

АННОТАЦИЯ

диссертационной работы на тему:

«РАЗРАБОТКА ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ РУД БОЛЬШОГО КАРАТАУ»,

представленной на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D070900 – «Металлургия»

ДЖУМАНКУЛОВОЙ САЛТАНАТ КАРАБАЕВНЫ

Оценка современного состояния решаемой научной или научно-технологической проблемы. В последние годы уровень потребления ванадия в мире постоянно растет из-за мирового увеличения производства конструкционных, нержавеющих и специальных сталей. Кроме металлургической и химической промышленности, ванадий и его соединения широко применяются в атомно-водородной энергетике и в производстве ванадиевых аккумуляторов [1, 2].

В природе ванадий часто встречается в составе железных, титаномагнетитовых и фосфоритовых руд.

Важно отметить то, что по запасам вольфрамовых, ванадиевых руд Республика Казахстан на сегодняшний день занимает первое место в мире, хромосодержащих – второе (23%), марганцевых – третье [3].

Сырьем для производства ванадиевой продукции являются титаномагнетитовые руды. Известны месторождения ванадия в Африке, Австралии (Брокен-Хилл), Мексике (Ламентос), Казахстане (Каратау) [4].

При доменной плавке титаномагнетитовых руд ванадий (0,1-0,2% V_2O_5) полностью переходит в чугуна, а при переработке чугуна в сталь переходит в конвертерный шлак. Из этого шлака гидрометаллургическим способом получают товарный пентаоксид ванадия и феррованадий.

Производство ванадиевой продукции осуществляется в 20 странах мира, при этом на долю развитых и развивающихся стран приходится свыше 75% (от мирового производства), из них в США – более 10%, в Китае – 15%, в ЮАР – около 45% и др.

Страны Западной Европы ванадиевую продукцию производят, в основном, из привозного сырья (ванадийсодержащие шлаки из ЮАР).

Производство ванадиевой продукции в СНГ, включая весь комплекс предприятий (горнорудные, металлургические, ферросплавные), сконцентрировано в России (23%).

Казахстанские титаномагнетитовые руды в настоящее время не перерабатываются. Титанистые шлаки получают из ильменитовых руд Сатпаевского месторождения с попутным извлечением пентаоксида ванадия на Усть-Каменогорском титаномагниево-комбинате, причем получаемый высококачественный пентаоксид ванадия (98-99% V_2O_5) далее направляется на производство стали для самолетостроения.

До настоящего времени в производство ванадия в основном вовлечены только титаномагнетитовые руды, изначально их переработка считалась

экономически невыгодной [5], тем не менее из этих руд ванадий извлекают пирометаллургическим способом с получением чугуна и титанистого шлака. Из чугуна извлекают ванадийсодержащий шлак, конвертированием шлака получают товарный пентаоксид ванадия, на долю которого приходится около 70% всего мирового производства ванадия [6]. Среднее содержание пентаоксида ванадия в титаномагнетитовых рудах составляет 0,1-0,2%.

В Казахстане одним из крупнейших месторождений ванадия (с запасами более 2 млн. т) является ванадиеносный бассейн Большого Каратау, среднее содержание пентаоксида ванадия в котором составляет 0,8-1,3%. В бассейн Большого Каратау входят месторождения Баласаускандык, Джабаглы и Курумсак, открытые еще в 40-х годах прошлого столетия. До настоящего времени руды этих месторождений не перерабатывались. Хотя, по мнению многих советских ученых [7, 8] эти руды считались наиболее «технологичными», так как содержание ванадия в них в 8-10 раз выше, чем в титаномагнетитовых рудах.

Значительные исследования по изучению технологических свойств ванадийсодержащей руды проведены в Казахском политехническом институте под руководством академика В.Д. Пономарева [9].

В первых технологических испытаниях, проведенных Чусовским металлургическим заводом, был получен феррованадий с повышенным содержанием фосфора в нем, в результате чего запасы руд Северо-Западного Каратау были отнесены к забалансовым [10].

Впервые в 60-70-х годах Институтом металлургии и обогащения (ИМиО) АН КазССР и Чимкентским заводом фосфорных солей в промышленных условиях была доказана возможность комплексной переработки ванадийсодержащих руд пиро-, гидрометаллургическими способами с попутным извлечением ванадия. Завод использовал ванадиевые руды в качестве флюса при производстве желтого фосфора. При этом получен феррофосфор с содержанием ванадия 4-6% [11].

Следует отметить, что в период с 1983 по 1987 годы по заданию Госплана СССР был проведен цикл промышленных испытаний на АО НДФЗ (Новоджамбулский фосфорный завод) с использованием около 14 тысяч тонн ванадий-углеродсодержащих кварцитов месторождений Баласаускандык в качестве флюса при производстве желтого фосфора. Из образовавшегося в процессе электротермической плавки (на АО «НДФЗ») железосодержащего сплава, содержащего ванадий, традиционным способом был получен ванадийсодержащий товарный продукт – пентаоксид ванадия на АО «Тулачермет». По результатам испытаний составлено технико-экономическое обоснование с рекомендацией к внедрению в производство желтого фосфора [12, 13].

В 1993-1994 годы отечественные заводы («ЧПОфосфор», г. Чимкент, «Феррохром», г. Актюбинск) использовали ванадиевую руду в качестве флюса для фосфорной и ферросплавной промышленности.

В АО «Феррохром» для испытания применялись ванадийсодержащие руды месторождения Баласаускандык, при этом испытанная технология была

рекомендована для дальнейшего внедрения на этих производствах, но с распадом СССР и, как следствие, потерей производственных связей, а также вследствие отсутствия горного предприятия на месторождении Баласаускандык данная работа была приостановлена [14-16].

В рамках отраслевой бюджетной программы (за 2010-2014 гг.) по развитию горно-металлургической отрасли Республики Казахстан сотрудниками РГП «НЦ КПМС РК» проведены прикладные научные исследования технологического характера. Исследования предполагали проведение опытно-промышленных испытаний и разработку технологии переработки минерального сырья месторождений Курумсак и Баласаускандык для организации производства редких и редкоземельных металлов [17, 18].

В 2012 году в результате проведения исследований разработана технология рудоподготовки месторождений Курумсак и выданы технологические регламенты на проведение опытно-промышленных испытаний узла рудоподготовки и создание опытно-промышленного участка по производству редких и редкоземельных металлов из черносланцевых руд месторождений Баласаускандык годовой производительностью 15000 т руды [19, 20]. В ходе проведения работы исследователями установлено, что из-за неопределенности вопроса о кондициях ванадиевых руд запасы в обоих месторождениях по содержанию пентаоксида ванадия можно отнести к группе забалансовых, со средним содержанием V_2O_5 в пределах 0,9-1,5%. Исследованиями технологического процесса в лабораторных условиях показана возможность переработки руд месторождений Баласаускандык с комплексным извлечением из них ванадия и урана.

В конце 2012 года и в начале 2013 года ТОО «Фирма Балауса» с привлечением исследователей РГП «НЦ КПМС РК» запланировали запуск опытно-экспериментального производства товарного метаванадата аммония автоклавным сернокислотным выщелачиванием ванадийсодержащих руд месторождения Баласаускандык, первоначально в присутствии кислорода, затем в присутствии элементной серы. Также были предложены к внедрению схемы с низкотемпературным обжигом и переработка руд методом кучного выщелачивания с извлечением ванадия с помощью ионообменных смол. Пока из комплекса предложенных вариантов намечается низкое извлечение ванадия на стадии выщелачивания – на уровне 75% [21].

Проводимые в последние годы многочисленные исследования по разработке и внедрению технологии переработки руд месторождений Баласаускандык и Курумсак не дали эффективных результатов из-за низкого извлечения ванадия и сложности осуществления процессов. Поэтому необходимо продолжение научных исследований в этом направлении. Требуется доскональное изучение минералогического состава ванадийсодержащих руд и определение их валентности, поиск и исследование эффективного способа окисления ванадия до пятивалентного состояния. На основе таких исследований возможно разработать гидрOMETаллургическую технологию переработки ванадийсодержащих руд с получением товарных

продуктов, предусматривающую окисление и выщелачивание в анодной зоне, с дополнительной активацией выщелачивающего раствора.

Основание и исходные данные для разработки темы. На сегодняшний день перед горно-металлургическим комплексом стоит задача производства продукции высоких переделов и готовой продукции, а также внедрение наукоемких технологий. Правительством реализуется «План развития редкометальной отрасли горно-металлургического комплекса Республики Казахстан на 2015-2019 годы», подразумевающий осуществление комплекса мер в области Законодательно-нормативного обеспечения [22, 23].

В связи с этим, тема диссертационной работы, связанная с разработкой гидрометаллургической технологии переработки ванадийсодержащих руд Большого Каратау, является актуальной и соответствует направлениям реализации программы индустриализации Республики Казахстан.

В проведенных ранее исследованиях рассматривался вопрос с точки зрения извлечения пентаоксида ванадия пирометаллургическими либо гидрометаллургическими способами. Однако, до настоящего времени отсутствует какой-либо эффективный способ переработки ванадийсодержащих руд. Вместе с тем, для более полного извлечения ванадия из сложного, труднообогатимого и трудновоскрываемого сырья возможно применение новых способов выщелачивания под воздействием электрического тока в анодном пространстве.

В диссертационной работе рассмотрена возможность получения ванадия из ванадийсодержащих руд Большого Каратау в анодном пространстве с совмещением трех операций – окисления, выщелачивания ванадия и активации выщелачивающего раствора.

Обоснование необходимости проведения данной научно-исследовательской работы. До настоящего времени ванадийсодержащие руды месторождений Баласаускандык, Джабаглы и Курумсак не перерабатывались. Для руды месторождения Баласаускандык были проведены испытания и составлено технико-экономическое обоснование о целесообразности создания ванадиевого производства на базе фосфорных заводов пирометаллургическим способом. Результаты испытаний показали перспективность нового производства, но в силу развала СССР данная работа была приостановлена, исследования по разработке ванадиевых руд Каратау с извлечением из них ценных компонентов так и не получили продолжения.

В рамках отраслевой бюджетной программы за 2010-2014 гг. по развитию горно-металлургической отрасли Республики Казахстан с участием ученых РГП «НЦ КИМС РК» и работников фирмы «Балауса» было создано опытно-экспериментальное производство товарного метаванадата аммония на базе месторождения Баласаускандык. Но из-за недостаточно полного изучения природы, состава и свойств ванадиевых руд данного месторождения, данное опытное производство пока не дал эффективных результатов по извлечению ванадия в товарный продукт [21].

В связи с изложенным, необходимо проведение научных исследований, направленных на доизучение минералогического состава и свойств руд, а также

создание эффективных способов гидрометаллургической переработки, позволяющей более полно извлекать ванадий в товарные продукты.

Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки, о патентных исследованиях и выводы из них. При выполнении работы проводили анализ научно-технической и патентной информации. В результате анализа литературных данных и патентных исследований выявлено, что в ванадийсодержащих рудах Большого Каратау ванадий может находиться в пентавалентной форме только в коре выветривания сланцев, а в рудных телах нижнего пласта может находиться и в катионной, и в анионной формах. Также по истечению времени постепенно может меняться минералогический и химический составы руды. Необходимо отметить, что в литературе отсутствуют данные об использовании электрометаллургических способов для извлечения ванадия из ванадийсодержащих руд.

Сведения о метрологическом обеспечении диссертации. При проведении исследовательских работ метрологическое обеспечение определялось наличием современных физико-химических методов анализа, выполненных с использованием сертифицированных методик, средств измерений, оборудования и приборов, проверенных органами Государственного стандарта Республики Казахстан.

Актуальность темы. В последние годы из-за увеличения производства различных марок сталей спрос на ванадий постоянно растет (особенно в Китае). Ванадий в основном производят из титаномагнетитовых руд, которые считаются экономически невыгодными. Углисто-кремнистые сланцы и кварц-роскоэлитовые ванадийсодержащие руды Большого Каратау (месторождения Курумсак, Баласаускандык, Джебаглы), содержащие ванадий, являются наиболее технологичными, чем железные и титаномагнетитовые руды, но не перерабатываются в промышленном масштабе. Из анализа литературных данных выявлено, что руды Большого Каратау являются сложными по химическому составу и трудноискриваемыми, что может повлиять на технологические показатели процессов. Испытанные способы (кучное, автоклавное выщелачивание и др.) на базе Баласаускандык еще не дали требуемых результатов. В то время, когда крупнейшие зарубежные производители ванадия (Австралия, ЮАР) вынуждены сократить мощность производства из-за нехватки сырья, создание собственного производства ванадия в Казахстане является целесообразным и актуальным.

Новизна темы заключается в разработке гидрометаллургической технологии переработки ванадийсодержащих руд Большого Каратау электрохимическим окислением с извлечением ванадия в раствор (до 92%).

Научная новизна полученных результатов.

Получены новые данные по характеристикам окисленной ванадийсодержащей руды месторождений Баласаускандык и Курумсак. Показано, что ванадий в этих рудах распространен рассеянно, неравномерно по количеству и представлен в труднорастворимых двух, трех и четырехвалентной формах.

Впервые исследован механизм процесса сернокислотного выщелачивания обожженной руды в присутствии пероксида водорода. Установлено, что:

– в условиях окислительного обжига руды совместно с карбонатом и хлоридом натрия в интервале температур обжига 700-850°C, продолжительности $\tau=2$ ч, достигается полное сгорание угля и получение огарка с высокой концентрацией в нем легкорастворимой пятивалентной формы ванадия в виде мета- (NaVO_4), орто- (Na_3VO_4) и пированадата натрия ($\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$);

– установлено положительное влияние пероксида водорода на последовательность реакций взаимодействия ванадатов натрия с серной кислотой и полноту их протекания, при этом значения убыли энергии Гиббса реакций увеличиваются в 2,5 раза по сравнению с данными, полученными при выщелачивании без окислителя. Максимальное извлечение ванадия в раствор (~80%) в условиях выщелачивания огарка достигается при следующих оптимальных параметрах: расход $\text{H}_2\text{O}_2=10\%$ от массы огарка, $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}=10\%$, температура – 65°C, Т: Ж=1:4, $\tau=1$ ч.

Впервые установлены кинетические закономерности и механизм процессов электрохимического выщелачивания различных ванадийсодержащих материалов в зависимости от влияния концентрации серной кислоты, продолжительности, отношения Т:Ж, температуры и плотности тока, характеризующие протекание процессов в диффузионной области и их лимитирование ростом пленок нерастворимых продуктов реакции (оксидов, сульфатов металлов) на поверхности зерен. Установлены оптимальные параметры процесса электрохимического окисления: концентрация исходного раствора, $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}=10\%$, температура – 65°C, продолжительность – 1 час, отношение фаз Т:Ж=1:4, анодная плотность тока – 200 А/м², обеспечивающие высокое извлечение ванадия в раствор (до 92%) из предварительно обожженных ванадийсодержащих руд.

Связь данной работы с другими научно-исследовательскими работами. Диссертационная работа выполнена в рамках проекта «Разработка инновационной технологии переработки ванадиевых руд Казахстана» на кафедре «Металлургия и обогащение полезных ископаемых» КазНИТУ имени К.И. Сатпаева, в Институте геологических наук имени К.И. Сатпаева.

Целью исследований является разработка гидromеталлургической технологии переработки ванадийсодержащих руд Большого Каратау, предусматривающая перевод трудновскрываемой части ванадийсодержащих минералов в растворимую форму при совместном электроокислении и выщелачивании.

Объектом исследований являются месторождения Баласаускандык и Курумсак (Большое Каратау).

Предметом исследований являются ванадийсодержащие руды.

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

- исследование минералогии и изучение форм нахождения ванадия в основных минералах месторождений Баласаускандык и Курумсак;

- изучение обогатимости ванадийсодержащих руд в цикле измельчения и флотации;
- исследование выщелачивания необожжённой и обожжённой ванадийсодержащей руды в отсутствии и присутствии окислителя;
- исследование процесса анодного окисления и выщелачивания ванадия;
- разработка технологической схемы анодного выщелачивания ванадия из ванадийсодержащих руд.

Методологическая база научных исследований:

- комплекс современных методов анализов, в том числе, полуколичественный рентгенофазовый, химический, термический анализы исходных материалов и продуктов;
- методика проведения обогащения ванадийсодержащих руд;
- методика проведения химического и электрохимического окисления ванадия;
- методика осаждения и извлечения ванадия из продуктивного раствора в виде ванадийсодержащего продукта.

При проведении исследований использованы следующие стандартные и нестандартизированные лабораторные, укрупненно-лабораторные оборудования:

- планетарная шаровая мельница (Retsch PM-100);
- муфельная печь (СНОЛ-1,4.2,5.1,2/12,5 – И1);
- циркуляционный термостат жидкостной (ТЖ-ТС-01М-150);
- механические мешалки с регулируемым числом оборотов;
- вакуумный насос;
- сушильный шкаф;
- электролизер для электрохимического окисления.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты обогащения ванадийсодержащей руды в цикле измельчения и флотации;
- результаты исследования окислительного обжига ванадия;
- результаты исследования окисления ванадия химическим и электрохимическим способами;
- результаты извлечения пентаоксида ванадия из раствора;
- технологическая схема анодного выщелачивания ванадия из ванадийсодержащих руд.

Практическая значимость работы.

Разработана новая комбинированная технология электрохимического выщелачивания предварительно обожженных ванадийсодержащих руд, отличающаяся от известных исключением операций дробления и измельчения, дешламации и флотации хвостов обогащения, использованием процесса окислительного сернокислотного выщелачивания в присутствии окислителей – раствора пероксида водорода, диоксида марганца.

Впервые разработана конструкция электролитически-электродиализной ячейки с использованием катионообменной мембраны для исследования процесса совместного окисления и выщелачивания обожженных

ванадийсодержащих руд электрохимическим способом. Обоснован выбор более дешевых, по сравнению с используемыми благородными металлами, материалов для изготовления электродов, в качестве которых рекомендованы свинец и титан.

Предложены различные варианты переработки труднорастворимых окисленных ванадийсодержащих руд:

- предварительный обжиг исходного материала, выщелачивание полученного огарка и электрохимическое окисление соединений ванадия с последующим осаждением ванадийсодержащего продукта в виде V_2O_5 ;

- выщелачивание руды в присутствии окислителя - пероксида водорода с последующим электрохимическим окислением и осаждением ванадия из раствора в товарный продукт в виде пентоксида ванадия;

- электрохимическое выщелачивание обожженной ванадийсодержащей руды с последующим осаждением ванадия из раствора в виде товарного продукта – V_2O_5 .

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликованы 4 статьи, в том числе:

- 1 статья в журнале, входящем в базу данных Scopus (журнал «Металлург»);

- 3 статьи в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы апробированы на 5 международных конференциях в виде устных докладов:

- Международная научно-практическая конференция «Научное и кадровое сопровождение инновационного развития горно-металлургического комплекса» (Казахстан, Алматы);

- 76-я Международная научно-техническая конференция «Актуальные проблемы современной науки, техники и образования» (Россия, Магнитогорск);

- Международная научно-практическая конференция «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование» (Россия, Санкт-Петербург);

- International Conference «Scientific research of the SCO countries: synergy and integration» (China, Beijing);

- Международная научно-практическая конференция «Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов» (Казахстан, Алматы).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения и 5 приложений. Работа изложена на 122 страницах машинописного текста, содержит 28 таблиц, 47 рисунков. Список использованных источников включает 100 наименований.