

Халезов Борис Дмитриевич

доктор технических наук,
ведущий научный сотрудник,
Институт металлургии УрО РАН,
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101,
e-mail: bd-chalezov@yandex.ru

Ватолин Николай Анатольевич

советник РАН, академик,
Институт металлургии УрО РАН,
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101,
e-mail: Vatolin@imet.

Зеленин Евгений Александрович

ведущий инженер,
Институт металлургии УрО РАН,
620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РУД, КОНЦЕНТРАТОВ И ШЛАКОВ

Аннотация:

Разработана и внедрена технология кучного и подземного выщелачивания медных руд. Технологии предшествовали кинетические исследования растворения минералов меди и цинка. Найдены режимы и установлена интенсификация растворения минералов. Разработаны оптимальные режимы выщелачивания различных промышленно-генетических типов руд. В периоды испытаний и внедрения получены десятки тысяч тонн меди.

Разработаны оптимальные режимы чанового и кучного выщелачивания окисленных никелевых руд (ОНР). Существующая шахтная плавка ОНР экологически порочна и экономически неэффективна. Это приводит к закрытию предприятий. При кучном выщелачивании получены растворы, г/дм³: 1-3 Ni; 0,2 Co; 20-40 Mg. Из растворов извлечен Ni в продукт повышенной чистоты и концентраты Mn и Mg.

Выполнены исследования по изысканию экологически чистой технологии извлечения Mo и Re из сульфидных концентратов. При окислительном обжиге существующих технологий выделяется SO₂, а Mo и Re частично теряются с отходящими газами и твердыми остатками после выщелачивания огарка. При новой технологии обжигают концентрат с CaO. В огарке получают CaSO₄, CaMoO₄, Ca(ReO₄)₂ без выделения SO₂ и потери Mo и Re. Mo и Re извлекаются селективно с получением товарных продуктов.

Россия не производит пентоксид ванадия повышенной чистоты, пригодный для легирования титановых сплавов. Разработана технология получения V₂O₅ и Mn₃O₄ из марганцовистых ванадиевых шлаков. Обжигают шлаки без каких-либо добавок Ca и Na. Огарок содержит Mn₂V₂O₇, из которого селективно в содовый раствор извлекается V, а в кислый – Mn. Получен V₂O₅, содержащий 99,6 – 99,8 масс.% основного вещества. Твердые остатки плавят с получением комплексной лигатуры

Ключевые слова: руда, концентрат, шлак, обжиг, выщелачивание, извлечение

Khalezov Boris D.

leading researcher,
Doctor of technical sciences,
The IMET RAS,
620016, Yekaterinburg, Amundsen st., 101,
e-mail: bd-chalezov@yandex.ru

Vatolin Nikolay A.

the RAS Adviser, academician
The IMET RAS,
620016, Yekaterinburg, Amundsen st, 101,
e-mail: Vatolin@imet.

Zelenin Evgeny A.

leading engineer,
The IMET RAS,
620016, Yekaterinburg, Amundsen st, 101

NON-FERROUS AND RARE METALS EXTRACTION FROM CONCENTRATES AND SLAGS

Abstract

The technology of heap and underground leaching of copper ores was developed and introduced. The kinetic studies of copper and zinc minerals dissolution preceded the technology development. Operating conditions were found and the intensification of mineral dissolution was defined. The optimum conditions of leaching different commercial-genetic types of ores were developed. Tens of thousands tons of copper were produced in the periods of test and commercialization.

The optimum conditions of vat and heap leaching oxidized nickel ore (ONO) were developed. The present ONO shaft smelting is detrimental ecologically and economically ineffective. This leads to plants closure. The solutions of 1-3 Ni; 0.2 Co; 20-40 Mg g/dm³ were produced by heap leaching. Both Nickel as a product of increased purity and concentrates of Mn and Mg were extracted from solutions.

The exploratory studies of ecologically clean technology of Mo and Re extraction from sulfide concentrates were performed. In the present technologies SO₂ is gassed during oxidized roasting, and Mo and Re are partially lost with gases and solid residues after cinder leaching. In the new technology the concentrate with CaO is roasted. The cinder with CaSO₄, CaMoO₄, Ca(ReO₄)₂ is produced without SO₂ gassing and without Mo and Re losses. Mo and Re are extracted selectively with an end product in result.

Vanadium pentoxide of improved purity, useful for alloying of titanium alloys, is not produced in Russia. The technology of V₂O₅ and Mn₃O₄ produce from manganese vanadium slags is worked out. Slags are roasted with no addition of Ca and Na. The cinder contains Mn₂V₂O₇, from which vanadium is selectively recovered in soda solution, and Mn is recovered in acid one. Vanadium pentoxide containing 99.6-99.8 mass % of basic substance is obtained. Solid residues are smelted and complex ligature is produced

Keywords: ore, concentrate, slag, roasting, leaching, extraction

В России существует проблема использования как обычных, так и нетрадиционных видов сырья с целью увеличения сырьевой базы металлов, разработки новых комплексных экологически чистых технологий с получением качественных продуктов. К одной из таких проблем следует отнести использование бедных и богатых труднообогатимых руд эксплуатируемых и разведываемых месторождений цветных металлов. Указанное сырье исчисляется многими миллионами тонн, в частности, на действующих медных предприятиях существуют отвалы забалансовых (бедных) руд, минерализованных пород, горные потери в недрах подземных и открытых рудников. В ряде случаев их следует рассматривать не только как источники сырья, но также как экологически опасные объекты за счет самопроизвольного выщелачивания металлов. Способ избавить от пагубного влияния таких объектов на окружающую среду с одновременным производством металлов – это интенсифицировать естественный процесс «выветривания» путем кучного и подземного выщелачивания (КВ и ПВ).

Следующий аспект проблемы состоит в том, что имеются многие разведанные месторождения, которые по причине повышенного содержания окисленных минералов, низкого содержания металлов, сложных горнотехнических условий, маломощности и т.д. не разрабатываются. По тем же причинам тысячи месторождений и рудопроявлений остановлены на стадии поисковых разведочных работ.

В то же время имеющиеся научные разработки априори позволяют считать, что перечисленные объекты технически и экономически могут быть пригодны для КВ и ПВ [1]. В части решения технологии КВ и ПВ различных промышленно-генетических руд, в том числе медно-порфировых, медноколчеданных, установлены оптимальные режимы выщелачивания (рис. 1, 2).

Особенностью является переменность режимов в зависимости от уровня извлечения меди. Дело в том, что при выщелачивании крупнокусковой руды (до минус 400 мм) продолжительность извлечения металлов составляет, как правило, несколько лет. За этот период изменяется как гранулометрический, так и минеральный состав объекта. Следовательно, должны изменяться и режимы процесса. Как следует из рис. 1 и 2, происходит постепенное уменьшение концентрации кислоты, количества орошаемых растворов и увеличивается пауза между орошениями. В конечном счете это позволяет оптимизировать процесс как в технологическом, так и экономическом аспекте. На ряде объектов освоены опытные, опытно-промышленные и промышленные участки КВ и ПВ, на которых в процессе испытаний получены тысячи тонн меди и цинка (рис. 3, 4) [1, 2, 3, 4, 5].

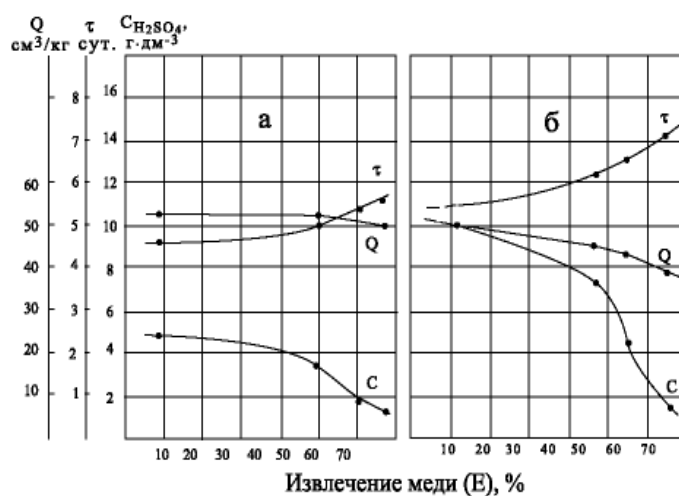


Рис. 1 – Зависимость оптимальных уровней факторов (Q , τ , C) от степени извлечения меди (E) при выщелачивании окисленной (а) и сульфидной (б) медно-порфировой руды месторождения Казахстана.

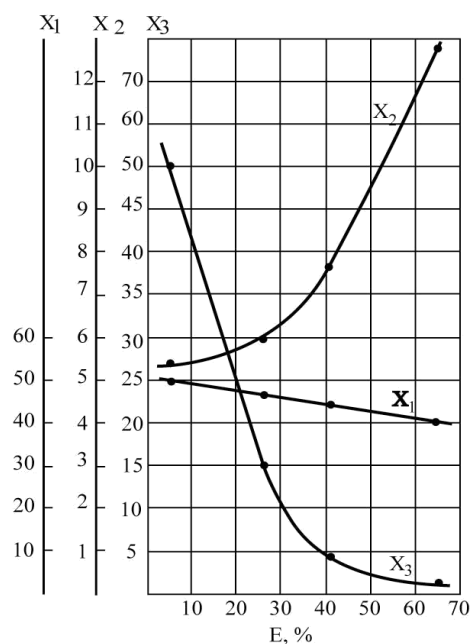


Рис. 2 – Зависимость оптимальных уровней факторов (x_i) от степени извлечения меди (E) при выщелачивании смешанной руды сиенито-диоритового месторождения Узбекистана:

x_1 – расход раствора на орошение руды, см³/кг;

x_2 – продолжительность цикла выщелачивания (пауза), сутки; x_3 – концентрация серной кислоты, г·дм⁻³

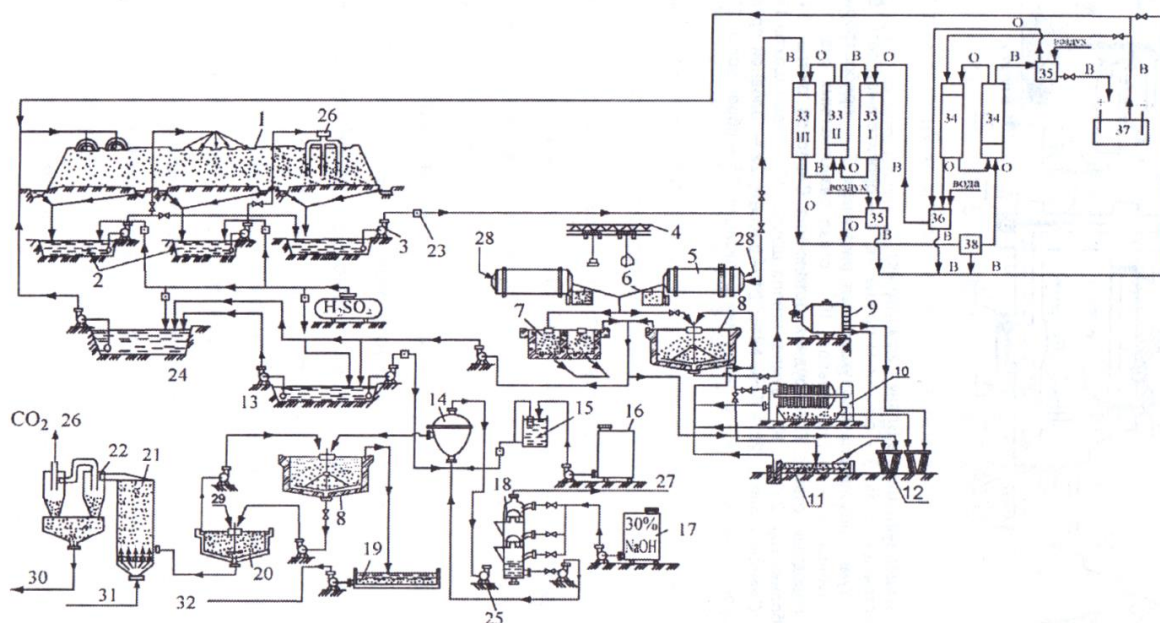


Рис. 3 – Обобщенная схема цели сооружений и аппаратов участков кучного выщелачивания медных и медно-цинковых руд:

1 - отвалы руды; 2 - прудки головных растворов; 3 - насосы; 4 - козловый кран, кран-балка, тельфер; 5 - барабанные цементаторы; 6 - ловушки мелкого скрапа; 7 - отстойники для меди; 8 - сгустители для цинка и меди; 9 - центрифуги; 10 - фильтр-пресс; 11 - прудки для сушки осадка; 12 - контейнеры для цементационной меди; 13 - прудки цинксодержащих растворов; 14 - реакторы для осаждения цинка; 15 - расходные баки для реагентов; 16 - хранилище реагентов; 17 - бак для щелочного раствора; 18 - колонна для нейтрализации газов; 19 - прудок оборотных растворов; 20 - репульсаторы для отмывки и отстаивания осадка; 21 - печь кипящего слоя; 22 - батарейные циклоны; 23 - расходомеры; 24 - узел подготовки выщелачивающих растворов; 25 - вентилятор; 26, 27 - воздух; 28 - скрап железный; 29 - вода; 30 - концентрат в цинковое производство; 31 - топливо, воздух; 32 - раствор в оборот (поз.24); 33 - ящичные экстракторы; 34 - реэкстракторы; 35 - баки для флотации экстрагента; 36 - бак для отмывки экстрагента; 37 - электролизер; 38 - бак-отстойник; О - органическая фаза; В - водная фаза

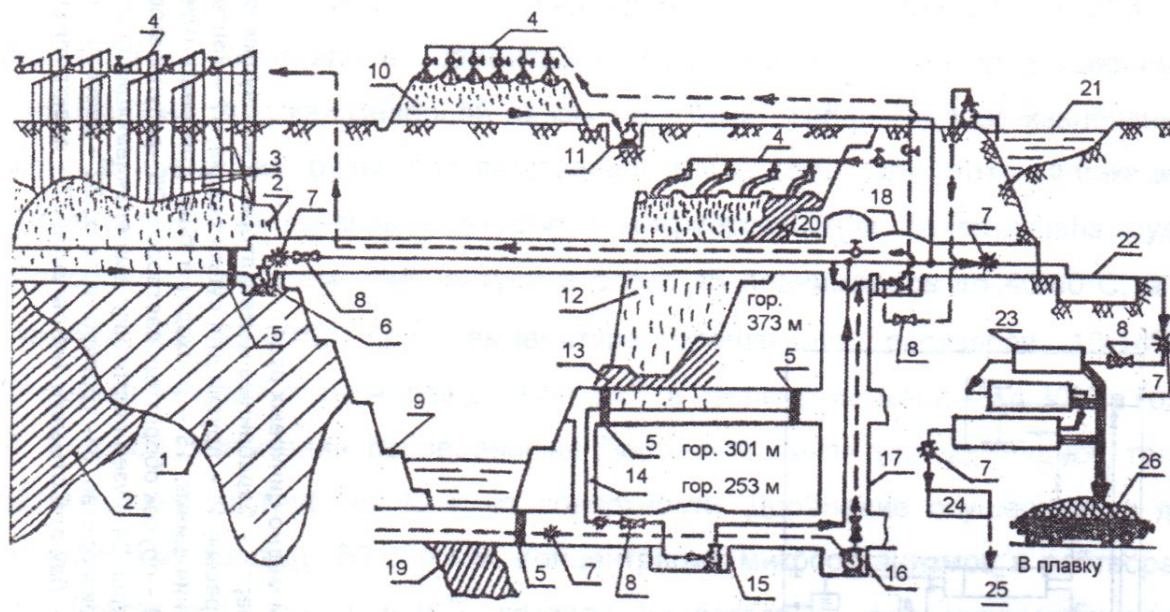


Рис. 4 - Подземное выщелачивание на Блявинском руднике:

- 1 - Южная линза; 2 - Восточная линза; 3 - скважины орошения; 4 - оросительная сеть;
 5 – бетонная перемычка; 6 - зумпф-накопитель продукционных растворов; 7 – пробоотборник растворов;
 8 - водомер трубный; 9 - контур карьера; 10 - отвал разубоженных руд; 11 - приемный зумпф;
 12 - породный отвал; 13 - рудная потолочина Северной линзы; 14 - восстающий;
 15 - водосборник гор. 253 м; 16 - зумпф ствола шахты; 17 - ствол шахты; 18 - насосная гор. 373 м;
 19 - Северная линза; 20 - блок №45; 21 - водоём; 22 - головной пруд - отстойник; 23 - цементационные
 жёлоба; 24 - станция нейтрализации; 25 - сброс воды; 26 - цементационная медь

Несмотря на небольшие масштабы опытно-промышленных участков КВ и ПВ, установлена высокая рентабельность переработки бедных и потерянных в недрах руд, которые невыгодно перерабатывать традиционным способом: обогащение – плавка.

Для участков с небольшим масштабом производства (200 – 700 т/год) рекомендуется извлекать медь цементацией в барабанных аппаратах [1, 6, 7]; при производстве более 3 тыс.т/год – экстракция и электролиз [1, 8, 9, 10, 11].

Особенно следует отметить возможность выщелачивания окисленных руд, содержащих значительное количество свободных карбонатов и оксидов Ca, Na, Mg, Al, например, медистых песчаников западного Приуралья (табл.1, 2).

Расходы H_2SO_4 чрезвычайно высокие и составляют до 300 т на 1 т выщелоченной меди [1]. Применение содовых растворов для подобных руд позволяет селективно извлекать металлы практически при стехиометрическом расходе реагента (рис. 5):

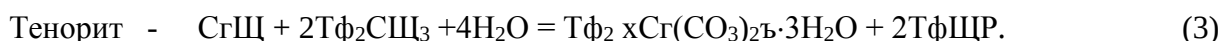


Таблица 1

Данные химического анализа руд медистых песчаников Приуралья

Руда	Массовая доля, %													
	Cu	Fe _{о6}	Fe ²⁺	Fe ³⁺	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na	K	Mo	Ge/V	Ag
Окисленная руда Чалковского месторождения	0.16	2.97	0.83	2.14	0.01	65.00	12.08	10.50	2.26	2.02	1.06	140 г/т	-	22 г/т
Окисленная руда Гирьяльского месторождения	5.50	1.70	-	-	0.05	63.90	-	8.79	0.65	-	0.40	-		380 г/т
Окисленная руда Каргалинского месторождения	9.75	1.64	0.41	1.23	0.46	57.60	8.55	4.55	1.07	2.08	0.55	-	-	34 г/т
Сульфидная руда Юговского месторождения	0.285	3.47	2.87	0.60	1.08	-	9.31	7.48	2.84	-	0.55	170 г/т	$\frac{3г/т}{380г/т}$	-

Таблица 2

Результаты рационального анализа руд медистых песчаников Приуралья

Руда	Содержание меди, %							
	в оксидах		во вторичных сульфидах		в первичных сульфидах		сумма фаз	
	мас.%	отн.%	мас.%	отн.%	мас.%	отн.%	мас.%	отн.%
Окисленная руда Чалковского месторождения	0.140	87.28	0.009	5.78	0.011	6.94	0.16	100
Окисленная руда Гирьяльского месторождения	5.337	97.04	0.133	2.40	0.030	0.55	5.50	100
Окисленная руда Каргалинского месторождения	9.354	95.94	0.374	3.84	0.024	0.22	9.75	100
Сульфидная руда Юговского месторождения	0.013	4.56	0.112	39.30	0.160	56.14	0.285	100

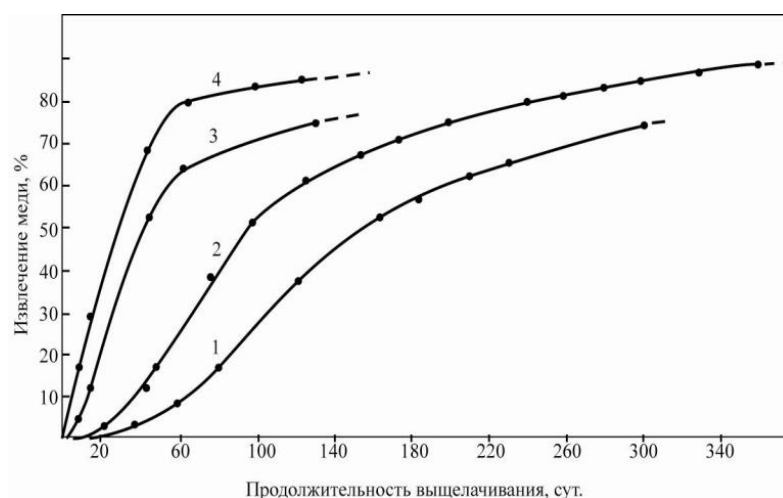


Рис. 5 - Зависимость извлечения меди из руды Чалковского месторождения медистых песчаников Приуралья от продолжительности выщелачивания при паузе (τ)= 1,4 сут, $Q = 60 \text{ см}^3/\text{кг}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$: 1-10; 2-20; 3-50; 4-100 г·дм⁻³

Для подобных песчаников сульфидных руд рекомендуется применение интенсивных окислителей, таких как NaOCl . При вовлечении в переработку указанного сырья, насчитывающего по самым скромным расчетам более 6 млн. т меди, а также других цветных, редких и благородных металлов, существенно увеличит сырьевую базу России [13].

Окисленные никелевые руды (ОНР)

В мировых запасах ОНР – 69,4 % Ni (197,7 млн.т), в сульфидных – 29,4 % (83,8 млн.т). Однако в настоящее время из сульфидных руд производится никеля больше – 58 %. В России существуют в основном три крупных производителя никеля: Норильск, Кольский полуостров и Урал. В последние годы, по понятным причинам, было обращено особое внимание на ОНР. На Урале 84 месторождения с ресурсами 6,9 млн.т никеля. Производство никеля на Урале 30 – 35 тыс. т. Остальное – северные зоны. Всего в России получают 280 тыс. т. никеля, что составляет около 19% мирового производства (1,5 млн.т). Стоимость на мировом рынке резко колеблется, в 2011 году – 28 тыс.\$, а в последнее время – 16 – 18 тыс. \$ за 1 т никеля.

Безубыточное производство никеля на Урале составляло 22 – 24 тыс.\$ за 1 т; в настоящее время в связи с резким падением рыночной цены на никель стало убыточным. Следует добавить, что перерабатываются только богатые руды, содержащие 1,3 – 1,5 % никеля. Сырьевая база никелевых руд увеличится минимум в два раза при переработке более бедных руд с содержанием никеля до 0,5 %.

Из сказанного следует, что существующий пирометаллургический способ переработки ОНР уральского региона – сульфатизирующая шахтная плавка экологически порочна и экономически невыгодна. Извлечение никеля не превышает 70 %, в газовую фазу выделяется SO_2 .

Задачу рентабельного и экологически чистого производства при переработке как богатых, так и бедных руд способна решить геотехнология. И если кучное выщелачивание, по общему мнению, перспективно, то подземное выщелачивание вызывает сомнения ввиду повышенного содержания в рудах тонкой фракции (–0,2 +0,1) до 40 %. Последнее вызывает затруднения в фильтрации выщелачивающих растворов через толщу породно-рудной массы.

Никель извлекается двумя способами выщелачивания: агитационным тонко измельченного материала (минус 0,2 мм) и перколяционным кусковой руды (минус 18 мм), имитирующим процесс КВ и ПВ. Исследовано пять образцов ОНР Серовского месторождения, представляющих в основном два типа: с повышенным количеством магния (масс.%): 7,8 – 14,3 Mg; 5,3 – 19,9 Fe_{общ.}; 4,41 – 20,8 Fe₂O₃; остальное FeO и Fe_{мет.}; 1,2 – 1,6 Ni; 0,008 – 0,05 Co; 0,5 – 1,4 Ca; 1,3 – 4,2 Al; 16,2 – 46,8 SiO₂. Никель и кобальт изоморфно замещают магний и железо в минералах антигорит и лизардит [15]. Фазовый (минералогический) анализ выполнен на дифрактометре D8 ADVANCE BRUKER AXS (табл. 3) [15]. Следует добавить, что подобные ОНР находятся также в месторождениях Урала и России.

Оптимальные условия агитационного выщелачивания: $T = 70 - 80^\circ\text{C}$, начальная концентрация H_2SO_4 – $\text{pH} = 1 - 0,8$, продолжительность 1,5 часа. Извлечение составило, %: 88 Ni, 100 Co, 89 Fe, 25 Mg. Содержание металлов в растворе, г/дм³: ≥ 3 Ni, 0,1 Co, 3 – 5 Mg, 40 Fe, 6 Al. В остатке от выщелачивания отсутствует антигорит и гематит. Это косвенно свидетельствует о том, что Ni и Co ассоциированы в основном именно в этих минералах.

Несмотря на достаточно полное извлечение Ni и Co, недостатками технологии являются: повышенный расход H_2SO_4 – до 400 кг на 1 т руды; отсутствие селективности; необходимость очистки растворов перед извлечением Ni; недостаточная комплексность использования сырья (Mg выщелачивается на 20 – 30 %). Последнее объясняется тем, что основное количество магния содержится в тальке, который в данных условиях достаточно инертен к воздействию серноокислых растворов [14].

Таблица 3

Минеральный состав образцов, %

Номер образца	Кварц $\alpha\text{-SiO}_2$	Лизардит $(\text{Mg,Al})_3 \cdot [(\text{Si}_4\text{Fe})_2\text{O}_5] \cdot (\text{OH})_4$	Антигорит $\text{Mg}_{3-x} [\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_{4-2x}$	Тальк $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Доломит $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$	Актинолит $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5 \cdot \text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	Клинохлор $\text{Mg}_{4,882}\text{Fe}_{0,22} \cdot \text{Al}_{1,881}\text{Si}_{2,96}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Гематит Fe_2O_3
№1	60	14	15	-	3	3	-	5
№2	15	20	40	10	-	5	5	5
№3	40	20	10	20	-	-	9	1
№4	50	15	15	5	-	5	5	5
№5	2,8	-	19,5	40,5	-	-	28,1	9,1

В поисковом режиме сернокислотного перколяционного выщелачивания принято активное орошение – отношение растворов к навеске руды до 1 : 1, начальной концентрации 0,8 – 1,2 рН при паузе в подаче растворов 0 – 3 суток. При 8 – 10-кратном обороте продукционных (головных растворов) в начальном периоде выщелачивания (до 35 %-ного извлечения никеля в раствор) получено содержание металлов, г/дм³: 0,8 Ni, 0,02 Co, 9,6 Fe, 1,9 Mg. После увеличения паузы до 5 суток при тех же условиях получены растворы г/дм³: 1,8Ni, 0,01Co, 12,6Fe, 9,8Mg. Это свидетельствует о постепенном изменении оптимальных режимов выщелачивания в зависимости от степени обеднения руды никелем. За 150 суток выщелачивания извлечение составило, %: 48Ni, ~100Co, 95Fe, 18Mg [12, 16]. Такие темпы выщелачивания следует считать интенсивными – 0,3% никеля в сутки. При последующем выщелачивании за 450 суток извлечено 90 % Ni. Принципиально подтверждены установленные нами ранее для медных руд оптимальные режимы выщелачивания [1] и возможности достаточно полного извлечения никеля гидрометаллургией.

В укрупненных лабораторных условиях при навеске руды 7 – 8 кг получены безжелезистые растворы, содержащие г/дм³: 3,6 Ni, 0,2 Co, 24,8 Mg, 3,10 Al, 0,001 Fe, 4,3 Mn, 0,03 Si, 0,6 Ca.

Продукционные растворы перерабатывали двумя способами: селективным гидролитическим осаждением металлов и экстракцией никеля. Удастся в товарные продукты перевести все ценные элементы – Ni, Co, Mg, Al, Mn. Переработка полученных осадков позволяет получить чистые соли сульфата никеля.

Марганцовистые ванадиевые шлаки

Россия не производит пентоксид ванадия повышенной чистоты ($\geq 99,5 \text{ V}_2\text{O}_5$), пригодный для легирования титановых сплавов. Сырьем для производства пентоксида ванадия являются титаномагнетитовые руды Качканарского месторождения. При доменной плавке с добавкой марганцевого сырья для жидкотекучести шлака и последующем конвертировании чугуна в сталь получают марганцовистые ванадиевые шлаки. Для удовлетворения отечественной титановой промышленности пентоксидом ванадия в количестве 3 – 3,5 тыс. т требуется перерабатывать до 25 – 30 тыс. т таких шлаков. Текущие шлаки имеют переменный состав и содержат, масс. %: 9-10 V; 7-10 Mn; 25-30 Fe – и примеси Si, Ti, Mg, Al, Ca.

Отличительной особенностью разработанной технологии от существующих в России при производстве ванадиевых концентратов, является окислительный обжиг шлаков без натриевых и кальциевых добавок [17]. В процессе обжига происходит разложение

ванадий- и марганецсодержащих твердых растворов с образованием в основном пированадатов марганца (табл. 4, рис. 6, 7). Ванадий обожженного шлака селективно выщелачивается в водном растворе соды 120 – 150 г/дм³ с получением осадков карбоната марганца и растворов ванадата натрия (табл. 4):

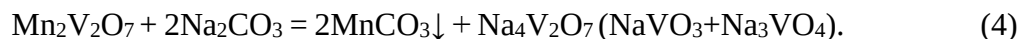


Таблица 4

Состав ванадийсодержащего содового раствора [17]

V	Mn	Cr ₂ O ₃	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe	P	Na ₂ CO ₃
Содержание, г/дм ³										
20-50	0,01	0,01	0,06	0,01	0,11	сл.	сл.	0,02	0,03	80-100

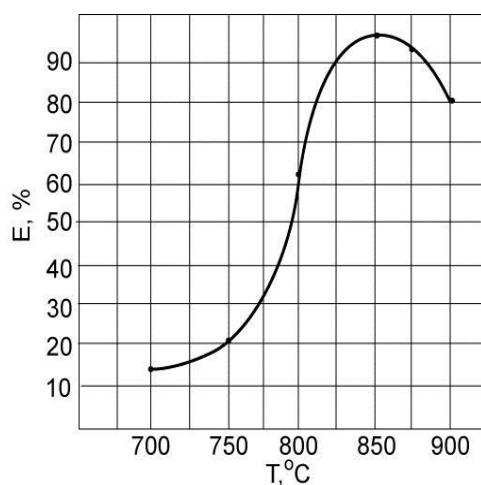


Рис. 6 - Зависимость извлечения ванадия в раствор от температуры обжига в течение 1-2 часов
 $\tau_{\text{выщ}}$ – 2-3 ч, $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ – 150 г/дм³, T – 85-90°C, T:Ж = 1:3÷1:5

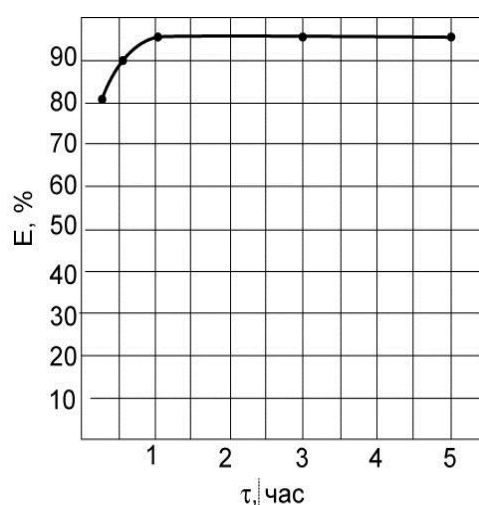


Рис. 7 - Зависимость извлечения ванадия в раствор от продолжительности обжига шлака при 850°C
 $\tau_{\text{выщ}}$ – 2-3 ч, $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ – 150 г/дм³, T – 85-90°C, T:Ж = 1:3÷1:5

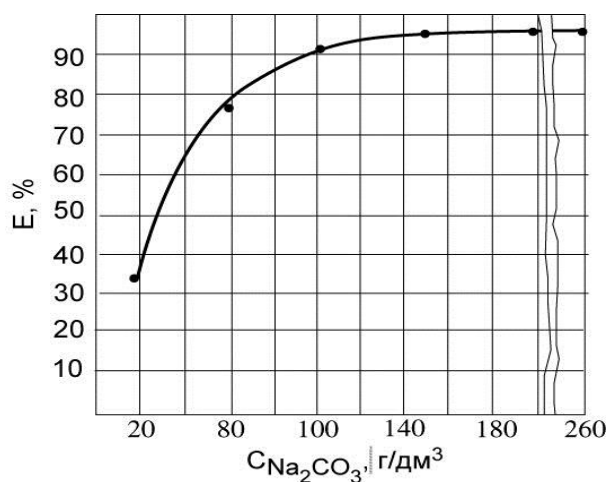


Рис. 8- Зависимость извлечения ванадия в раствор от исходной концентрации соды в выщелачивающем растворе
 $\tau_{\text{выщ}}$ – 2-3 ч, T – 85-90°C, T:Ж = 1:3

Ванадийсодержащие растворы после содового выщелачивания (см. табл. 4) смешивают с этиловым спиртом и после отстаивания получают «верхнюю фазу» – содово-спиртовой раствор и «донную фазу», в которой сосредоточен ванадий. «Верхнюю фазу» регенерируют с получением спирта и содового раствора, которые поступают в оборот технологической схемы (рис. 8). Ванадий из «донной фазы» извлекают карбонатом аммония с образованием ванадатов аммония, из которого получают чистый V_2O_5 (табл. 5, рис. 9). Кроме того в табл. 5 указан способ нейтрализации «донной фазы» серной кислотой с образованием ванадиевых бронз, которые пригодны для получения феррованадия.

После промывки и прокалки получается осадок, содержащий практически 100% пентоксида и оксида ванадия, из которого методом алюмотермической плавки получается лигатура, соответствующая требованиям титановой промышленности [17 – 20]. Лигатура использована в качестве легирующей добавки для получения титанового слитка (см. табл. 5).

Таблица 5

Химический состав опытного и контрольного слитков

Лигатура	Зона отбора проб от слитка	Содержание, %										
		C	N	Al	V	Fe	Ni	Si	Zr	Cr	Mn	O
Опытная	Верх	0,006	0,005	6,63	3,52	0,060	0,016	0,027	<0,001	0,012	0,002	0,18
	Низ	0,005	0,005	5,72	3,91	0,071	0,016	0,031	<0,001	0,014	0,003	
Серийная	Верх	0,006	0,005	6,89	3,37	0,062	0,015	0,018	<0,001	0,013	0,002	0,176
	Низ	0,009	0,005	5,66	3,77	0,074	0,016	0,016	<0,001	0,016	0,002	
По требованиям ASTM B 348		≤ 0,08	≤ 0,05	5,5-6,75	3,5-4,5	≤ 0,4	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1		≤ 0,2

Слиток титанового сплава Ti-6Al-4V, легированный лигатурой ВнАл, полученной из опытной партии пентоксида ванадия, соответствует требованиям по качеству международного стандарта ASTM B 348.

Марганецсодержащие кеки ($MnCO_3$, $Mn_2(CO_3)_3$) используются для получения оксидов марганца повышенной чистоты путем выщелачивания водными растворами серной кислоты, осаждением карбонатом натрия и обжигом (табл. 6) [17] с получением Mn_3O_4 . Кроме того кеки (марганецсодержащие твердые остатки) от кислого выщелачивания направляются на получение комплексной лигатуры (табл. 7) методом восстановительной плавки, которая может быть использована в черной металлургии как высоколегированный литейный чугун в ответственных деталях при выплавке стали. Сплавы с повышенным содержанием кремния можно использовать как ферросилиций для раскисления стали широкого ассортимента; шлаки от восстановительной плавки – в строительной отрасли в качестве щебня. Процессы, происходящие при переработке шлаков, и технологические схемы приведены в табл. 7 и на рис. 9. В осадительных операциях предпочтение отдается Na_2CO_3 .

Процессы переработки марганцовистых ванадиевых шлаков

Исходные вещества	Технологическая операция	Продукты превращения
Шпинели в руде: Me'O Me''O ₃ , Me'Me'' ₂ O ₄ , где Me' – Mg ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ и другие двух- валентные ионы; Me'' – Al ³⁺ , Mn ³⁺ , Fe ³⁺ , Ti ⁴⁺ , V ³⁺ , Cr ³⁺	Окисление шпинелей в процессе шахтной плавки и конвертиро- вания.	Шпинелиды: Железованадиевый → R ₂ O ₃ -(V, Fe) ₂ O ₃ , FeVO ₄ , V ₂ O ₅ , VO ₂ ; Марганцеванадиевый → R ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ , Mn ₂ V ₂ O ₇ , Mn(VO ₃) ₂ , V ₂ O ₅ ; Железомарганцеванадиевый → R ₂ O ₃ – (Fe _{0,82} Mn _{0,18} V ₂ O ₄), V ₂ O ₅ , VO ₂ ;
Шлаки (состав): шпинелиды; фаялит Fe ₂ SiO ₃ ; силикаты MnSiO ₃ , MgSiO ₃ ; кварц SiO ₂	Окислительный об- жиг шлаков	R ₂ O ₃ гексагональной сингонии (Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃); псевдобрукит (Fe ₂ TiO ₅); кристобалит (SiO ₂); ванадиевые фазы: со структурой пированадата мар- ганца (Mn ₂ V ₂ O ₇); примеси – ортованадат марганца (MnVO ₄), VO ₂ , (Fe,Cr,Mn)VO ₄ .
Обоженный шлак	Содовое выщелачи- вание ванадия и об- разование карбонатов Mn	Mn ₂ V ₂ O ₇ + 2Na ₂ CO ₃ = 2MnCO ₃ ↓ + Na ₄ V ₂ O ₇ (NaVO ₃ , Na ₃ VO ₄) 2MnVO ₄ + Na ₂ CO ₃ = Mn ₂ (CO ₃) ₃ ↓ + 2 Na ₃ VO ₄
Содовый раствор ванадатов натрия	Обработка спиртом и расслаивание рас- твора	Нижняя фаза – раствор ванадатов натрия, верхняя фаза – содовый раствор
Нижняя фаза – насыщенный рас- твор ванадатов натрия	1. Осаждение ванадия карбонатом аммония и обжиг ванадатов аммония	2NaVO ₃ + (NH ₄) ₂ CO ₃ = Na ₂ CO ₃ + 2NH ₄ VO ₃ ↓ 2Na ₃ VO ₄ + 3(NH ₄) ₂ CO ₃ = 2(NH ₄) ₃ VO ₄ ↓ + 3Na ₂ CO ₃ 2NH ₄ VO ₃ ↓ — Обжиг → 2NH ₃ + V ₂ O ₅ ↓ + H ₂ O 2(NH ₄) ₃ VO ₄ — Обжиг → V ₂ O ₅ ↓ + 6NH ₃ + 3H ₂ O NH ₃ + H ₂ O = NH ₄ OH
	2. Нейтрализация рас- твора с получением ванадиевых бронз	Na ₄ V ₂ O ₇ + H ₂ SO ₄ → Na ₂ SO ₄ + V ₂ O ₅ ↓ + Na ₂ O·5V ₂ O·VO ₂ ↓ + H ₂ O
Кеки после содо- вого выщелачива- ния ванадия	Выщелачивание мар- ганца из карбонатов и оксидов и выщела- чивание ванадия из оставшихся в кеке ва- надатов железа	MnCO ₃ ↓ + H ₂ SO ₄ = MnSO ₄ + CO ₂ + H ₂ O MnCO ₃ + 1/2 O ₂ = Mn ₂ O ₃ ↓ + 2CO ₂ Mn ₂ (CO ₃) ₃ = 3CO ₂ + Mn ₂ O ₃ ↓ Mn ₂ O ₃ + 3H ₂ SO ₄ + Fe = 2MnSO ₄ + FeSO ₄ + H ₂ O 2Mn ₂ (CO ₃) ₃ + 4H ₂ SO ₄ + 2Fe = 2Mn ₂ SO ₄ + 2FeSO ₄ + 3CO ₂ + 4H ₂ O FeVO ₄ + H ₂ SO ₄ → H ₆ V ₁₀ O ₂₈ + Fe ₂ (SO ₄) ₃
Сернокислые марга- нцосодержащие рас- творы	Очистка растворов от примесей с использо- ванием различных реагентов (возмож- ные способы)	CaO + H ₂ SO ₄ = CaSO ₄ + H ₂ O Fe ₂ (SO ₄) ₃ + 3CaO + 3H ₂ O = 3CaSO ₄ ↓ + 2Fe(OH) ₃ ↓ Fe ₂ (SO ₄) ₃ + 3CaCO ₃ + 3H ₂ O = 3CaSO ₄ ↓ + 2Fe(OH) ₃ ↓ + 3CO ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃ + 6NaOH = 2Fe(OH) ₃ ↓ + 3Na ₂ SO ₄ Fe ₂ (SO ₄) ₃ + 6NH ₄ OH = 2Fe(OH) ₃ ↓ + 3(NH ₄) ₂ SO ₄ Fe ₂ (SO ₄) ₃ + 3(NH ₄) ₂ CO ₃ = 3(NH ₄) ₂ SO ₄ + 2Fe(OH) ₃ ↓ + 9CO ₂ CaSO ₄ + 2NaOH = Ca(OH) ₂ ↓ + Na ₂ SO ₄ CaSO ₄ + NH ₄ OH = Ca(OH) ₂ ↓ + (NH ₄) ₂ SO ₄ H ₆ V ₁₀ O ₂₈ — H ₂ O → 5V ₂ O ₅ ·3H ₂ O↓
Марганецосодержа- щие растворы после очистки от приме- сей	Осаждение марганца различными реаген- тами (возможные способы)	MnSO ₄ + 2NaOH = Mn(OH) ₂ ↓ + Na ₂ SO ₄ MnSO ₄ + 2NH ₄ OH = Mn(OH) ₂ ↓ + (NH ₄) ₂ SO ₄ MnSO ₄ + Na ₂ CO ₃ = MnCO ₃ ↓ + Na ₂ SO ₄ MnSO ₄ + (NH ₄) ₂ CO ₃ + H ₂ O = (NH ₄) ₂ SO ₄ + MnCO ₃ ↓ + CO ₂
Осадок MnCO ₃ , Mn(OH) ₂	Обжиг 300° С	3MnCO ₃ + 1/2O ₂ = Mn ₃ O ₄ ↓ + 2CO ₂ 3Mn(OH) ₂ + 1/2O ₂ = Mn ₃ O ₄ ↓ + 3H ₂ O
Раствор после оса- ждения марганца	Осаждение магния с примесью марганца	MgSO ₄ + Na ₂ CO ₃ = MgCO ₃ ↓ + Na ₂ SO ₄ MnSO ₄ + Na ₂ CO ₃ = MnCO ₃ ↓ + Na ₂ SO ₄

Таблица 7

Химический состав комплексных лигатур

№ состава	Содержание в металле*, %						
	Cr	Si	Mn	V	C	S	P
1	5,24	1,64	2,18	2,05	5,6	0,024	0,140
2	0,93	34,0	0,75	0,14	0,35	0,016	0,082
3	0,72	34,9	0,32	0,042	0,115	0,006	0,080

*Fe – остальное

Таким образом, разработана комплексная экологически чистая технология переработки марганцовистых ванадиевых шлаков с получением оксидов ванадия и марганца повышенной чистоты, с оборотом технологических растворов и использованием твердых осадков.

Молибденовые концентраты (МК)

Разрабатывается технология извлечения молибдена, рения и меди из молибденовых концентратов нового месторождения, подготовленного к эксплуатации. Технология направлена на создание экологически чистой схемы с получением молибдена и рения для легирования титановых сплавов, специальных сталей и жаропрочных никелевых сплавов. В России при переработке молибденового концентрата рений не извлекают (табл. 8). Это один из аспектов технологии, направленных на получение данного элемента. В существующих схемах обжига сульфидных концентратов в газовую фазу выделяется SO₂, более половины рения и частично молибден. Технология преследует цель избавиться от указанных недостатков.

Таблица 8

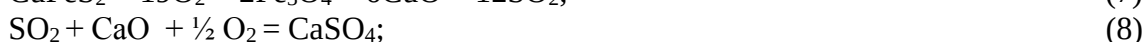
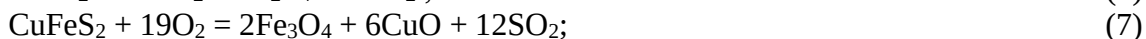
Химический состав молибденового концентрата

Элемент	Mo	SiO ₂	As	Sn	P	Cu	V	Al	
Масс. %	42,6	14,3	0,0035	0,0016	0,02	2,07	0,2	0,9	
Элемент	Ca	Mg	Fe	Pb	W	Zn	S	Cr	Re
Масс. %	0,36	0,459	4,86	0,118	0,044	0,046	31,7	0,011	0,004

Крупность концентрата – минус 0,1 мм.

Металлы содержатся в виде сульфидов: MoS₂, ReS₂, CuFeS₂.

Концентрат обжигается с CaO согласно количеству, необходимому для связывания серы, молибдена и рения при МК : CaO = 1 : 2 и 1 : 2,5, температуре 550 – 600 °С в течение 60 – 90 минут [21]. Сернистый газ преобразуется в сульфат кальция и газовую фазу не выделяется. В огарке полностью остаются молибден и рений в виде молибдатов и перренатов кальция (рис.10) [22].



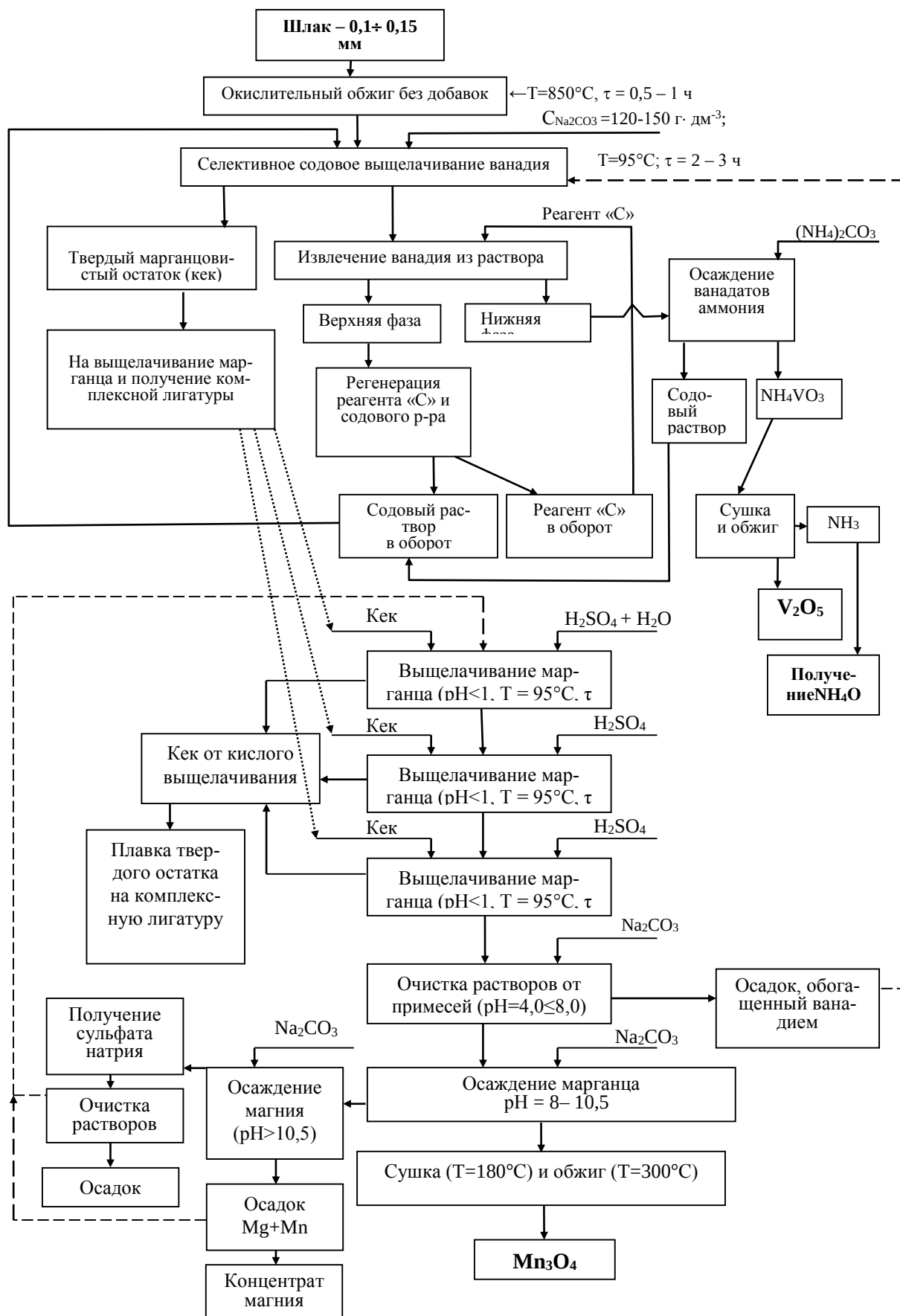


Рис. 9 - Технологическая схема переработки конвертерных марганцевистых ванадийсодержащих шлаков

Выделение летучих соединений рения в газовую фазу контролировали, пропуская газы через щелочной раствор с образованием перренатиона $[\text{ReO}_2(\text{CSN})_4]^{2-}$. В результате обжига искусственно приготовленного обожженного осадка установлено, что образуется целый ряд перренатов кальция, %: 82 $\text{Ca}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$, 4 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 7 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. При водном выщелачивании этого огарка в осадке остается $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 . После выпаривания ренийсодержащего раствора в кристаллах содержалось, %: 72,8 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ и 27,2 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Из этого следует, что перренаты кальция различного фазового состава растворяются в воде практически полностью с получением в процессе выпаривания простых перренатов кальция.

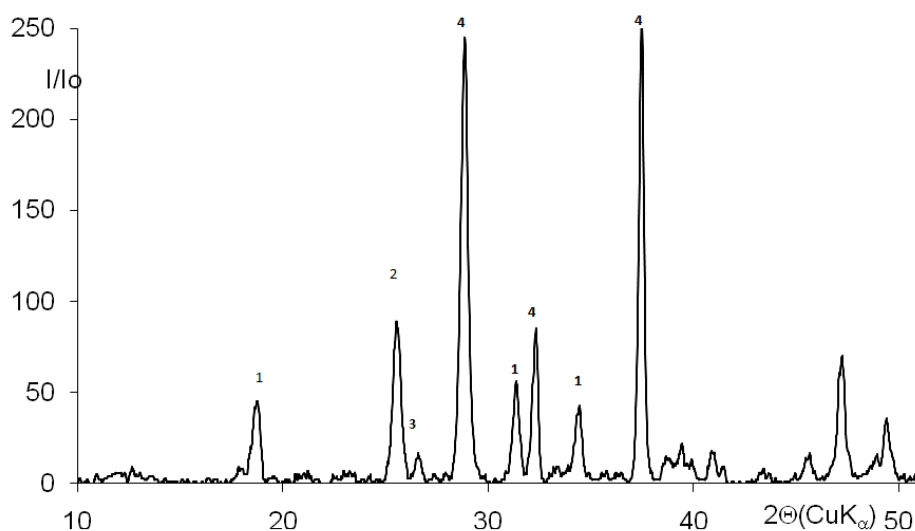


Рис. 10 – Рентгенограмма огарка молибденового концентрата, обожженного при температуре 550°C, соотношение МК : CaO = 1 : 2,0 при продолжительности обжига 120 мин

1 – CaMoO_4 , 2 – CaSO_4 , 3 – SiO_2 , 4 – CaO по данным, полученным на дифрактометре D8 ADVANCE

Огарок реального МК растворяли в воде при $T = 90^\circ\text{C}$, $\tau = 60$ мин, $T:\text{Ж} = 1:2$. Извлечение рения составило 76 % и молибдена 0,8 %. Оставшиеся 24 % рения и полностью молибден извлекаются при выщелачивании в водном растворе соды (рис. 11, 12). Извлекали рений из растворов выщелачивания сорбцией на слабоосновном анионите А-172.

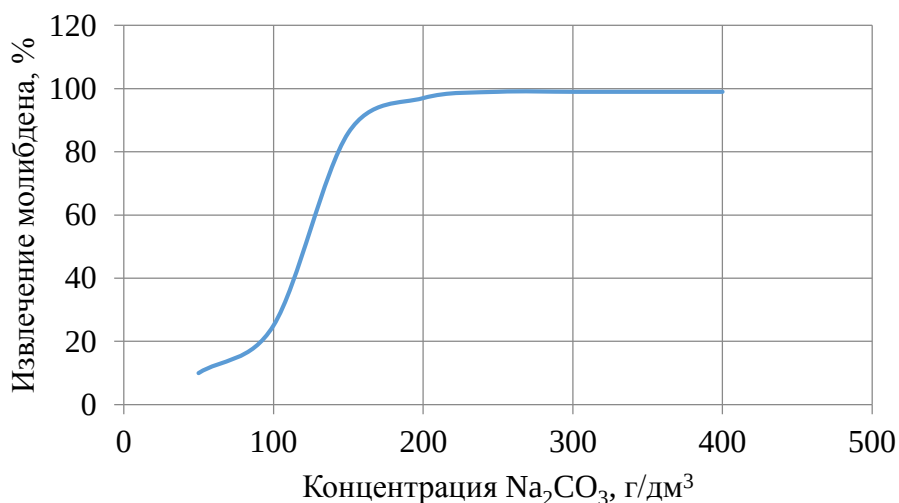


Рис. 11 – Зависимость извлечения молибдена в раствор из огарка от концентрации соды

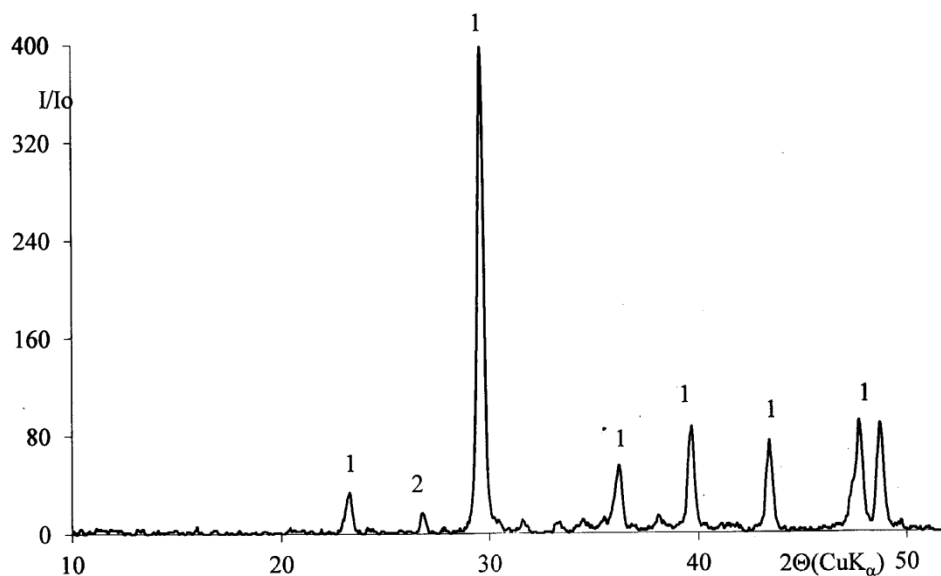


Рис. 12 – Рентгенограмма остатка молибденового концентрата после водного и содового выщелачивания:
1 – CaCO_3 , 2 – SiO_2

Данный сорбент обладает селективностью сорбции рения по отношению к молибдену. Емкость А-172 составила 84,2 г Re на 1 дм³ смолы. Десорбировали водным раствором аммиака 12 г/дм³ при 50°С. Десорбируемость составила 98 % (табл. 9). Указанный десорбат подлежит обогащению при многократном обороте на десорбции очередных порций смолы.

Таблица 9

Состав растворов при сорбции и десорбции рения из реального водного раствора выщелачивания

Раствор	Re	Mo	S	Ca
Раствор выщелачивания	130,0 мг/дм ³	60,36 мг/дм ³	6,29 г/дм ³	717 мг/дм ³
Десорбат	6,26 г/дм ³	2,35 мг/дм ³	571,4 мг/дм ³	226,8 мг/дм ³

Таблица 10

Состав растворов после водного и содового выщелачивания кека молибденового концентрата

Элемент	Раствор водного выщелачивания	Раствор содового выщелачивания
Re	4,74 мг/дм ³	0,695 мг/дм ³
Mo	0,345 г/дм ³	30,42 г/дм ³
S	520 мг/дм ³	53,5 г/дм ³
Ca	460 мг/дм ³	40,9 мг/дм ³

Извлечение рения и молибдена из огарка при водном и содовом выщелачивании

Остаток после водного выщелачивания				Раствор после содового выщелачивания			Остаток после содового выщелачивания			Извлечение в раствор, масс. %
Элемент	Масса кека, г	Масс. %	Масса, г, мг	Объем, дм ³	Концентрация, г/дм ³ , мг/дм ³	Масса, г, мг	Масса кека, г	Масс. %	Масса, г, мг	
Mo	42,30	14,53	6,146 г	0,2	30,42 г/дм ³	6,084 г	25,491	0,24	0,062 г	99
Re		0,00033	0,1395 мг		0,695 мг/дм ³	0,139 мг		<0,0001	-	100

Данные таблиц 10 и 11 свидетельствуют о том, что достигается высокая степень выщелачивания рения и молибдена – на 99 – 100 %.

Литература

1. Халезов Б.Д. Исследования и разработка технологии кучного выщелачивания медных и медно-цинковых руд: дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.02 / Б.Д. Халезов. - Екатеринбург, 2009. – 548 с.
2. Кучное выщелачивание на Николаевском руднике ВКМХК / Б.Д. Халезов и др. // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2002. - № 6. - С. 199 - 208.
3. Кучное выщелачивание на Коунрадском руднике / Б.Д. Халезов и др. // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2002. - № 7. - С. 209 - 217.
4. Халезов Б.Д. Кучное выщелачивание меди на Кальмакырском руднике АГМК / Б.Д. Халезов, В.А. Неживых // Горный информационно-аналитический бюллетень. - 2004. - № 9. - С. 245 - 250.
5. Халезов Б.Д. Геотехнология руд цветных металлов / Б.Д. Халезов // Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов: труды Всероссийской конференции. - Екатеринбург, 2009. - С. 33 - 38.
6. А.с. №380728 (СССР). Аппарат для непрерывной цементации металлов из растворов / Б.Д. Халезов, В.Г. Чудаков, Е.А. Ветренко // Бюл. - 1974. - № 8.
7. Халезов Б.Д. Полупромышленные и промышленные испытания извлечения меди в барабанном цементаторе / Б.Д. Халезов, В.А. Неживых // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2005. - № 7. - С. 269 - 271.
8. Испытание сорбционной технологии извлечения меди из растворов кучного выщелачивания с экстрагентом АСАО-РТ / Ю.М. Бузлаев и др. // Вопросы теории и практики геотехнологии цветных металлов: сб. научных трудов ин-та Гидроцветмет. - Новосибирск, 1990. - С. 119 - 126.
9. Испытание экстракционной технологии извлечения меди из растворов кучного выщелачивания / В.Ф. Травкин и др. // Цветные металлы. - 1979. - № 11. - С. 26 – 29.
10. Гидрометаллургическая переработка актогайских окисленных руд с применением жидкостной экстракции / Игнатов и др. // Комплексное использование минерального сырья. – 1984. - № 11. - С. 28 - 31.
11. Внедрение кучного выщелачивания меди из окисленных забалансовых руд Коунрадского месторождения / Б.Д. Халезов и др. // Вопросы теории и практики геотехнологии цветных металлов: сб. науч. тр. ин-та Гидроцветмет. - Новосибирск, 1990. - С. 104 - 181.
12. Исследования кучного выщелачивания окисленных никелевых руд Серовского месторождения / Б.Д. Халезов и др. // Материалы XVI Международной научно-технической конференции. - Екатеринбург, 2011. - С. 53 - 58.

13. Халезов Б.Д. Сырьевая база подземного и кучного выщелачивания / Б.Д. Халезов и др. // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2002. - № 5. - С. 142 - 147.
14. Оптимальные режимы выщелачивания никеля и кобальта из окисленных никелевых руд Серовского месторождения / П.Ю.Чувашов // Химическая технология. - 2012. - Т. 13. - № 2. - С. 72 - 74.
15. Мащенко В.Н. Подготовка никелевых руд к плавке / В.Н. Мащенко, В.А. Книсс, В.А. Кобелев // Екатеринбург, 2005. - 210 с.
16. Ватолин Н.А., Поисковые исследования перколяционного выщелачивания окисленных никелевых руд / Н.А. Ватолин, Б.Д. Халезов, П.Ю. Чувашов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2011. - № 12. - С. 139 - 142.
17. Ватолин Н.А. Новая экологически чистая технология переработки ванадиевых материалов / Н.А. Ватолин и др. // Физическая химия и технология в металлургии, к 50-летию Института металлургии УрО РАН. – Екатеринбург: Ин-т металлургии УрО РАН, 2005. - С. 206 - 212.
- 18 Патент № 2228965 РФ / Н.А. Ватолин, Б.Д. Халезов, Л.И. Леонтьев и др. // Бюл. №14. - 2004.
19. Патент №2248407 РФ / Н.А. Ватолин, Б.Д. Халезов, В.А. Неживых, Л.И. Леонтьев // Бюл. № 8. - 2005.
20. Патент №2348716 РФ С1 / Н.А. Ватолин, Б.Д. Халезов, В.В. Тетюхин и др. // Бюл. №7. – 2009.
21. Патент №2393253 РФ / Н.А. Ватолин, Б.Д. Халезов, В.Г. Лобанов, Е.А. Зеленин // Бюл. №18. - 27.06.2010.
22. Харин Е.Н. Краткий обзор способов переработки молибденовых концентратов и поиск экологически чистой технологии / Е.Н. Харин и др. // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2011. - № 12. - С. 170 - 175.