимости от ионного потенциала [92].

Анализируя рисунок можно сказать, что металлы с ионным потенциалом меньше 3 – устойчивые катионы (с 8-электронной конфигурацией во внешней оболочке), а металлы же с ионным потенциалом более 10, образуют прочные комплексные анионы с ковалентными связями: (PO₄)³⁻, (VO₄)³⁻, UO₂²⁺, MoO₂²⁺. При ионном потенциале 3-10 располагаются ионы металлов с амфотерными

свойствами. Кроме того, известно, что Eh и pH влияют на полиядерность ионных форм и кинетику их взаимного перехода.

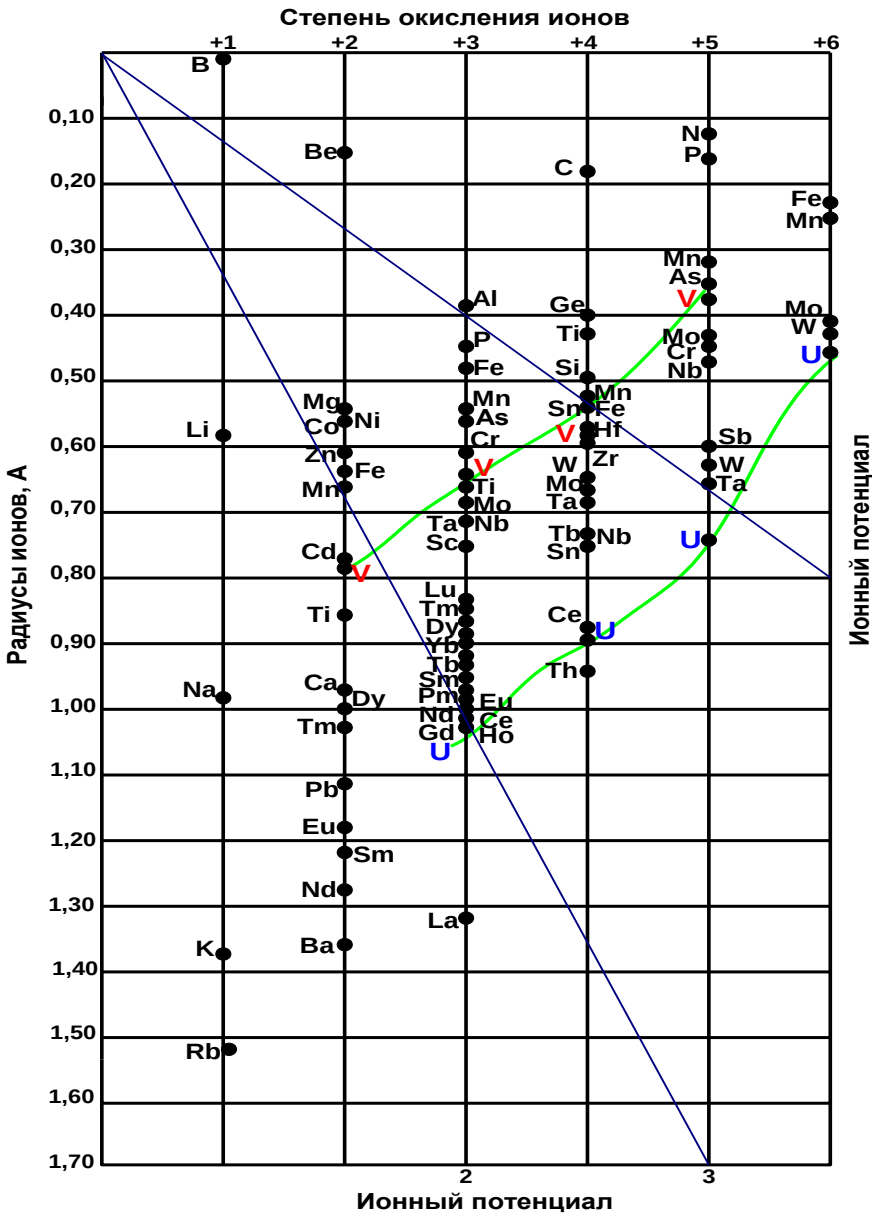


Рисунок 31 – Ионное состояние металлов в зависимости от ионного потенциала

В таблице 24 представлены ионные формы урана, молибдена и ванадия в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала.

Таблица 24 – Влияние ОВП на физико-химические превращения ионов ванадия, урана и молибдена

ОВП раствора, мВ	U		Mo		V	
	(UOSO ₄)	[UO ₂ (SO ₄) ₂] ²⁻	(MoOSO ₄)	[MoO(SO ₄) ₂] ²⁻	(VOSO ₄)	(H ₄ V ₁₂ O ₂₈)
+100	20	80	33	67	100	-
+200	15	85	23	77	100	-

+300	5	95	7	93	100	-
+400	-	100	-	100	100	-
+500	-	100	-	100	100	-
+600	-	100	-	100	100	-
+800	-	100	-	100	94	6
+1000	-	100	-	100	-	100

Как видно из таблицы, при окислительно-восстановительном потенциале продуктивного раствора +450-550 мВ ванадий находится в катионной форме, а уран и молибден – в анионной. Это дает возможность разделить уран и молибден от ванадия [93].

Схема сорбционного извлечения металлов включает взаимодействие в сорбционной колонне в противотоке с анионитом по составу растворов, причем взаимодействие осуществляется в переменном интервале значений окислительно-восстановительного потенциала (Eh) и величины pH среды, при которых извлекаемые металлы находятся в растворенном состоянии.

Схема сорбционного передела переработки черносланцевых руд с извлечением урана, молибдена, ванадия и редкоземельных элементов заключается в том, что на первой стадии проводится сорбция урана и молибдена, на второй стадии – сорбция ванадия, на третьей стадии – сорбция редкоземельных металлов [48-50].

Для окончательного заключения о возможности сорбционного извлечения урана и молибдена, ванадия и редкоземельных металлов из продуктов автоклавного выщелачивания руды необходимо проведение опытов процессов сорбции-десорбции с определением оптимальных параметров и селективности ионитов по отношению к примесным элементам, учитывая требования технологической схемы переработки руд с получением качественной готовой продукции.

Ранее для сорбции ванадия применялись сильноосновные аниониты ВП-1п, ВП-1Ап, АМ, АМ-п, АМП и амфолиты, типа АНКБ. Этот набор сорбентов охватывает широкий интервал pH от 1 до 8.

Наибольшей емкостью обладают сорбенты АМ-п и АНКБ, причем наилучшими кинетическими характеристиками отличается анионит АМ-п. Равновесие при сорбции ванадия этим ионитом достигается за 5 часов, в то время как для сорбентов ВП-1п и ВП-1Ап это время составляет 24 часа. Все это, а также высокая емкость этих сорбентов – 300 мг/г, свидетельствует о перспективности широкого применения сорбции в технологии ванадия. Тем не менее, перечисленные достоинства превращаются в недостатки, как только речь заходит о регенерации сорбентов. Высокие емкости и широкие интервалы pH сорбции вынуждают применять для десорбции концентрированные растворы кислот и щелочей [94,95].

В работах [29 с. 80-90, 40 с. 64-91] проведены исследования со следующими сорбентами: Ambersep 920; АМ-п; Purolite 3848; Lewatit 600;

Amberlite 910. Результаты исследований показали наибольшую эффективность Ambersep 920 по сравнению с другими сорбентами.

Анионит Ambersep 920 производится в промышленном масштабе и широко используется на предприятиях урановой промышленности. Схема гидрометаллургических заводов НАК «Казатомпром» основана на применении сильноосновных анионитов, типа анионита Ambersep 920, поскольку конечной продукцией является высокочистая закись-окись урана и парамолибдата аммония.

В связи с этим для исследований сорбции урана, молибдена и ванадия выбран сильноосновной анионит Ambersep 920 U Cl. Характеристики анионита приведены в таблице 25.

Таблица 25 - Физико-химические характеристики ионита Ambersep 920

Наименование показателей	Характеристики
Тип ионообменной смолы	Сильноосновной поперечносшитый полистирол
Основа	Стирол- дивинилбензол-сополимер
Функциональные группы	-N ⁺ (CH ₃) ₂ CH ₂ -CH ₂ OH, третичный амин
Ионная форма при поставке	Хлоридная
Физическая форма	Гранулы
Общая обменная емкость	min 1,25 экв/л (Cl ⁻ форма)
Влагосодержание	45-60% (Cl ⁻ форма)
Удельный вес	1,1 кг/л (Cl ⁻ форма)
Объемная плотность	700г/л (Cl ⁻ форма)
Размер частиц - средний размер, более 90% -коэффициент однородности; - содержание мелких гранул; -содержание крупных гранул;	0,6-0,05мм; max 1,1; - -
Максимальное обратимое набухание Cl ⁻ →OH ⁻	16%
Устойчивость: диапазон температур Диапазон pH	От 1 до 70 ⁰ C От 0 до 14

Как видно из таблицы, сорбент анионит Ambersep 920 устойчив, механически прочен и сохраняет рабочую способность даже при минусовой

температуре. Ambersep 920 сильноосновный макропористый тип анионообменной смолы. Это макропористая сеть, которая полностью отличается от обычного гелевого типа. Сшитая полистирольная матрица делает эту смолу особенно механически устойчивой [96].

Подготовка анионитов и проведение опытов по сорбции осуществлялось по методике, описанной в главе 2.

5.1 Сорбция урана и молибдена

Первой стадией переработки продуктивных автоклавных растворов является сорбция урана и молибдена.

Концентрирование и селективное извлечение урана и молибдена на анионит, перемещаемый противотоком раствору, проводят в условиях, при которых Eh поддерживают выоститным железом (Fe^{2+}). ОВП процесса составляет 350-400 мВ ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}=20:1$) и pH 1,0-1,5. Ванадий в этих условиях с достаточной надежностью удерживается в растворе в виде пары $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$, которая предотвращает появление V^{5+} . Появление ванадия в степени окисления V^{5+} вызывает нежелательный процесс переход ванадия на анионит вместе с ураном и молибденом (нарушается селективность процесса). При снижении Eh менее 350 мВ снижается интенсивность сорбционного извлечения, а повышение Eh более 400 мВ и pH более 1,6 приводит к выпадению труднорастворимых солей [48,86].

Условия проведения эксперимента следующие: предварительно переведенный в сульфатную форму анионит, помещали в сорбционную колонку ($V_{\text{сорб}}=50$ мл) и пропускали через него раствор, объем анионита составляет 50 мл. Скорость подачи раствора составляет 1 уд.об/ч, всего пропущено 70 уд. объемов, растворы подавали снизу вверх. Процесс проводили до остаточной концентрации U– 4,5 мг/дм³ и Mo-7,5 мг/дм³.

Результаты сорбции урана и молибдена представлены в таблице 26.

Таблица 26 -Результаты сорбционного извлечения урана и молибдена

Параметры		Маточник сорбции						Содержание на анионите			
Eh, мВ	pH	U		Mo		V_2O_5 , г/дм ³	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, г/дм ³	U		Mo	
		мг/дм ³	Изв-е, %	мг/дм ³	Изв-е, %			г/кг	%	г/кг	%
350	1,2	15,0	90,0	15,0	89,6	3,7	9,56	13,5	90	17,8	87
400	1,2	4,0	97,4	12,0	90,4	3,7	10,5	14,6	97,3	17,9	88
380	1,2	2,0	98,7	9,0	91,6	3,7	12,6	14,8	98,6	18,1	89,5
380	1,0	12,0	92,0	8,2	90,6	3,7	16,5	13,8	92,0	18,1	87,5
400	1,2 5	3,0	98,0	8,0	91,6	3,7	19,6	14,7	98,0	18,1	89,5
400	1,5	1,0	99,3	7,5	92,8	3,7	21,4	14,9	99,3	18,3	92

По окончании сорбции маточник направляют на сорбцию ванадия.

Содержание урана по сухому весу анионита составляет 14,7-14,9 г/кг, молибдена 18,1-18,3 г/кг. Извлечение на этапе сорбции урана составляет 99% и молибдена 92%.

Десорбция урана и молибдена проводится сернокислотным раствором с концентрацией 150-200 г/дм³ [98]. После получают товарный десорбат, который направляется на уранодобывающие предприятия. При сернокислотной десорбции урана и молибдена с сильноосновных анионитов, где в десорбатах концентрация серной кислоты составляет 130-150 г/дм³, а урана 10-15 г/дм³ и молибдена 1-5 г/дм³, целесообразно применять экстракционное концентрирование с твердофазной рекстракцией, разделяя на этой технологической операции парамолибдат аммония и соли аммоний уранилтрикарбоната и последующей их прокалкой до закись-оксида урана, а также оксида (VI) молибдена – чистого готового продукта. В качестве экстрагента применяют тройную смесь экстрагентов на основе ди-2-этилгексилфосфорной кислоты с добавками трибутилфосфата и триалкиламина в углеводородном разбавителе. По данному способу возможно получение готовой продукции, соответствующей ТУ 95.1981-89, которую можно направлять на получение тетрафторида урана [48,50].

5.2 Сорбции и десорбция ванадия

Второй стадией переработки продуктивных автоклавных растворов является сорбция ванадия.

Сорбцию ванадия проводили из маточного раствора после извлечения урана и молибдена, в таблице 27 представлен химический состав раствора.

Таблица 27 - Характеристика маточного раствора сорбции урана и молибдена

Компоненты	V ₂ O ₅	UO ₃	MoO ₃	PЗЭО ₃	P ₂ O ₅	Fe ³⁺ / Fe ²⁺	Al ₂ O ₃	ОВП, мВ	pH
Содержание, г/дм ³	3,5- 3,7	0,004 5	0,0075	0,30	2,4	14,5	11,1	+450- 490	1,3-1,4

Ионное состояние ванадия в зависимости от pH показано на рисунке 32.

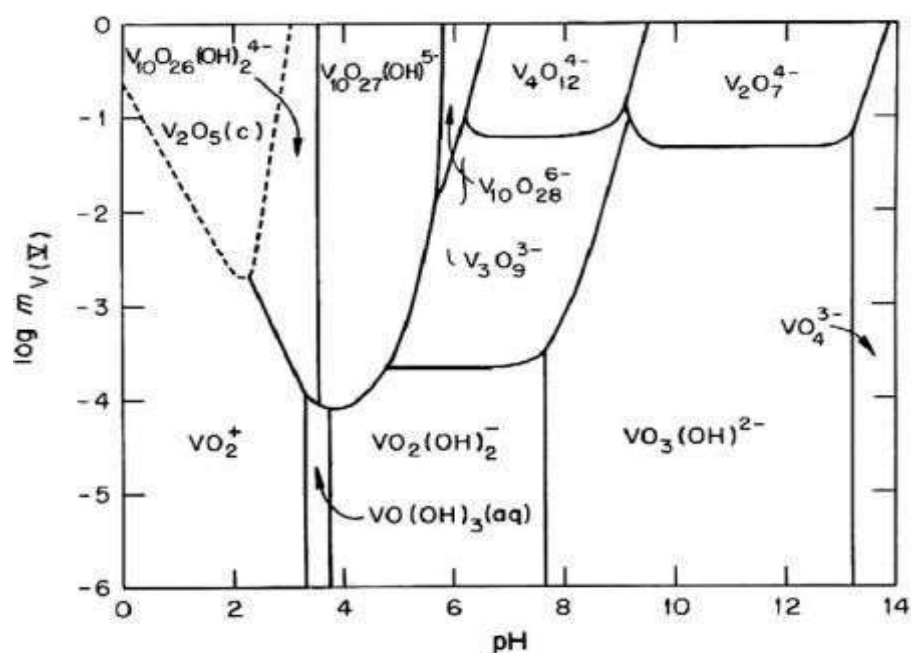
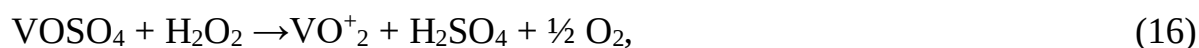


Рисунок 32 – Различные области существования ванадат-ионов в зависимости от pH

Ванадий в растворе находится в виде катиона VO_2^+ , нейтральных соединений $\text{VO}(\text{OH})_3$, анионов: декаванадата ($\text{V}_{10}\text{O}_{26}(\text{OH})_2^{4-}$, $\text{V}_{10}\text{O}_{27}(\text{OH})^{5-}$ и $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$), монованадата – $\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$, $\text{VO}_3(\text{OH})^{2-}$ и VO_4^{3-} и поливанадата – $\text{V}_2\text{O}_6(\text{OH})^{3-}$, $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ и $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$. Метаванадат- и декаванадат-ионы существуют только в концентрациях ванадия, превышающих 0,1 моль/дм³.

Сорбционные технологии ванадия базируются на формах соединений и ионном состоянии в растворе: практически все методы переработки, очистки и получения соединений включают стадии, связанные с переводом ванадия в раствор из всех ионных состояний в пятивалентную форму. Для получения ванадия в анионной форме необходимо ввести окислитель в раствор. По данным источника [29 с.69] оптимальным окислителем является пероксид водорода (30%). Пероксид водорода имеет два преимущества: высокую кинетику окисления ванадия и устранение необходимости фильтрации продуктивных растворов.

Реакции окисления происходят по следующей схеме:



В химии ванадия ход процесса сорбции, насыщение ионита, содержание примесей в основном зависит от pH среды. Сорбция ванадия происходит в пределах значений pH 4,0-1,5. pH ниже граничной зоны приводит к образованию в растворе катионов ванадия, не сорбируемых анионитом, а также может привести к увеличению примесей в анионите, верхнее граничное pH 4,5 приводит к снижению сорбционной способности из-за образования супрамолекулярных соединений ванадия.

Эти данные подтверждают ранее проведенные исследования сорбции ванадия на анионитах АМ-п и Ambersep 920, где наиболее оптимальный pH показан в интервале 1,8-2,5.

С целью перевода ванадия в анионную форму перед сорбцией растворы обрабатывают пероксидом водорода (H_2O_2) расход составляет 1,0 мл/дм³. При этом ОВП поднимается до Eh 750-850 мВ. Далее добавляется раствор КОН для повышения pH; затем проводится сорбция. Маточники сорбции пропускают через катионит Ку-2 для извлечения РЗМ.

В автоклавных растворах присутствует большое содержание примесей алюминия и железа, однако железо, будучи переходным элементом, является типичным комплексообразователем, что при определенных условиях может привести к образованию труднорастворимых солей с ванадием. Для предотвращения образования и выпадения в осадок труднорастворимых гидратов железа с ванадием необходимо принять меры по опережению процесса.

Исследована сорбция ванадия в зависимости от температуры. Опыты проводили в статических условиях при pH 1,8-2,0, Т:Ж=1:2, продолжительности 4 часа. Результаты представлены в таблице 28.

Таблица 28 – Результаты сорбции ванадия в зависимости от температуры раствора

Наименование	Температура, °С							
	25	30	35	40	45	50	55	60
V ₂ O ₅ , г/кг	462,5	464,2	465,7	468,9	470,4	473,6	479,8	480,1
Fe ³⁺ , г/кг	120,4	108,4	95,7	75,7	56,6	48,3	34,7	28,9

Из данных таблицы следует, что динамика сорбции ванадия незначительно улучшается с повышением температуры. Однако, повысить температуру свыше 60°C невозможно, так как анионит при таких условиях не работает.

Возможно, при сорбции ванадия из продуктивных растворов синтезируется железо-ванадиевый мономерный комплекс. Механизм образования комплекса идет за счет встраивания Fe³⁺ в пированадиевую кислоту H₄V₂O₇ с образованием многозарядного комплексного аниона HFeV₂O₇.

Для предотвращения сорбции железа совместно с ванадием на анионит проделаны поисковые опыты в диапазоне рН 1,2-1,8. Опыты проводили в статических условиях, Т:Ж=1:2, продолжительность сорбции – 4 часа. Результаты опытов представлены в таблице 29.

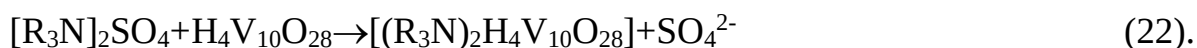
Таблица 29 – Результаты сорбции ванадия в зависимости от рН раствора

Наименование	рН						
	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8
V ₂ O ₅ , г/кг	400,5	414,2	421,7	420,6	431,2	450,6	479,8
Fe ³⁺ , г/кг	4,4	5,4	5,7	8,4	9,3	10,4	24,7

Как видно из таблицы, снижение рН не позволяет ионам железа сорбироваться на анионит. Однако, как следует из таблицы, степень насыщенности анионита ванадием падает. Это связано с тем, что повышенный рН не приводит к увеличению сорбционной емкости анионита, а образуется железо-ванадиевый комплекс, который осаждается на поверхность анионита.

Таким образом экспериментально установлено, что оптимальный рН сорбции находится в пределах 1,5-1,6.

Принцип сорбции на анионите обобщенно можно представить следующими уравнениями:



Проведен ИК-спектроскопический анализ исходного и насыщенного анионита. Перед анализом исходный анионит переведен в сульфатную форму согласно методике, описанной в главе 2. Спектрограммы представлены на рисунке 33.

Согласно расшифрованным данным (рисунок 34 (а)), на фоне поглощения анионита Ambersep 920 (3021, 2958, 2925, 2855, 1618, 1509, 1476, 1459, 1425, 1376, 1263, 1221, 1051, 1021, 983, 906, 861, 821, 768, 540 см⁻¹) в спектре зафиксировано присутствие группы $[SO_4]^{2-}$ - 1122, 618 см⁻¹, которая подтверждает, что данный анионит находится в сульфатной форме.

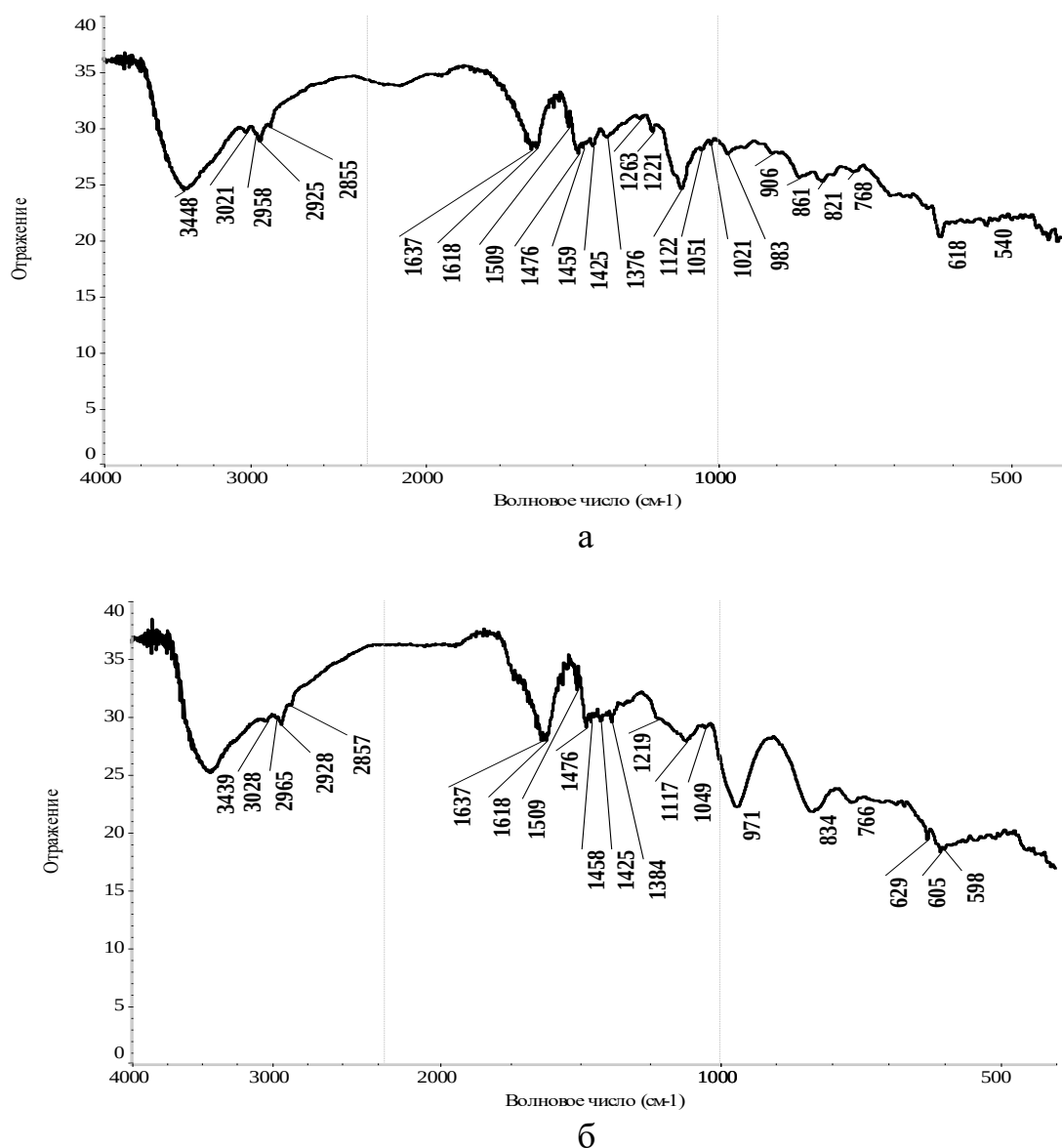


Рисунок 33– Спектограмма насыщенного анионита

На рисунке 32(б) представлен спектр насыщенного анионита, на фоне поглощения ионита Ambersep 920 в спектре зафиксировано присутствие группа $[\text{SO}_4]^{2-}$ - 1117, 629 см^{-1} ; интенсивная полоса поглощения при волновом числе 971 см^{-1} попадает в область проявления характеристических колебаний радикалов $[\text{V}_2\text{O}_6]_{1-\infty}$, а также кратных связей $\text{V}=\text{O}$ в группе ванадила (VO^{2+}). Полоса при 834 см^{-1} соответствует колебанию волн ν_3 иона $[\text{VO}_4]^{3-}$ - 3439 см^{-1} , данные полосы поглощения свидетельствуют о протекании сорбции ванадия за счет ионного обмена SO_4^{2-} на декаванадат ион $\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{2-}$. Высокая ёмкость анионита объясняется сорбцией полимеризованного иона ванадия.

Опыты проводили в динамических условиях, объем анионита составлял 60 мл. Раствор пропускали снизу вверх со скоростью 1 уд.об./час при температуре 60°C. Всего пропущено 60 уд. объемов. Фильтраты порционно

собирали в одну емкость. Результаты сорбционного извлечения ванадия и железа приведены в таблице 30.

Таблица 30 – Результаты сорбционного извлечения V_2O_5

Исходный раствор		Фильтрат сорбции				Содержание на анионите		
параметры		V_2O_5		Fe^{3+}	P_2O_5	Fe^{3+}	V_2O_5	
Eh, mV	pH	мг/л	Изв-е, %	г/ дм ³		г/кг	г/кг	%
850	1,6	Не обнаружено	100	7,3	1,28	2,5	174,2	40,0
800	1,6	Не обн.	100	8,2	1,48	3,0	275,4	52,1
750	1,5	Не обн.	100	8,9	1,35	7,2	347,9	68,7
750	1,5	Не обн.	100	9,3	1,60	7,6	376,8	72,6
750	1,6	0,001	99,9	11,2	2,35	8,5	437,4	99,02
700	1,5	0,002	99,8	11,3	2,45	9,0	438,3	99,9

После сорбции получали насыщенный анионит, химический состав которого представлен в таблице 31.

Таблица 31– Химический состав насыщенного анионита

Состав анионита, г/кг				
V_2O_5	Fe^{3+}	SO_4	SiO_2	P_2O_5
435-438	8,5-9,0	110-118	2,9	8,5-9,0

Таким образом извлечение ванадия при сорбции из продуктивных растворов составляет 99,8%. Далее насыщенный сорбент с содержанием 435-438 г/кг по V_2O_5 направляется на промывку.

Промывка анионита. Изучено влияние концентрации промывного раствора (1, 3 и 5 г/дм³ H_2SO_4) на извлечение металлов из насыщенного анионита. Опыты проводили в динамических условиях, объем анионита составлял 30 мл. Через каждую из колонок пропущено по 2 уд.об. раствора серной кислоты с соответствующей концентрацией, которые анализировали на ванадий, железо и фосфор. Результаты промывки представлены в таблице 32.

Таблица 32 - Химический состав насыщенного и промытого ионита

Анионит до промывки	Анионит после промывки
---------------------	------------------------

содержание, г/кг					
Концентрация серной кислоты 1 г/дм ³					
V ₂ O ₅	Fe ³⁺	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	Fe ³⁺	P ₂ O ₅
438,0	8,5	10,5	437,0	8,0	9,5
Концентрация серной кислоты 3 г/дм ³					
438,0	8,5	10,5	435,0	5,2	6,5
Концентрация серной кислоты 5 г/дм ³					
438,0	8,5	10,5	420,0	2,4	5,5

Как видно из таблицы, раствором серной кислоты разных концентраций анионит отмывается не только от исходного раствора, но и частично от сорбированных примесей. Причем повышение концентрации с 1 до 5 г/дм³ снижает содержание фосфора в анионите до 5,5 кг/т. Раствором серной кислоты с концентрацией 5 г/дм³ частично десорбируется и ванадий, что нежелательно. Поэтому оптимальной концентрацией серной кислоты при промывке выбрана концентрация 3 г/дм³.

Далее сорбент промывается водой до pH нейтральной и направляется на десорбцию.

Десорбция ванадия. Ранее разработан процесс десорбции ванадия с насыщенного анионита раствором, содержащим 10-15% серной кислоты и 5% азотной. Для удовлетворительной десорбции ванадия требуется не менее четырех стадии десорбции и более 20 объемов десорбирующего раствора на один объем насыщенного анионита. Более эффективно ванадий десорбируется раствором щелочи, но процесс сопровождается разрушением анионита.

В работе [50] представлено применение для десорбции нейтральных растворов нитрата и гидрооксида аммония.

В таблице 33 приведены результаты десорбции в зависимости от концентрации NH₄NO₃ и NH₄OH. Условия проведения опыта следующие: объем анионита составляет 40 мл, продолжительность десорбции – 7 часов, температура комнатная, раствор подается снизу вверх, скорость подачи раствора 1 уд.об/об.час

Таблица 33 – Результаты десорбции ванадия

Н о м е р о п ы т а	Жидкофазная десорбция ванадия											
	Анионит, г/кг			Десорбиру ющий раствор,		Десорбат, г/дм ³				Анионит, кг/т		
	Объе м, мл	V ₂ O ₅	SO ₄	NO ₃ , г/дм ³	NH ₄ ОН, мл	Объ ем, мл	V ₂ O ₅	NO ₃	pH	V ₂ O 5	NO ₃	SO ₄

1	15,5	435,6	50,0	150	3,0	156	28,5	79,5	4,7	6,1	140	3,4
2	15,5	247,3	49,0	150	3,0	135	27,84	91,8	4,9	7,2	142	5,2
3	15,5	238,2	50,0	150	2,9	125	30,28	107,8	4,7	5,6	138	6,1
4	15,5	193,2	48,0	150	2,8	115	29,86	85,5	5,2	8,5	141	4,8
5	15,5	258,4	49,0	150	2,3	146	30,56	84,9	5,4	9,8	142	4,3

При десорбции остаточное содержание V_2O_5 на анионите составляет 5,6-9,8 г/кг. Далее анионит перезаряжают и с остаточным содержанием ванадия направляют на следующую операцию сорбции. Это позволяет считать, что извлечение ванадия на операции десорбции составляет 100%.

5.2.1 Перезарядка ионита после десорбции

Перезарядка ионита из NO_3^- в SO_4^{2-} форму проводится раствором сульфата аммония концентрации 150 г/дм³ подкисленным до pH 1,0 серной кислотой. На один объем смолы пропускается три объема раствора в течение 1,5-2 часов. Промывной раствор с концентрацией NO_3^- 10 г/дм³ и SO_4^{2-} 110 г/дм³ в производстве должен сбрасываться в прудок для естественной упарки. После 50% - ной упарки в прудке кристаллизуется сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$, который используется для приготовления регенерирующего раствора, а маточник – для десорбирующего раствора.

По мере эксплуатации на анионите возможно накопление соединений кремния, присутствующих в растворе выщелачивания. Степень накопления может быть в пределах 30%, что будет негативно сказываться на сорбции основных элементов. В условиях десорбции в рекомендованных режимах кремний не выводится. Поэтому рекомендуется периодически смолу подвергать обработке щелочным раствором с солевой добавкой. Процесс осуществляется при pH=12,7-12,9 и соотношении $V_{\text{смолы}} / V_{\text{раствора}} = 1:3$.

5.2.2 Осаждение метаванадата аммония и получение оксида ванадия (V)

Кинетика кристаллизации соединений из насыщенных растворов определяется такими основными параметрами, как температура, интенсивность перемешивания и воздействие различных физических факторов, например, механические удары, сотрясение, различного рода поля и т.д.

В литературе описаны ванадаты аммония различного состава: от простых NH_4VO_3 до сложных $4(NH_4)_2O \cdot 13V_2O_5 \cdot 18H_2O$. Из всего многообразия этих соединений наиболее устойчивыми и надежно идентифицированными, являются безводные метаванадат и гексаванадат аммония NH_4VO_3 и $(NH_4)_2V_2O_6$ [84 с. 50-65]. Получение подобных соединений из водных растворов – единственный способ получения оксида ванадия, используемого для производства сплавов специфического назначения.

Сорбционные и экстракционные методы очистки и концентрации ванадия позволяют получать полимерные растворы в виде «чистых» кислот с высокой

концентрацией ванадия (до 120 г/дм³ V₂O₅). Выделение ванадия в твердую фазу из этих растворов является серьезной проблемой. Известные способы, основанные на высаливании мета-, гекса- или поливанадатов аммониевыми солями не приносит успеха. Необходима разработка приемов, позволяющих переводить ванадий в такие ионные формы, которые кристаллизуются и высаливаются из экстрактов и десорбатов.

Проведенные ранее исследования [40 с.90-97] показали возможность осаждения ванадия из пересыщенных растворов (наличие пересыщенного раствора является необходимым условием кристаллизации) при pH 4-6 до 7,5-8,5 с постоянным перемешиванием и температуре 75-85 °С. Данные условия сокращают время действия, скрытого (ламинантного) периода кристаллизации метаванадата аммония. В таблице 34 представлен химический состав полученного десорбата.

Таблица 34 - Химический состав десорбата

Компоненты	V ₂ O ₅	UO ₃	MoO ₃	PЗЭ	P ₂ O ₅	Fe ³⁺	pH
Содержание, г/дм ³	21,5	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,03	0,6	5,8

Опыты по получению метаванадата аммония проводили в реакторе при механическом перемешивании. Раствор нагревали до температуры 80°С и перемешивали в течении 30 минут при нейтрализации его NH₄ОН до 7,5. Затем мешалку отключали, добавляли затравку и оставляли для кристаллизации МВА. Время образования кристаллов составляет 15-17 часов до остаточного содержания V₂O₅ в маточнике 0,1 г/дм³. Затем раствор отфильтровывается, образованные кристаллы МВА на фильтре промываются холодной водой. Маточник направляется на упарку и кристаллизацию сульфата аммония. Результаты опытов по осаждению МВА представлены в таблице 35.

Таблица 35 – Результаты осаждения метаванадата аммония из десорбатов

Исходный десорбат, г/дм ³				Маточник осаждения, г/дм ³				МВА
V ₂ O ₅	P ₂ O ₅	Fe ³⁺	pH	V ₂ O ₅	P ₂ O ₅	Fe ³⁺	pH	V ₂ O ₅ , %
21,5	0,03	0,6	5,8	0,1	0,018	0,09	7,7	99,7
21,5	0,03	0,6	5,8	0,14	0,021	0,1	7,5	99,6
21,5	0,03	0,6	5,8	0,11	0,05	0,15	7,5	99,5

Как видно из таблицы, в маточнике остается 0,1-0,14 г/дм³ V₂O₅, что позволяет считать степень извлечения V₂O₅ в МВА на уровне 99,0-99,2%. Химический анализ полученного МВА представлен в таблице 36.

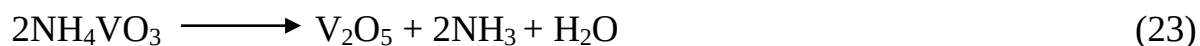
Таблица 36 – Химический состав метаванадата аммония

Компоненты метаванадата аммония	Содержание, масс., %
Массовая доля V_2O_5	77,30
- NH_4	22,50
- P	0,01
- Fe	0,01
- S	0,03

Как видно из таблицы, полученный МВА высокого качества с низким содержанием примесей. Далее МВА отправляли на получение оксида ванадия.

Термическое разложение метаванадата аммония (МВА). Полученный метаванадат аммония имеет влажность 10-15%. От режима сушки и термического разложения МВА зависит качество товарного оксида ванадия (по содержанию в ней V_2O_4 и NH_3).

Принципиально механизм разложения МВА в зависимости от температуры может протекать по различным направлениям. Если температурный градиент высок, то процесс протекает по схеме:



Доля восстановленного ванадия достигает 15%. Охлаждение и выдержка осуществляются при пониженных температурах, так как в процессе охлаждения повышается степень окисленности продукта. Следует отметить, что ни одна проба МВА, введенная в муфель при $550^\circ C$ и затем охлажденная до комнатной температуры, не позволяет получить оксид ванадия с низким содержанием V_2O_4 . Этот предел оценивается величиной 4%. Для снижения доли восстановленного оксида ванадия в готовой продукции необходимо перераспределение температур в сторону снижения первоначальной скорости разложения и возможности удаления аммиака из зоны реакции при температуре до $300^\circ C$, так как при более высоких температурах водород подвергается атомизации и активно восстанавливает ванадий. Оксид ванадия (IV) (V_2O_4) при температурах выше $300^\circ C$ термодинамически невозможно окислить в воздушной атмосфере.

Режим термического разложения МВА влияет и на содержание серы в готовом продукте. Как правило, в МВА содержится в небольших количествах $(NH_4)_2SO_4$. При температурах $180-190^\circ C$ сульфат аммония сублимируется и продукт удаляется из зоны реакции, конденсируясь на холодных частях вытяжной системы в виде $(NH_4)_2SO_4$. Но если сульфат аммония не удалось отогнать до температуры $300^\circ C$, то он начинает сульфатизировать ванадий до

VOSO_4 и отогнать серу из этого соединения при температуре 550°C невозможно.

При термическом разложении метаванадата аммония жидкофазной десорбции получают оксид ванадия, состав которого приведен в таблице 37.

Таблица 37 - Химический состав оксида ванадия, %

V_2O_5	V_2O_4	Fe	Si	Mn	Cr	S	P	Σ K+Na
99,2	1,0	0,01	0,05	0,01	0,001	0,01	0,01	0,05

Из таблицы следует, что сорбция, десорбция ванадия на анионите Ambersep 920 с последующим получением МВА позволит получить оксид ванадия, соответствующий марке ВНО-1.

Таким образом, сорбционный передел автоклавной технологии переработки черносланцевых руд, включающий извлечение на первой стадии урана и молибдена на анионит, на второй – ванадия в анионной форме с последующей десорбцией и на третьей – осаждение суммы редкоземельных элементов с маточными растворами позволяет полностью решить проблему сорбционного извлечения урана, молибдена, ванадия и РЗМ из продуктивных растворов атмосферно-автоклавного вскрытия черносланцевой руды.

5.3 Сорбция редкоземельных металлов на катоните КУ-2

Третьей стадией переработки продуктивных автоклавных растворов является сорбция редкоземельных металлов.

Для получения из сложнокомпонентных растворов концентратов РЗМ методом ионообменной хроматографии применяют смолу КУ-2. Сильнокислотный сульфокатионит КУ-2 имеет полную обменную емкость (ПОЕ) $\sim 4,8$ мг-экв/г абсолютно сухого сорбента. Он поступает в виде воздушно сухого сорбента с влажностью 50%, объемным весом 1 кг в 2 дм^3 объема. Объемный вес по абсолютно сухому катиониту составляет 1 кг в 1 дм^3 . Физико-химические характеристики ионита представлены в таблице 38 [97].

Таблица 38 - Физико-химические характеристики ионита КУ-2

Наименование показателей	Нормы по ГОСТу
Катионит	КУ 2-8 ГОСТ 20298-74
Ионная основа	в водородной форме, имеет полимерную основу стирол дивинилбензольную.
Внешний вид	Сферические зерна от желтого до темно-коричневого цвета
Гранулометрический состав :	
размер зерен, мм	0,315-1,25
Объемная доля рабочей фракции, %, не меньше	96

коэффициент однородности	1,7
эффективный размер зерен, мм	0,4-0,55
Массовая доля воды, %	48-58
Удельный объем в Н-форме, см ³ /г, не более	2,8
Полная статическая обменная емкость, моль/см ³ , не менее	1,8
Динамическая обменная емкость, моль/м ³ , не менее :	
с заданным количеством регенерирующего вещества	526
С полной регенерацией	1989
Осмотическая стабильность, %, не менее	94,5
Насыпная масса, т/м ³	-
Удельный вес в набухшем состоянии, г/см ³	-

Подготовка катионита проводилась по общепринятой методике, описанной в главе 2.

На указанном анионите определены основные параметры сорбции редкоземельных элементов из маточников сорбции, состав раствора представлен в таблице 39.

Таблица 39 - Состав раствора, поступающего на сорбцию редкоземельных элементов, г/дм³

Компоненты	V ₂ O ₅	UO ₃	MoO ₃	Окси- ды РЗМ	P ₂ O ₅	Fe ³⁺ / Fe ²⁺	Al ₂ O ₃	ОВП, мВ	pH
Содержание, г/дм ³	0,1	Не обн.	Не обн.	0,30	1,1	12,5	11,1	+370- 400	1,5-1,6

Ранее в работе [50] определены оптимальные параметры сорбции РЗМ на катионите КУ-2. Согласно этим параметрам, проведена сорбция ванадия, полученные результаты представлены в таблице 40.

Таблица 40 – Результаты сорбции РЗМ

Исходный раствор, г/дм ³					Маточник сорбции, г/дм ³				Катионит		
Объем, мл	pH	Al	ΣРЗЭ	Fe	Объем, мл	Al	Fe	ΣРЗЭ	Вес, г	Объем, мл	ΣРЗМ, мг/кг
70	1,8	9,5 0	0,11	9, 0	70	5,5	2,9	0,01	5,4	1,6	75,9
70	1,8	10, 2	0,12	8, 5	70	5,1	2,4	0,01	5,3	1,6	80,4
70	1,8	10, 2	0,10	7, 8	70	5,0	2,7	0,01	5,7	1,6	68,0
50	1,9	11, 0	0,09	9, 2	50	5,6	2,0	0,01	5,3	1,6	49,5

50	1,9	10,6	0,10	9,1	50	5,4	2,0	0,01	5,5	1,6	69,0
----	-----	------	------	-----	----	-----	-----	------	-----	-----	------

Маточные растворы после сорбции можно направить на подготовку растворов для выщелачивания.

Насыщенный катионит КУ-2 по Σ РЗМ направляется на десорбцию для разделения до концентратов с массовой долей 92%.

Десорбция РЗМ проводится по известной технологии [50] раствором аммиака с концентрацией NH_4OH 100-110 г/дм³. В процессе десорбции РЗМ выделяется гидратный осадок. Отмытый сорбент возвращается в первую колонну третьего этапа для сорбции РЗМ.

5.4 Рекомендации по утилизации маточных растворов сорбции

В разрабатываемой технологической схеме предусмотрен замкнутый цикл по использованию водных ресурсов и исключению сбросов технологических растворов в окружающие водоемы.

Создание замкнутых систем промышленного водоснабжения, основанных на многократном использовании сточных вод, очищенных до норм, отвечающих требованиям к качеству технической воды, для производственных целей,, является одним из наиболее радикальных путей необходимого сокращения потребления свежей воды в разработанной технологической схеме.

В технологии переработки черных сланцев в процессах сорбции и десорбции в маточниках содержатся сульфат-ионы сопутствующих поливалентных металлов (CaSO_4 , BaSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и др.).

Технологическим решением процесса является осаждение гидроксидов металлов известковой породой месторождения «КазВернал» [29 с.96-106]. Результаты исследований по осаждению приведены в таблице 41.

Таблица 41 - Результаты нейтрализации маточного раствора известковой породой месторождения «КазВернал»

Расход нейтра лизато ра CaCO ₃	Исходные характеристики					Раствор после нейтрализации					Отвал, г
	V, мл	pH	г/дм ³			V, мл	pH	г/дм ³			
			Fe	Al	Солес од.			Fe	Al	Солесо д.	
8 г	100	1,84	11,6	11,1	282	90	4,28	0,26	0,013	76,45	19
12 г	100	1,84	11,6	11,1	282	88	4,28	0,26	0,013	76,45	25
16 г	100	1,84	11,6	11,1	282	75	7,38	0	0	77,35	29,3

Для эффективного использования оборотных растворов десорбции сульфата аммония и их разделения рекомендуется стадия упарки, осуществляемая способом дробной кристаллизации, при этом в твердой фазе остается смесь солей сульфатов и сульфат аммония, а маточный раствор

возвращается в технологический цикл.

По мере освоения месторождения Баласаускандык Каратауского уран-ванадиеносного рудного района предстоит провести масштабные работы по организации охраны окружающей природной среды, кпредусматривающие замкнутый цикл по использованию водных ресурсов и исключающих сброс технологических растворов в окружающие водоемы. Замена природных пресных вод, расходуемых на технологические и энергетические нужды, очищенными сточными водами позволит решить проблемы ликвидации дефицита водных ресурсов и предотвратить истощение запаса пресных вод.

Выводы по разделу 5

Предлагаемая схема сорбционного извлечения включает взаимодействие в сорбционной колонне в противотоке с анионитом сложных по солевому составу растворов, причем взаимодействие осуществляется в переменном интервале значений окислительно-восстановительного потенциала (Eh) и величины pH среды, при которых извлекаемые металлы находятся в растворенном состоянии.

Таким образом, сорбционный передел автоклавной технологии переработки черносланцевых руд включает извлечение на первой стадии урана и молибдена на анионит, на второй – ванадия в анионной форме из пероксидного раствора и на третьей – после сорбции ванадия на катионит (типа КУ-2) сорбируется сумма редкоземельных элементов.

Получены следующие результаты по каждой операции селективного разделения металлов:

1. *Сорбция урана и молибдена.* Проведена сорбция урана и молибдена на анионите Ambersep-920. Содержание урана на анионите составляет 14,7-14,9 г/кг, молибдена 18,1-18,3 г/кг. Извлечение на этапе сорбции урана составляет 99% и молибдена 92%.

2. *Сорбция ванадия.* Проведена сорбция ванадия на анионите Ambersep-920. Исследовано влияние температуры раствора на сорбцию ванадия. С повышением температуры динамика сорбции ванадия незначительно улучшается. Однако, повысить температуру свыше 60°C невозможно, так как анионит при таких условиях не работает.

Для предотвращения сорбции железа совместно с ванадием на анионит проделаны поисковые опыты в диапазоне pH 1,2-1,8. Установлен оптимальный pH сорбции в пределах 1,5-1,6, при которых железо не сорбируется на анионит.

По установленным параметрам проведена сорбция ванадия из растворов, содержащих 435-438 г/кг V_2O_5 , в этих условиях извлечение ванадия из продуктивных растворов составляет 98,8%.

Последующая десорбция проводилась раствором NH_4NO_3 и NH_4OH . При десорбции остаточное содержание V_2O_5 на анионите составляет 5,6-9,8 г/кг, извлечение ванадия на операции десорбции составляет 100%.

Получение метаванадата аммония проводили в реакторе при механическом перемешивании. Раствор нагревали до температуры 80°C и перемешивали в течении 30 минут при нейтрализации его NH_4OH до 7,5. Остаточное содержание ванадия в маточнике составило 0,1-0,14 г/дм³ V_2O_5 , что позволяет считать степень извлечения V_2O_5 в МВА на уровне 99,0-99,2%.

После прокалки полученного МВА получили V_2O_5 , соответствующий марки ВНО-1.

Сорбция РЗМ. Из маточников проведена сорбция РЗМ на катионите КУ-2.

Получен насыщенный катионит, при этом извлечение на этапе сорбции составляет 75%.

6 РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОЙ АТМОСФЕРНО-АВТОКЛАВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЧЕРНОСЛАНЦЕВЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ БАЛАСАУСКАНДЫК

6.1 Принципиальная технологическая схема

На основе лабораторных исследований разработана технологическая схема комплексной переработки черносланцевых руд месторождения Баласаускандык, представленная на рисунке 34 [99].

Технологическая схема включает следующие основные операции: рудоподготовка; атмосферное выщелачивание; автоклавное выщелачивание; сорбция/десорбция урана и молибдена; сорбция/десорбция ванадия, осаждение МВА, получение оксида ванадия (V); сорбция/десорбция редкоземельных металлов и нейтрализация маточных растворов сорбции.

Рудоподготовка. Подготовка руды проводится на дробильно-сортировочном комплексе, рудоподготовка включает дробление руды до крупности 20 мм и мокрое измельчение до крупности 0,2 мм -100%.

Гидрометаллургический передел. Гидрометаллургический передел получения продуктивного раствора начинается с атмосферного выщелачивания руды разбавленными растворами, поступающими с операции автоклавного выщелачивания и промывки кеков. Атмосферное выщелачивание проводится при Т:Ж=1:2, продолжительности выщелачивания - 2 часа, температуре процесса – 70°C, концентрации серной кислоты при поступлении –60-70 г/дм³. Полученная пульпа направляется на сгущение. Слив сгущения идет на контрольную фильтрацию. Полученный продуктивный раствор направляется на передел сорбции.

Кек фильтрации поступает в емкость, куда подается свежеприготовленный сернокислотный раствор и где происходит операция распульповки до Т:Ж = 1:0,8, при этом концентрация серной кислоты составляет 140-150 г/дм³. Далее пульпа поступает на вторую стадию выщелачивания - автоклавное, идущую под давлением (1,0-1,1 МПа) при температуре 140-160°C, время выщелачивания составляет 2 часа.

Пульпа после автоклава поступает в отдельный реактор, где охлаждается и разбавляется до Т:Ж=1:1,35-1,4 промывным раствором, поступающим со следующей операции фильтрации, сюда же добавляются флокулянты для интенсификации фильтрации. После фильтрации укрепленный раствор направляется на атмосферное выщелачивание, а кеки промываются в две стадии: на первой – 3%-м раствором серной кислоты при Т:Ж=1:1, на второй стадии промываются водой при Т:Ж=1:2 до нейтральной рН. Кек направляется на флотационное обогащение, а разбавленный раствор идет на операцию атмосферного выщелачивания.

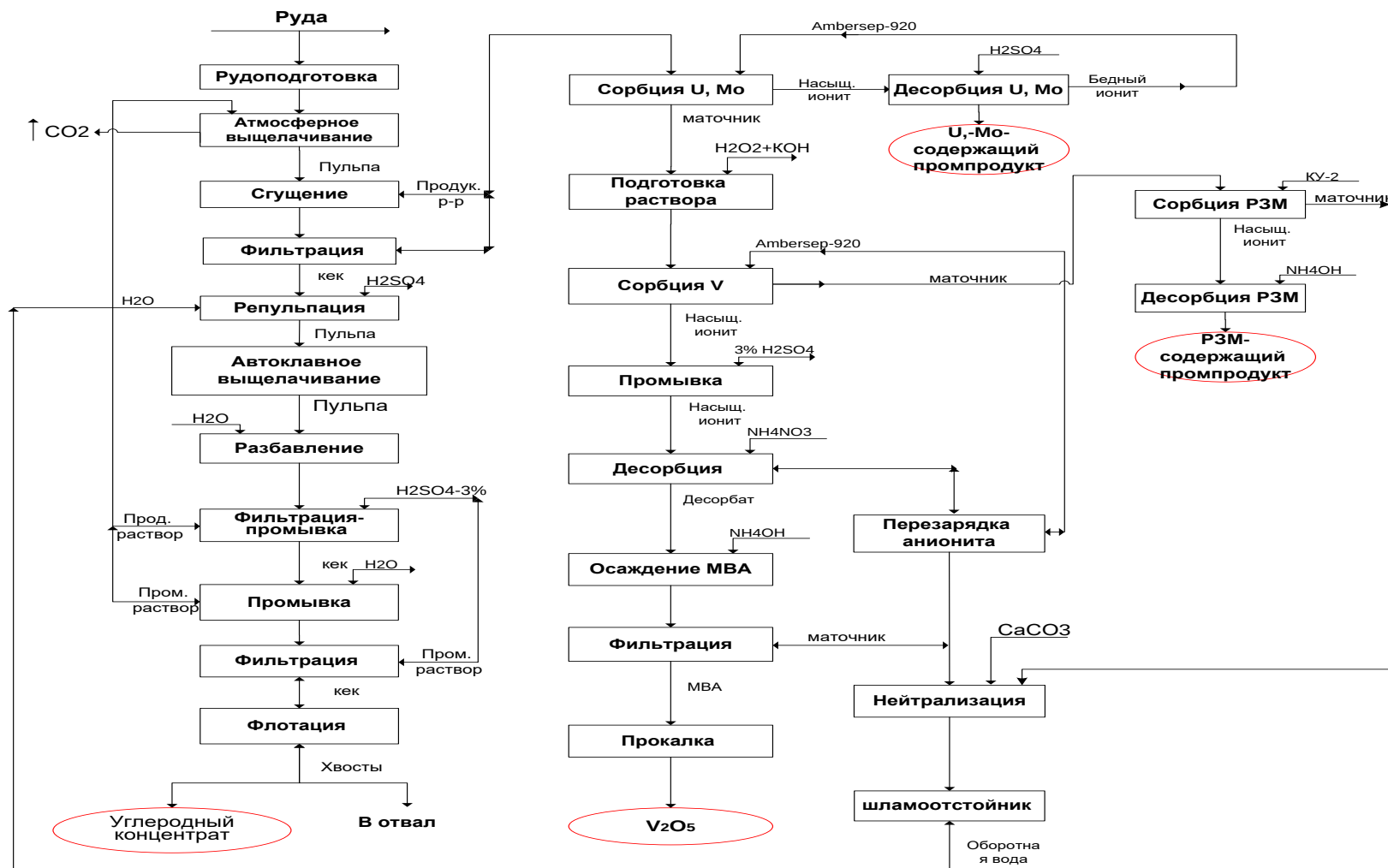


Рисунок 34 – Разработанная комплексная технология переработки черносланцевых руд месторождения Баласаускандык

Сорбционный передел. Основными операциями сорбционной переработки растворов являются: сорбция/десорбция U и Mo; сорбция, десорбция ванадия, осаждение ванадия МВА, прокалка и получение V_2O_5 ; сорбция/десорбция редкоземельных металлов; нейтрализация маточных растворов.

Сорбционное извлечение урана и молибдена. При сорбции урана и молибдена используются колонны с плотным слоем сорбента типа СНК с противоточным движением раствора и сорбента. Растворы подаются в колонну снизу, сверху выходит маточник сорбции, не содержащий уран и молибден. Маточный раствор собирается в отдельную емкость для дальнейшей переработки. Насыщенный сорбент направляется на промывку от продуктивного раствора. Количество воды на промывку смолы составляет $2 V_{ра}/V_{сорб}$. Промывные воды возвращаются в емкость с исходным раствором, в то время как отмытый сорбент направляется на переработку.

Насыщенный сорбент порционно аэролифтом подается на грохоты, где проводится отмывка водой от продуктивного раствора. Отмытый сорбент подается в колонну, где проводится десорбция урана и молибдена. Десорбция осуществляется раствором серной кислоты концентрации $150-200 \text{ г/дм}^3$ H_2SO_4 . Раствор также подается снизу вверх. Десорбаты, выходящие сверху колонны, собираются в емкость. При сернокислотной десорбции также происходит перезарядка ионита, то есть перевод его в сульфатную форму. После этого сорбент отмывается водой на грохоте и снова возвращается на сорбцию.

Сорбционное извлечение ванадия. Начальной стадией операции является подготовка раствора путем нейтрализации раствором каустической соды концентрации $100-150 \text{ г/л}$ до $pH=1,5-1,7$ и последующего окисления до значений $ОВП=750 \text{ мВ}$. Окисление осуществляют раствором перекиси водорода.

Растворы соды и перекиси водорода подаются с использованием дозаторов. Подготовленный раствор подается на сорбцию в две последовательно работающие колонны типа СНК. Раствор подается в первую колонну снизу вверх, маточники сорбции собираются в промежуточную емкость, где проводится корректировка кислотности до $pH=1,7$, а при необходимости – доокисление раствора перекисью водорода до значения $ОВП=750-800 \text{ мВ}$ в емкости.

Растворы подаются во вторую колонну снизу, сверху выходит маточник сорбции, не содержащий ванадий, собирающийся в отдельную емкость. После сорбции насыщенный ионит отмывается 3%-м раствором серной кислоты и водой на грохоте и подается на десорбцию. Насыщенный сорбент подается порционно аэролифтом в третью колонну, где проводится десорбция ванадия. Раствор также подается снизу вверх. Десорбцию ванадия проводят раствором NH_4NO_3 концентрации 130 г/дм^3 . Десорбаты, выходящие сверху колонны, собираются в емкость. Растворы кондиционируются, фильтруются и собираются в емкость для осаждения метаванадата аммония.

Получение МВА и оксида ванадия (V). В реакторе идет реакция образования МВА и дальнейшая его кристаллизация, pH до $7,0-8,0$ доводится

25% аммиачной водой. Полученный осадок МВА направляется на фильтрацию. Раствор после фильтрации направляется на упаривание. Упаренная вода улавливается и возвращается в технологию.

МВА из емкости с помощью дозатора подается в печь термического разложения. Процесс разложения протекает при 550°C. Очистка отходящих газов происходит в скруббере. Очищенные газы, соответствующие нормам ПДК, выбрасываются в атмосферу. Оксид ванадия вместе с CH_4 при $t=1200^\circ\text{C}$ поступает в циклонную печь. Полученный плав V_2O_5 подается в водоохлаждаемый гранулятор, после чего гранулированный V_2O_5 отправляется в бак.

Сорбция редкоземельных металлов. Сорбция РЗМ осуществляется с применением колонн с плотным слоем сорбента типа ПИК. Сорбция осуществляется с использованием катионита КУ-2, растворы подаются в колонну снизу, а сверху выходит маточник сорбции. Насыщенный сорбент направляется на десорбцию. Десорбция РЗЭ проводится раствором аммиака с концентрацией NH_4OH 100-110 г/дм³. В процессе десорбции РЗМ выделяется гидратный осадок, который выгружается вместе с сорбентом на грохот. На грохоте проводится разделение осадка редкоземельного концентрата от сорбента и промывка последнего водой. Отмытый сорбент возвращается в первую колонну третьего этапа для сорбции РЗМ, а пульпы направляются на фильтрацию РЗМ концентрата.

Маточные растворы после сорбции используются вновь в гидрометаллургическом переделе.

Утилизация маточников сорбции. Маточники после сорбции подаются в реактор нейтрализации, после чего нейтрализуются карбонатом кальция и через пульповый насос откачиваются в шламоотстойник. После отстаивания H_2O или декантат подаются в голову процесса.

Первая часть технологии (автоклавное вскрытие) прошла стадию укрупненно-лабораторных испытаний в АО «ВНИИХТ» и рекомендована к промышленному освоению [100].

6.2 Технико-экономическая оценка разработанной технологии

На основании результатов проведенных укрупненно-лабораторных исследований подсчитаны технико-экономические показатели планируемого производства. Однако, из-за отсутствия собственных производств ванадия, ориентировочная технико-экономическая оценка атмосферно-автоклавной технологии выполнена путем сравнения с затратами технологии термической обработки с последующим кучным выщелачиванием черносланцевой руды.

Рассмотрены следующие статьи расходов, расчеты условно произведены без учета НДС:

- расходы на сырье и материалы;
- амортизационные отчисления на основное оборудование, здания и сооружения;
- расходы на заработную плату и социальные отчисления;
- внутрицеховые и транспортные расходы (10% от суммы расходов на

капитальные вложения).

В настоящем расчете принята средняя цена на черносланцевую руду – 11 000 тенге/т, средняя цена V_2O_5 на декабрь 2019 года составляла 13 \$/кг или 4941 тенге/кг.

Для простоты сравнения экономической эффективности технологий не учтены возможные колебания цен на оборудование, сырье, материалы и готовую продукцию, также не учтен уровень инфляции. Рабочее время оборудования с учетом минимальной их рентабельности и остановок на ремонт должно составлять не менее 66,7% (8 месяцев из 12) от общего времени использования. В противном случае производство будет убыточным.

Ориентировочный технико-экономический расчет технологии кучного выщелачивания черносланцевых руд

При термической обработке и закладке рудного штабеля черных сланцев на месторождении Баласаускандык мощностью 15 тыс. т при среднем содержании V_2O_5 – 0,8% и извлечении 52% производство пентаоксида ванадия составит 64,5 т в год (таблица 42).

Таблица 42 – Доход от реализации готовой продукции V_2O_5

Реагент	Ед. измерения	Количество	Цена за кг, тенге	Стоимость тенге
V_2O_5	кг	64500	4941	318 694 500

Основное оборудование – вращающаяся трубчатая печь (модель Ф1.4х16) для окислительного обжига черносланцевой руды, принятая в качестве примера, имеет следующие технические характеристики, используемые в расчете:

- расход электроэнергии – 190 кВт·ч/т;
- производительность – 2 т/ч;
- минимальная стоимость вращающейся печи – 92000000 тенге без налога на добавочную стоимость (НДС).

Расходы при переработке 15 тыс. тонн руды приведены в таблице 43.

К капитальным затратам следует отнести приобретаемую вращающуюся печь, поскольку принимаем, что данная печь будет располагаться в имеющемся на момент ее приобретения здании функционирующего цеха и будет составлять 92 000 000 тенге.

Таблица 43 – Расходы при переработке 15 тыс. тонн черносланцевой руды кучным выщелачиванием

Статья расхода	Количество или доля	Цена или тариф за единицу, тенге	Сумма расхода, тыс.тенге
<i>1 Сырье и материалы</i>			
- черносланцевая руда, т	15 000	11000	165000,0

- серная кислота (90%), кг	2100	25000	52500,0
- Анионит Ambersep 920, м ³	1,1	1 100000	1210,0
- Вода, м ³	150	100	150,0
- пероксид водорода (30%), м ³	24	27480	659,52
- Нитрат аммония, т	110	25000	2750,0
- электроэнергия, кВт·ч	2850000	20	57000,0
Итого:			279269,52
<i>2 Заработная плата и социальные отчисления</i>			
- заработная плата: аппаратчик	15 чел	100000 (за месяц)	15000,0
начальник участка	2 чел	200000 (за месяц)	4800,0
- социальный налог и отчисления	11%		2178,0
Итого:			21978,0
<i>3 Амортизационные отчисления на капитальные вложения</i>			
- вращающаяся трубчатая печь (норма амортизации 7%)		91200000	6384,0
Итого:			6384,0
<i>4 Внутрицеховые и транспортные расходы</i>			
- внутрицеховые и транспортные расходы (10% от статьи 3)			638,4
Итого:			638,4
Всего расходов			308269,92

Прибыль от реализации готовой продукции при получении 64500 кг V₂O₅ может составить:

318694500 тенге - 308269920 тенге = 10424580 тенге.

Тогда срок окупаемости составит:

9200000 тенге / 10424580 тенге = 8,7 лет.

Ориентировочный технико-экономический расчет атмосферно-автоклавной технологии переработки черносланцевых руд

При переработке черносланцевых руд по комплексной атмосферно-автоклавной технологии на месторождении Баласаускандык мощностью 15 тыс. т при среднем содержании V₂O₅ – 0,8% и извлечении 92% производство пентаоксида ванадия составит 110,4 т в год (таблица 44).

Таблица 44 – Доход от реализации готовой продукции V₂O₅

Реагент	Ед. измерения	Количество	Цена за кг, тенге	Стоимость тенге
V ₂ O ₅	кг	110400	4941	545 519 520

Основное оборудование:

- реакторы для атмосферного выщелачивания исходной руды и горизонтальный четырехкамерный автоклав, принятые в качестве примера, имеют следующие технические характеристики, используемые в расчете:

– реактор для выщелачивания: объем реактора – 3 м³; материал - нержавеющая сталь, в комплекте с механической мешалкой и обогревающей рубашкой, расход электроэнергии – 90 кВт·ч/т; приблизительная стоимость реактора – 6000000 тенге без налога на добавочную стоимость (НДС);

– автоклав: горизонтальный, четырехкамерный с механическим перемешиванием пульпы, материал корпуса – сплав 06ХН28МДТ (ЭИ-943) по ГОСТ 5632-72, с внутренней футеровкой, материал деталей и узлов, соприкасающихся с рабочей средой – сплав 06ХН28МДТ (ЭИ-943) по ГОСТ 5632-72, мешалки – самовсасывающие, турбинные, изготовленные из сплава 06ХН28МДТ (ЭИ-943) по ГОСТ 5632-72, номинальная емкость автоклава приблизительно - 7,0 м³, расход электроэнергии – 300 кВт·ч/т; приблизительная стоимость автоклава – 1200000\$ или 453600000 тенге без налога на добавочную стоимость (НДС).

Расходы при переработке 15 тыс.тонн руды приведены в таблице 45.

К капитальным затратам следует отнести приобретаемые реакторы для выщелачивания 3 шт×6000000 тенге=18000000 тенге и автоклав 453600000 тенге, поскольку принимаем, что они будут расположены в имеющемся на момент его приобретения здании функционирующего цеха и будут составлять 471600000 тенге.

Таблица 45 – Расходы при переработке 15 тыс.тонн руды комплексной атмосферно-автоклавной технологией

Статья расхода	Количество или доля	Цена или тариф за единицу, тенге	Сумма расхода, тыс.тенге
<i>1 Сырье и материалы</i>			
- черносланцевая руда, т	15 000	11000	165000,0
- серная кислота (90%), кг	2250	25000	56250,0
- Анионит Ambersep 920, м ³	1,1	1 100000	1210,0
- Вода, м ³	300	100	300,0
- пероксид водорода (10%), м ³	24	27480	659,52
- Нитрат аммония, т	110	25000	2750,0
- электроэнергия, кВт·ч	3450000	20	69000,0
- дизтопливо для получения острого пара, л	77170	193	14893,81
Итого:			310063,33
<i>2 Заработная плата и социальные отчисления</i>			
- заработная плата: аппаратчик	15 чел	120000 (за месяц)	21600,0
начальник участка	2 чел	200000 (за месяц)	4800,0
автоклавщик	8 чел	130000 (за месяц)	12480,0
- социальный налог и отчисления	11%		4276,8
Итого:			43156,8
<i>3 Амортизационные отчисления на капитальные вложения</i>			
- реактора для атмосферного выщелачивания и автоклав (норма амортизации 7%)		471600000	33012,0
Итого:			33012,0
<i>4 Внутрицеховые и транспортные расходы</i>			

- внутрицеховые и транспортные расходы (10% от статьи 3)			3301,2
Итого:			3301,2
Всего расходов			389533,33

Прибыль от реализации готовой продукции при получении 110400 кг V₂O₅ может составить:

545 519 520 тенге - 389533330 тенге = 155986190 тенге.

Тогда срок окупаемости составит:

545 519 520 тенге / 155986190 тенге = 3,5 лет.

Таким образом, исходя из полученных сроков окупаемости технологий можно сделать вывод, что комплексная атмосферно-автоклавная технология будет являться более выгодной, так как через 3,5 лет начнет приносить чистый доход предприятию.

В данный расчет не включена возможность получения дополнительной попутной продукции в виде модифицированного технического углерода, урана, молибдена, и отходов, представляющих собой углерод-кремнеземистый композит (может использоваться в качестве строительного материала или металлургического флюса), так как данные продукты наряду с доходом несут и затраты. Предложенная товарная позиция является для республики как импортозамещающей, так и экспортно-ориентированной.

Выводы по разделу 6

1. На основании полученных результатов исследований структурных составляющих черносланцевых руд, атмосферно-автоклавно-выщелачивания, химизма окисления соединений ванадия атомарным кислородом, сорбционного разделения ванадия от урана, молибдена, редкоземельных металлов разработана комплексная атмосферно-автоклавная технология переработки черносланцевых руд месторождения Баласаускандык.

2. В укрупненно-лабораторных условиях на АО «ВНИИХТ» испытан технологический передел атмосферно-автоклавно-вскрытия руды. Достигнуто извлечение ванадия 94%; урана 99%; молибдена 80%, концентратов редкоземельных металлов 75%, что подтверждается соответствующим актом.

3. Ориентировочная технико-экономическая оценка атмосферно-автоклавно-термической технологии выполнена путем сравнения с затратами технологии термической обработки черносланцевой руды с последующим кучным выщелачиванием. Исходя из полученных сроков окупаемости технологий можно сделать вывод, что комплексная атмосферно-автоклавная технология будет являться более выгодной, так как через 3,5 лет начнет приносить чистый доход предприятию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы по результатам диссертационных исследований. На основании полученных результатов исследований структурных составляющих черносланцевых руд, атмосферно-автоклавного выщелачивания, химизма окисления соединений ванадия атомарным кислородом, исследований по сорбционному разделению ванадия от урана, молибдена, редкоземельных металлов разработана комплексная атмосферно-автоклавная технология переработки черносланцевых руд месторождения Баласаускандык.

1. Исследована углеродная составляющая черносланцевой руды. Выявлено, что кроме антраксолитового и карбонатного углерода в структуре руды существует третья фаза углерода, присутствующая в виде гетерогенно-встроенного углекислого газа, удаление которого в атмосферных условиях обеспечивает полную вскрываемость руды на стадии дальнейшей ее обработки под давлением.

2. Исследована структурная составляющая силикатов черных сланцев и выявлено, что кремний-кислородные тетраэдры $[\text{SiO}]_4^{4-}$ в силикатной части руды при обработке под давлением полимеризуются с выделением атомарного кислорода O° .

3. Установлено, что предварительная обработка руды с удалением гетерогенно-встроенного углекислого газа при атмосферных условиях обеспечивает полную вскрываемость руды в автоклаве. Экспериментально определены оптимальные параметры атмосферного выщелачивания: температура 70°C , концентрация серной кислоты 70 г/дм^3 , продолжительность выщелачивания - 1 час.

4. Экспериментально определены оптимальные параметры автоклавного выщелачивания: соотношение $\text{T}:\text{Ж}=1:0,8$; температура - $140-150^\circ\text{C}$; продолжительность выщелачивания - 2 часа; концентрация серной кислоты - $140-150 \text{ г/дм}^3$.

5. Показаны два вероятных механизма процесса окисления соединений ванадия в низших степенях при выщелачивании под давлением. Согласно первому, при температурах $140-160^\circ\text{C}$ и давлении $1,0-1,1 \text{ МПа}$ в среде H_2SO_4 наблюдается эффект «воспламенения» - окисления пары $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ до $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ и переход ванадия в раствор в виде сульфата ванадила VOSO_4 . Активную роль в процессе окисления играет серный ангидрид – SO_3 , который в атмосферных условиях, превращаясь в сернистый ангидрид SO_2 , уходит из зоны реакции, а в автоклаве SO_2 окисляется до серного ангидрида (SO_3) и вновь используется в процессе. Окисление сернистого ангидрида (SO_2) до серного ангидрида (SO_3) предположительно происходит за счет атомарного кислорода O° , выделяемого при полимеризации кремнекислородных тетраэдров. Согласно второму механизму технический результат достигается за счет получения части действующих реагентов – ионов железа (+III), ванадия (+IV) и серной кислоты при разрушении сульфидных минералов, входящих в состав исходной руды,

при этом отмечена решающая роль гидратированных форм железа (+III) в качестве окислителей.

6. Определены кинетические закономерности растворения ванадия при автоклавном выщелачивании. Показано, что лимитирующей стадией растворения ванадия в серной кислоте является внутренняя диффузия.

7. Исследовано разделение углерода и силикатной составляющей флотацией в открытом цикле, собиратель - бутиловый ксантогенат с расходом 100 г/т, пенообразователь Т-80 с расходом 100 г/т. Получен углеродистый концентрат с содержанием углерода 35,1% и степенью его извлечения 66%.

8. Проведена сорбция урана и молибдена из продуктивных растворов, степень извлечения урана и молибдена составляет 99,8% и 91% соответственно.

9. Проведена сорбция/десорбция ванадия из продуктивных растворов, степень извлечения составляет 99%.

10. Проведена сорбция/десорбция редкоземельных металлов из продуктивных растворов, степень извлечения составляет 75%.

11. По результатам двух технологических переделов атмосферно-автоклавного и сорбционного, сквозное извлечение металлов составляет: ванадия 92%; урана 97%; молибдена 68%, концентратов редкоземельных металлов 75%.

12. В укрупненно-лабораторных условиях на АО «ВНИИХТ» испытан технологический передел атмосферно-автоклавного вскрытия руды. Достигнуто извлечение ванадия 94%; урана 99%; молибдена 80%, концентратов редкоземельных металлов 75%, что подтверждается соответствующим актом.

13. На основании полученных результатов исследований структурных составляющих черносланцевых руд, атмосферно-автоклавного выщелачивания, химизма окисления соединений ванадия атомарным кислородом, исследований по сорбционному разделению ванадия от урана, молибдена, редкоземельных металлов разработана комплексная атмосферно-автоклавная технология переработки черносланцевых руд месторождения Баласаускандык и приведена ориентировочная технико-экономическая оценка технологии.

Оценка полноты решений поставленных задач. В результате научно-исследовательской работы решены поставленные задачи в полном объеме, исследована структурная составляющая руды, представлен химизм окисления ванадия при выщелачивании под давлением, на основе этих данных разработана комплексная сернокислотная технология извлечения ванадия, урана, молибдена и редкоземельных металлов из черных сланцев месторождения Баласаускандык, базированная на атмосферно-автоклавном способе вскрытия руды с эффективным сорбционным аффинажем ванадия от сопутствующих примесей.

Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию результатов. Для полного вскрытия черносланцевых руд рекомендуется применять автоклавную технологию с предварительной обработкой руды слабокислыми растворами.

1. Определены оптимальные параметры автоклавного выщелачивания руды, продолжительность выщелачивания 2 часа; концентрация серной кислоты 140-150 г/дм³; температура процесса 140 °С.

2. Технологический узел атмосферно-автоклавного вскрытия руды прошел укрупненно-лабораторные испытания и рекомендуется к промышленному освоению.

Оценка технико-экономической эффективности внедрения. Выполнена ориентировочная технико-экономическая оценка атмосферно-автоклавной технологии путем сравнения с затратами технологии термической обработки с последующим кучным выщелачиванием черносланцевой руды. Исходя из полученных сроков окупаемости технологий можно сделать вывод, что комплексная атмосферно-автоклавная технология будет являться более выгодной, так как через 4,9 лет начнет приносить чистый доход предприятию.

Данные, изложенные в диссертационной работе, могут использоваться для ванадиевого производства. Работа и полученные в ней научно-практические данные отвечают всем задачам, поставленным в диссертационной работе.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области. Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области проведена на основании анализа литературных источников, результаты теоретических и прикладных исследований позволяют сделать вывод о том, что диссертационная работа соответствует современному научно-техническому уровню.

Полученные новые данные, представленные в диссертационной работе, обладают научной ценностью, ввиду использования современного метрологического обеспечения, что подтверждается публикациями научных трудов автора и обсуждением новых результатов диссертации на международных конференциях как внутри страны, так и за рубежом.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Глущенко Ю.Г., Ларичкин Ф.Д., Левин Б. Современное состояние, тенденции и динамика производства и потребления редкоземельных элементов в мире и Российской Федерации. Конъюнктура рынка. <http://rusredmet.ru/rrm704.04.2019> г.

2 Смирнов С. Редкие металлы и Земли дают ГМК редкий шанс // Международный деловой журнал Kazakhstan. Редакционный обзор.-2011.-№3.-С.56-59.

3 Левшин Ф.М. Мировой рынок ванадия: конъюнктура, цены и маркетинг. М.: Международные отношения, 1993.

4 Vanadium: 2019 World Market Review and Forecast to 2028 <https://mcgroup.co.uk/researches/vanadium> 04.04.2019 г.

5 Vanadium Price, News and Articles <https://www.vanadiumprice.com/>

6 Vanadium –a metal with unlimited field of application <https://www.fritsch-international.com/sample-preparation/applications-solutions/details/solution/vanadium-a-metal-with-unlimited-fields-of-application/> 04.04.2019 г.

7 Козлов В.А., Терликбаева А.Ж., Батракова Л.Х., Нуржанова С.Б. Угlistые уран-ванадиевые сланцы Каратау и их переработка // Промышленность Казахстана.-2005,-№2.-С.73-75.

8 Комплексная переработка минерального сырья Казахстана. Под редакцией Жарменова А.А., Алматы. -2008. – Т. 7. – С. 27.

9 X.W. Wang and M.Y. Wang. A technology for producing V₂O₅ product from containing vanadium/ Chine patent 201110262556.4, 2011.

10 Патент РК № 26799 / Способ комплексной переработки остатков доманиковых образований. Школьник В.С., Жарменов А.А., Козлов В.А. и др. Оpubл. 15.04.2013.

11 Патент РФ № 2477327. Способ комплексной переработки углерод-кремнеземистых черносланцевых руд / Сарычев Г.А., Денисенко А.П., Смирнов К. и др, Оpubл. 10.03.2013.

12 Патент РФ № 2493272. Способ переработки черносланцевых руд с извлечением редких металлов / Школьник В.С., Жарменов А.А., Козлов В.А. и др. Оpubл. 20.09.2013.

13 Патент РФ №2492245. Способ переработки ванадийсодержащего титаномагнетитового концентрата. Макаров Ю.В., Садыхов Г.Б., Самойлова Г.Г. и др. Оpubл. 27.08.2009.

14 Патент РФ №2374344. Способ переработки ванадийсодержащего сырья Козлов В.А., Батракова Л.Х. и др. Оpubл. 27.11.2009.

15 Патент РК 26644 Способ автоклавной переработки черносланцевых руд /Бриджен Н.Д., Школьник В.С., Жарменов А.А., Козлов В.А. и др. Оpubл. 25.12.2012.

- 16 Бекенова Г.К. Микро- и наноминералы дисперсных руд ванадиеносного бассейна Большого Каратау: автореф... докт. геол.-минер.наук. – Алматы, 2007. – С. 10.
- 17 Борисенко Л.Ф., Слотвинский-Сидак Н.П. Поликашина Н.С. Минеральное сырье. Ванадия // Справочник . М. ЗАО «Геоинформмарк» 1998. – С. 33.
- 18 Анкинович Е.А., Бекенова Г.К., Компанейцев В.П., Котельников П.Е., Савостин Б.А. Ванадиевые и ванадийсодержащие слюды из углеродисто-кремнистой формации кембрия хребта Большой Каратау (Южный Казахстан). Черныхиты. Роскоэлиты // Геология Казахстана. – 1997. – №4. – С.84-93.
- 19 Карпенко В.Ю. Минералогия ванадия, связанная с углеродисто-кремнистыми сланцами Южной Ферганы. Дис. канд.тех.наук.; Москва, 2010.
- 20 Бекенова Г.К. Микро- и наноминералы дисперсных руд ванадиеносного бассейна Большого Каратау: дисс. докт. геол.-минер.наук. – Алматы, 2007. – С. 110.
- 21 Устименко П.А., Никифоров М.Е. Отчет Южно-Казахстанского геологического управления, Казахстанская редкометальная партия «Редкие и рассеянные элементы редкоземельно-ванадиеносного сланцев Каратау по работам за 1959-1961 гг.». – Алма-Ата, 1963. Т. 4.-14 с.
- 22 Комарницкий Б.Е. Отчет о поисково-оценочных работах, проведенных на Баласаускандыкском месторождении кремнисто-ванадиеносных сланцев в 1971-1973 гг.
- 23 Грибков В.В., Рюмин А.А. Методы технологической оценки и освоения ресурсов ванадия в нефтях и битумах. М.: Геоинформмарк, 1994. С.45-48.
- 24 Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х книгах. Книга II: Учебник для вузов / Коровин С.С., Дробот Д.В., Федоров П.И./ Под ред. С.С. Коровина. М.: МИСиС, 1999.-С.- 464-480.
- 25 Beslin Z, Stergarsek A. Možnost pridobivanja urana in vanadija //Keun u indi, Slovenija, 1988, 37, №3 p.89-96.
- 26 Бекенова Г.К. Природные ванадиевые бронзы ванадиеносного бассейна Каратау (Южный Казахстан) // Вестник Инженерной академии РК. – 2004. – №4. – С. 30-38.
- 27 Сауков А.А. Геохимия. – М.: Наука, 1975. – 480 с
- 28 Козлов В.А. Нуржанова С.Б., Аймбетова И. О. О формах и тенденциях уран-ванадиевого оруднения в черных сланцах Казахстана оруднения // Известия НАН РК. Серия геологическая.-2010.-№6.-С 42-46.
- 29 Козлов В.А., Батракова Л.Х., Нуржанова С.Б., Гражданова Я.В. Современные проблемы металлогении ванадия в нефтях // Материалы научно-практической конференции «Металлогения отдельных металлов (благородных, редких, цветных и др.металлов)». -Ташкент.-2002.-С.-90-92.
- 30 Аймбетова И. О. Разработка технологии производства метаванадата аммония из черных сланцев месторождения Баласаускандык, дис. канд.тех.наук.; Алматы 2010 г. с. 124.

31 Brent Nykoliation. Corporate Development at Energizer Resources Inc. Lenbrook Canada, 2013. URL: <http://energizerresources.com/vanadium/vanadium-and-steel.html> (Sunday December 02, 2012).

32 Prange A., Kremling K. Distribution of Dissolved Molybdenum, Uranium and Vanadium in Baltic Sea Waters // Mar. Chem. 1985. V. 16. Pp. 259-274.

33 Иванов В.В. Ванадий. Экологическая геохимия элементов. Кн. 4. М.: Недра, 1996. С. 62-91.

34 Юренко В.В. Исследование и разработка ванадия из конверторных шлаков с применением соды: автореф. ... канд. техн. наук. – М., 1980. – 25 с.

35 Коршунов Б.Г. Ванадий // Химическая энциклопедия В. М.- 1988.-С.- 21-23

36 Леонтьев Л.И., Ватолин Н.А., Шаврин С.В., Шумаков Н.С. Пирометаллургическая переработка комплексных руд. – М.: Metallurgy, 1997. – 432 с/

37 Белкин А.С. Исследование и разработка технологии получения ванадиевых продуктов с пониженным содержанием марганца: автореф. ... канд. техн. наук. – М., 1980. – 24 с.

38 Маилян Н.А. Исследование и разработка безотходной технологии извлечения ванадия с применением извести и серной кислоты: автореф. ... канд. техн. наук. – М., 1980. – 23 с/

39 Ванадий в черной металлургии / под ред. Н.П. Лякишева, Н.П. Слотвинского-Сидака, Ю.Л. Плинер и др. – М.: Metallurgy, 1983. – 192 с.

40 Анкинович Е.А., Анкинович С.Г. Отчет Казахстанского государственного геологического управления «Каратауское месторождение ванадия и урана по работам 1942–1947 гг.». – Алма-Ата, 1947. – 105 с.

41 Кунаев М.А., Сухарников Ю. И., Левинтов Б.А. Пирометаллургическая переработка редкометального фосфорсодержащего сырья. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1987. – 286 с.

42 Кунаев А.М., Бейсембаев Б.Б., Авров В.Г. Получение пятиокси ванадия и фосфатов натрия из огарков окислительного обжига железо-фосфор-ванадиевого сплава // Химия и технология ванадия: тр. ИМиО АН КазССР. – Алма-Ата, 1968. – Т. 27. – С. 85.

43 Кабулов Ш.И., Сухарников Ю.И., Алыбаев Ж.А. Сравнительное восстановление фосфорита совместно с некоторыми высококремнистыми рудами Центрального Казахстана // Извлечение редких металлов из фосфатно-кремнистого сырья Казахстана. – Алма-Ата, 1976. – С. 24-33.

44 Гражданова Я.В. Разработка сорбционной технологии извлечения ванадия и урана из кварцитов Каратау: дис. канд. техн. наук. – Алматы, 2003. – 124 с.

45 Козлов В.А., Батракова Л.Х., Гражданова Я.В. Комплексная переработка кварцитов Каратау // Тез. Докл. VIII Всерос. Конф. «Ванадий. Химия, технология, применение». Чусовой, 2000. С. 212-216.

46 Предпатент РК №12431. Способ переработки кварцитов Каратау/ Козлов В.А., Батракова Л.Х., Гражданова Я.Н. и др. Оpubл. 09.10.2002

- 47 Аймбетова И.О., Айменова Ж.Л., Баудагулова Г.Т., Омиров Д.И., Жолдыбаев Е.Н. Исследование параметров кучного выщелачивания при производстве оксида ванадия из сланцев Каратау // Труды II международной конференции Фонда первого Президента РК «Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане». – Алматы, 2008. – С. 205-208
- 48 Zhong-Jun Jo, Cheng-Yan Wang, Fei Yin. Dissolution kinetic of vanadium from black shale by activated sulfuric acid leaching in atmosphere pressure. International journal of mineral processing. 2015. Volume 138. P.1-5.
- 49 Minting Li, Chang Wei, Shuang Qiu, Xuejiao Zhou, Cunxiong Li, Zhigan Deng. Kinetic of vanadium dissolution from black shale in pressure. Hydrometallurgy. Volume 104(2). 2010. 193-200.
- 50 Коменкова Н.М., Шаяхметова Р.А., Козлов В.А. Обзор технологий переработки ванадийсодержащих черносланцевых руд Большого Каратау, Материалы Международной научно-практической конференции Абишевские чтения-2016, 2016, С. 477-481.
- 51 Коменкова Н.М., Козлов В.А., Шаяхметова Р.А. Ванадиевая минерально-сырьевая база Казахстана, Промышленность Казахстана, № 2(89), 2015, С. 16-18.
- 52 Minting Li, Chang Wei, Gang Fan, Cunxiong Li, Zhigan Deng, Xingbin Li. Acid leaching of black shale for the extraction of vanadium. International journal of mineral processing. 2010 95(1): 62-67.
- 53 Патент РФ № 2477327. Способ комплексной переработки углерод-кремнеземистых черносланцевых руд / Сарычев Г.А., Денисенко А.П., Смирнов К.М. и др. Оpubл.10.03.2013
- 54 Патент РФ № 2437946. Способ переработки ванадийсодержащего сырья / Козлов В.А., Аймбетова И.О., Карпов А.А. и др. Оpubл. 27.12.2011
- 55 Кахатано Дж. М. Дж., Егоров А.М. Равновесие сорбции ванадия ионитами АВ-17. и т.д. // ЖНХ. – 1984. – № 4. – С. 188.
- 56 Мищенко Т.В., Вдовина Л.В. Сорбция ванадия и кремния на анионитах. – М., 1984. – С. 76.
- 57 Podval'naya N.V., Volkov V.L. Composition and formation kinetics of sodium polyvanadates in vanadium (IV, V) solutions // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2006. V.51(3) p.404-408
- 58 Марконренков Ю.А., Козлов В.А., Нуржанова С.Б., Омиров Д.И., Курбангалиева Г.В. Комплексное изучение физико-химических характеристик и структурного состояния модифицированного природного углерода //Химический журнал Казахстана. – 2009. – № 1. – С. 106 – 109.
- 59 Нуржанова С.Б., Козлов В.А., Марконренков Ю.А., Батракова Л.Х., Курбангалиева Г.В., Жарменов А.А. Природный углерод сланцев Каратау //Известия НТО «КАХАК». – 2007. – № 17. – С. 257 – 259.
- 60 Марьяндышев П.А., Чернов А.А., Любов В.К. Термогравиметрическое и кинетическое исследование торфа и гидролизного лигнина // Международный журнал экспериментального образования. – 2014. – № 12. – С. 20 – 27.

- 61 Феокистов А.В., Якушевич Н.Ф., Страхов В.М., Селянин И.Ф., Модзелевская О.Г. Термогравиметрический анализ изменения параметров литейного кокса и антрацита// Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2015. Том 58. № 11. С. 837 – 845.
- 62 Справочник химика М:-1971. С. 131.
- 63 Природные модификации углерода https://ru.wikipedia.org/wiki/Аллотропия_углерода. 04.03.2019
- 64 Крылов О.В., Мамедов А.Х., Гетерогенно-каталитические реакции диоксида углерода. Успехи химии. 64 (9).-1995. С. 935-957.
- 65 Королев Ю.М., Новые аспекты происхождения нефтяных углеводородов.//Нефтехимия.- 2001- том 41. - №4 - с. 258-263.
- 66 Вассоевич Н.Б., Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. М., Наука. - 1973. С.11-59
- 67 Успенский В.А., Баланс в биосфере. Л. Гостоптехиздат. - 1956. С. 160.
- 68 Козлов В.А., Комекова Н.М. Роль углекислого газа в формировании структуры черных сланцев Каратау, Промышленность Казахстана, № 6(99), 2016. С. 64-69
- 69 Козлов В.А., Комекова Н.М. Новый взгляд формирования черных сланцев Каратау. Международная научно-практическая конференция «Устойчивое научно-технологическое развитие: тренды и технологии», 2016, С. 184-188.
- 70 Пат WO 2004063311/Способ формирования искусственного углеводородного топлива из сухих черных глин, черных сланцев, темно-серых мергелей, не содержащих органики, в местах залегания //Опубл. 16.01.2003 ВУ.
- 71 Ронов А.Б., Бреданова Н.В., Мигдисов А.А. Общие тенденции в эволюции химического состава осадочных и магматических пород земной коры континентов // Геохимия. №2.- 1988.-С 405.
- 72 Козлов В.А., Карпов А.А., Васин Е.А., Шаяхметова Р.А., Теория особенности технологии комплексной переработки титано-магнетитов, РФ, Химическая технология, Т.11 №2, Стр 96-106.
- 73 Шульц М.М. Силикаты в природе и практике // Соросовский образовательный журнал.-1997.-№8.-С.45-51.
- 74 Kubicek R. Ages in Chaos: James Hutton and the Discovery of deep Time the historian.2008.-Vol 7(1).-p.142-143.
- 75 Дроздов А.А., Зломанов В.П., Мазо Г.Н. Спиридова Ф.М. Неорганическая химия: В 3-х т. Т. 2: Химия непереходных элементов: Учебник для студ. высш. учеб. заведений.
- 76 Неорганическая химия. В 3-х томах. Под ред. Третьякова Ю.Д. М.: Т1.-2004.-С.-400.
- 77 Айлер Р. Химия кремнезема / Р. Айлер. - М.: Мир, 1982. - С. 291.
- 78 Komekova N.M., Kozlov V.A., Zhunusova G.Zh., Zhumakynbai N. The role of silicates at forming covers of the earth and hypergenic crust //Research journal of pharmaceutical, biological and chemical sciences.- 2015. -Issue 5.- p. 12-19.
- 79 Комекова Н.М., Козлов В.А. Научная разработка и создание технологии комплексной переработки черных сланцев, Материалы

Международной научно-практической конференции «Горные науки в индустриально-инновационном развитии страны», труды том 87, 2015, С. 401-406.

80 Патент РФ №2493273. Способ переработки черносланцевых руд. Козлов В.А. и др. Оpubл. 20.09.2013.

81 L.Franzini, M.Pasero, N.Perchiazzi. Re-discovery and re-definition of dinite, $C_{20}H_{36}$, a forgotten organic mineral from Garfagnana, northern Tuscany, Italy// Eur. J. Mineral. 1991,3,855-861.

82 Habashi F., Baner E.I. Oxidation of sulfur by oxygen in aqueous solution. Ind. Eng. Chem. Fundament. 1966, 5, № 4, p. 469.

83 Hu Long, D.G. Dixon. Pressure oxidation kinetics of oriment in sulfuric acid. Hydrometallurgy. 2007., 85, p. 95.

84 Пирковский С.А., Смирнов К.М. Автогенная автоклавная технология – альтернатива традиционному сернокислотному выщелачиванию урана из трудновскрываемых руд // Цветные металлы. 2003. № 4. – С. 39-47.

85 Шаталов В.В., Пирковский С.А., Смирнов К.М. «Влияние степени измельчения пиритного концентрата на окисление пирита кислородом при автогенном автоклавном выщелачивании урана». //Химическая технология. 2006, № 12. – С.24-29.

86 Комекова Н.М., Козлов В.А., Журинов М.Ж. Механизм самоокисления ванадия под давлением. XIII Российская ежегодная конференция молодых ученых сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 2016, С. 121-123.

87 Андреев С.Е., Зверев В.В., Перов В.А., Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых. Недра. Москва, - 1966.

88 Жуковецкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия.-М.: Металлургия 1968.-520 с.

89 Заблоская Ю.В., Садыков Г.Б., Гончаренко Т.В. Исследование кинетики автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата щелочными растворами // Металлы.-2015.-№1.-С.3-7

90 Komekova N.M., Kozlov V.A., Shayakhmetova R.A. Acid leaching of vanadium from black shales of Big Karatau //Research journal of pharmaceutical, biological and chemical sciences.- 2016. - Issue 2.- p. 1973-1982.

91 Komekova N.M., Kozlov V.A., Smirnov K.M., Shayakhmetova R.A., Nesterov K.N. Autoclave leaching of vanadium from black shale. // Metallurgist. Vol. 60.-2017.-P.-1186-1190.

92 Ивакин А.А., Фотиев А.А. Химия пентавалентного ванадия в водных растворах// Сборник научных трудов Института химии. – Свердловск, 1971. – С. 154.

93 Blackmore D.P.T., Ellis J., and Riley P.J. Treatment of a Vanadium-Containing Effluent by Adsorption/Coprecipitation with Iron Oxyhydroxide // Water Res. 1996. V. 30. Pp. 2512-2516.

94 Сулейменов Э.Н., Козлов В.А., Бимендина Л. А., Бектуров Е.А. Самоорганизация органических и неорганических полимеров в воде. – Алматы, 1999. – 216 с.

95 Гончаренко А.С. Электрохимия ванадия и его соединений. – М.: Металлургия, 1969. – С. 233.

96 http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_08b1/0901b803808b133a.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/177-02356.pdf&fromPage=GetDoc 04.03.2019 г.

97 Seidakhmetova N.M., Maldybayev G.K., Sadykov Sh.Sh., Stepanenko A.S. Spectral method of determination of lanthanum, cerium, yttrium, ytterbium in technological samples / The 46th International October Conference On Mining And Metallurgy, 2014.-Bor (Serbia), pp. 228-231

98 Тураев Н. С., Жерин И.И. Химия и технология урана// Москва Издательство ЦНИИАТОМИНФОРМ. 2005.-С.409

99 Козлов В.А., Комекова Н.М. Комбинированная комплексная технология переработки черносланцевых руд / Промышленность Казахстана, № 6(99). - Алматы.- 2016. С. 49-51.

100 Комекова Н.М., Козлов В.А., Смирнов К.М. Результаты укрупненных испытаний двухстадийного сернокислотного выщелачивания ванадия, урана, молибдена и редкоземельных металлов из черносланцевых руд. Международная научно-практическая «Устойчивое научно-технологическое развитие: тренды и технологии», 2016, С. 189-192.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор АО "Наука и инновации"



Иванкин А.В.

» 10 ноября 2015 г.

Акт

Укрупненно-лабораторных испытаний двухстадийного сернокислотного выщелачивания ванадия, урана, молибдена и редкоземельных элементов из черносланцевых руд м. «Балаусаускандык» (Казахстан)

В отделение «Комплексная переработка минерального сырья» АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» Российской Федерации ГК «Росатом» (ВНИИХТ РФ) для проведения укрупненно-лабораторных испытаний завезена и обработана проба черных сланцев общей массой – 2 кг (измельченная до класса – 0,2 мм 100%). Химические и гранулометрические составы пробы черных сланцев м. Балаусаускандык (Казахстан) представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 - Химический состав черных сланцев

Содержание, %							
V	C	S	SiO ₂	Al	Fe _{общ}	K	CaO
0,45	15,0	0,7	67,6	1,66	1,91	0,62	2,8
Ba	P	Mo	U	Na	Mg	ΣРЗЭ	
0,86	0,25	0,02	0,017	0,012	0,1	0,05	-

Таблица 2 - Гранулометрический состав пробы сланцев

п/п	Класс крупности, мм	Выход, %
1	+0,2	4,8
2	-0,2+0,1	34,0
3	-0,10+0,063	8,0
4	-0,063	53,2
5	Исходная проба	100,0

В ходе испытаний отработаны основные параметры технологических режимов двухстадийного сернокислотного выщелачивания (атмосферное и автоклавное) ванадия, урана, молибдена и редкоземельных металлов (РЗМ) по технологической схеме, показанной на рисунке 1.

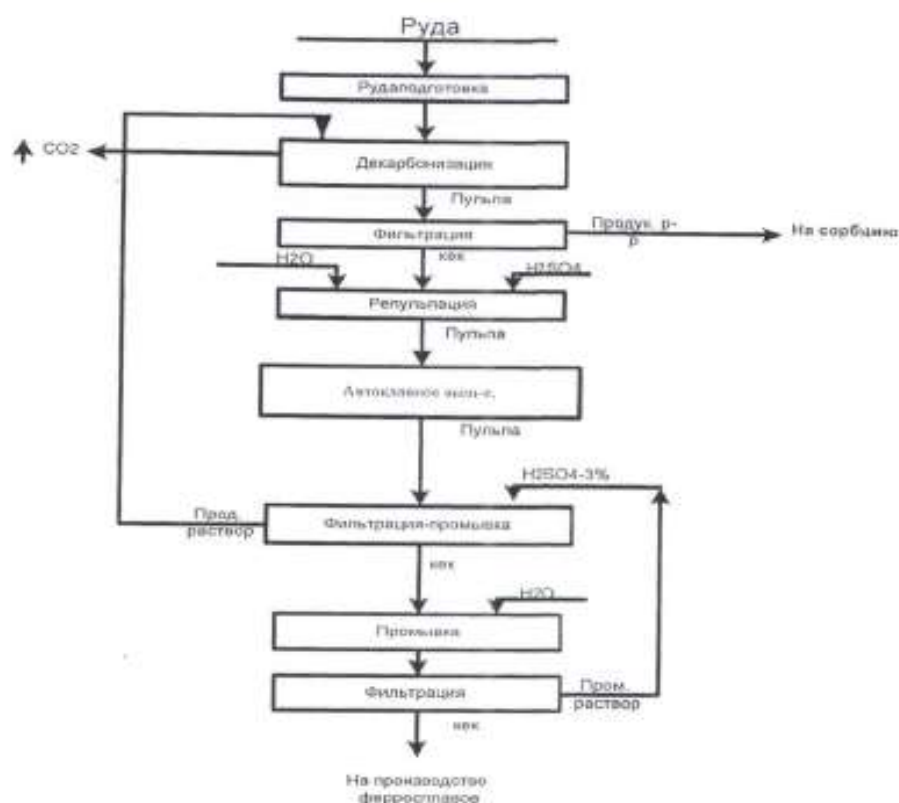


Рисунок 1 – Технологическая схема гидрометаллургического передела обработки черносланцевых руд

Атмосферная обработка (декарбонизация), представляет собой процесс, направленный на разрушение карбонатов исходного сырья и частичную нейтрализацию растворов после автоклавного выщелачивания. Декарбонизацию проводили в реакторе с механическим перемешиванием и электрическим нагревом. Пробу руды заливали оборотным скорректированным сернистым раствором и обрабатывали при температуре 60-70 °С, Т:Ж=1:2 в течение 1 часа. Начальная кислотность пульпы 50-70 г/л. Процесс декарбонизации руды (0,45% ванадия) сопровождался заметным газообразованием. Химический состав оборотного разбавленного раствора, г/л: V-1,4; U-0,036; Mo-0,048; PЗМ-0,16.

Затем предварительно декарбонизованную руду обрабатывали в лабораторном автоклаве ёмкостью 2 дм³ фирмы Part Instrument Company (U.S.A.), оборудованным быстроходным двухступенчатым механическим (импеллерным) перемешивающим устройством (А 2140 НС) с регулируемым числом оборотов и электрическим нагревателем. Конструкционный материал - нержавеющая сталь марки Т 316.

Условия автоклавного выщелачивания: Т:Ж=1:0,8; температура 140 °С; общее давление 10-11 атм., продолжительность 2 ч.

Таблица 4 – Условия и результаты декарбонизации руды

Масса пробы, г	T, °C	T:Ж	H ₂ SO ₄ г/л	Время, час	Жидкая фаза пульпы					
					V, мл	ОВП, мВ	H ₂ SO ₄ ост., г/л	г/л		
								V	U	Mo
2000	70	1:2	60	1	4000	510	20	2,12	0,134	0,189
									ΣP3M	0,216

продолжение таблицы 4

Масса кека, г	Твердая фаза пульпы, %					E _v , %				
	V	U	Mo	ΣP3M	V	U	Mo	ΣP3M		
1810	0,34	0,008	0,013	0,043	32	52	35			15

Таблица 5 – Условия и результаты автоклавного выщелачивания

Масса кека, г	T, °C	T:Ж	H ₂ SO ₄ кг/г	Время, час	Жидкая фаза пульпы					
					V, мл	ОВП, мВ	H ₂ SO ₄ ост., г/л	г/л		
								V	U	Mo
1810	140	1:0,8	120	2	1600	450	75	3,48	0,09	0,12
									ΣP3M	0,4

продолжение таблицы 5

Масса кека, г	Твердая фаза пульпы, %					E _v , %				
	V	U	Mo	ΣP3M	V	U	Mo	ΣP3M		
1655	0,035	<0,001	0,003	0,007	90	90	78			73

В таблице 4 и 5 приведены условия, результаты испытаний и химический состав жидкой и твёрдой фаз при сернокислотном двухстадийном выщелачивании.

ВЫВОДЫ:

1. В результате проведенных укрупненно-лабораторных испытаний получен концентрированный раствор, содержащий, г/л: 2,12 V; 0,134 U; 0,189 Mo; 0,216 PЗМ;
2. Высокое извлечение ценных компонентов достигается за счет полного удаления карбонатов на первой стадии кислотной обработки (декарбонизации);
3. Степень извлечения металлов из руды в раствор составляет: 94% V; 98% U; 85% Mo; 80% PЗМ.

Акт составлен:

д.т.н., профессор КазННТУ им. К.И.Сатпаева  Козлов В.А.

к.т.н., начальник отделения «Комплексная переработка минерального сырья» АО «ВНИИХТ»  Смирнов К.М.

м.н.с. лаборатории редких металлов ООО РГП «НЦ КРМС РК»  Комекова Н.М.

зам. начальника отделения «Комплексная переработка минерального сырья» АО «ВНИИХТ»  Крылова О.К.

к.т.н., с.н.с. отделения «Комплексная переработка минерального сырья» АО «ВНИИХТ»  Нестеров К.Н.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

Статьи

1. Komekova (Seidakhmetova) N.M., V.A. Kozlov, K.M. Smirnov, R.A. Shayakhmetova, K.N. Nesterov. Autoclave leaching of vanadium from black shales/ Metallurgist, Vol. 60, 2017.- Moscow. - (Russian Original Nos.11-12, Nov.-Dec., 2016), P. 1186-1190, **Scopus SJR (2017) -0,275 (процентиль журнала, раздел металлы и сплавы -36%)**
2. Kozlov V.A., Komekova (Seidakhmetova) N.M., Zhunusova G. Zh. and Zhumakynbai N. The Role of Silicates at Forming Covers of the Earth and Hypergenic Crust / Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, 2015.- vol. 6.- India, 12-19 p. **Scopus SJR-0,19**
3. Komekova (Seidakhmetova) N.M., Kozlov V.A., Shayakhmetova R.A. Acid leaching of vanadium from black shales of Big Karatau / Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, 2016.-vol.- 5.- India, p.1973-1982
4. Козлов В.А., Комекова (Сейдахметова) Н.М. Комбинированная комплексная технология переработки черносланцевых руд / Промышленность Казахстана, № 6(99). - Алматы.- 2016. С. 49-51
5. Сейдахметова Н.М., Козлов В.А., Шаяхметова Р.А., Сайсанова Г.Р. Ванадиевая минерально-сырьевая база Казахстана/ Промышленность Казахстана. - № 2(89). - Алматы. - 2015. - С. 16-18
6. Козлов В.А., Комекова (Сейдахметова) Н.М. Роль углекислого газа в формировании структуры черных сланцев Каратау/ Промышленность Казахстана, № 6(99). - Алматы.- 2016. С. 64-69

Материалы конференции

7. Seidakhmetova N.M., Maldybayev G.K., Sadykov Sh.Sh., Stepanenko A.S. Spectral method of determination of lanthanum, cerium, yttrium, ytterbium in technological samples / The 46th International October Conference On Mining And Metallurgy, 2014.-Bor (Serbia), pp. 228-231
8. Козлов В.А., Комекова (Сейдахметова) Н.М. Научная разработка и создание комплексной переработки черных сланцев/ Материалы Международной научно-практической конференции «Горные науки в индустриально-инновационном развитии страны», Алматы. - 2015. - том 87.- С. 401-406
9. Козлов В.А., Комекова (Сейдахметова) Н.М., Журинов М.Ж. Механизм самоокисления ванадия под давлением / XIII Российская ежегодная конференция молодых ученых сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва. - 2016, С. 121-123
10. Комекова (Сейдахметова) Н.М., Козлов В.А., Шаяхметова Р.А. Обзор технологий переработки ванадийсодержащих черносланцевых руд Большого Каратау / Материалы Международной научно-практической конференции Абишевские чтения-2016 «Инноваций в комплексной переработке минерального сырья», Алматы. - 2016, С. 477-481
11. Козлов В.А., Комекова (Сейдахметова) Н.М. Новый взгляд формирования черных сланцев Каратау / Международная научно-практическая конференция «Устойчивое научно-технологическое развитие: тренды и технологии», Алматы. - 2016, С. 184-188
12. Комекова (Сейдахметова) Н.М., Козлов В.А. Результаты укрупненных испытаний двустадийного сернокислотного выщелачивания, ванадия, урана, молибдена и редкоземельных элементов из черносланцевых руд / Международная научно-практическая конференция «Устойчивое научно-технологическое развитие: тренды и технологии», Алматы. - 2016, С. 189-192