

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

УДК 669.7.018.672

На правах рукописи

ДЖУМАНКУЛОВА САЛТАНАТ КАРАБАЕВНА

**Разработка гидрометаллургической технологии переработки
ванадийсодержащих руд Большого Каратау**

6D070900 – Metallurgia

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты
Алыбаев Ж.А.
д.т.н., профессор

Жучков В.И.
д.т.н., профессор
ФГБУН ИМЕТ УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

Республика Казахстан
Алматы, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
ОПРЕДЕЛЕНИЯ	5
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	6
ВВЕДЕНИЕ	7
1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА ВАНАДИЯ В КАЗАХСТАНЕ	14
1.1 Минерально-сырьевая база ванадийсодержащих руд Казахстана	14
1.2 Существующие и новые перспективные способы переработки ванадийсодержащего сырья	20
1.3 Выбор и обоснование направления исследований по разработке технологии переработки ванадийсодержащих руд	24
Выводы по разделу 1	29
2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ РУД	31
2.1 Формы нахождения ванадия в рудах и его поведение при гидрометаллургической переработке	31
2.2 Свойства и влияние окислителей на извлечение ванадия из руд в процессе выщелачивания	32
2.3 Возможности использования электрохимической активации для окисления и выщелачивания ванадия	36
Выводы по разделу 2	40
3 ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ИСХОДНЫХ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ РУД	42
3.1 Методы исследований и методика анализа	42
3.2 Вещественный состав руд	43
3.2.1 Химический состав проб	43
3.2.2 Минеральный состав проб	43
Выводы по разделу 3	50
4 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ РУД В ПРИСУТСТВИЕ ОКИСЛИТЕЛЯ	52
4.1 Обогащение ванадийсодержащих руд в цикле измельчения	52
4.2 Обогащение ванадийсодержащих руд методом флотации	54
4.3 Извлечение ванадия из руды выщелачиванием в присутствии пероксида водорода	56
4.3.1 Исходные материалы, схема установки и методика проведения экспериментов	56
4.3.2 Сернокислотное выщелачивание руды	56
4.3.3 Выщелачивание руды в присутствии пероксида водорода	61
Выводы по разделу 4	65
5 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ	66

ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБОЖЖЕННОЙ РУДЫ В ПРИСУТСТВИЕ ОКИСЛИТЕЛЯ		
5.1	Исследование процесса окислительного обжига руды совместно с карбонатом и хлоридом натрия	66
5.1.1	Исходные материалы и методика проведения опытов	66
5.1.2	Результаты опытов и их обсуждение	67
5.2	Исследование процесса выщелачивания огарка в присутствии пероксида водорода	71
5.2.1	Термодинамический анализ поведения соединений ванадия в условиях сернокислотного выщелачивания в присутствии пероксида водорода	71
5.2.2	Исходные материалы и методика проведения опытов	74
5.2.3	Результаты опытов и их обсуждение	75
5.3	Извлечение пентаоксида ванадия из раствора традиционным способом	79
	Выводы по разделу 5	81
6	РАЗРАБОТКА НОВОЙ КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЙ БАЛАУСАУСКАНДЫК И КУРУМСАК	83
6.1	Исследование процесса совместного окисления и выщелачивания ванадия электрохимическим способом, активированным выщелачивающим раствором	83
6.1.1	Схема установки и порядок проведения опытов	83
6.1.2	Результаты и их обсуждение	85
6.2	Общая технологическая схема комбинированной технологии для переработки ванадийсодержащих руд Большого Каратау	92
	Выводы по разделу 6	93
7	ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВАНАДИЯ ИЗ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ РУД	95
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	100
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	103
	ПРИЛОЖЕНИЕ А – Константы равновесия ионов пятивалентного ванадия в водных растворах	111
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Термодинамические расчеты реакций взаимодействия компонентов руды с карбонатом и хлоридом натрия в условиях окислительного обжига	114
	ПРИЛОЖЕНИЕ В – Термодинамические расчеты реакций взаимодействия компонентов огарка с серной кислотой в присутствии пероксида водорода	117
	ПРИЛОЖЕНИЕ Г – Акт об использовании результатов диссертационной работы в учебном процессе	120
	ПРИЛОЖЕНИЕ Д – Сертификат об устном докладе на конференции	122

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации и использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 83-79 – Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия;

ГОСТ 4233-77 – Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия;

ГОСТ 4204-77 – Реактивы. Кислота серная. Технические условия;

ГОСТ 177-88 – Водорода перекись. Технические условия;

ТУ 1761 – 001 – 12462473 – 2004 - Технические условия на пентаоксид ванадия

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями:

обогащение – совокупность методов разделения металлов и минералов друг от друга по разнице их физических и/или химических свойств. Химический состав компонентов руды при этом не изменяется;

обжиг руды – операция подготовки рудных материалов к последующему переделу, осуществляемая в целях изменения их физических свойств и химического состава, перевода полезных компонентов в извлекаемую форму, удаления примесей;

выщелачивание – процесс перевода основного металла из твердой фазы (руды или концентрата) в жидкую, с помощью селективных растворителей;

фильтрация – способ разделения твердой и жидкой фаз суспензии через пористую перегородку под действием разности давлений;

электрохимическое окисление – выщелачивание с наложением электрического тока на систему «руда – раствор»;

окислительно-восстановительный потенциал – мера химической активности элементов или их соединений в обратимых химических процессах, связанных с изменением заряда ионов в растворах.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

АО ИМиО – Акционерное общество «Институт металлургии и обогащения»;

ПО Каратау – Производственное объединение «Каратау»;

АО НДФЗ – Акционерное общество «Новоджамбылский фосфорный завод»;

АО Тулачермет – Акционерное общество «Тулачермет»;

РГП НЦ КПМС РК – Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья» Республики Казахстан;

ТОО Балауса – Товарищество с ограниченной ответственностью «Балауса»;

КазНИТУ им. К.И. Сатпаева – Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева;

ТЭС – тепловая электростанция;

РЗЭ – редкоземельные элементы;

ОВП – окислительно-восстановительный потенциал;

ЭХА – электрохимическая активация;

ДЭС – двойной электрический слой;

DTA – дифференциальная термоаналитическая кривая;

TG – термогравиметрическая кривая;

DTG – дифференциальная термогравиметрическая кривая;

ОВ – органическое вещество;

УВ – углеродистое вещество;

T:Ж – соотношение твердой фазы к жидкой;

pH – мера активности ионов водорода в растворе, количественно выражающая его кислотность;

МК-40 – катионообменная мембрана марки 40;

ВВЕДЕНИЕ

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, нержавеющей 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 чугуны, 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 титаномагнетитовом 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 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 (Новоджамбылский 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») железифосфористого 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 пиromеталлургическими 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 пиromеталлургическим 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 КПМС 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 пятивалентной 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 Госстандарта 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 трудноискрываются, 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» КазНУ имени К.И. Сатпаева, в Институте геологических наук имени К.И. Сатпаева.

Целью исследований является разработка гидрометаллургической 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 окисления ванадия обжигом;
- результаты исследования окисления ванадия химическим и электрохимическим способами;
- результаты извлечения пентаоксида ванадия из раствора;
- технологическая схема анодного выщелачивания ванадия из ванадийсодержащих руд.

1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА ВАНАДИЯ В КАЗАХСТАНЕ

1.1 Минерально-сырьевая база ванадийсодержащих руд Казахстана

В последние годы в связи с мировым увеличением производства конструкционных, нержавеющей и специальных сталей уровень потребления ванадия в мире постоянно растет. В черной металлургии доля ванадия, расходуемого на производство специальных сталей составляет 92%, около 3% ванадия потребляет нефтехимическая промышленность, 4% идет на сплавы в космической отрасли, 1% данного металла расходуется на производство электрических батарей для аккумулялирования энергии. Причем применение ванадия в источниках аккумулялирования энергии имеет большой потенциал, что в ближайшее десятилетие существенно повлияет на спрос ванадия [24, 25].

Кроме металлургической и химической промышленности, ванадий и его соединения широко применяются в атомно-водородной энергетике и электротехнике. До настоящего времени для производства ванадия в основном перерабатываются только железо- и титансодержащие (магматогенные руды сингенетических образований) руды, на долю которых приходится около 70% всего производимого ванадия в мире. Из этих руд ванадий извлекают пиро- (из доменного чугуна) и гидрометаллургическим способами (из конвертерного ванадийсодержащего шлака), [26].

Ванадий - достаточно распространенный элемент земной коры со средним содержанием в ней 0,005% от массы. Несмотря на такую распространенность, а также наличие более полусотни известных ванадийсодержащих минералов, его использование всего в несколько раз превышает использование золота, что связано с тем, что собственные месторождения ванадия достаточно редки.

Руды с содержанием более 1% V_2O_5 считаются чрезвычайно богатыми, в связи с чем, в обогатительной промышленности считается рентабельным использование руды с содержанием более 0,1% ванадия. В этой связи большой интерес представляют черные сланцы (ванадийсодержащая руда) Большого Каратау со средним содержанием ванадия в них в пределах 0,8-1,2%. Большая часть данных сланцев сосредоточена на территории Кызылординской области и занимает одно из первых мест в мире. Месторождения хребта Большого Каратау учтены Госбалансом РК, запасы их приведены в таблице 1 [24, с. 22].

Известно, что в мировой практике главным источником промышленного получения ванадия является титаномагнетитовые руды. Это комплексное сырье, содержащее железо, титан и ванадий (содержание пентаоксида ванадия в них 0,1-0,2%), из которого извлекаются все полезные компоненты: первоначально в доменном производстве получают полупродукты – чугун и титанистые шлаки, далее из чугуна производят сталь и ванадиевый шлак. Шлак, содержащий пентаоксид ванадия, служит основой производства товарного пентаоксида и феррованадия, используемого в черной металлургии для легирования стали.

Таблица 1 – Рудные поля крупнейших по запасам месторождений Баласаускандык и Курумсак

Наименование месторождений	Полезные компоненты	Среднее содержание V_2O_5 , %	Един. измер.	Балансовые запасы		
				Категория запасов		
				A+B+C1	C2	Забалансовые
Баласаускандык	V_2O_5 , C, SiO_2	1,05	тыс. тонн	–	–	764,9
Курумсак	V_2O_5 , C, SiO_2	0,96	тыс. тонн	–	–	1 243,4
Всего	V_2O_5 , C, SiO_2	1,0	тыс. тонн	–	–	2 008,3

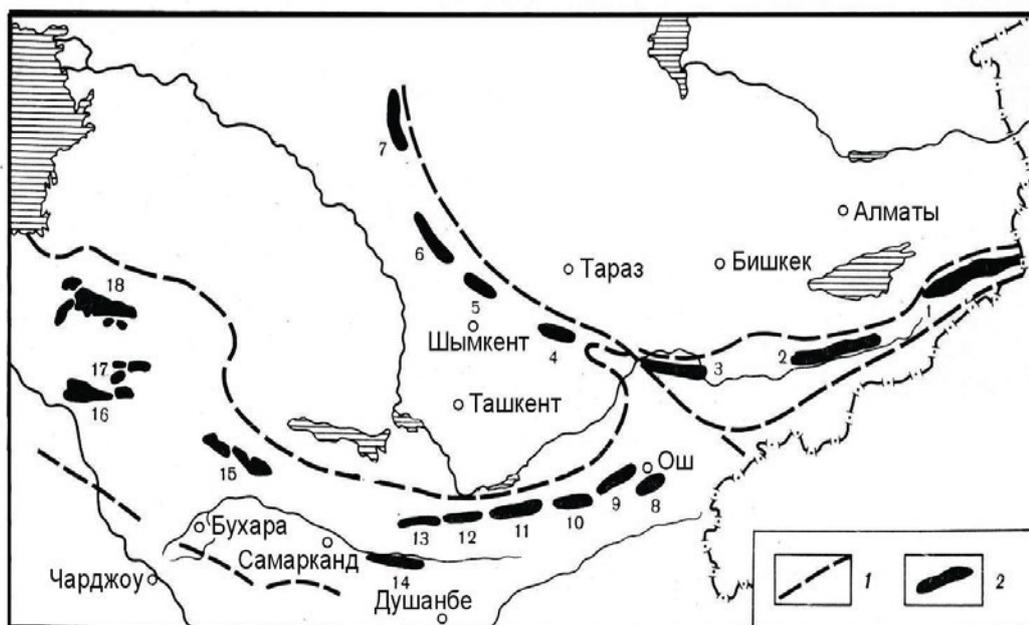
Ванадийсодержащие руды Большого Каратау считаются труднообогатимыми и трудновскрываемыми, хотя содержание пентаоксида ванадия значительно выше, чем в титаномагнетитовых рудах.

Основной преградой в освоении Каратауского бассейна все еще остается проблема обогащения и переработки руд ванадиеносных сланцев. При рациональном её решении, принимая во внимание их полиметальность и возможность комплексного использования (с учетом кремнистого горизонта на флюсовое сырье) они представляются уникальными по запасам и минеральным образованиям типа металлоносных осадков. Данные руды могут использоваться в качестве флюса при производстве желтого фосфора, кроме того, так называемые "хвосты" переработки пригодны для получения цемента и строительных материалов.

На момент проведения геологоразведочных работ запасы были отнесены к забалансовым в виду неразработанности прогрессивной технологии переработки.

Открытие ванадиевых месторождений Северо-Западного Каратау относится к 1940 г. В этот период (1941-1951 гг.) разведкой и исследованием был охвачен весь регион Северо-Западного Каратау и при этом установлено, что углеродисто-кремнистая формация является постоянным членом нижнекембрийской (курумсакской) свиты. По простиранию в современном эрозионном срезе установлены наиболее перспективные рудные поля: Баласаускандыкское, Курумсакское, Талдыкское, а также рудные участки: Алтынтауский, Верхнеранский, Коскуль-Женджеский [4, с. 239, с. 243, с. 247-249].

Рассматриваемая формация во всех известных областях развития в Казахстане, а также в Кыргызстане и Узбекистане (рисунок 1), отличается устойчивостью фаций, внешнего облика, постоянством минералого-геохимического состава и, по мнению С.Г. Анкиновича, М.М. Адышева, К.Е. Калмурзаева [27-33], сходством палеоклиматических и палеогеографических и структурно-тектонических условий, господствовавших в период образования формации.



- 1 – основные разломы Тянь-Шаня; 2 – структурно-формационные зоны:
 1 – Сары-Джаз, 2 – Джетим-Тоо, 3 – Кок-Ийрим-Тоо, 4 – Сандалашский хребет,
 5 – Жабаглы, 6 – Северо-Западный и Центральный Каратау, 7 – Улытау;
 8-18 – Южный Тянь-Шань: 8 – Карагур, 9 – Кыргызата-Наукат, 10 – Исфайрам-
 Ачыкташ, 11 – Каратанга-Сох, 12 – Сарытаг, 13 – Даргун-Маргун,
 14 – Фандарья, 15 – Северный Нуратау, 16 – Ауминзатау, 17 – Южный
 Тамдытау, 18 – Южный Букантау

Рисунок 1 – Схема распространения углеродисто-кремнисто-сланцевой формации Тянь-Шаньской складчатой системы по К.Е. Калмурзаеву

Степень детальности изучения областей развития ванадиеносных сланцев в Казахстане (рисунок 2) неодинакова. Северо-Западный Каратау (месторождения Баласаускандык, Курумсак, участки Ран, Коскуль и др.) и Жабаглинские горы, где тематические исследования проводились с 1943 г. по 1968 г. подверглись всесторонним исследованиям с проведением большого объема съемочных, горных, буровых работ с систематическим опробыванием руд, детальным изучением минералогии, отбором и анализом технологических проб с целью разработки рациональной схемы промышленного передела. Меньшие по объему работы выполнены в Улутау, Кендыктасе, Домбралытау. Предварительные, носящие оценочный характер работы, проведены в районах Жонгарии, некоторых участках Западного Прибалхашья, а для областей в Северном Казахстане (Жетигара, Ишим) и Чингизского хребта имеются лишь отрывочные данные, указывающие на повышенный кларковый фон ванадия.

Углеродисто-кремнисто-сланцевая ванадиеносная формация в Южном Казахстане представлена курумсакской свитой (в Жонгарском Алатау верхняя подсвита текелийской свиты), которая расчленяется на две самостоятельные, различающиеся по химизму, пачки – нижнюю кремнистую со средней

мощностью 10-25 м и верхнюю, в среднем, 7-12 м, известную под названием ванадиеносной [34].



1 – Северо-Западный Каратау; 2 – Жабаглы; 3 – Улытау; 4 – Жонгарский Алатау; 5 – Кендыктас; 6 – Западное Прибалхашье; 7 – Ишимская излучина; 8 – Шынгиз; 9 – Жетигара

Рисунок 2 – Схема размещения полей развития углеродисто-кремнисто-сланцевой формации в Казахстане по С.Г. Анкиновичу и Е.А. Анкиновичу

Нижняя кремнистая пачка в разрезах Каратауской и Байконурской структурно-формационных зон состоит преимущественно из черных кремнистых, углеродисто-глинисто-кремнистых сланцев, фтанитов, лидитов, микрокварцитов и является исключительно выдержанной и устойчивой по литологическому и химическому составу на огромных пространствах нижнепалеозойского разреза практически во всех областях развития формации. Кремнистая пачка имеет химический состав (%): SiO_2 94,5-97,5; Al_2O_3 0,82-1,51; $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 1,35-2,17; $\text{CaO}+\text{MgO}$ 0,50-0,94; P_2O_5 0,03-0,42; V_2O_5 0,05-0,12. Содержание других ингредиентов в этой пачке выражается в кларковых и нижекларковых концентрациях.

В работах [34] исследователей ванадиеносной пачки Большого Каратау указано, что основным носителем минерализации ванадия являются углеродисто-глинисто-кремнистые сланцы, несколько пониженные значения содержания ванадия отмечаются в углеродисто-кремнисто-глинистых сланцах, а остальные виды пород несут низкие концентрации ванадия. В результате выполнения объемных исследований учеными были определены основные минеральные носители ванадия в первичных, не подвергшихся окислению сланцах:

- сульванит ($\text{Cu}_3\text{V}^{5+}\text{S}_4$);
- патронит ($\text{V}^{4+}(\text{S}_2^{2-})_2$);
- бариевый роскоэлит $((\text{K},\text{Ba})(\text{V}^{3+},\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2[(\text{Si}_{4-n}\text{Al}_n)_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2)$;
- черныхит $((\text{Ba},\text{K},\text{NH}_4^+)(\text{V}^{3+},\text{Al},\text{Mg})_2[(\text{Si}_{4-n}\text{Al}_n)_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2)$;
- ванадийсодержащие мусковит и фенгит $((\text{K},\text{Ba},\text{Ca})(\text{Al},\text{Mg},\text{V}^{3+},\text{Fe})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$.

В этих минералах ванадий находится в основном в трех-, четырех- и пятивалентной форме.

Одновременно (1941-1951 гг.) со всесторонним изучением геологии районов развития ванадиеносных сланцев, значительные работы проделаны и по выработке рациональной схемы технологического передела этих руд. В частности, большие работы по изучению технологических свойств руды проводились в Казахском политехническом институте под руководством академика В.Д. Пономарева.

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

Однако, несмотря на не столь блестящие результаты, учеными исследования по вовлечению в производство ванадиевого сырья черносланцевых руд продолжались.

Под руководством С.Г. Анкиновича и Т.М. Альжанова проводились работы с отбором укрупненных лабораторных проб, послуживших исходным материалом для выбора рациональной схемы технологического передела ванадийсодержащих руд (В.Д. Пономарев и др. в 1963 г.) с выходом 85-87% пентаоксида ванадия в конечный продукт [35].

Впервые в 60-70-х годах Институтом металлургии и обогащения (ИМиО) АН КазССР под руководством академика А.М. Кунаева укрупненно-лабораторными технологическими исследованиями была доказана возможность комплексной переработки ванадийсодержащих руд пирро-, гидрометаллургическими способами с попутным извлечением ванадия в железофосфористый сплав (феррофосфор), получаемый при технологии получения желтого фосфора электротермическим путем. Кремнезем ванадийсодержащих руд оказался таким же качественным флюсующим оксидом, как и кремнезем тарасовских кварцитов [36, 37]. При использовании новых флюсующих добавок не наблюдалось нарушения технологических параметров промышленных рудотермических печей. Ванадий практически полностью может перейти в железофосфористый сплав, из которого методом конвертирования получают ванадиевый шлак. При этом извлечение фосфора в газовую фазу составляет 90-95%, что не нарушает технологию производства желтого фосфора электротермическим способом. Основное количество ванадия переходит в железофосфористый сплав, где его содержание может достигать 4-6%, а при конвертерном переделе шлака содержания ванадия возрастает до 15-

20%. При дальнейшем переделе шлака гидрометаллургическим способом возможно получение пентаоксида ванадия с содержанием 95-98% V_2O_5 .

Впервые в промышленных условиях на фосфорных печах мощностью 48МВт·А Чимкентского завода фосфорных солей были проведены испытания и доказано, что подшихтовка ванадийсодержащих руд Северо-Западного Каратау в качестве флюсующей добавки не нарушает технологического режима работы печей и не ухудшает качества конечной продукции – желтого фосфора. При этом попутно получается железофосфористый сплав, обогащенный ванадием (3-4%). Углерод, присутствующий в ванадийсодержащем кварците, сокращает расход восстановителя при плавке [11].

В период с 1983 по 1987 гг. по заданию СовМина и Госплана СССР необходимо было проверить весь промышленный цикл от добычи до получения пентаоксида ванадия в промышленных условиях и на основе полученных данных составить технико-экономическое обоснование о целесообразности использования ванадийсодержащих кварцитов в качестве флюса при производстве желтого фосфора. На опытном карьере Баласаускандык было добыто около 20 тыс. тонн ванадийсодержащей руды и доставлено в производственное объединение ПО «Каратау» (город Жанатас).

В ПО «Каратау» руда подвергалась дроблению и сортировке по двум фракциям: 0-10 мм – для агломерационного передела, +10-50 мм – как флюсующая добавка при плавке фосфоритов. Отсортированная руда была доставлена в город Джамбыл для АО НДФЗ (Новоджамбылский фосфорный завод).

В промышленных условиях на НДФЗ было переработано 14 тыс. тонн ванадийсодержащих кварцитов, фракций 0-10 мм, при частичном офлюсовании фосфоритового агломерата и получено 49 тыс. тонн готового окускованного агломерата. Частично офлюсованный фосфоритовый агломерат был переработан на четырех промышленных печах мощностью 80 МВт·А. При плавке фосфорита никаких нарушений в технологическом режиме не наблюдалось. Флюс фракций +10-50 мм подшихтовывался к плавке. В процессе электротермической плавки на АО НДФЗ попутно был получен железофосфористый сплав, содержащий 2-2,6% ванадия.

Полученный сплав (феррофосфор) был отправлен в Тулу на АО «Тулачермет», где традиционным способом конвертирования в 10 т конвертере был получен шлак с содержанием 15-16% V_2O_5 , который в дальнейшем использовался для получения феррованадия [38].

По результатам двух крупных промышленных испытаний было составлено технико-экономическое обоснование, утвержденное Госпланом СССР и рекомендованное к внедрению [39-41]. Технико-экономические расчеты показали целесообразность использования ванадийсодержащей руды в производстве желтого фосфора с попутным извлечением ванадия в фосфористый ферросплав, при этом себестоимость желтого фосфора снижается на 2%, а прирост мощности по фосфору составляет 1,3%. Ожидаемый экономический эффект при создании совместного производства фосфора и

ванадия в расчете на полную мощность НДФЗ составит около 2 млн у.е. Но данная работа была приостановлена из-за отсутствия горного предприятия на месторождении Баласаускандык. Из-за разрыва производственных связей, разработка ванадиевых месторождений Каратау и исследования по извлечению ценных компонентов из этих руд не были проведены до конца.

Повышенный интерес к ванадиеносным сланцам в качестве кварцита возник в последующие годы, когда из-за непоставки российских (бакальских, тарасовских) кварцитов на ферросплавные заводы Казахстана ряд предприятий вынуждены были использовать местные кварциты, в том числе и ванадиевые («ЧПОфосфор» г. Чимкент, АО «Феррохром» г. Актюбинск).

Как известно, в ванадийсодержащих кварцитах полезными компонентами для плавки являются SiO_2 – 70-80%, С – 8-10%, V_2O_5 – 1%. Эти полезные компоненты были использованы в качестве флюсов при производстве желтого фосфора и высокоуглеродистого феррохрома.

Данная технология по использованию флюса при производстве желтого фосфора была продолжена не только на фосфорных заводах «ЧПОфосфор», но и на ферросплавных заводах «Феррохром» при получении высокоуглеродистого феррохрома (ноябрь 1993 г. – июль 1994 г.). Следует отметить, что промышленные испытания также показали перспективность использования ванадийсодержащего кварцита в качестве флюса при производстве высокоуглеродистого феррохрома:

- снижается расход кокса за счет содержания углерода в руде;
- повышается мощность печи за счет повышения электросопротивления в ванне электродуговой печи;
- снижаются потери хрома со шлаком за счет снижения вязкости шлака.

Это приводит к увеличению выхода готового продукта – высокоуглеродистого феррохрома на 0,5-0,9%, причем ванадий полностью переходит в высокоуглеродистый феррохром, где его содержание достигает 0,1-0,2% [42].

Однако пирометаллургическая технология достаточно энергоемка и, кроме того, требует комплексности переработки всех составляющих полезных компонентов сырья.

1.2 Существующие и новые перспективные способы переработки ванадийсодержащего сырья

В настоящее время гидromеталлургическая технология переработки ванадийсодержащих руд в общем объеме представляется более перспективной и экономичной по сравнению с пирометаллургическим переделом.

В работе [43] описан способ переработки ванадийсодержащего сырья, включающий обжиг, сернокислотное выщелачивание огарка в одну стадию и гидролиз полученных растворов. При этом обжиг сырья ведут после смачивания его раствором серной кислоты при 150-350°C, а расход серной кислоты на технологический цикл поддерживают из соотношения по стадиям обжиг – выщелачивание, равным (60-80):(20-40)%. Достижимым результатом

является высокое извлечение ванадия в раствор с одновременно низкими энергозатратами и расходом реагента.

В работе [44] описан способ переработки ванадийсодержащего сырья: ванадийсодержащих руд, ванадийсодержащих шлаков металлургического производства, отработанных ванадиевых катализаторов и, в частности, комплексной переработки кварцитов Каратау гидromеталлургическим способом. Техническим результатом изобретения является повышение степени разделения ванадия от урана и фосфора и увеличение производительности процесса. Способ переработки ванадийсодержащего сырья включает кислотное выщелачивание, сорбцию смолой ванадия, урана и фосфора из растворов выщелачивания до насыщения смолы ванадием, десорбцию ванадия из смолы и получение оксида ванадия. При этом проводят двухконтурное насыщение смолы ванадием: первоначально до 200-250 г/кг путем сорбции из растворов выщелачивания. Затем донасыщают до 450-650 г/кг обработкой растворами ванадиевой кислоты, содержащими не менее 15 г/л оксида ванадия, с одновременным выделением урана и фосфора в маточный раствор. Десорбцию ванадия со смолы, насыщенной ванадием до 450-650 г/кг, ведут методом твердофазной или жидкофазной десорбции. В качестве растворов ванадиевой кислоты используют десорбаты жидкофазной десорбции или растворы, приготовленные из метаванадата аммония.

В работе [45] описан способ переработки ванадийсодержащего сырья, а именно продукта пирометаллургического обогащения ванадийсодержащих конвертерных шлаков и шламов ферросплавного производства. Способ включает приготовление из сырья водной пульпы, введение в нее серной кислоты и анионита для выщелачивания и извлечения ванадия сорбцией из пульпы. После сорбции проводят вывод насыщенного анионита, его промывку, десорбцию ванадия из анионита и ввод отрегенированного анионита на стадию выщелачивания и сорбции. При этом водную ванадиевую пульпу готовят из ванадийсодержащего сырья, в качестве которого используют окисленные шлак либо шлам при pH 11,5-7,5. Введение серной кислоты в приготовленную водную пульпу осуществляют при T:Ж=1:2 и до pH 4,5-4,0. Извлечение ванадия из пульпы ведут противоточной сорбцией при pH 4,5-1,8 с последующей промывкой насыщенного ионита на дренаже. При выводе насыщенного анионита в пульпе поддерживают pH 4,5-4,0, а при вводе отрегенированного анионита pH снижают до 2,0-1,8. Техническим результатом изобретения является повышение извлечения ванадия, устранение высадки труднорастворимых форм ванадия в момент выщелачивания, обеспечение полноты насыщения сорбента и минимального концентрирования на нем примесей, сокращение расхода серной кислоты, а также сокращение операций технологической схемы.

В работе [46] описан способ переработки конвертерных ванадийсодержащих шлаков. Способ включает обжиг шлака в присутствии реакционной добавки, выщелачивание огарка раствором соды с получением ванадатного раствора и выделением из него оксида ванадия. При обжиге в

качестве реакционной добавки вводят отвальный шлак ванадиевого производства, содержащий гематит и оксид марганца, при мольном соотношении ванадия к марганцу, равном 1:1. Обжиг ведут при 800-850°C в течение 3-х часов, выщелачивание проводят раствором соды при мольном соотношении $V_2O_5:Na_2CO_3$, равном 1:1,2-1,8, с фильтрацией раствора ванадата натрия и промывкой осадка водой. Из полученного раствора разделяют ванадий и натрий электрохимической обработкой в мембранной системе, сорбцией или нейтрализацией серной кислотой с последующим осаждением солей поливанадиевых кислот. Техническим результатом является повышение извлечения и качества ванадиевой продукции, снижение сброса сливных вод.

В работе [47] описан способ получения ванадия из шлаков и других ванадийсодержащих материалов, который может быть использован при производстве ванадиевой продукции. Снижение содержания примесей в пентаоксиде ванадия, снижение загрязнения окружающей среды и получение пентаоксида ванадия, обогащенного до 10-20%, удобного для выплавки низкомарганцовистого феррованадия, достигается за счет того, что перед отмывкой пентаоксида ванадия водой на фильтре формируют слой осадка пасты пентаоксида диванадия с остаточной влажностью 40-70%, затем через образовавшийся слой пасты пентаоксида диванадия прокачивают со скоростью 0,1-1,0 м³/мин раствор сульфата железа (II) с концентрацией 5-20 г/л катиона и рН 2,0-3,6, при этом объем промывки определяют из формулы $V_{\text{промывки}} = 2,5 \cdot P_{V_2O_5} \cdot x_{MnO}$ (м³), где $V_{\text{промывки}}$ – объем промывки, м³; $P_{V_2O_5}$ – вес исходного пентаоксида диванадия (по сухому), т; x_{MnO} – содержание MnO в исходном пентаоксиде диванадия, %. Обработка концентрата пентаоксида ванадия по предлагаемому регламенту позволяет получить продукцию с содержанием марганца, удовлетворяющим требованиям международного стандарта на технический пентаоксид ванадия, и использовать его для выплавки низкомарганцовистого феррованадия и специальных сплавов.

В работе [48] описан способ извлечения, очистки и концентрирования ванадия, например, при переработке оборотных маточных растворов производства V_2O_5 и кислых растворов выщелачивания зол от сжигания мазута. Способ извлечения ванадия из слабокислых сред включает экстракцию азотсодержащим экстрагентом, в качестве которого используют N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-ββ-дигидроксиэтиламин (НБЭА) в органическом разбавителе. После экстракции проводят реэкстракцию ванадия раствором аммиака. Техническим результатом изобретения является повышение степени извлечения ванадия из слабокислых растворов.

В работе [49] описан способ получения пентаоксида из окситрихлорида титана – побочного продукта, образующегося при производстве губчатого титана. Задачей изобретения является повышение извлечения ванадия за счет сокращения стадий промывки осадка, уменьшение расхода воды и сокращение безвозвратных потерь ванадия с промывками. Способ получения пентаоксида ванадия включает разложение окситрихлорида ванадия щелочным раствором, содержащим добавки хлорида натрия и аммонийсодержащего неорганического

соединения, с получением метаванадата аммония, который затем отделяют от маточного раствора, осадок промывают, сушат и прокаливают с получением пентаоксида ванадия. В качестве добавки к щелочному раствору используют смесь нитрата аммония и хлорида натрия при соотношении 1:1. Стадию разложения окситрихлорида ванадия осуществляют в течение 0,5-1,5 ч, в маточный раствор после отделения осадка дополнительно вводят щелочной реагент и направляют на стадию разложения, а в качестве щелочного реагента используют гидроксид натрия до концентрации 40-120 г/л.

В работе [50] описан способ получения пентаоксида ванадия из окситрихлорида ванадия – побочного продукта производства губчатого титана. Способ включает разложение окситрихлорида ванадия щелочным раствором с получением метаванадата натрия, загрузку твердого аммонийсодержащего неорганического соединения с получением пульпы метаванадата аммония, затем осадка метаванадата аммония, его промывку, сушку и прокаливание до получения пентаоксида ванадия. В качестве щелочного раствора используют смесь карбоната натрия с гидроксидом натрия при массовом соотношении (0,05-0,1):1, для чего в водный раствор в виде маточных растворов от промывки пульпы метаванадата натрия и промывки пульпы метаванадата аммония, последовательно загружают твердый карбонат натрия, затем раствор гидроксида натрия при массовой концентрации 100-150 г/л. В полученный щелочной раствор загружают раствор окситрихлорида ванадия до содержания рН среды, равной 7-8, с получением пульпы. Маточный раствор метаванадата натрия после фильтрации пульпы обрабатывают твердой солью аммонийсодержащего неорганического соединения с получением пульпы метаванадата аммония. Техническим результатом является повышение степени извлечения ванадия в готовый продукт до 98,5-98,8%.

В работе [51] описан способ извлечения чистого пентаоксида ванадия из шлака, полученного при его производстве. В данном способе предварительно измельченный ванадийсодержащий шлак сплавляют с едким натром с получением метаванадата натрия. Затем проводят выщелачивание водой с последующим отделением раствора от твердой фазы. В полученный раствор добавляют неорганическую кислоту для достижения значения $\text{pH} \leq 4$ и вводят сорбент, в качестве которого используют порошкообразный уголь, модифицированный катионоактивными азотсодержащими поверхностно-активными веществами (ПАВ). После проведения процесса сорбции отработанный сорбент отделяют от жидкой фазы, сушат и обжигают при температуре 600-640°C с получением чистого пентаоксида ванадия. В качестве катионоактивных азотсодержащих поверхностно-активных веществ берут, например, лаурилдиметилбензиламмоний хлорид, цитилпиридиний хлористый, полигескаметиленгуанидин гидрохлорид. Технический результат - расширение сырьевой базы для получения пентаоксида ванадия, обеспечение высокого выхода и высокой степени чистоты пентаоксида ванадия.

1.3 Выбор и обоснование направления исследований по разработке технологии переработки ванадийсодержащих руд

В результате анализа литературных данных, следует отметить, что известные способы переработки ванадийсодержащих руд с применением кислотного выщелачивания без обжига или с обжигом при низких температурах (до 700°C) не обеспечат полное извлечения ванадия из руд месторождений Баласаускандык и Курумсак, поскольку в них ванадий одновременно может находиться не только в структуре сульфидов и гидроксидов в виде катиона, в структуре слюд в виде изоморфной примеси, но также в новообразованных минералах и соединениях в форме анионных комплексов. В данном случае окислительно-восстановительный обжиг в присутствии солей щелочных металлов может способствовать переводу ванадия в растворимую форму, что обеспечит более полное извлечение ванадия в последующих стадиях.

Известные – предложенные до настоящего времени и применяющиеся в опытно-промышленном предприятии ТОО «Балауса» пирометаллургические (обжиг при 750°C), гидрохимические (выщелачивание) и другие методы (сорбция) переработки ванадийсодержащих руд Большого Каратау не рассматривают окисления низших валентностей ванадия, в связи с чем не обеспечивается полное извлечение ванадия из руд. Кроме того, данные существующие способы не рассматривают комплексную переработку ванадийсодержащих руд Большого Каратау – извлечение из них других ценных составляющих (уран, РЗЭ) практически невозможно. Использование электрохимического способа даст огромные перспективы для усовершенствования технологии переработки ванадийсодержащих руд Большого Каратау и создания собственного производства ванадия и сопутствующих ему ценных элементов (урана, РЗЭ).

Электрохимический способ – это способ совмещения трех процессов в одном цикле в анодном пространстве, т.е. окисления, выщелачивания ванадия и активации выщелачивающего раствора под воздействием постоянного тока.

Использование электрохимического способа для переработки ванадийсодержащих руд, позволило бы не только повысить степень извлечения ванадия в конечный товарный продукт, но и реализовать комплексную пиро-гидро-электрометаллургическую переработку данной руды. В связи с этим исследование электрохимического окисления ванадийсодержащих руд Большого Каратау представляет большой научный и практический интерес, и позволит организовать собственное производство ванадия и др. ценных сопутствующих элементов с высокой степенью извлечения их в товарный продукт.

Во многих работах [52-57] в качестве ванадийсодержащего вторичного сырья используют твердые отходы, образующиеся от сжигания углеродистого топлива (угля, мазутов и др.) на ТЭС, а также отработанные ванадиевые катализаторы химической промышленности. В этих отходах ванадий находится в основном в виде V_2O_4 и V_2O_5 , в различном соотношении. В отработанных

катализаторах, кроме ванадия (5-8%), содержатся от 35 до 65% SiO_2 , ~10% K_2O , 10-15% сульфатов, углерод и др. примеси. Твердые отходы ТЭС (золы и шлаки) состоят до 80-90% из смеси SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , CaO , MgO , до 10% несгоревшего углерода, остальное – соединения титана, ванадия, германия, галлия, серы и урана. Содержание ванадия в отходах ТЭС в среднем составляет 5-15%, что значительно выше, чем в руде. Несмотря на это, основная масса таких шлаков и зол служат сырьём для производства строительных материалов.

С целью повышения степени извлечения ванадия, в основном из отработанных катализаторов, как в пиро-, так и в гидрометаллургических технологиях переработки данных отходов предусматривается процесс окисления четырехвалентного ванадия до пятивалентного состояния. Например, в работе [58] предлагается технологическая схема извлечения ванадия из отработанных сернокислотных катализаторов, основными стадиями которой являются: электрохимическое окисление, сернокислотное выщелачивание, фильтрование пульпы, осаждение, термическое разложение и получение чистого пентаоксида ванадия. В результате проведенных исследований получен ванадиевый продукт с содержанием более 98% V_2O_5 . Степень извлечения ванадия составила 89,2-92,3%. В качестве окислителя при выщелачивании отработанных катализаторов использовали раствор H_2O_2 концентрации 10%. В результате установлено, что при использовании вышеуказанного раствора степень перевода ванадия в раствор составила 87,2-91,3%. Кроме того, в данной работе были проведены опыты по определению возможности электрохимического способа окисления ванадия (IV). Опыты по электрохимическому окислению и извлечению ванадия проводили серной кислотой концентрации 3-7%. Авторами установлено, что электрохимическое окисление ванадия из 4-х валентного состояния в 5-ти валентное происходит на 95-97%.

В работе [59] при переработке ванадиевых катализаторов окисление четырехвалентного ванадия до пятивалентного осуществляют в электролизере с ионитовой мембраной с дальнейшим осаждением пентаоксида ванадия кипячением раствора. Для этого отработанные ванадиевые катализаторы вначале выщелачивают водой в две стадии при 90°C . Фильтрат после двух стадий объединяют и направляют на электроокисление ванадия (V^{4+}). Окисление проводили в гальваностатическом режиме с использованием трехкамерного электролизера. Анодное и катодное пространства разделены анионитовыми мембранами МА-40-2С. Анодом служил платинированный титан, катодами - нержавеющая сталь, католитом – 5%-ный раствор K_2SO_4 . В анодное пространство помещали раствор, полученный при водном выщелачивании ОВК. Далее при кипячении окисленного раствора в течение 1,5 ч осаждают пентаоксид ванадия с получением товарного продукта, содержащего до 90% V_2O_5 .

Также разработан ряд электрометаллургических схем переработки отработанных ванадиевых катализаторов [60], включающий электролитическое

окисление четырехвалентного ванадия до пятивалентного. Авторами этих работ разработаны технологические схемы, предусматривающие электрохимическое окисление, серно кислотное выщелачивание, фильтрование пульпы, осаждение и термическое выделение ванадиевого продукта с содержанием V_2O_5 до 98%.

В работах [61] авторы выделяют основные цели и пути осуществления электрохимического выщелачивания металлов из руд, являющегося весьма перспективным направлением технологии. По мнению авторов, электровыщелачивание основано на таких классификационных признаках, как среда выщелачивания, интенсификация процесса, характер электрического тока и вид обработки им, его параметры и др. Согласно этим признакам, в частности, вмещающей активной жидкой среде, электрохимическое выщелачивание металлов из руд можно подразделить на процессы, происходящие в нейтральной водной среде, растворах кислот, щелочей, анолите и в среде микроорганизмов. Интенсификация электрохимического выщелачивания возможна в результате наложения колебательных волн, под влиянием различных катализаторов, окислителей, деполяризаторов, при повышенном давлении и температуре или под влиянием радиоактивного излучения. Так, например, в некоторых случаях интенсификация достигается активной циркуляцией водных растворов и проявлением деполяризаторов (O_2 , Fe^{3+} , HS^+ , S^{2-} и др.). Растворы выносят продукты электрохимической реакции из зоны контакта руды с технологическими агентами. Деполяризаторы вступают в реакцию с продуктами электрохимического растворения, препятствуя их накоплению на поверхности выщелачиваемых сульфидных золотосодержащих руд.

Следующее подразделение электрохимического выщелачивания определяется объектом наложения электрического тока. Электрический ток накладывают на выщелачиваемую горную массу или производят электротокую обработку технологических растворов (получение анолита или активных жидкостей). На этом принципе, помимо выщелачивания в условиях гидрометаллургических заводов, например, в промышленных электролизерах, электрохимическое растворение металлов можно проводить и в массивах подземного и кучного выщелачивания. Другой важный аспект - характер электрического тока: постоянный; переменный (инфранизкой или промышленной частоты – 50 Гц); высоко- и сверхвысокочастотный ток. Следовательно, электрохимическое выщелачивание металлов можно проводить как переменным (в основном, это валовое выщелачивание металлов), так и постоянным (обеспечивающим селективность процесса) электрическим током. Основной предпосылкой применения постоянного электрического тока для интенсификации процессов выщелачивания является возникновение электрокинетических явлений под действием тока, химических процессов при электролизе, а также их ускорение. В этой связи по отношению к виду электрического тока металлы подразделяют на следующие группы [62]:

– устойчивые при выщелачивании переменным асимметричным током (Ni, Pt);

- неустойчивые (скорость их растворения возрастает) при выщелачивании переменным током (Pb);
- металлы, скорость растворения которых снижается при переходе от постоянного тока к переменному (Cd, Au);
- металлы, скорость растворения которых постоянна и не зависит от направления катодного импульса (Mo, W, Al).

При изоморфном вхождении элементов в решетку минеральных образований их перевод в состав растворов в электролизере можно осуществить только при полном разложении компонента, связанного с ними. Некоторые неструктурные примеси удается перевести в растворы, при неподвижных основных минералах. Окислительная способность среды в электролизере регулируется изменением количества пропущенного через раствор электричества и плотностью тока на аноде. При этом необходимо различать обратимые и необратимые электрохимические процессы. В первом случае для разделения продуктов анодных и катодных реакций применяются электролизеры с диафрагмой, проницаемой для электрического тока, или электроды с различной площадью поверхности. Во втором случае целесообразно применять совместное погружение электродов в раствор реагента.

Сущность одного из методов электрохимического выщелачивания заключается в совмещении в одном аппарате - электролизере двух процессов – получения окислителей (методом электролиза водных растворов) и окисления сульфидов.

Электрохимическую обработку растворов осуществляют в диафрагменном электролизере путем их подачи в анодную и катодную зоны в режиме противотока в течение 2-30 минут при ступенчатом изменении плотности тока: на первой ступени – 250-520 А/м² (в течение 0,5-10 мин), на второй ступени – 110-200 А/м². После электрохимической обработки растворов в анодной зоне снижается величина рН в кислую область, повышается значение ОВП и кислотность с одновременным повышением в растворах катодной зоны значения рН в щелочную область, снижением кислотности и ОВП. То есть после электрохимической обработки в растворах анодной зоны возрастают окислительные свойства с одновременным увеличением щелочных свойств в растворах катодной зоны. Чтобы перевести соединение в раствор, необходимо разрушить кристаллическую решетку минерала, разорвав химические связи между ионами или атомами. Селективность этого процесса основывается на том, что химическая устойчивость различных минералов обуславливается определенными энергиями их кристаллических решеток, зависящими от типа решетки, размера связанных в ней частиц (ионов, атомов и молекул), вида химической связи между ними, степени окисления элементов, а также поляризующей способности катионов, поляризуемости анионов, совершенства структуры кристаллов и других факторов [63, 64].

В процессе электрохимического растворения горных пород, наибольшей степенью извлечения характеризуются элементы-примеси, причем наблюдается

обратная зависимость между концентрацией элемента в горной массе и степенью его извлечения. С учетом разницы этих и других параметров для различных минералов можно добиться селективного электрохимического выщелачивания металлов из руд. Технологически селективное выщелачивание металлов достигается варьированием плотности электрического тока, концентрации химического реагента, продолжительности электрохимической обработки и величины сопротивления руд и растворов.

На практике необходимо учитывать, что эти изменения обусловлены регулированием окислительно-восстановительного потенциала и рН среды, поляризацией минералов или образованием активных агентов. Например, известно, что с ростом рН окислительный потенциал воды падает. В этих условиях электродный потенциал минералов, подвергающихся окислению, также изменяется (обычно в сторону понижения). С увеличением щелочности сернокислой среды и доступа кислорода окислительный потенциал снижается, а электродный потенциал (например, арсенидов Ni, Co, Fe) изменяется неравномерно, с общей тенденцией к понижению.

Селективность процесса электрохимического выщелачивания различных металлов достигается также и путем изменения электропроводности рудной - горной массы и технологических растворов. Электропроводность технологических растворов находится в прямой зависимости от концентрации растворенных в ней реагентов и солей. Например, замена раствора HCl на NaCl при их концентрации 1 г/дм³ при прочих равных условиях почти в 10 раз увеличивает сопротивление раствора. А если заменить NaCl на KCl, то это различие будет еще значительнее. Влияние вида солевого состава на удельное сопротивление растворов обуславливается разной степенью диссоциации молекул многих солей и различной скоростью перемещения их ионов в растворе под действием электрического поля [65-69].

Авторами работ [70-76] показаны перспективность использования электрохимических способов для переработки сульфидных руд тяжелых металлов.

Из литературного обзора выявлено, что на практике существуют способы электроокисления и электровыщелачивания различных металлов из руд и отходов. При этом данный способ применяется для окисления четырехвалентного ванадия до пятивалентного состояния только при переработке ванадийсодержащих отходов (в том числе, твердых отходов ТЭС и отработанных катализаторов), но применение электрохимических способов для окисления ванадия из природного сырья не исследовано. Но при этом, в работе [77] авторы отмечают, что из числа известных в мире способов переработки ванадийсодержащих руд, исследование и применение электролитических способов для переработки ванадийсодержащих роскоэлитовых руд Каратау представляет огромный практический интерес и нуждается в дальнейшей разработке. При этом авторы обращают внимание исследователей на то, что переработка руд Каратауского месторождения по традиционной технологии, включающей обжиг, водное или кислотное выщелачивание огарка, очистку

раствора и осаждение ванадия в виде пентаоксида или других соединений, сопровождается некоторыми трудностями. Эти трудности авторы связывают со сложным составом Каратауских ванадийсодержащих руд. Также авторы отмечают, что при использовании электролитических методов переработки ванадийсодержащих руд теоретические предпосылки подтверждают возможность выделения ванадия в виде аниона из щелочных растворов, так как потенциал разряда ионов ванадия лежит в пределах 0,3-0,8 В.

В настоящее время в Казахском национальном исследовательском техническом университете (КазНТИУ) имени К.И. Сатпаева ведутся работы по получению метаванадата аммония, углеродсодержащего продукта и чистого оксида кремния из ванадийсодержащей руды. Параллельно проводятся научные исследования по разработке гидрометаллургической технологии переработки ванадийсодержащей руды Большого Каратау [78].

Выводы по 1 разделу

1. Многолетние исследования показали, что основным носителем ванадия в первичных, не подвергшихся окислению сланцах являются такие соединения, как: сульванит ($\text{Cu}_3\text{V}^{5+}\text{S}_4$), патронит ($\text{V}^{4+}(\text{S}_2^{2-})_2$), бариевый роскоэлит $((\text{K},\text{Ba})(\text{V}^{3+},\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2[(\text{Si}_{4-n}\text{Al}_n)_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2)$, черныхит $((\text{Ba},\text{K},\text{NH}_4^+)(\text{V}^{3+},\text{Al},\text{Mg})_2[(\text{Si}_{4-n}\text{Al}_n)_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2)$, ванадийсодержащие мусковит и фенгит $((\text{K},\text{Ba},\text{Ca})(\text{Al},\text{Mg},\text{V}^{3+},\text{Fe})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$. В этих минералах ванадий находится преимущественно в трех-, четырех- и редко пятивалентной форме.

2. В рудах содержатся такие полезные компоненты, используемые для электротермической плавки, как углистое вещество (8-10%) – восстановитель, кремнезем (до 80% SiO_2) – флюс, щелочные металлы (до 2%) – для снижения вязкости расплава. Присутствие данных компонентов в исходном сырье позволяет значительно снизить расход восстановителя и флюсующих добавок, необходимых при плавке. Кроме того, щелочные добавки улучшают шлаковый режим в печи, а ванадий полностью может перейти и концентрироваться в железном сплаве, а. Также одним из путей переработки ванадийсодержащей руды является использование ее в качестве флюса. При этом ванадий концентрируется в металлсодержащем сплаве, который далее перерабатывается для получения товарного продукта – пентаоксида ванадия. Этот пирометаллургический метод достаточно энергоемок и требует значительных затрат на производство ванадиевой продукции.

3. Наиболее экономичным является на наш взгляд гидрометаллургическая технология переработки ванадийсодержащих руд, не требующая высоких температур и больших агрегатов на всех стадиях передела. Одним из методов гидрометаллургической переработки является автоклавный способ с получением метаванадата аммония. Данная технология, предусматривающая производство товарного метаванадата аммония применяется на месторождении Баласаускандык. Однако данной технологии присущи свои недостатки. В качестве альтернативного пути решения вышеуказанной проблемы нами предлагается параллельный путь переработки ванадийсодержащей руды в

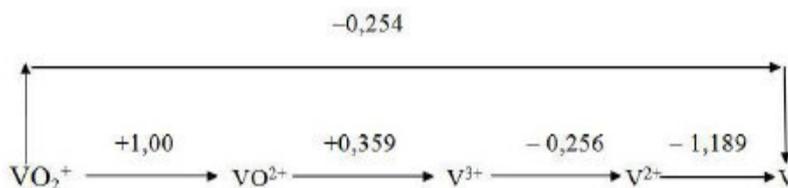
анодном пространстве электрохимическим способом, включающим окисление, выщелачивание ванадия и активацию выщелачивающего раствора. При окислении трех-, четырехвалентного ванадия в анодном пространстве ванадий доокисляется до пятивалентного состояния, что способствует полному выщелачиванию в кислой среде.

В свете вышеизложенного, Каратауский ванадиеносный бассейн представляется весьма перспективным объектом для исследований, так как возможна его переработка не только пирометаллургическими приемами в качестве флюса, но и гидрометаллургическим способом, совмещающим одновременно окисление и выщелачивание в анодном пространстве ванадийсодержащей руды раствором определенного состава.

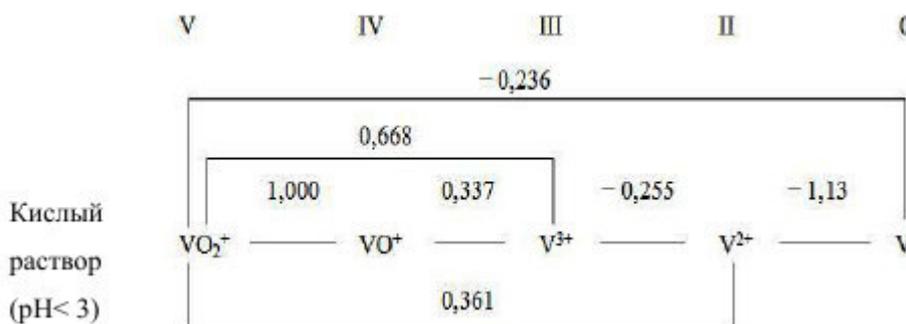
2.1 Формы нахождения ванадия в рудах и его поведение при гидрометаллургической переработке

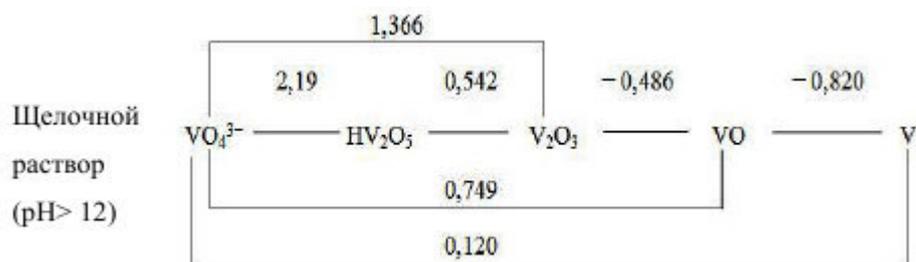
Благодаря переменной валентности ванадий обладает большой склонностью к комплексообразованию. Поэтому ванадий образует большое количество разнообразных соединений. Известны химические соединения двух-, трех-, четырех- и пятивалентного ванадия. Наиболее устойчивыми являются соединения пятивалентного ванадия, что связано с наличием и расположением электронов в его атоме: 1, 8, 11, 2. Отдавая два внешних электрона и три электрона со следующей оболочки, ванадий приобретает устойчивую структуру атома инертного газа аргона. Сравнительно устойчивы соединения четырехвалентного ванадия. Нормальный окислительно-восстановительный потенциал системы V^{5+}/V^{4+} равен 1,01 В. Энергетически легко осуществляется переход ванадия от пятивалентного к четырехвалентному состоянию и обратно.

Для обобщения данных о стандартных потенциалах переходов между степенями окисления элементов, в том числе ванадия, можно использовать диаграмму Латимера. Для ее изображения записывают в ряд окисленные и восстановленные формы этих переходов (электрохимических полуреакций) и соединяют их стрелками по направлению восстановления с указанием соответствующего значения нормального потенциала E° (в вольтах). При этом следует учитывать, что значения потенциала E° приняты в расчете на один электрон. Такая диаграмма, построенная для ванадия, существующего в кислых растворах, имеет вид [79]:



Авторами [80] приводятся следующие диаграммы для ванадия, находящегося в кислых ($pH < 3$) и щелочных растворах ($pH > 12$):





Таким образом, ванадий наиболее легко выщелачивается из кислых и щелочных растворов в виде пентаоксида ванадия. Поэтому, необходимо низшие (II, III, IV) оксиды ванадия перевести в высшее (V) состояние.

2.2 Свойства и влияние окислителей на извлечение ванадия из руд в процессе выщелачивания

Применению окислителей при выщелачивании ванадия посвящено значительное количество работ [81-87]. В качестве окислителей рассматривали кислород, перманганаты, пероксид водорода, хлорсодержащие окислители и др.

Применение кислорода, в частности кислорода воздуха, определяется его доступностью, сравнительной дешевизной и довольно сильным окислительным действием.

Мерой окислительной активности кислорода в водных растворах служит ОВП:



Реакция протекает по уравнению:



Кинетическое уравнение имеет вид:

$$-d[\text{V(IV)}]/dt = k[\text{V(IV)}] \cdot [\text{O}_2]/[\text{H}^+] \quad (5)$$

Исследования воздействия различных окислителей при сернокислотном выщелачивании ванадия показали, что окислители, обеспечивающие высокий и постоянный ОВП являются наиболее эффективными для извлечения ванадия.

Стандартный ОВП системы $(\text{VO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{V}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O})$ в сернокислотном растворе составляет 0,668 В. Стандартные ОВП некоторых окислительных систем приведены в таблице 2 [83].

Для процессов извлечения ванадия из ванадийсодержащих руд важное значение имеет константа равновесия ионов V^{5+} . Константы равновесия ионов пентавалентного ванадия в водных растворах [84] меняются от -108,0 до 25,5.

Таблица 2 – Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы окислительных систем

Электродная реакция	Потенциал E, В	Растворитель	Температура, °С
$V^{2+} + 2e^{-} \rightarrow V$	-1,175	вода	25
$HV_6O_{17}^{3-} + 16H_2O + 30e^{-} \rightarrow 6V + 33OH^{-}$	-1,157	вода	25
$V^{3+} + 3e^{-} \rightarrow V$	-0,87	вода	25
$V_2O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2V + 2H_2O$	-0,82	вода	25
$V^{3+} + e^{-} \rightarrow V^{2+}$	-0,255	вода	25
$V(OH)_4^{+} + 4H^{+} + 5e^{-} \rightarrow V + 4H_2O$	-0,254	вода	25
$VO_2^{+} + 4H^{+} + 5e^{-} \rightarrow V + 2H_2O$	-0,25	вода	25
$VO^{2+} + e^{-} \rightarrow VO^{+}$	-0,044	вода	25
$VO_2^{2+} + 4H^{+} + 2e^{-} \rightarrow V^{4+} + 2H_2O$	+0,337	вода	25
$HV_2O_5^{-} + 9H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2V^{2+} + 5H_2O$	+0,338	вода	25
$VO^{2+} + 2H^{+} + e^{-} \rightarrow V^{3+} + H_2O$	+0,360	вода	25
$VO_2^{+} + 4H^{+} + 3e^{-} \rightarrow V^{2+} + 2H_2O$	+0,360	вода	25
$V(CN)_8^{3-} + e^{-} \rightarrow V(CN)_8^{4-}$	+0,51	вода	25
$VO_2^{+} + 4H^{+} + 2e^{-} \rightarrow V^{3+} + 2H_2O$	+0,668	вода	25
$H_3V_2O_7^{-} + 3H^{+} + 2e^{-} \rightarrow V_2O_4 + 3H_2O$	+0,806	вода	25
$V_2O_5 + 6H^{+} + 2e^{-} \rightarrow 2VO^{2+} + 3H_2O$	+0,958	вода	25
$V(OH)_4^{+} + 2e^{-} \rightarrow VO^{2+} + 3H_2O$	+1,00	вода	25
$VO_2^{+} + 2H^{+} + e^{-} \rightarrow VO^{2+} + H_2O$	+1,004	вода	25
$VO_4^{2-} + 6H^{+} + e^{-} \rightarrow VO^{2+} + 3H_2O$	+1,031	вода	25
$H_3V_2O_7^{-} + 7H^{+} + 2e^{-} \rightarrow 2VO^{2+} + 5H_2O$	+1,096	вода	25
$HVO_3 + 3H^{+} + e^{-} \rightarrow VO^{2+} + 2H_2O$	+1,10	вода	25
$VO_4^{3-} + 6H^{+} + 2e^{-} \rightarrow VO^{+} + 3H_2O$	+1,256	вода	25
$H_2VO_4^{+} + 4H^{+} + e^{-} \rightarrow VO^{2+} + 3H_2O$	+1,314	вода	25

Сводная таблица констант равновесия приведена в *Приложении А*.

По данным [85], окисление диоксида ванадия кислородом весьма эффективно протекает в интервале рН 3-5,5 и малоэффективно при рН 2-2,5, что ограничивает применение кислорода в качестве окислителя при сернокислотном выщелачивании, допуская его использование лишь на первоначальном этапе отработки (на стадии закисления).

Традиционным окислителем, применяемым при выщелачивании ванадийсодержащих руд, является диоксид марганца в виде природного пиролюзита, содержащего 40-70% MnO_2 . Окисление четырехвалентного ванадия в рудных минералах с помощью пиролюзита в растворе протекает по реакции:



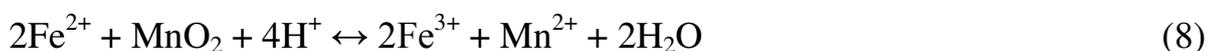
Реакция (6) протекает очень медленно, хотя стандартный окислительный потенциал системы $(MnO_2 + 4H^{+} + 2e^{-}) / (Mn^{2+} + 2H_2O)$ значителен и составляет 1,22 В, а стандартный ОВП системы $(VO_2^{2+} + 4H^{+} + 2e^{-}) / (V^{4+} + 2H_2O)$ в сернокислотном растворе составляет 0,337 В.

Известно, что значение ОВП указывает лишь на потенциальную возможность системы, но не может служить однозначным критерием реальной скорости процесса окисления VO_2 . В частности, для окисления VO_2 с помощью MnO_2 в отсутствие трехвалентного железа необходим контакт двух твердых фаз, что во многом случае осуществить весьма затруднительно.

Однако в присутствии ионов трехвалентного железа скорость окисления V(IV) и соответственно перевода ванадия в раствор возрастает в несколько раз, что обусловлено непрерывным контактированием ионов трехвалентного железа с реакционной поверхностью минералов четырехвалентного ванадия. При этом ионы трехвалентного железа являются непосредственным окислителем V(IV) :



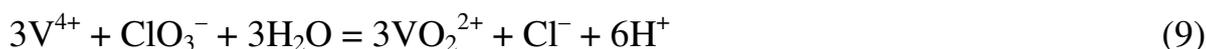
а роль пиролюзита сводится в основном к регенерации ионов трехвалентного железа:



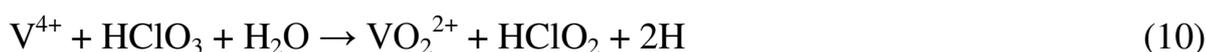
В процессе выщелачивания ванадия с помощью MnO_2 поддерживают отношение концентраций ионов $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ не менее единицы. При этом степень растворения VO_2 при ОВП больше 0,55 В ($t=85^\circ\text{C}$) не увеличивается, поэтому нет необходимости вести процесс при повышенном расходе MnO_2 .

В рассматриваемой реакции окисления V(IV) ионы трехвалентного железа являются катализатором, исполняя роль передатчика электронов от V(IV) к Mn(IV) .

Другим традиционным окислителем являются хлораты натрия и калия. Авторы работы [86] исследовали окисление четырехвалентного ванадия хлоратом калия. Было установлено, что реагенты взаимодействуют в мольном отношении 3:1, а уравнение реакции имеет вид:



На основании анализа полученных результатов делается вывод, что медленной стадией реакции является взаимодействие ионов V^{4+} с недиссоциированной HClO_3 .



Дальнейшее восстановление HClO_2 протекает по следующей схеме:



Константа скорости второго порядка в 0,5Н H₂SO₄ примерно в 14 раз меньше, чем в 0,5Н HClO₄. Ионы SO₄²⁻ оказывают значительное ингибирующее действие на реакцию.

Ионы Fe²⁺ значительно ускоряют окисление V(IV) хлоратом калия как в HClO₄, так и в H₂SO₄.

Кинетическое уравнение каталитической реакции имеет вид:



Предполагается, что механизм этой реакции состоит из двух стадий:



причем первая стадия медленная, а вторая – быстрая. В этом случае скорость окисления V(IV) будет определяться скоростью медленной стадии, следовательно, наблюдаемая реакция будет иметь первый порядок по Fe(II) и HClO₃ и нулевой по V(IV), что соответствует опыту.

На основании анализа окисления V(IV) в работе [79] расположили хлорсодержащие окислители в следующем порядке по мере уменьшения скорости их взаимодействия с V(IV): ClO₂⁻ > ClO₂ > ClO⁻ > Cl₂ > ClO₃⁻.

При применении хлорсодержащих окислителей образуются хлориды, которые вызывают коррозию аппаратуры и депрессируют сорбцию ванадия при его извлечении из растворов.

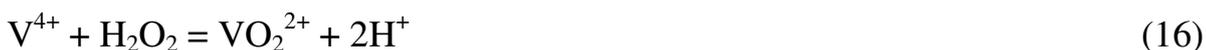
Наряду с традиционными окислителями – хлоратом калия и пиролюзитом – применяют и другие окислители, в частности пероксидные соединения.

Основное преимущество пероксида водорода в качестве окислителя заключается в том, что он не загрязняет окружающую среду, однако проявляется его нестойкость (с выделением кислорода) в присутствии ионов некоторых переходных металлов.

В интервале отношений [H₂O₂]₀/[V(IV)]₀=0,54-18 на окисление 1 моль V(IV) расходуется в среднем 1,025 М H₂O₂.

В среде H₂SO₄ по данным работы [87] на 1 М V(IV) расходуется 1,1-1,2 моль H₂O₂.

Взаимодействие V⁴⁺ с H₂O₂ описывается стехиометрическим уравнением:



При постоянной кислотности раствора скорость окисления V(IV) выражается уравнением:



Скорость реакции (16) значительно изменяется в присутствии ионов некоторых металлов. Ионы Mn²⁺ и Ag⁺ (0,01 М) увеличивают скорость в 3 раза.

Особенно сильно катализируют реакцию ионы Fe^{2+} . В присутствии всего $2 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Fe}(\text{II})$ скорость реакции возрастает в 6 раз.

При серноокислотном выщелачивании большое значение для окисления минералов четырехвалентного ванадия имеют ионы трехвалентного железа. Установлено, что реакция протекает по уравнению:



Скорость окисления $\text{V}(\text{IV})$ трехвалентным железом выражается уравнением:

$$-d[\text{V}(\text{IV})]/dt = k[\text{V}(\text{IV})] \cdot [\text{Fe}(\text{III})]/[\text{H}^+]^{1,23} \quad (19)$$

При повышении температуры с 10 до 30°C константа скорости реакции возрастает в 25 раз. По мнению авторов [86], окисление $\text{V}(\text{IV})$ трехвалентным железом протекает по двум параллельным путям, в медленных стадиях которых участвуют комплексы $\text{V}(\text{IV})$ и трехвалентного железа с одной и двумя группами SO_4^{2-} .

2.3 Возможности использования электрохимической активации для окисления и выщелачивания ванадия

Очевидно, четко разделить физические и химические способы интенсификации процессов невозможно, поскольку между ними существует тесная взаимосвязь: физические способы всегда влекут за собой возникновение промежуточных химических процессов, также инициирующих реакции. Однако условно, по преобладанию физических или химических явлений это разделение можно допустить. Физико-химические способы интенсификации – это способы, которые основаны в равной степени на физических и химических явлениях.

Термин «электрохимическая активация» появился в результате серии исследований, которыми было установлено, что жидкости, подвергнутые униполярному (анодному или катодному) электрохимическому воздействию переходят в термодинамически неравновесное состояние и в течение времени релаксации проявляют аномально высокую химическую активность. Этот термин был введен в науку академиком российской академии медико-технических наук В.М. Бахировым. В отличие от известных электрохимических процессов, исходным веществом в процессах ЭХА являются разбавленные водно-солевые растворы, пресная или слабоминерализованная вода, т.е. жидкости с низкой электропроводностью. Конечным продуктом ЭХА являются не концентрированные химические вещества, а активированные растворы, т.е. низкоминерализованные жидкости в метастабильном состоянии.

Сущность ЭХА заключается в том, что жидкость, протекающая через диафрагменный электролизер, при воздействии электрического поля высокого напряжения переходит в метастабильное (активированное) состояние с аномально высокими окислительными (у анолита) и восстановительными (у

католита) свойствами. При этом электрическая энергия неравновесного электрохимического воздействия может накапливаться и сохраняться в жидкости в форме внутренней потенциальной энергии, которая реализуется в различных каталитических реакциях в период релаксации жидкости (переходит в неактивированное состояние).

В диссертационной работе был выбран метод ЭХА, позволяющий четко и целенаправленно менять показатель концентрации ионов водорода рН, а также значение ОВП, а сама активация выщелачивающего раствора постоянным электрическим током, известна из литературных источников как электрохимическая активация (ЭХА) [88].

Существуют несколько факторов, ответственных за свойства электрохимически активированных растворов [89, 90]:

– электрохимически синтезированные щелочи в католите и кислоты в анолите. Их концентрация пропорциональна минерализации воды и удельным затратам количества электричества в процессе синтеза. Наличие кислот в анолите и щелочей в католите объясняет сохраняющиеся длительное время соответственно низкие и высокие значения рН анолита и католита;

– суперактивные метастабильные соединения с высокой окислительной (в анолите) или восстановительной (в католите) способностью. Эти соединения при хранении растворов постепенно переходят в стабильные в результате серии самопроизвольных структурно-энергетических и химических превращений. В процессе практического использования растворов они быстро исчезают, исполняя роль катализаторов, инициаторов и реагентов в разнообразных химических реакциях. Метастабильные соединения значительно усиливают проявление кислотных и окислительных свойств анолита, щелочных и восстановительных свойств – католита. Получить такие метастабильные соединения в воде путем растворения химических реагентов невозможно вследствие уникальности условий электрохимического синтеза. В настоящее время второй фактор получил множество теоретических и экспериментальных подтверждений, хотя изучение химического состава высокоактивных частиц в воде является задачей весьма сложной и требует применения специальной исследовательской аппаратуры;

– метастабильная структура воды и водных растворов, возникающая под влиянием электрического поля высокой напряженности (до 10^6 В/см) в двойном электрическом слое (ДЭС) у поверхности электрода. Католит сохраняет полученные в процессе электрохимического катодного воздействия структурные изменения длительное время (до нескольких десятков часов) и проявляет свойства электрон-донорной среды. Анолит, соответственно, проявляет электрон-акцепторные свойства. В активированных растворах молекулы воды обладают дополнительными степенями свободы за счет разорванных под влиянием электрического поля ДЭС водородных связей. Этот фактор оказывает большое влияние на тонкие физико-химические реакции. Он обуславливает повышенную способность активированных растворов и воды проникать в межмолекулярные пространства различных веществ, в том числе

через мембраны, увеличивать гидратные оболочки вокруг отдельных ионов и молекул, а также на границах раздела фаз, повышать растворимость труднорастворимых соединений, усиливать экстракционную активность растворов и воды.

Метод ЭХА состоит в следующем:

– в процессах ЭХА электрохимической обработке – анодной или катодной (униполярной) – подвергаются разбавленные водные растворы солей, кислот или воды, т.е. жидкости со сравнительно низкой электропроводностью;

– полученные в результате униполярной электрохимической обработки анолит или католит в течение сравнительно небольшого времени после получения (в течение времени релаксации) используются в различных процессах, в качестве обладающих повышенной химической и каталитической активностью реагентов или сред для протекания реакций;

– ЭХА позволяет решить важнейшие экологические проблемы в технологических процессах, связанных с использованием воды, водных растворов кислот, окислителей, щелочей, восстановителей, водных растворов катализаторов окислительно-восстановительных процессов.

Если традиционно используемый технологический раствор содержит окислители и/или кислоты, то заменяющий его активированный раствор должен быть анолитом с рН от 2 до 7 и ярко выраженными окислительными свойствами. Как правило, замена традиционно используемого раствора на активированный раствор приводит к значительному сокращению или полному исключению химических реагентов, повышению эффективности действия раствора (улучшению качества продукта технологии).

ЭХА практически не используется как самостоятельный технологический процесс. Ее целью является уменьшение или полное исключение расхода химических реагентов, снижение загрязненности растворов, повышение качества целевых продуктов, сокращение времени, повышение эффективности и упрощение различных технологических процессов. Иными словами, ЭХА используется для создания высокоэффективных и экологически чистых технологий в различных областях человеческой деятельности. Практически в любой области человеческой деятельности, там, где имеется соприкосновение с жидкостью, могут использоваться технологии ЭХА.

В ряде работ [91-93] была предпринята попытка теоретического обоснования ЭХА.

Возможные пути активации реагентов в полярной жидкости связываются преимущественно с двумя типами физико-химических превращений веществ:

1) образованием возбужденных, неустойчивых частиц, ион-радикалов, ионизированных частиц и т.п.;

2) структурно-энергетическими изменениями водной среды и ионно-гидратных систем.

Если же вещество приэлектродной среды использовать в каких-либо технологических процессах в течение времени, меньшем времени ее энергетической релаксации, то избыточная потенциальная энергия в процессе

химического взаимодействия может резко изменить скорость и даже направление различных химических реакций.

ЭХА является самым мощным из известных методов активации и единственным легко управляемым процессом. Это объясняется тем, что изменение потенциальной энергии приэлектродной среды в ту или иную сторону достигается в результате направленного потока электронов либо из электрода в среду (процессы восстановления), либо из среды в электрод (процессы окисления). При этом резко меняется плотность приэлектродной среды – уменьшается при вводе электронов и увеличивается при их удалении вследствие быстрого изменения функций распределения электронов.

Каждый элементарный акт изменения внутренней энергии приэлектродной среды происходит за время, соизмеримое со временем перехода электрона через ДЭС на межфазной границе «электрод – электролит». Для различных значений перенапряжения (поляризации) это время колеблется от 10^{-13} до 10^{-16} с, т.е. по степени неравновесности воздействия ЭХА занимает первое место среди известных методов.

Переход электронов через ДЭС при ЭХА неизбежно сопровождается химическими превращениями, соответствующими пропущенному количеству электричества и электрохимическому эквиваленту вещества приэлектродной среды. Степень окисления или восстановления вещества приэлектродной среды обуславливается величиной потенциала электрода и, в частности, значением перенапряжения (поляризации) электрохимических реакций. Высокоокисленные или высоковосстановленные формы вещества, подвергнутого ЭХА, через некоторое время после прекращения активирующего воздействия переходят в равновесное состояние, принимая или, соответственно, отдавая электроны компонентам окружающей среды.

Существование неустойчивых химически активных соединений в веществе (жидкости, газе) после активации определяет в значительной мере его реакционную способность в различных технологических процессах. Время химической релаксации активированного вещества (возвращения химического состава к равновесному состоянию из-за уменьшения концентраций неустойчивых высокоактивных компонентов) также можно считать временем энергетической его релаксации, поскольку химически неустойчивые компоненты электрохимических реакций представляют собой в общем случае форму длительного существования энергии активирующего воздействия.

Таким образом, активированным можно назвать вещество, запас внутренней потенциальной энергии, которого в результате каких-либо внешних воздействий временно не соответствует термодинамически равновесным значениям температуры и давления. В соответствии с этим активирующим называется воздействие, результатом которого является временное отклонение внутренней потенциальной энергии вещества от термодинамически равновесного значения. Под энергией активирующего воздействия следует понимать ту часть энергии неравновесного взаимодействия, которая

накапливается в веществе в форме потенциальной энергии и постепенно рассеивается, превращаясь в тепло.

Процесс возвращения системы в состояние термодинамического равновесия (релаксация) как всякое неравновесное явление не определяется одними только термодинамическими характеристиками системы (температурой, давлением и т.д.), а существенно зависит от ее микроскопических характеристик.

ЭХА можно осуществлять при очень небольшом повышении температуры среды, т.е. фактор изменения внутренней энергии среды вследствие увеличения кинетической энергии системы может быть сведен к минимуму. В общем случае процессы активации существуют только потому, что скорости процессов релаксации кинетической (тепловой) и потенциальной энергии веществ значительно отличаются. Причем первый протекает гораздо быстрее второго, что косвенно зафиксировано результатами большого количества экспериментов [88-92].

Регулирование скорости и направления процесса ЭХА осуществляется изменением потенциала и полярности электрода, что является существенным преимуществом перед другими методами активации.

Выводы по 2 разделу

1 Ванадий наиболее легко выщелачивается из кислых и щелочных растворов в виде пентаоксида ванадия. Поэтому, необходимо низшие (II, III, IV) оксиды ванадия перевести в оксиды с высшей валентностью (V).

2 Традиционным окислителем, применяемым при выщелачивании ванадийсодержащих руд, является диоксид марганца в виде природного пиролюзита с 40-70% MnO_2 . Другим традиционным окислителем являются хлораты натрия и калия. При применении хлорсодержащих окислителей образуются хлориды, вызывающие коррозию аппаратуры и депрессирующие сорбцию ванадия при его извлечении из растворов. Наряду с вышеперечисленными традиционными окислителями применяют и другие окислители, в частности пероксид водорода. Основное преимущество пероксида водорода как окислителя состоит в том, что он не загрязняет окружающую среду, однако проявляется его нестойкость в присутствии ионов некоторых переходных металлов. Исследования воздействия различных окислителей при сернокислотном выщелачивании ванадия показали, что окислители, обеспечивающие высокий и постоянный ОВП являются наиболее эффективными для извлечения ванадия.

3 В диссертационной работе применительно к окислению и выщелачиванию ванадия был выбран метод электрохимической активации (ЭХА), обладающий рядом существенных преимуществ в сравнении с традиционными гидрометаллургическими методами вскрытия ванадийсодержащих руд, а именно: исключение использования дорогостоящих химических реагентов-окислителей; возможность активирования имеющихся в технологических растворах потенциалообразующих элементов (кислород,

железо); возможность непрерывной подачи на выщелачивание растворов с высоким ОВП, что способствует созданию в рудном пласте благоприятной окислительной среды.

3 ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ИСХОДНЫХ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ РУД

3.1 Методы исследований и методика анализа

Исследования ванадийсодержащих руд осуществлялись в Институте геологических наук имени К.И. Сатпаева с обширным применением такого комплекса аналитических методов высокой локальности, как химический анализ; полуколичественный рентгенофазовый анализ; термический анализ.

Химический анализ. Валовый химический состав изучали, как традиционными методами «мокрой» химии, так и на электроннозондовом микроанализаторе JСХА-733.

Полуколичественный рентгенофазовый анализ. Рентгенофазовый анализ на полуколичественной основе выполнен по дифрактограммам порошковых проб с применением метода равных навесок и искусственных смесей. Определялись количественные соотношения кристаллических фаз. Интерпретация дифрактограмм проводилась с использованием данных картотеки ICDD: база порошковых дифрактометрических данных PDF2 (Powder Diffraction File) и дифрактограмм чистых от примесей минералов. Для основных фаз проводился расчет содержания.

Термический анализ выполнялся на дериватографе Q-1000/D. Метод основан на регистрации прибором изменений термохимических и физических параметров вещества, которые могут быть вызваны при его нагревании. Термохимическое состояние пробы описывается кривыми: Т (температурной), DTA (дифференциальной термоаналитической), TG (термогравиметрической) и DTG (дифференциальной термогравиметрической). Последняя из представленных кривых является производной от TG-функции. Съемка анализа осуществлялась в воздушной среде, в диапазоне температур 20-1000°C. Режим нагревания – динамический ($dT/dt = 10$ град/мин), эталонное вещество – прокаленный Al_2O_3 , навеска образца – 200 мг. Чувствительность измерительных систем DTA – 500:V, DTG – 500:V, TG – 500:V; чувствительность весов – 100 мг. Идентифицирование минерального состава порошковых проб проводилось по морфологиям термических кривых и численных значений интенсивностей эндо- и экзотермических эффектов с использованием сопряженных с ними термогравиметрических показаний TG-линий. Результаты анализа сравнивались с данными атласов термических кривых минералов и горных пород и сопоставлялись с описаниями термического поведения минералов, изложенных в других справочных источниках и накопленных в банке данных лаборатории, проводившей эти исследования. Представленные руды изучались на предмет диагностики летучего вещества, образованных в результате термической деструкции компонентов пробы (выход из системы H_2O , OH и CO_2). Были выделены пределы температур, в которых протекало окисление $CO_{орг}$ и C до уровня CO_2 . По выбросам в атмосферу диоксида углерода, в процессе разложения составляющих руд, определялось наличие в пробах количества C [94].

3.2 Вещественный состав руд

3.2.1 Химический состав проб

Результаты химического анализа проб исходной ванадийсодержащей руды приведены в таблицах 3, 4 [95].

Таблица 3 – Химический анализ проб исходной руды (отобранные из месторождения Баласаускандык), мас. %

Элементы	Fe	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	V	Cr	O ₂ и проч.
Образец 1	2,37	0,52	6,85	35,24	0,38	0,37	3,10	0,57	0,33	0,64	0,24	49,39
Образец 2	1,61	0,43	7,28	33,70	0,19	0,34	3,76	0,46	0,48	0,71	0,17	50,87
Образец 3	1,76	0,54	6,48	33,63	0,42	0,53	3,23	0,30	0,48	0,77	0,17	51,69
Образец 4	1,42	0,47	5,19	28,73	0,32	0,26	2,74	0,39	0,24	0,61	0,23	59,40
Образец 5	1,43	0,40	5,77	28,86	0,35	0,50	2,76	0,39	0,21	0,62	0,25	58,46
Образец 6	1,63	0,64	6,31	26,35	0,28	0,38	3,09	0,38	0,30	0,85	0,24	59,55
Среднее	1,70	0,50	6,31	31,08	0,32	0,40	3,11	0,41	0,34	0,70	0,22	54,89

Таблица 4 – Химический анализ проб исходной руды (отобранные из месторождения Курумсак), мас. %

Элементы	Fe	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	V	Ba	O ₂ и проч.
Образец 1	7,07	-	6,93	37,74	1,14	3,49	2,32	0,15	0,97	8,15	32,04
Образец 2	4,47	-	5,56	37,53	0,42	2,73	2,31	0,55	1,04	7,61	37,78
Образец 3	4,28	-	6,90	34,42	0,61	3,53	2,60	0,36	1,37	7,93	38,00
Образец 4	2,40	0,07	1,74	27,21	0,35	1,09	0,53	0,03	0,28	1,21	65,09
Образец 5	2,64	0,12	1,70	23,74	0,28	1,25	0,56	0,12	0,22	1,32	68,05
Образец 6	1,58	0,20	3,03	28,29	0,28	1,37	1,01	0,00	0,51	2,57	61,16
Среднее	3,74	0,065	4,31	31,49	0,51	2,24	1,55	0,20	0,73	4,80	50,35

Из таблиц 3 и 4 видно, что в рудах месторождения Баласаускандык и Курумсак ванадий распространен неравномерно, в некоторых образцах руды месторождения Курумсак содержание ванадия больше, чем в рудах месторождения Баласаускандык.

3.2.2 Минеральный состав проб

Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа руд месторождения Баласаускандык и Курумсак показали, что во многих частях руды основная масса (от 80 до 100%) состоит из кварца SiO₂. Например, в рудах месторождения Баласаускандык (образец №1) обнаружены кварц SiO₂ до 83%, доломит CaMg(CO₃)₂ до 7%, барит BaSO₄ до 5%, гипс CaSO₄·2(H₂O) до 4% и слюда, содержащая до 1% ванадия в виде соединения (K,Ba)(Al,Fe,Mg,V)₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂ (рисунок 3).

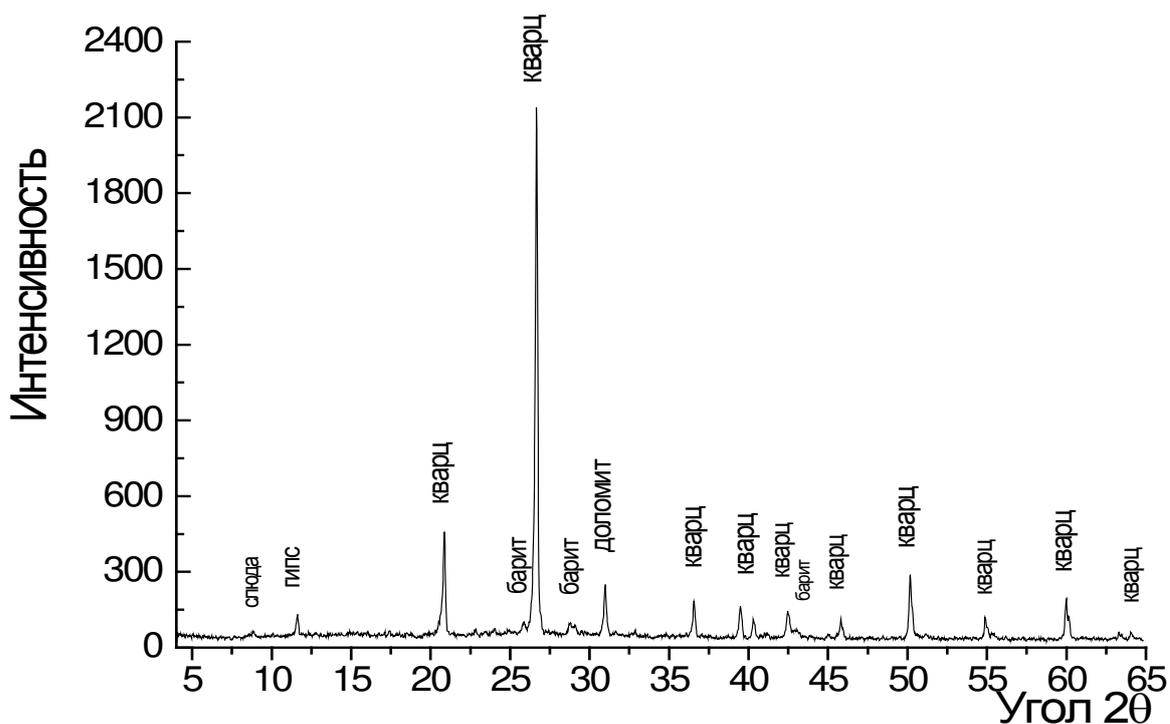


Рисунок 3 – Дифрактограмма образца 1 (ванадийсодержащая руда месторождения Баласаускандык)

В образце №2 в основном обнаружен кварц SiO_2 до 100 %, и следы слюды $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ меньше 1% (рисунок 4), в составе которой не обнаружен ванадий.

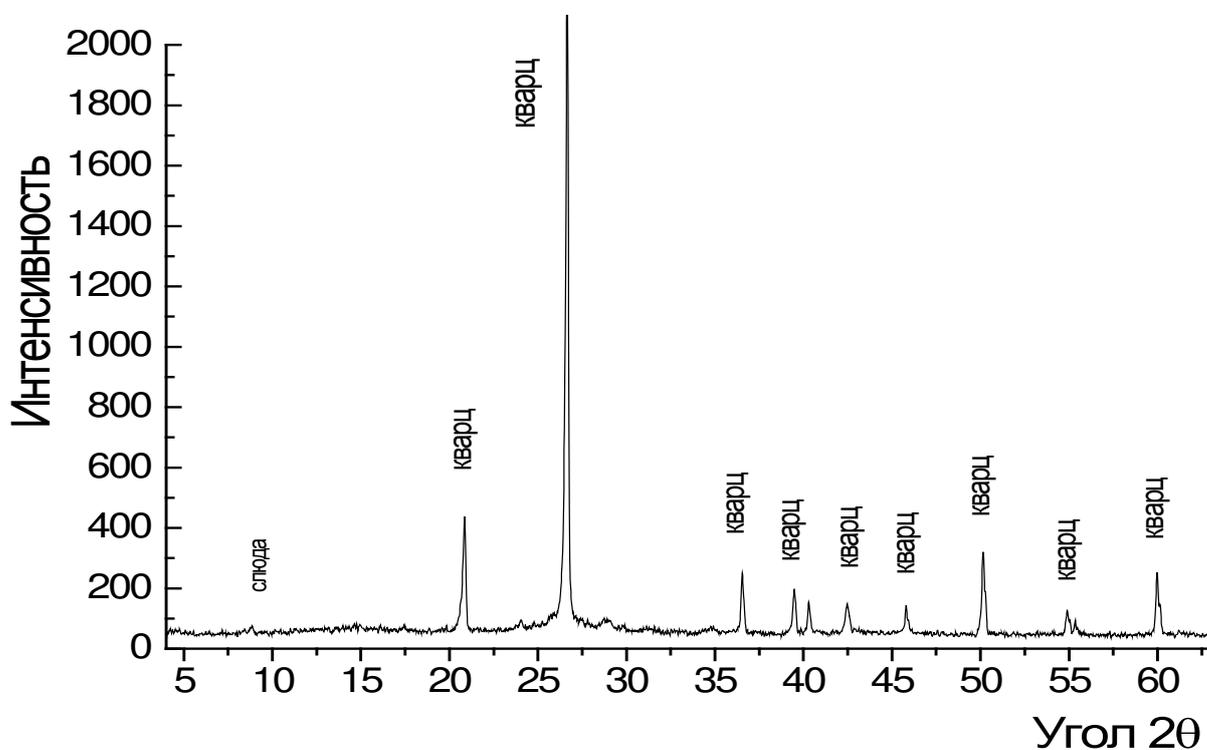


Рисунок 4 – Дифрактограмма образца 2 (ванадийсодержащая руда месторождения Баласаускандык)

В образце №3 обнаружены кварц SiO_2 до 89,5% и слюда $\text{K(Al,V)}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ до 10,5%, содержащая ванадий (рисунок 5).

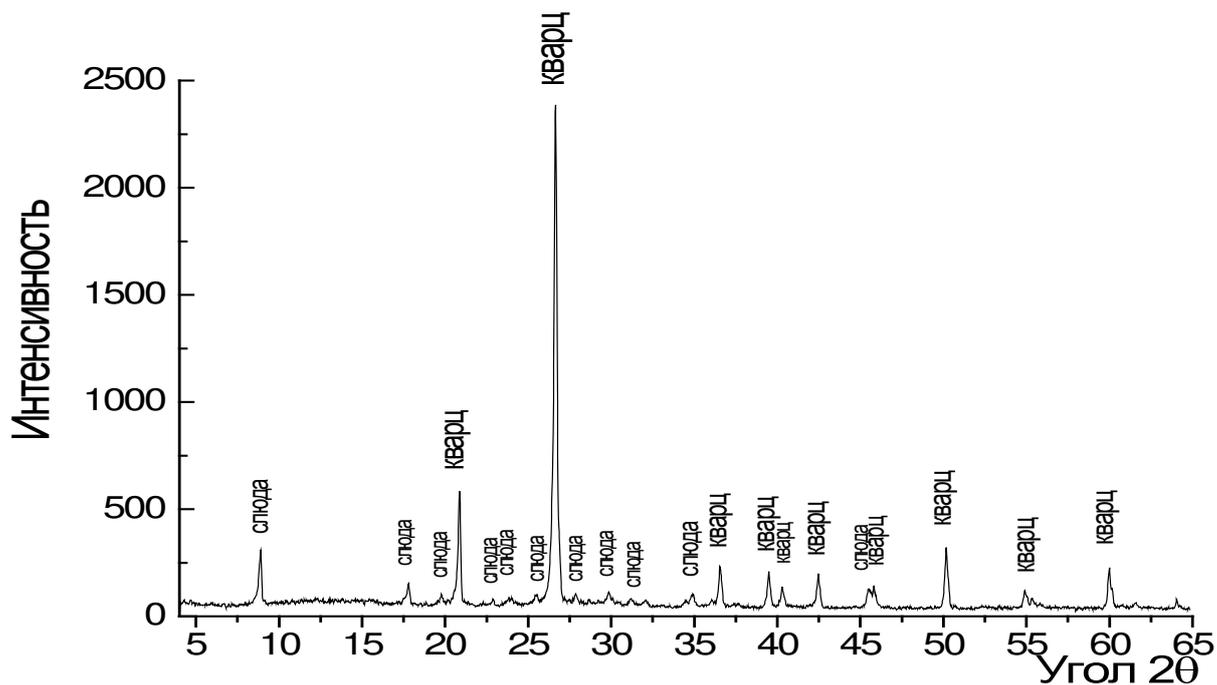


Рисунок 5 – Дифрактограмма образца 3 (ванадийсодержащая руда месторождения Баласаускандык)

В образце №4 обнаружены кварц SiO_2 до 87%, слюда $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, не содержащая ванадий до 9%, а также гипс $\text{Ca}(\text{SO}_4)$ до 4% (рисунок 6).

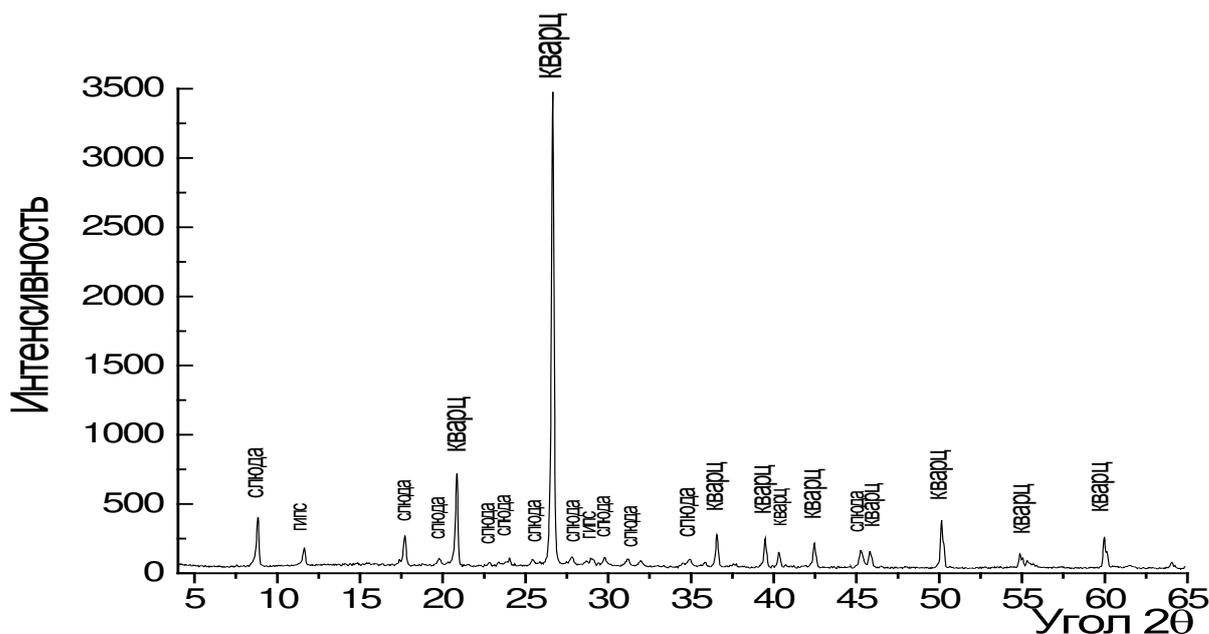


Рисунок 6 – Дифрактограмма образца 4 (ванадийсодержащая руда месторождения Баласаускандык)

В результате полуколичественного рентгенофазового анализа руд месторождения Курумсак (образец №5) обнаружены кварц SiO_2 до 85%, барит $\text{Ba}(\text{SO}_4)$ до 8%, каолинит $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ до 6%, ванадийсодержащая слюда $(\text{K},\text{Ba})(\text{Al},\text{Fe},\text{Mg},\text{V})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ до 1% (рисунок 7).

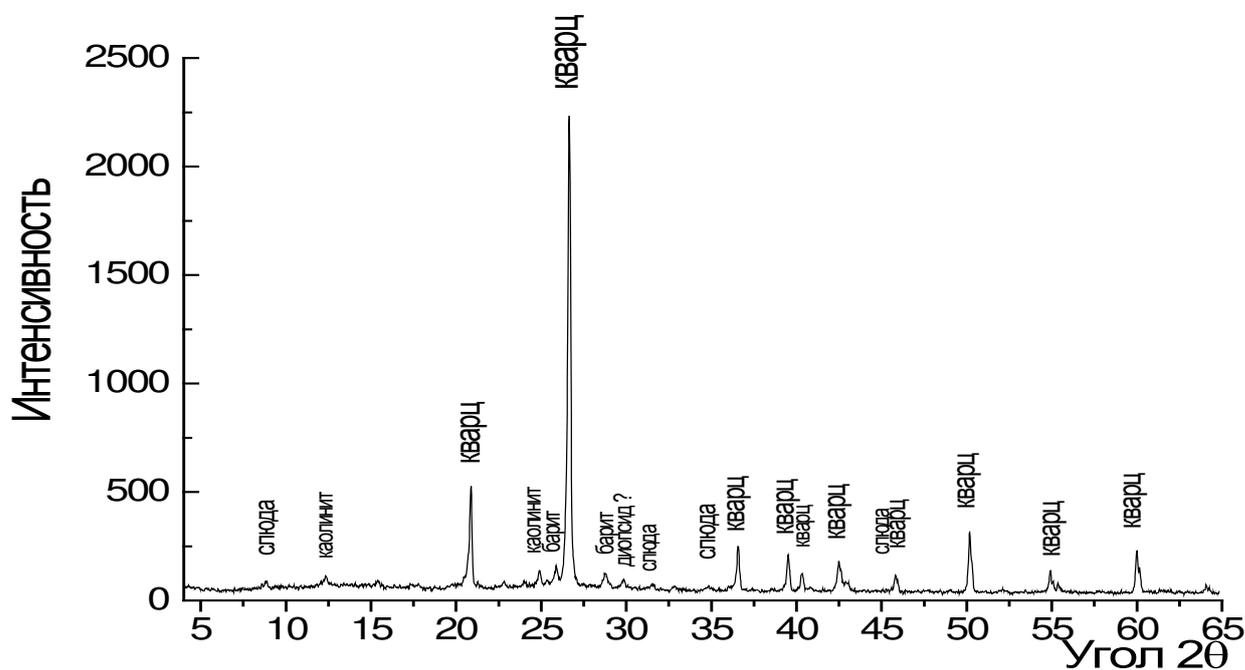


Рисунок 7 – Дифрактограмма образца 5 (ванадийсодержащая руда месторождения Курумсак)

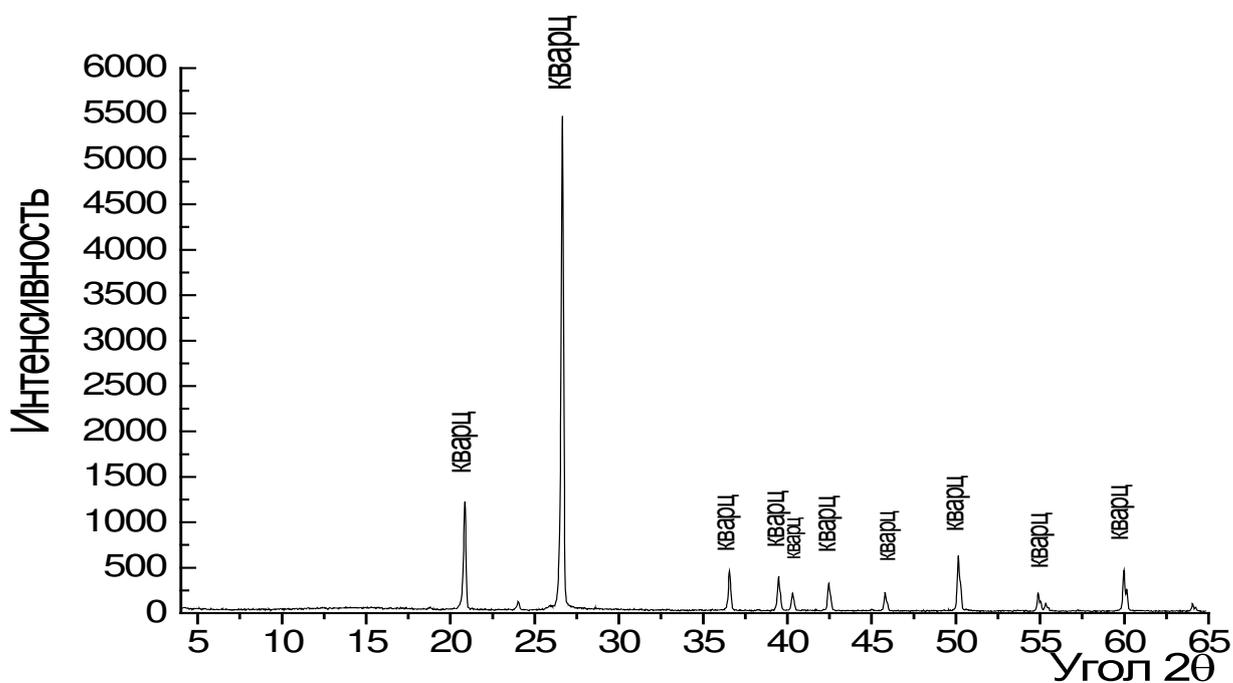


Рисунок 8 – Дифрактограмма образца 6 (ванадийсодержащая руда месторождения Курумсак)

В образце №6 был обнаружен только 100%-ный кварц SiO_2 (рисунок 8).

Результаты термического анализа. На рисунках 9-12 приведены кривые ДТА, DTG и TG, полученные по результатам термического анализа проб образцов руд месторождения Баласаускандык (рисунки 9 и 10) и Курумсак (рисунки 11 и 12).

Из рисунка 9 следует, что при динамическом нагревании образец оставил на ДТА-кривой два, вписанные друг в друга пика с вершинами при 525 и 575°C , связанные с выбросом в атмосферу двух порций избыточного тепла системы. Данные проявления обусловлены термическим окислением углистого вещества и свободного углерода. Наряду с этими процессами, в промежутке указанных температур, в системе протекает еще одна реакция, связанная с хемосорбцией металлического компонента пробы. Наиболее вероятным акцептором в данном акте химического преобразования могут быть ванадий и железо, окисление которых сопровождается монотонным выбросом в атмосферу избытка тепловой энергии (экзотермический эффект). Реакция сопровождается увеличением массы навески, которая в пределах 525 и 575°C регулирует наклон TG-кривой, вызванный удалением диоксида углерода из системы.

С учетом привнесения в систему дополнительной массы, при хемосорбции кислорода металлическим концентратом, были определены границы потери веса углистого вещества, сгорающего в пределах температур, близких к температурам окисления ванадиевого и железистого включений. Таким образом, в интервале 405 - 640°C потеря веса $\Delta m_3(\text{CO}_2)$ составляет 8% от массы испытываемой пробы. Отсюда нетрудно подсчитать количество углерода (C) в составе рудного образования, составившее 2,2%.

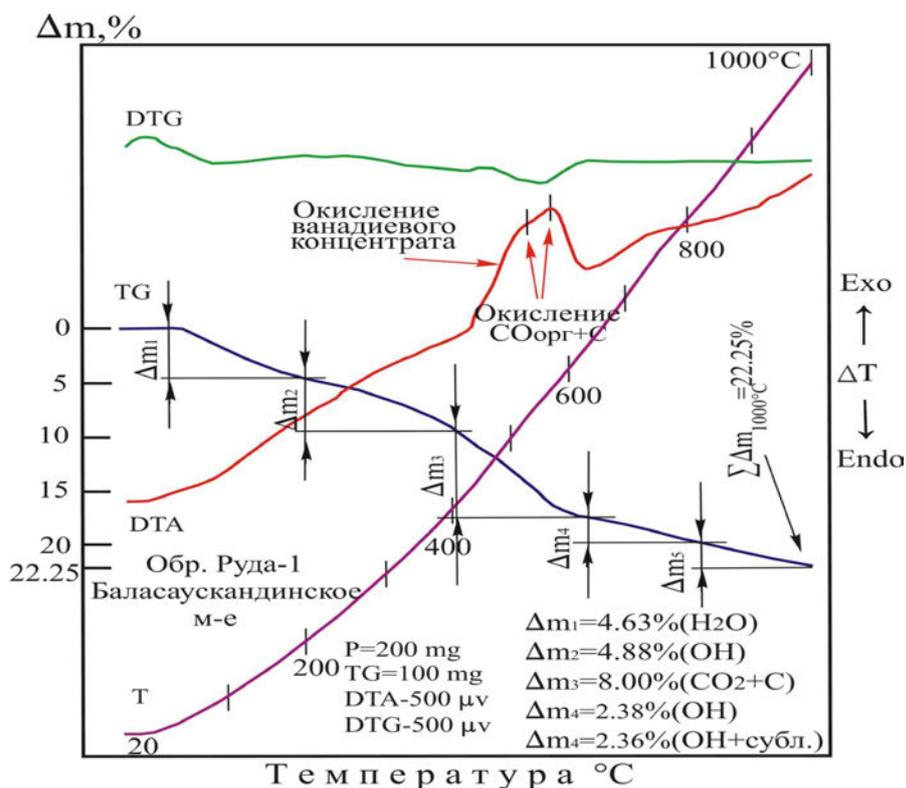


Рисунок 9 – Дериватограмма образца №1, руды месторождения Баласаускандык

Из рисунка 10 (образец №2 руды месторождения Баласаускандык) видно, что в отличие от образца №1 руды этого же месторождения не столь отчетливо отмечаются при нагревании эффекты формирования углекислого газа и переход металлического компонента в более высокую степень окисления. Дифференциальная термическая кривая исследуемого образца в пределах 355-620°C отмечает значительно менее развитые экзотермические эффекты, чем это выражено в сравниваемом образце. В первую очередь, это связано с относительно низкой концентрацией в руде ванадиевых и железомарганцевых компонентов и невысоким содержанием в ней термически активных компонентов $CO_{орг}$ и C , формирующих в системе при внедрении кислорода избыток тепловой энергии.

В соответствии с этим, сопряженная с ДТА-линией термогравиметрическая кривая в рассматриваемом промежутке температур отмечает не столь высокое падение массы образца.

Потеря массы системы при удалении продуктов окисления свободного углерода и его оксидного соединения с вычетом из них весовых значений (Δm) принесенного атмосферного кислорода, составила 2,37%, что указывает на количество CO_2 , выделенного при окислении $CO_{орг}$ и C в рассматриваемом интервале температур. Из этого следует, что количество свободного и связанного с кислородом углерода в образце составляет 0,65% массы образца.

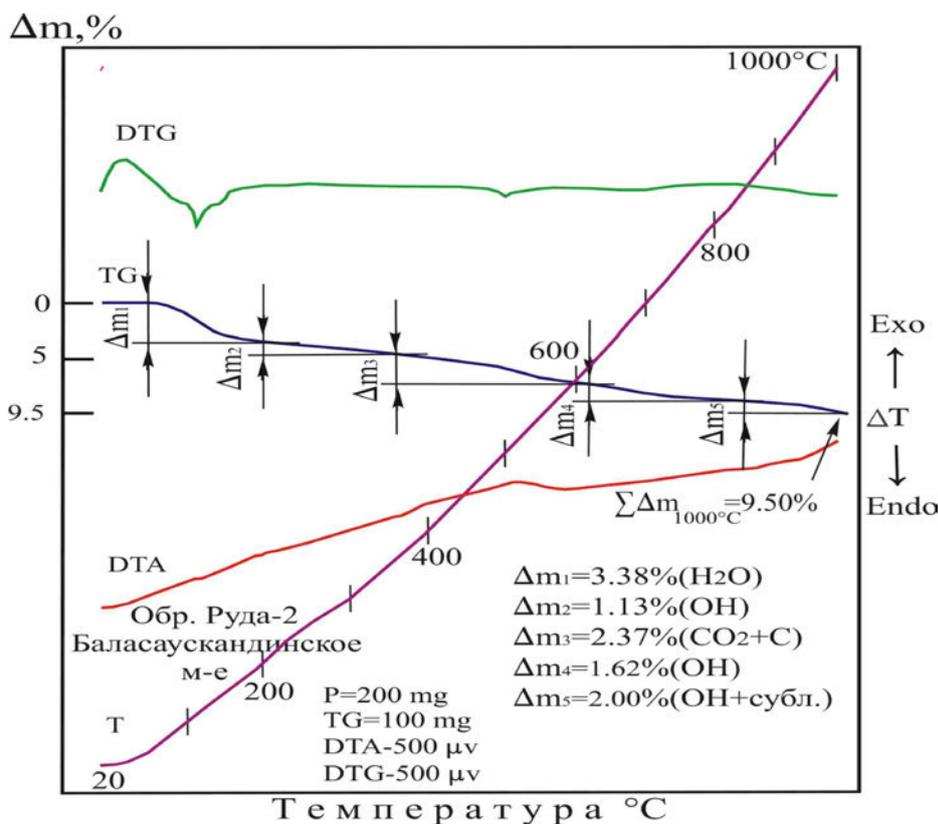


Рисунок 10 – Дериватограмма образца №2, руды месторождения Баласаускандык

Руда месторождения Курумсак (рисунок 11) в процессе ее нагревания продемонстрировала особые качества своего поведения. При всей схожести характера термической деструкции компонентов образца №3 с остальными образцами (№1, 2 и 4), во всем исследуемом диапазоне температур отмечается непрерывная генерация тепловой энергии, что обеспечивает постоянный подъем кривой DTA по восходящей линии. Такое поведение исследуемого вещества, по-видимому, вызвано широким спектром температур, в которых протекает окисление углистого вещества (С). Кривые DTG и TG указывают на формирование в шихте летучих компонентов (температурно-весовые параметры указаны на рисунке 11).

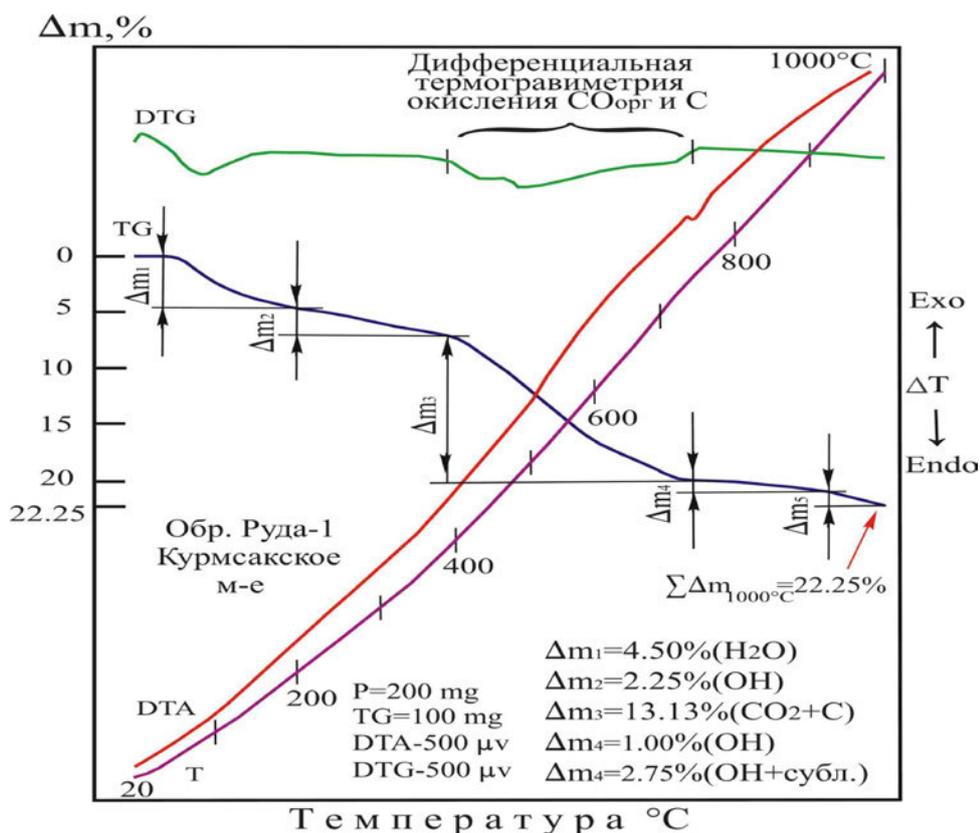


Рисунок 11 – Дериватограмма образца №3, руды месторождения Курумсак

По изгибам кривых TG и DTG видно, что наиболее предпочтительным диапазоном температур, в которых активно протекают процессы превращения $CO_{орг}$ и С в летучий диоксид углерода, является интервал между 380 и 745°C. Здесь проба снижает свою массу на 13,13%, что означает наличие в ней до 3,6% углерода.

Образец руды месторождения Курумсак (рисунок 12) более спокойно реагирует на динамический рост температуры, подтверждение которому служат, весьма плоские формы DTA-, TG- и DTG-кривых в пределах температур ожидаемых превращений. Термогравиметрические показания руды определили температуры (60, 200, 370, 650 и 1000°C), в промежутках которых шихта теряла свою массу (Δm_1 , Δm_2 , Δm_3 и Δm_4) в виде H_2O , OH, CO_2 и в качестве тонкодисперсных частиц при сублимации продукта обжига.

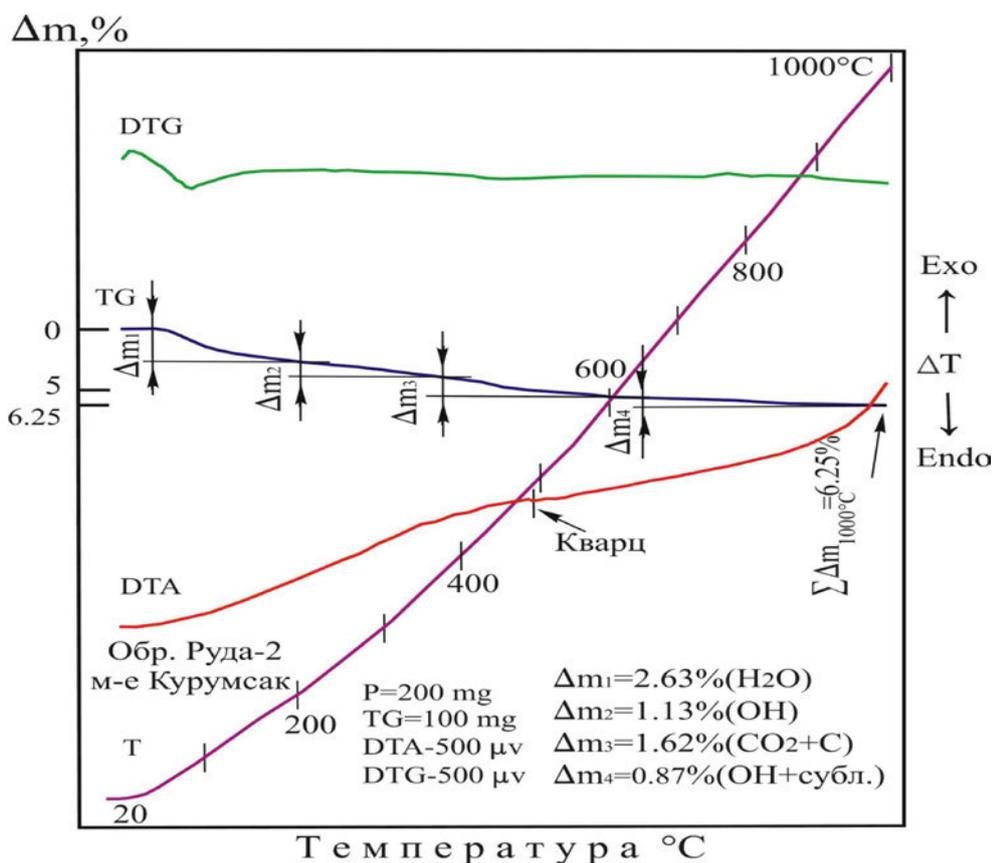


Рисунок 12 – Дериватограмма образца №4, руды месторождения Курумсак

Главным диапазоном температур, в котором углерод явно отреагировал на атмосферный кислород, является интервал между 370 и 650°C. Здесь в углистом веществе образуется до 1,62% угарного газа, что соответствует 0,44% углерода в составе данного образца.

Выводы по 3 разделу

1 Результаты комплексного исследования вещественного и минералогического состава образцов ванадийсодержащих руд месторождений Баласаускандык и Курумсак показали рассеянность и неравномерность распределения ванадия в них.

2 Полуколичественный рентгенофазовый анализ руд месторождения Баласаускандык и Курумсак показывает преобладание кварца SiO_2 во многих частях руды (от 80 до 100%). Например, в рудах месторождения Баласаускандык обнаружены: кварц SiO_2 до 83%, доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ до 7%, барит BaSO_4 до 5%, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ до 4% и ванадийсодержащая слюда $(\text{K}, \text{Ba})(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{V})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ до 1%.

3 Ванадийсодержащие руды содержат в основном следующие минералы: мусковит и фенгит $(\text{K}, \text{Ba})(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{V}^{3+})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, сульванит $\text{Cu}_3\text{V}^{5+}\text{S}_4$, патронит $\text{V}^{4+}(\text{S}_2^{2-})_2$, бариевый роскоэлит $(\text{K}, \text{Ba})(\text{V}^{3+}, \text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2[(\text{Si}_{4-n}\text{Al}_n)_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, черныхит $(\text{Ba}, \text{K}, \text{NH}_4^+)(\text{V}^{3+}, \text{Al}, \text{Mg})_2[(\text{Si}_{4-n}\text{Al}_n)_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ и углеродистое вещество. Следует отметить, что ванадий в минералах в основном находится в трех- и четырехвалентном состояниях.

4 Содержание углерода в указанных рудах также различно, в рудах месторождения Баласаускандык – от 0,65 до 2,2% (масс.), а в рудах месторождения Курумсак – от 0,44 до 3,6% (масс.).

Продукты после обогащения исследовали на содержание ванадия и других ценных составляющих. Рентгенодифрактометрическим и атомно-эмиссионным (спектральным) методами анализа определялись количественные соотношения кристаллических фаз продуктов обогащения (таблица 5, рисунок 14).

Таблица 5 – Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа продуктов после обогащения

Название продуктов обогащения	Название и химическая формула минерала	Концентрация, %
Концентрат	Кварц (SiO_2)	89,5
	Барит (BaSO_4)	9,5
	КПШ	1
Хвосты	Кварц (SiO_2)	100
	Слюда $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	<1
Промпродукт	Кварц (SiO_2)	100

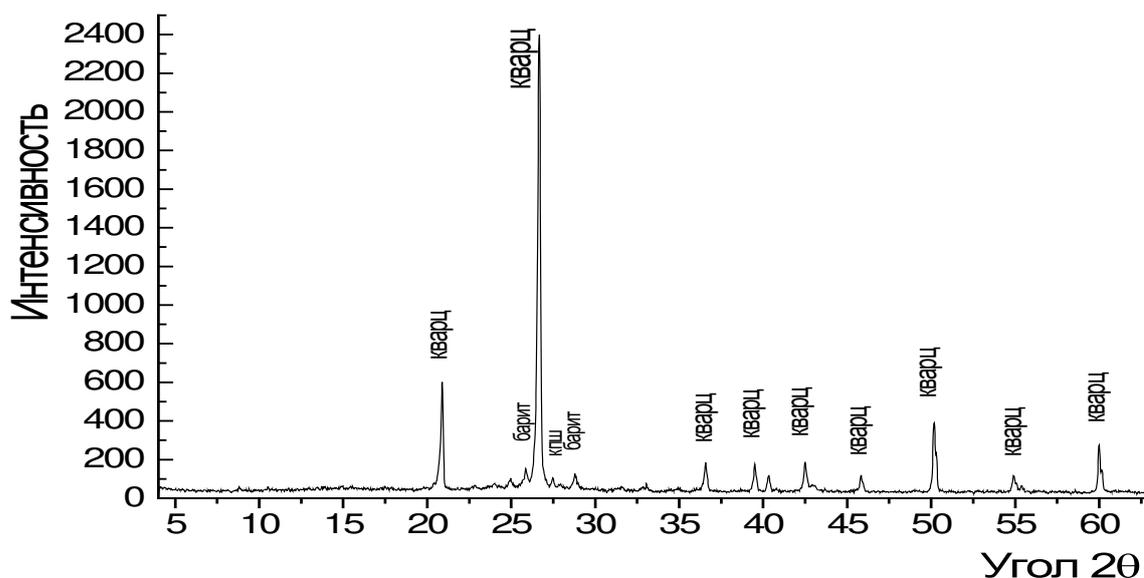


Рисунок 14 – Дифрактограмма образца №3 (концентрат)

Содержание и степень извлечения ванадия в продукты обогащения показаны в таблице 6.

Таблица 6 – Результаты обогащения ванадийсодержащих руд месторождения Баласаускандык

Название продуктов обогащения	Выход, %	Содержание ванадия в продуктах обогащения, %	Извлечение ванадия в продукты обогащения, %
Концентрат	0,84	0,030	35
Хвосты	3,65	0,050	50
Промпродукт	95,51	0,015	15
Итого	100		100

Из таблицы 6 следует, что степень извлечения ванадия в основной продукт (концентрат) обогащения невысокая (всего 35%), почти половина ванадия (50%) остается в хвосте обогащения. Видимо, обогатимость этих руд зависит от наличия одноименных минералов ванадия. Это можно объяснить с точки зрения геохимических процессов формирования ванадиевых минералов в углеродисто-кремнистых породах при отсутствии собственных минералов Большого Каратау.

Страхов Н.М. отмечает [97], что накопление в иловых водах гидросульфидного иона определяет связывание железа, свинца, ванадия и других металлов в низших валентностях в молодых осадках в миграционно-пассивную сульфидную форму, а по данным С.Г. Анкиновича и др. [27] в ванадиеносной пачке месторождения Курумсак имеются сульфиды ванадия (патронит, сульванит), а также пирит (до 15%), пирротин, молибденит, халькопирит, сфалерит и др. Также установлено, что в ранних диагенетических минеральных ассоциациях основная часть ванадия (45-50%) находится в сульфидах в катионной форме, а остальная часть – в углеродистом веществе (фракция с плотностью 1,9-2,4 г/см³) в дисперсно-рассеянной форме. Например, по предположению исследователей сульванит встречается несколько реже, чем патронит, и совместно с роскоэлитом и ванадиевыми мусковитом и фенгитом находится во фракции с плотностью выше 2,6 г/см³, в которой сосредоточено до 40% ванадия. Остальная часть ванадия представлена $V_{орг.}$ в углеродистом веществе (УВ), в виде простых и высокомолекулярных ванадилпорфиринов, комплексов типа гуматов и/или тетрадентатов и других (они плохо изучены и не исключено наличие в них металлсодержащих фуллеренов). Кроме того, по мнению исследователей, в результате преобладания окислительных процессов возможно появление целого спектра вторичных минералов: ванадатов Al, Zn, Ni, Pb, Cu, Y (штейгерит, ваналит, сатпаевит, альванит, анкиновичит, ванадинит, фольбортит), фосфатованадатов (русаковит, гуцевичит), уранил ванадатов (карнотит, тьюмунит), силикатов ванадия (курумсакит, коловратит), а также ванадийсодержащих наноминеральных соединений. Все это говорит о том, что ванадиеносные руды Большого Каратау относятся не только к смешанным рудам, но и являются сложным по составу и свойствам сырьем, которое трудно поддается обогащению механическим способом.

Обогащение ванадийсодержащей руды в цикле измельчения не дает высоких положительных результатов, извлечение ванадия в концентрат составляет 35%, в хвосты – 50%, в промпродукты – 15% [98].

4.2 Обогащение ванадийсодержащих руд методом флотации

В целях обогащения ванадийсодержащих руд Большого Каратау проведены экспериментальные исследования по флотационному обогащению образцов руд месторождения Баласаускандык. При этом образцы массой по 250 г были подвергнуты флотации по схеме, представленной на рисунке 15.

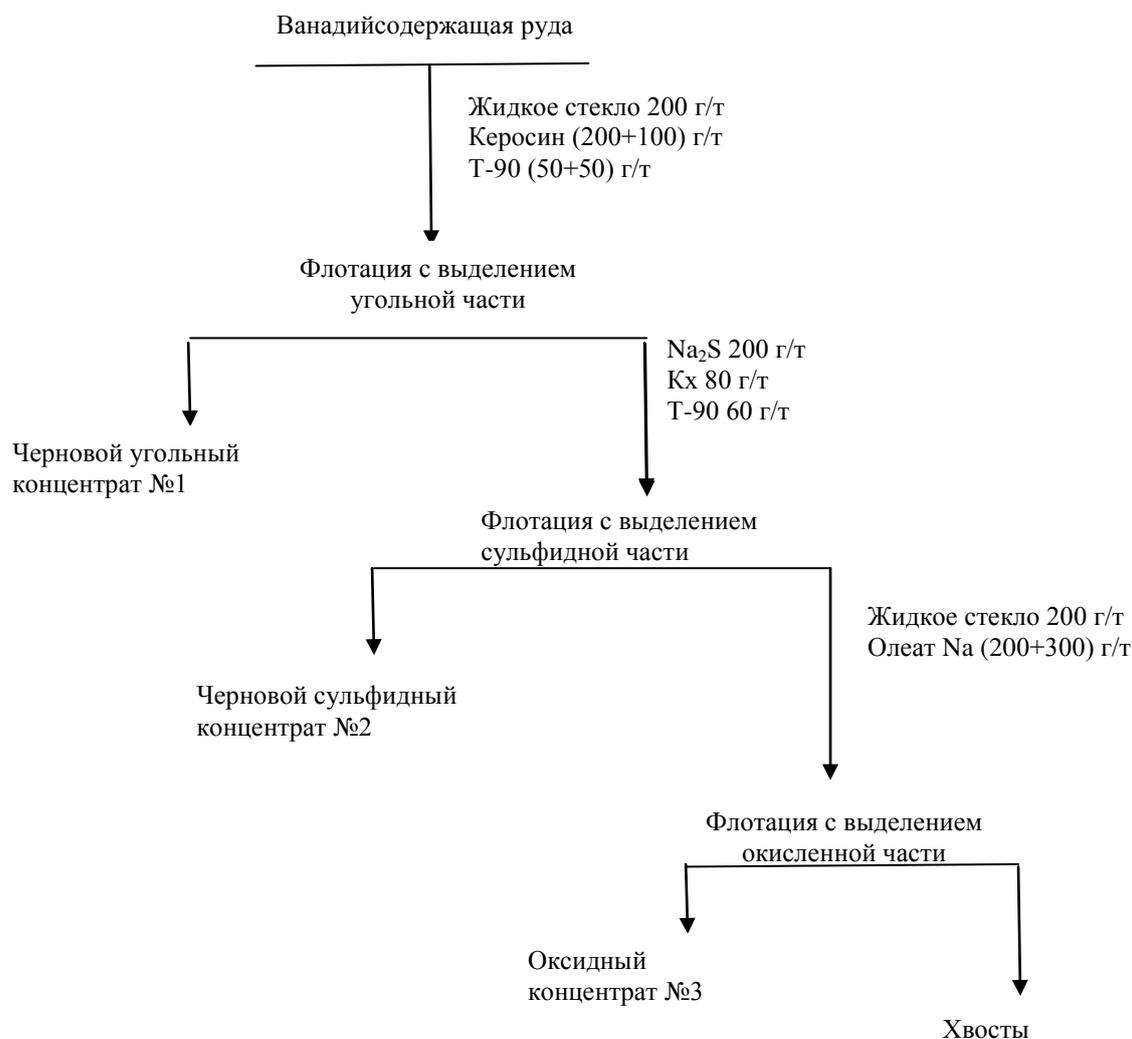


Рисунок 15 – Схема флотационного обогащения ванадийсодержащей руды

По окончании флотации образцы были сданы на рентгенофлуоресцентный анализ. Результаты флотации, рассчитанные по ванадию и барию приведены ниже (таблица 7).

Таблица 7 - Результаты флотационных испытаний ванадийсодержащей руды

Наименование продуктов	Выход		Содержание, %		γ , %		Извлечение, %	
	гр.	%	V	Ba	V	Ba	V	Ba
Конц-т №1	24,90	9,95	0,55	0,76	5,42	7,62	11,18	10,12
Конц-т №2	11,60	4,63	0,59	0,89	2,73	4,12	5,63	5,46
Конц-т №3	20,40	8,15	0,52	0,86	4,26	7,02	8,79	9,32
Хвосты	193,40	77,27	0,47	0,73	36,08	56,56	74,40	75,10
Исход. руда	250,30	100,00	0,48	0,75	48,50	75,31	100,00	100,00

Примечание – γ – выход компонентов во влажном материале, %.

В результате флотационного обогащения ванадийсодержащей руды весь ванадий перешел в хвосты, следовательно результаты флотации можно считать отрицательными.

4.3 Извлечение ванадия из руды выщелачиванием в присутствии пероксида водорода

4.3.1 Исходные материалы, установка и методика проведения экспериментов

Исходные материалы: ванадийсодержащие руды месторождений Баласаускандык и Курумсак (таблицы 3-4).

Методика проведения эксперимента по окислению и выщелачиванию ванадия. Выщелачиванию подвергались ванадийсодержащие руды месторождения Баласаускандык и Курумсак. До начала эксперимента руду измельчали до крупности $-0,01$ мм. Измельченный материал помещали в циркуляционный жидкостной термостат ТЖ – ТС – 01М – 150 (рисунок 16) с растворителем и тщательно перемешивали с нагревом до нужной температуры. Затем в раствор добавляли окислитель и продолжили перемешивание с нагревом до окончания опыта. По окончании опыта раствор фильтровали и определяли в растворе и кеке содержание ванадия.

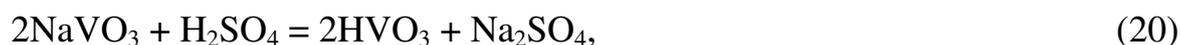


Рисунок 16 – Циркуляционный жидкостной термостат ТЖ – ТС – 01М – 150 для выщелачивания

В качестве растворителя использовали серную кислоту концентрацией 5-15% (ГОСТ 4204-77). Время выщелачивания варьировалось в пределах 0,5-3 часов, соотношение твердой фазы к жидкой Т:Ж=1:2÷1:5, температура процесса выщелачивания составляла 25-85°C. В качестве окислителя использовался 10% раствор H_2O_2 (ГОСТ 177-88).

4.3.2 Сернокислотное выщелачивание руды

При сернокислотном выщелачивании (до 85°C) ванадийсодержащей руды могут проходить следующие реакции (термодинамические расчеты были рассчитаны по программе HSC 7.1 (Приложение Б)):



Влияние концентрации серной кислоты на извлечение ванадия в раствор.
 При увеличении концентрации серной кислоты от 5 до 15% извлечение ванадия в раствор повышается от 16,1 до 32,08% (месторождение Баласаускандык) и от 19,27 до 32,19% (месторождение Курумсак) (таблица 8, рисунок 17).

Таблица 8 – Изучение влияния концентрации серной кислоты на степень извлечения ванадия в раствор

Концентрация H_2SO_4 , %	5	7	10	12	15
Ванадийсодержащая руда месторождения Баласаускандык					
Извлечение ванадия в раствор, г/дм ³	0,124	0,174	0,247	0,245	0,246
Степень извлечения ванадия в раствор, %	16,10	22,60	32,08	31,82	31,95
Содержание ванадия в кеке	0,646	0,596	0,523	0,525	0,524
Ванадийсодержащая руда месторождения Курумсак					
Извлечение ванадия в раствор, г/дм ³	0,264	0,318	0,441	0,439	0,438
Степень извлечения ванадия в раствор, %	19,27	23,21	32,19	32,04	31,97
Содержание ванадия в кеке	1,106	1,052	0,929	0,931	0,932

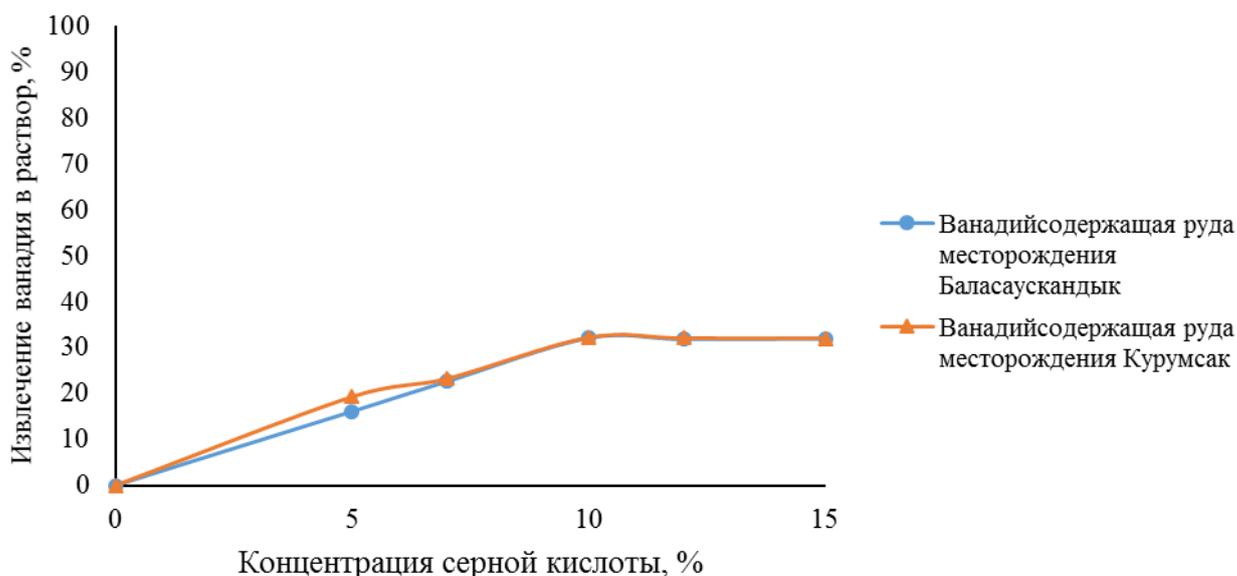


Рисунок 17 – Зависимость степени извлечения ванадия в раствор от концентрации серной кислоты

Из таблицы 8 и рисунка 17 следует, что при выщелачивании серной кислотой ванадийсодержащих руд месторождений Баласаускандык и Курумсак, максимальная степень извлечения ванадия в раствор достигается при концентрации кислоты 10 г/дм³.

Влияние продолжительности выщелачивания на извлечение ванадия в раствор. Эксперименты проводили в следующих временных интервалах: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 часа. Результаты приведены в таблице 9 и на рисунке 18.

Таблица 9 – Изучение влияния продолжительности выщелачивания на степень извлечения ванадия в раствор

Продолжительность, час	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Ванадийсодержащая руда месторождения Баласаускандык						
Извлечение ванадия в раствор, г/дм ³	0,135	0,247	0,248	0,249	0,251	0,250
Степень извлечения ванадия в раствор, %	17,53	32,08	32,21	32,34	32,60	32,47
Содержание ванадия в кеке	0,635	0,523	0,522	0,521	0,519	0,520
Ванадийсодержащая руда месторождения Курумсак						
Извлечение ванадия в раствор, г/дм ³	0,252	0,441	0,443	0,444	0,445	0,446
Степень извлечения ванадия в раствор, %	18,39	32,19	32,33	32,41	32,48	32,55
Содержание ванадия в кеке	1,118	0,929	0,927	0,926	0,925	0,924

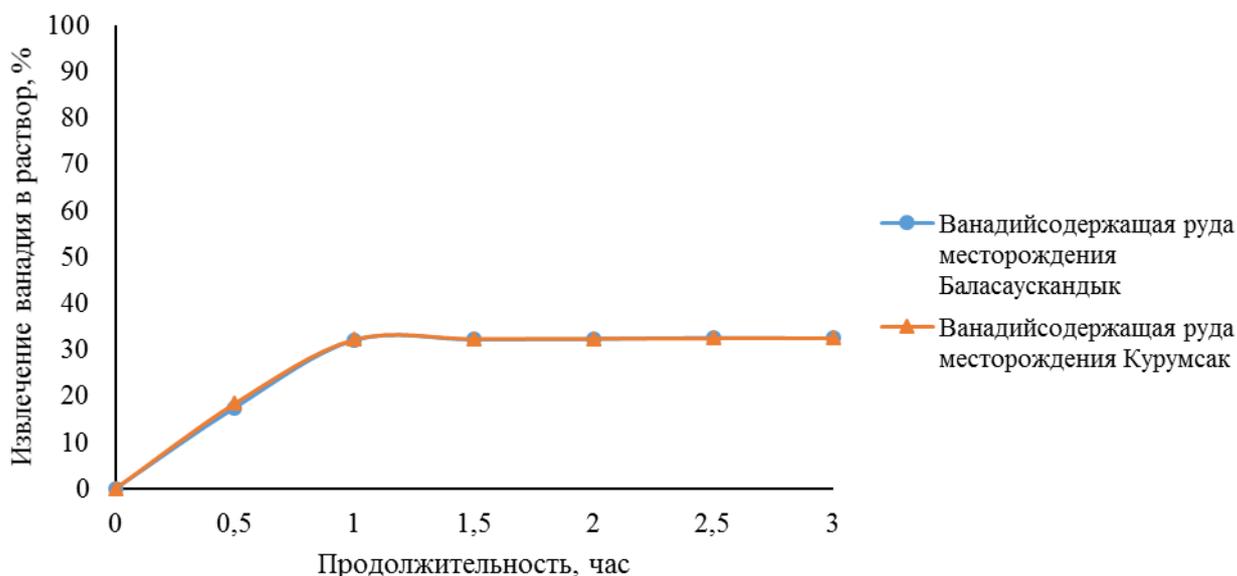


Рисунок 18 – Зависимость степени извлечения ванадия в раствор от продолжительности

Как видно из таблицы 9 и рисунка 18, повышение продолжительности выщелачивания ванадийсодержащих руд положительно сказывается на переводе ванадия в раствор. Так, в первые 0,5 часа в раствор извлекается от 17,53 до 32,08% и от 18,39 до 32,19% ванадия при серноокислотном выщелачивании ванадийсодержащих руд месторождений Баласаускандык и Курумсак, а в последующие 0,5 часа, соответственно от 32,08 до 32,60% и от 32,19 до 32,55%. Увеличение времени процесса от 1,0 до 3,0 часов не сильно влияет на степень извлечения исследуемого металла.

Влияние отношения фаз твердого к жидкому на извлечение ванадия в раствор. В данной серии экспериментов изменяли соотношение Т:Ж в

пределах от 1:2 до 1:5 (таблица 10, рисунок 19). Остальные изучаемые параметры постоянны и аналогичны предыдущим сериям.

Таблица 10 – Изучение влияния соотношения фаз Т:Ж на степень извлечения ванадия в раствор

Соотношение фаз Т:Ж	1:2	1:3	1:4	1:5
Ванадийсодержащая руда месторождения Баласаускандык				
Извлечение ванадия в раствор, г/дм ³	0,132	0,185	0,247	0,248
Степень извлечения ванадия в раствор, %	17,14	24,03	32,08	32,21
Содержание ванадия в кеке	0,638	0,585	0,523	0,522
Ванадийсодержащая руда месторождения Курумсак				
Извлечение ванадия в раствор, г/дм ³	0,219	0,333	0,441	0,442
Степень извлечения ванадия в раствор, %	15,99	24,31	32,19	32,26
Содержание ванадия в кеке	1,151	1,037	0,929	0,928

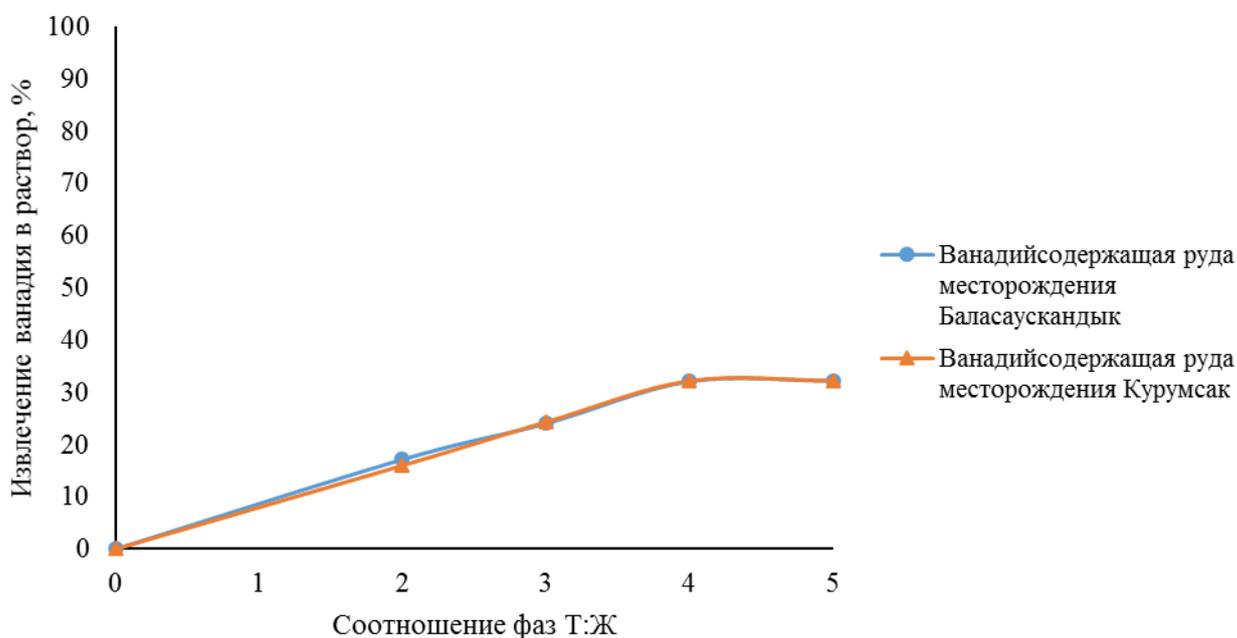


Рисунок 19 – Зависимость степени извлечения ванадия в раствор от соотношения фаз Т:Ж

Из таблицы 10 и рисунка 19 видно, что при увеличении Т:Ж от 1:2 до 1:4 извлечение ванадия в раствор повышается от 17,14 до 32,21% и от 15,99 до 32,26%, соответственно, при выщелачивании ванадийсодержащих руд месторождений Баласаускандык и Курумсак. А увеличение Т:Ж от 1:4 до 1:5 практически не сказывается на показателях извлечения ванадия.

Влияние температуры выщелачивания на извлечение ванадия в раствор. Температура в экспериментах изменялась от 25 до 85°С при постоянстве других параметров. Начальная температура 25°С обусловлена разогреванием пульпы в момент ее приготовления, т.е. при подаче в сернокислые растворы

ванадийсодержащих руд. Результаты экспериментов показаны в таблице 11 и рисунке 20.

Таблица 11 – Изучение влияния температуры на степень извлечения ванадия в раствор

Температура, °С	25	35	45	55	65	75	85
Ванадийсодержащая руда месторождения Баласаускандык							
Извлечение ванадия в раствор, г/дм ³	0,098	0,111	0,137	0,182	0,247	0,248	0,249
Степень извлечения ванадия в раствор, %	12,73	14,41	17,79	23,64	32,08	32,21	32,34
Содержание ванадия в кеке	0,672	0,659	0,633	0,588	0,523	0,522	0,521
Ванадийсодержащая руда месторождения Курумсак							
Извлечение ванадия в раствор, г/дм ³	0,129	0,203	0,287	0,345	0,441	0,442	0,444
Степень извлечения ванадия в раствор, %	9,42	14,82	20,95	25,18	32,19	32,26	32,41
Содержание ванадия в кеке	1,241	1,167	1,083	1,025	0,929	0,928	0,926

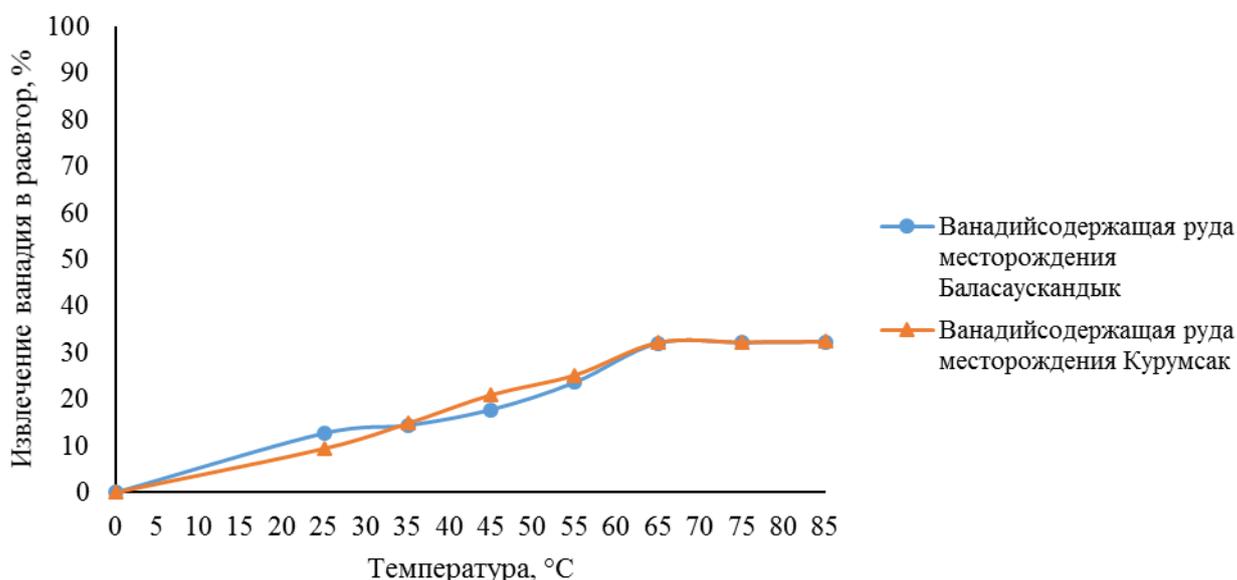


Рисунок 20 – Зависимость степени извлечения ванадия в раствор от температуры

Как следует из таблицы 11 и рисунка 20, наблюдается повышение степени извлечения ванадия в раствор по мере увеличения температуры от 25 до 85 °С. Максимальное извлечение ванадия в раствор из руды месторождения Баласаускандык составило 32,34%, а месторождения Курумсак – 32,41%. Анализ полученных данных показал, что с целью более полного извлечения ванадия в раствор из ванадийсодержащих руд процесс выщелачивания необходимо проводить при температуре не ниже 65 °С.

Необходимо отметить, что степень извлечения ванадия в раствор из ванадийсодержащей руды месторождения Баласаускандык меньше, чем из руды месторождения Курумсак. Возможно, это связано с тем, что руды месторождения Баласаускандык оказались более твердыми и вкрапленными,

чем руды месторождения Курумсак. Это также было заметно при измельчении данных руд во время предварительной подготовки их к выщелачиванию.

Таким образом, установлено, что при сернокислотном выщелачивании наиболее высокая степень извлечения ванадия в раствор достигается при концентрации серной кислоты 10%, температуре 65°C, Т:Ж=1:4 и продолжительности процесса 1 час.

4.3.3 Выщелачивание руды в присутствии пероксида водорода

Для определения возможности окисления четырехвалентного ванадия до пятивалентного состояния при сернокислотном выщелачивании ванадийсодержащих руд и сравнения полученных результатов нами было проведено выщелачивание с применением в качестве окислителя пероксида водорода (H₂O₂).

Влияние концентрации серной кислоты на извлечение ванадия в раствор. При увеличении концентрации серной кислоты от 5 до 15% в присутствии 10% H₂O₂ извлечение ванадия повышается с 22,6 до 53,9% и с 24,23 до 58,03%, соответственно, при выщелачивании ванадийсодержащих руд месторождений Баласаускандык и Курумсак (таблица 12, рисунок 21).

Таблица 12 – Изучение влияния концентрации серной кислоты на степень извлечения ванадия в раствор

Концентрация H ₂ SO ₄ , %	5	7	10	12	15
Ванадийсодержащая руда месторождения Баласаускандык					
Извлечение ванадия в раствор, г/дм ³	0,174	0,241	0,415	0,414	0,413
Степень извлечения ванадия в раствор, %	22,60	31,30	53,90	53,77	53,64
Содержание ванадия в кеке	0,596	0,529	0,355	0,356	0,357
Ванадийсодержащая руда месторождения Курумсак					
Извлечение ванадия в раствор, г/дм ³	0,332	0,454	0,795	0,793	0,789
Степень извлечения ванадия в раствор, %	24,23	33,14	58,03	57,88	57,59
Содержание ванадия в кеке	1,038	0,916	0,575	0,577	0,581

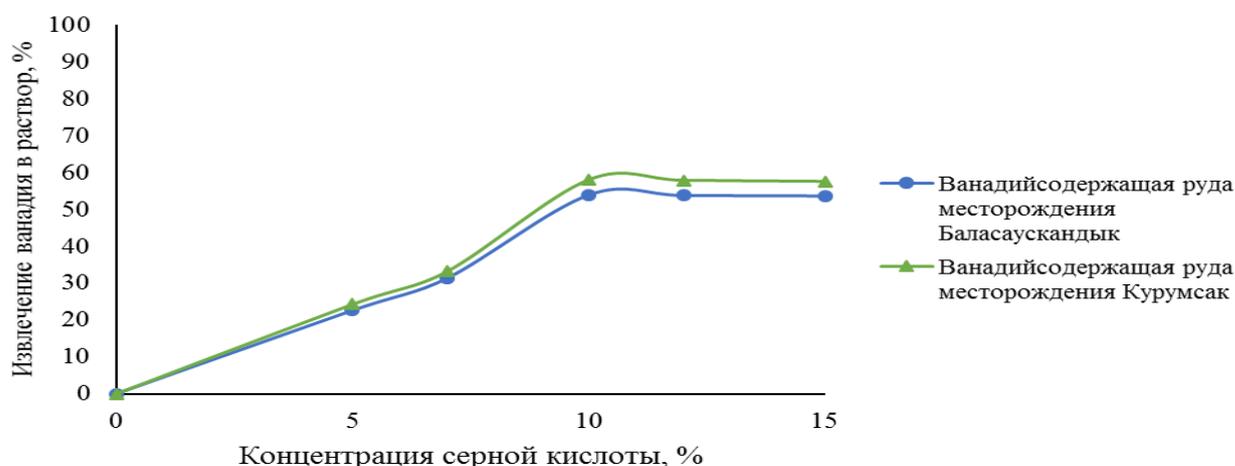


Рисунок 21 – Зависимость степени извлечения ванадия в раствор от концентрации серной кислоты

Из таблицы 12 и рисунка 21 следует, что при выщелачивании ванадийсодержащих руд месторождений Баласаускандык и Курумсак серной кислотой в присутствии окислителя (10% H_2O_2), максимальная степень извлечения ванадия в раствор достигается при концентрации кислоты 10 г/дм³.

Влияние продолжительности выщелачивания на извлечения ванадия в раствор. Эксперименты проводили в следующих временных интервалах: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 часа. Результаты приведены в таблице 13 и на рисунке 22.

Таблица 13 – Изучение влияния продолжительности выщелачивания на степень извлечения ванадия в раствор

Продолжительность, час	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Ванадийсодержащая руда месторождения Баласаускандык						
Извлечение ванадия в раствор, г/дм ³	0,211	0,415	0,417	0,419	0,421	0,420
Степень извлечения ванадия в раствор, %	27,40	53,90	54,15	54,41	54,67	54,54
Содержание ванадия в кеке	0,559	0,355	0,353	0,531	0,349	0,350
Ванадийсодержащая руда месторождения Курумсак						
Извлечение ванадия в раствор, г/дм ³	0,402	0,795	0,797	0,798	0,800	0,799
Степень извлечения ванадия в раствор, %	29,34	58,03	58,17	58,25	58,39	58,32
Содержание ванадия в кеке	0,968	0,575	0,573	0,572	0,572	0,571

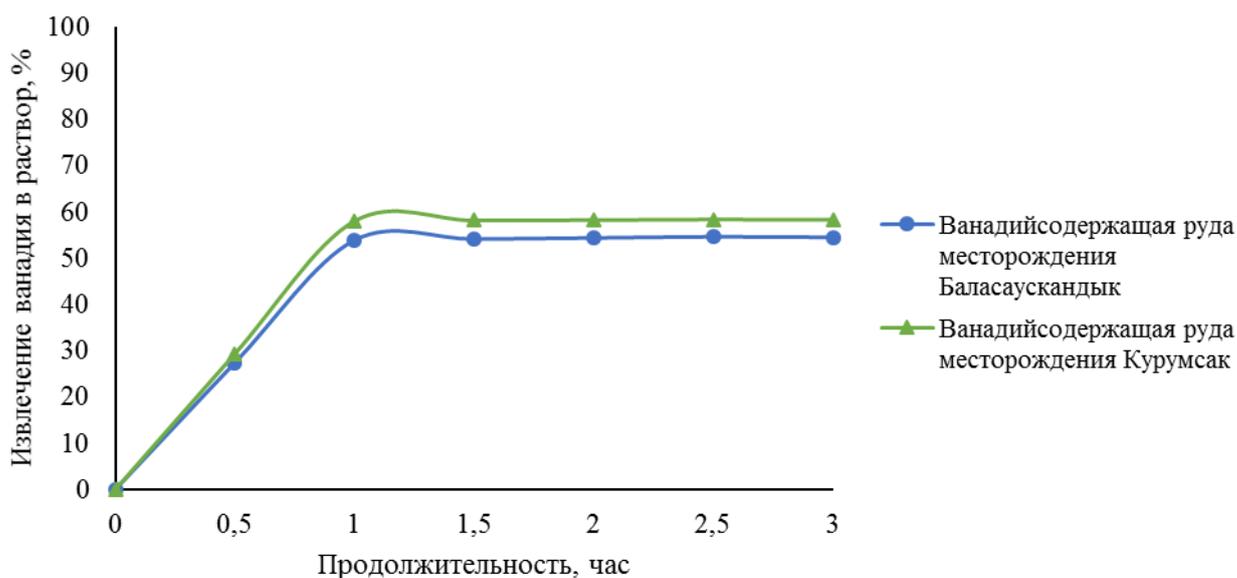


Рисунок 22 – Зависимость степени извлечения ванадия в раствор от продолжительности

Как видно из таблицы 13 и рисунка 22, повышение продолжительности выщелачивания ванадийсодержащих руд в присутствие 10% H_2O_2 положительно сказывается на переводе ванадия в раствор. Так, в первые 0,5 часа в раствор извлекается от 27,40 до 53,90% и от 29,34 до 58,03% ванадия, а в последующие 0,5 часа, соответственно от 53,90 до 54,67% и от 58,03 до 58,39% при выщелачивании ванадийсодержащих руд месторождений Баласаускандык и

Курумсак. Увеличение времени процесса с 1,0 до 3,0 часов не оказывает заметного влияния на степень извлечения исследуемого металла.

Влияние отношения фаз твердого к жидкому на извлечения ванадия в раствор. В данной серии экспериментов изменяли соотношение Т:Ж в пределах от 1:2 до 1:5 (таблица 14, рисунок 23). Остальные изучаемые параметры постоянны и аналогичны предыдущим сериям.

Таблица 14 – Изучение влияния соотношения фаз Т:Ж на степень извлечения ванадия в раствор

Соотношение фаз Т:Ж	1:2	1:3	1:4	1:5
Ванадийсодержащая руда месторождения Баласаускандык				
Извлечение ванадия в раствор, г/дм ³	0,208	0,311	0,415	0,417
Степень извлечения ванадия в раствор, %	27,01	40,39	53,90	54,15
Содержание ванадия в кеке	0,562	0,459	0,355	0,353
Ванадийсодержащая руда месторождения Курумсак				
Извлечение ванадия в раствор, г/дм ³	0,398	0,596	0,795	0,797
Степень извлечения ванадия в раствор, %	29,05	43,50	58,03	58,17
Содержание ванадия в кеке	0,972	0,774	0,575	0,573

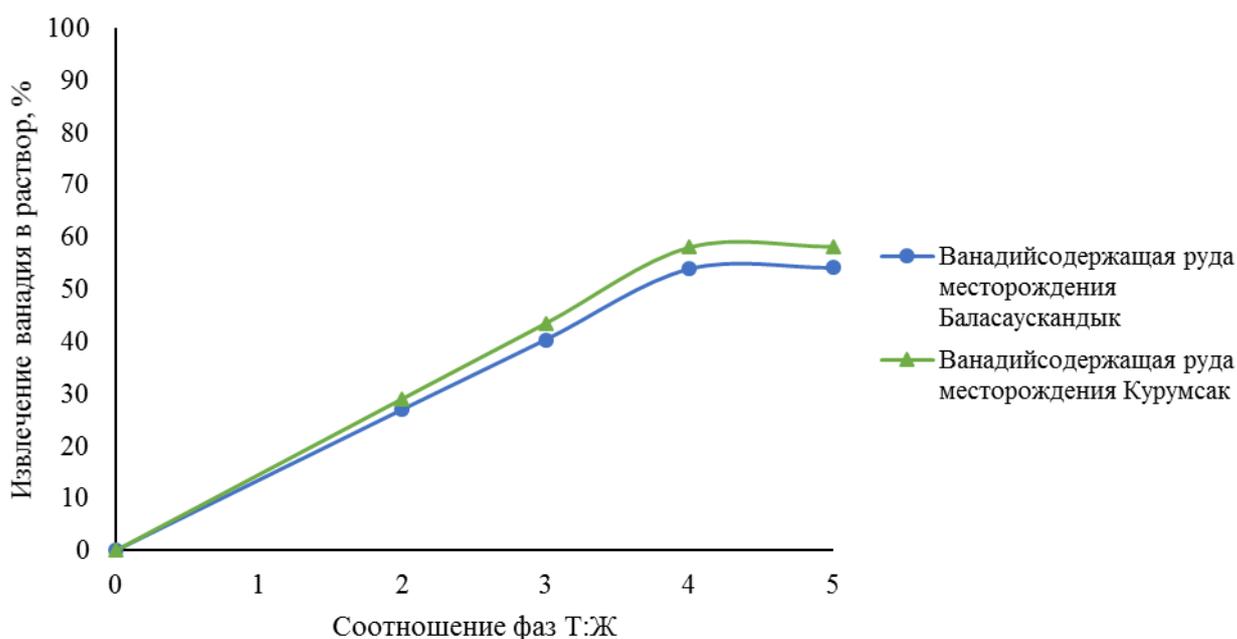


Рисунок 23 – Зависимость степени извлечения ванадия в раствор от соотношения фаз Т:Ж

Из таблицы 14 и рисунка 23 видно, что при увеличении Т:Ж от 1:2 до 1:4 извлечение ванадия в раствор повышается с 27,01 до 53,90% и с 29,05 до 58,03%, соответственно, при выщелачивании ванадийсодержащих руд в присутствии окислителя 10% H₂O₂. Однако дальнейшее увеличение Т:Ж от 1:4 до 1:5 практически не сказывается на показателях извлечения ванадия.

Влияние температуры выщелачивания на извлечение ванадия в раствор. Температура в экспериментах изменялась от 25 до 85°C при постоянстве других параметров. Начальная температура 25°C обусловлена разогреванием пульпы в момент ее приготовления, т.е. при подаче в сернокислые растворы ванадийсодержащих руд. Результаты экспериментов показаны в таблице 15 и рисунке 24.

Таблица 15 – Изучение влияния температуры на степень извлечения ванадия в раствор

Температура, °С	25	35	45	55	65	75	85
Ванадийсодержащая руда месторождения Баласаускандык							
Извлечение ванадия в раствор, г/дм ³	0,138	0,197	0,265	0,356	0,415	0,416	0,417
Степень извлечения ванадия в раствор, %	17,92	25,58	34,41	46,23	53,90	54,02	54,15
Содержание ванадия в кеке	0,632	0,573	0,505	0,414	0,355	0,354	0,353
Ванадийсодержащая руда месторождения Курумсак							
Извлечение ванадия в раствор, г/дм ³	0,267	0,418	0,594	0,698	0,795	0,797	0,796
Степень извлечения ванадия в раствор, %	19,49	30,51	43,36	50,95	58,03	58,17	58,10
Содержание ванадия в кеке	1,103	0,952	0,776	0,672	0,575	0,573	0,574

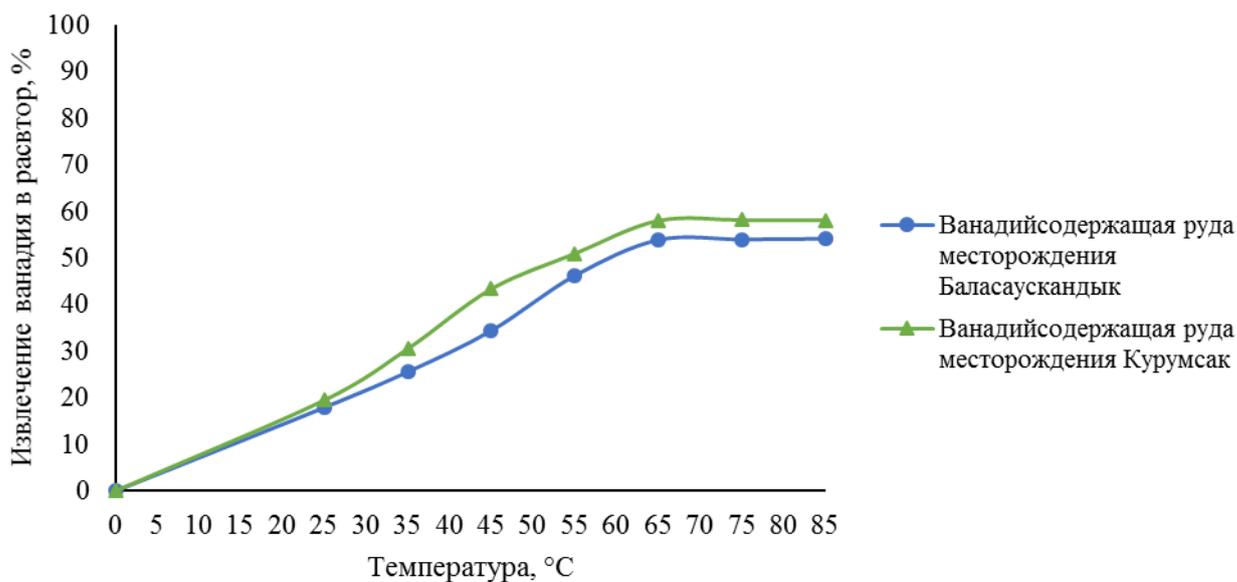


Рисунок 24 – Зависимость степени извлечения ванадия в раствор от температуры

Как следует из таблицы 15 и рисунка 24, наблюдается повышение степени извлечения ванадия в раствор по мере увеличения температуры с 25 до 85°C. Максимальное извлечение ванадия в раствор из ванадийсодержащей руды месторождения Баласаускандык составляет 54,15%, месторождения Курумсак – 58,17%. Анализ полученных данных показал, что с целью более полного извлечения ванадия в раствор из ванадийсодержащих руд процесс выщелачивания необходимо проводить при температуре не ниже 65°C.

Таким образом, установлено, что при сернокислотном выщелачивании в присутствии химического окислителя (10% H_2O_2) наиболее высокие показатели по извлечению ванадия в раствор достигаются при концентрации кислоты 10%, температуре 65°C, Т:Ж=1:4 и продолжительности 1 час.

Выводы по 4 разделу

1 Результаты обогащения ванадийсодержащей руды в цикле измельчения и флотационным методом не дали положительных результатов, поскольку не произошло селективного разделения ванадийсодержащие минералов применяемыми методами и реагентами флотации. Это объясняется тем, что большая часть (больше 70%) ванадиеносных минералов в указанных рудах находится в тесном сростании с кварцитом, в то время, как лишь незначительная часть ванадийсодержащих минералов связана с сульфидными минералами и углеродной частью руды. Отдельные скопления ванадиевых минералов в руде настолько малы, что не представляется возможным получение их в виде отдельных концентратов при обогащении.

2 При сернокислотном выщелачивании (концентрация H_2SO_4 10%, температура 65°C, соотношение фаз Т:Ж=1:4, продолжительность процесса 1 час) ванадийсодержащих руд извлечение ванадия в раствор недостаточно высокое и находится в пределах 16,1-32,60% и 9,42-32,55%, соответственно для месторождений Баласаускандык и Курумсак.

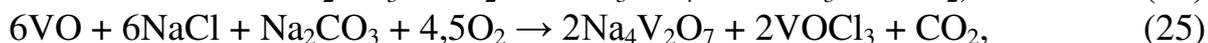
3 Дальнейшая добавка окислителя в количестве 10% H_2O_2 при сернокислотном выщелачивании ванадийсодержащих руд с сохранением остальных условий процесса (концентрация H_2SO_4 10%, температура 65°C, соотношение фаз Т:Ж=1:4, продолжительность процесса 1 час) оказала незначительное положительное влияние на показатели извлечения ванадия в раствор. Так извлечение данного металла из руды месторождения Баласаускандык повысилось с 17,92 до 54,67%, а месторождения Курумсак – с 19,49 до 58,39%, соответственно. .

5 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБОЖЖЕННОЙ РУДЫ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛИТЕЛЯ

5.1 Исследование процесса окислительного обжига руды совместно с карбонатом и хлоридом натрия

5.1.1 Исходные материалы и методика проведения опытов

Для проведения окислительного обжига порошкообразной ванадийсодержащей руды применяли три варианта шихты. Первый вариант шихты состоял из порошкообразной ванадийсодержащей руды и кальцинированной соды (ГОСТ 83-79), которые брались в соотношении 1:1; согласно второго варианта в качестве окислителя использовался хлорид натрия (ГОСТ 4233-77), соотношение которого к ванадийсодержащей руде было аналогично первому варианту, то есть 1:1; для третьего варианта при окислительном обжиге использовали смесь кальцинированной соды и хлорида натрия в соотношении 9:1. Указанные соли натрия и их смесь брали в количестве 20%-ным избытком от стехиометрического [99]. В процессе окислительного обжига (700-850°C) могут проходить следующие реакции (термодинамические расчеты были рассчитаны по программе HSC 7.1 (Приложение Б)):



Методика проведения опытов

Обжиг проводили в муфельной печи (СНОЛ-1,4.2,5.1,2/12,5 – И1) (рисунок 25) с продувкой газа-окислителя (воздуха) через фильтрующий слой порошковой шихты.



Рисунок 25 – Муфельная печь СНОЛ-1,4.2,5.1,2/12,5 – И1

Во время обжига важное значение имеет постоянное перемешивание шихты для предотвращения спекания. Расход воздуха составлял около $0,107 \text{ м}^3$ на 100 г руды. Температура обжига поддерживалась в пределах $700\text{-}850^\circ\text{C}$, продолжительность продувки составляла 2 часа. Далее полученные огарки охлаждались, измельчались и исследовались полуколичественным рентгенофазовым анализом в лаборатории Института геологических наук им. К.И. Сатпаева.

5.1.2 Результаты опытов и их обсуждение

Результаты анализа огарков (дифрактограммы), полученных при окислительном обжиге ванадийсодержащей руды месторождения Баласаускандык приведены на рисунках 26-28.

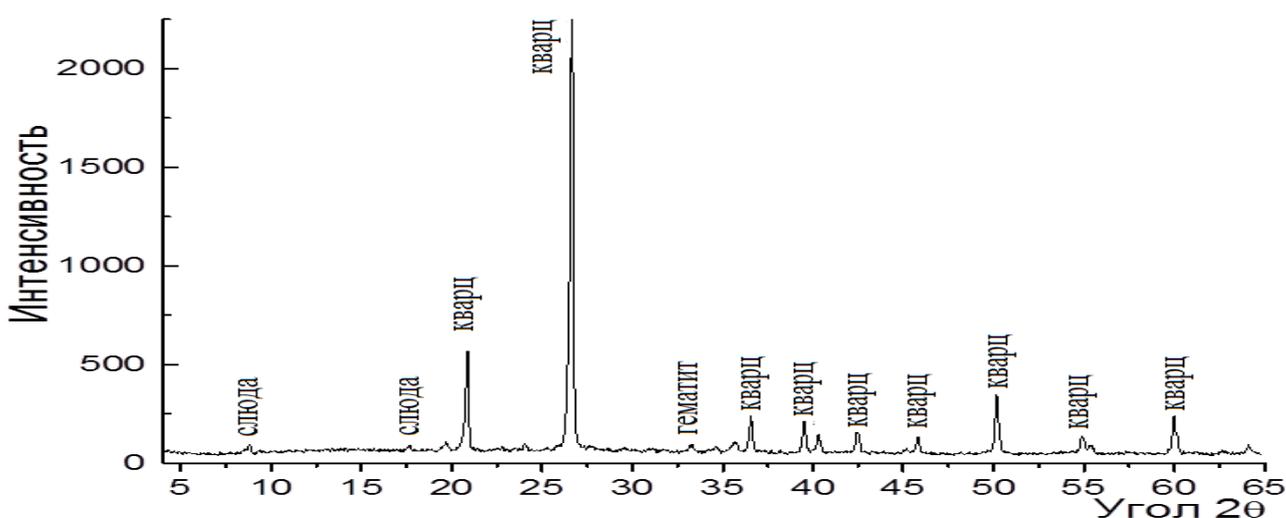


Рисунок 26 – Дифрактограмма образца 1 (огарок, полученный от окислительного обжига ванадийсодержащей руды месторождения Баласаускандык в присутствии Na_2CO_3)

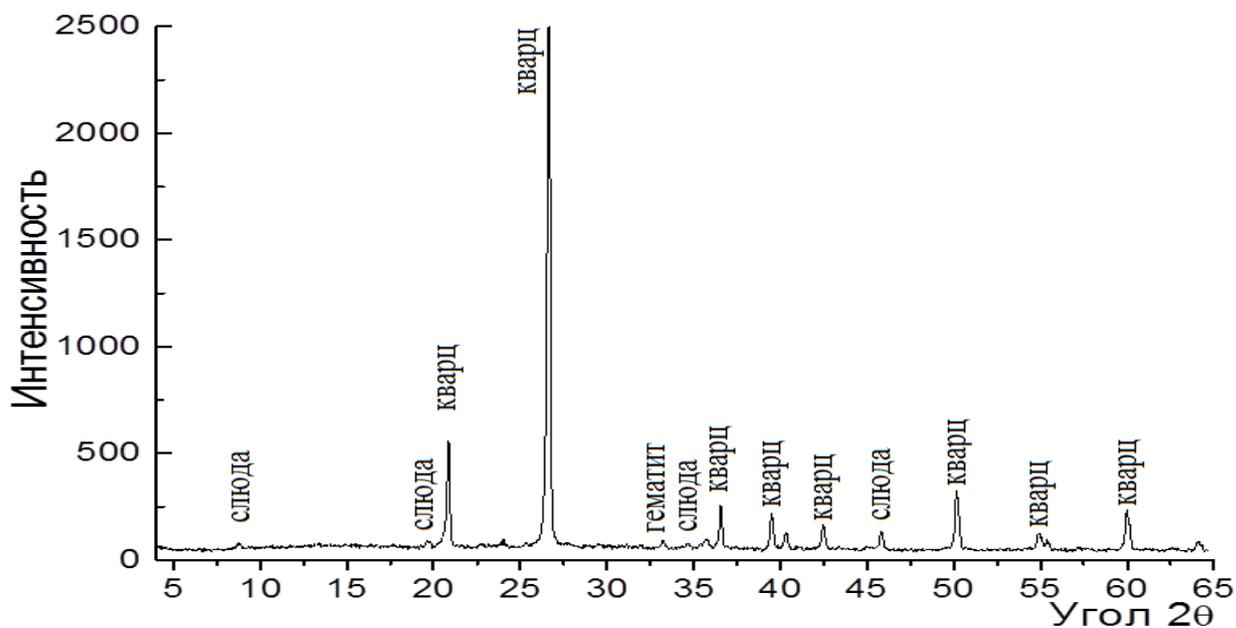


Рисунок 27 – Дифрактограмма образца 2 (огарок, полученный от окислительного обжига ванадийсодержащей руды месторождения Баласаускандык в присутствии NaCl)

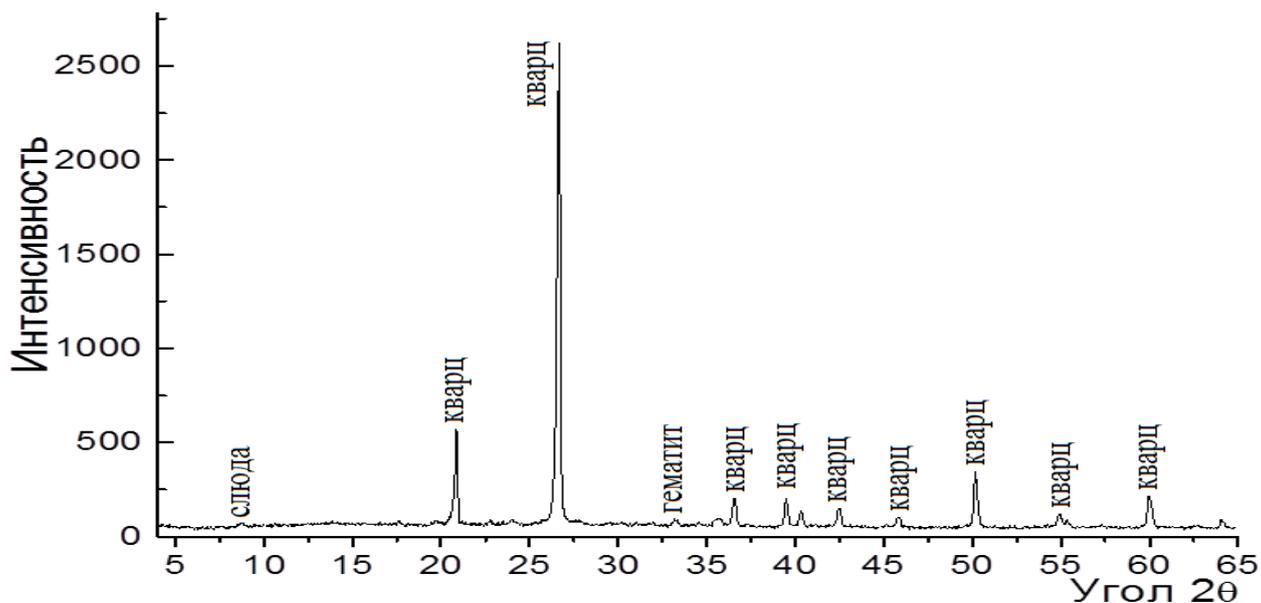


Рисунок 28 – Дифрактограмма образца 3 (огарок, полученный от окислительного обжига ванадийсодержащей руды месторождения Баласаускандык в присутствии Na_2CO_3 и NaCl)

В результате полуколичественного рентгенофазового анализа огарков (рисунки 26-28) месторождения Баласаускандык обнаружены кварц SiO_2 от 93,5 до 96%, гематит Fe_2O_3 от 4 до 5,5%, слюда $(\text{K},\text{Ba})(\text{Al},\text{Fe},\text{Mg},\text{V})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, содержащая ванадий в количестве 1-1,5%.

Результаты анализов огарков (дифрактограммы), полученных от окислительного обжига ванадийсодержащей руды месторождения Курумсаг приведены на рисунках 29-31.

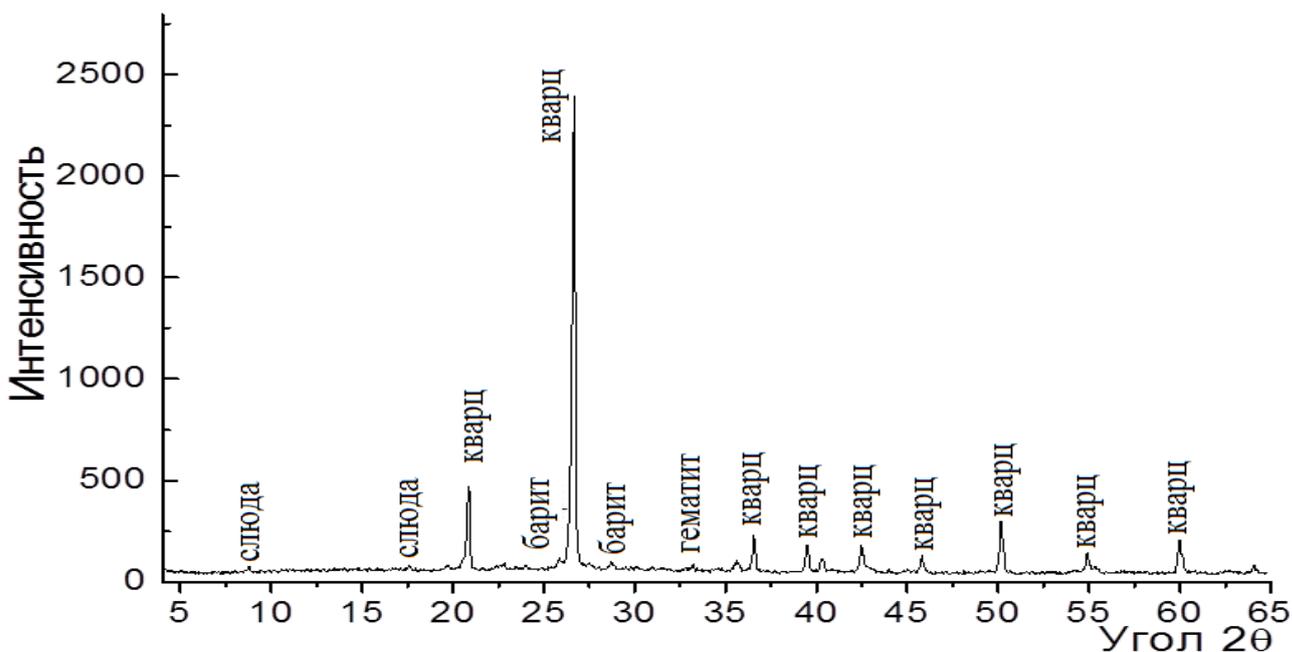


Рисунок 29 – Дифрактограмма образца 4 (огарок, полученный от окислительного обжига ванадийсодержащей руды месторождения Курумсак в присутствии Na_2CO_3)

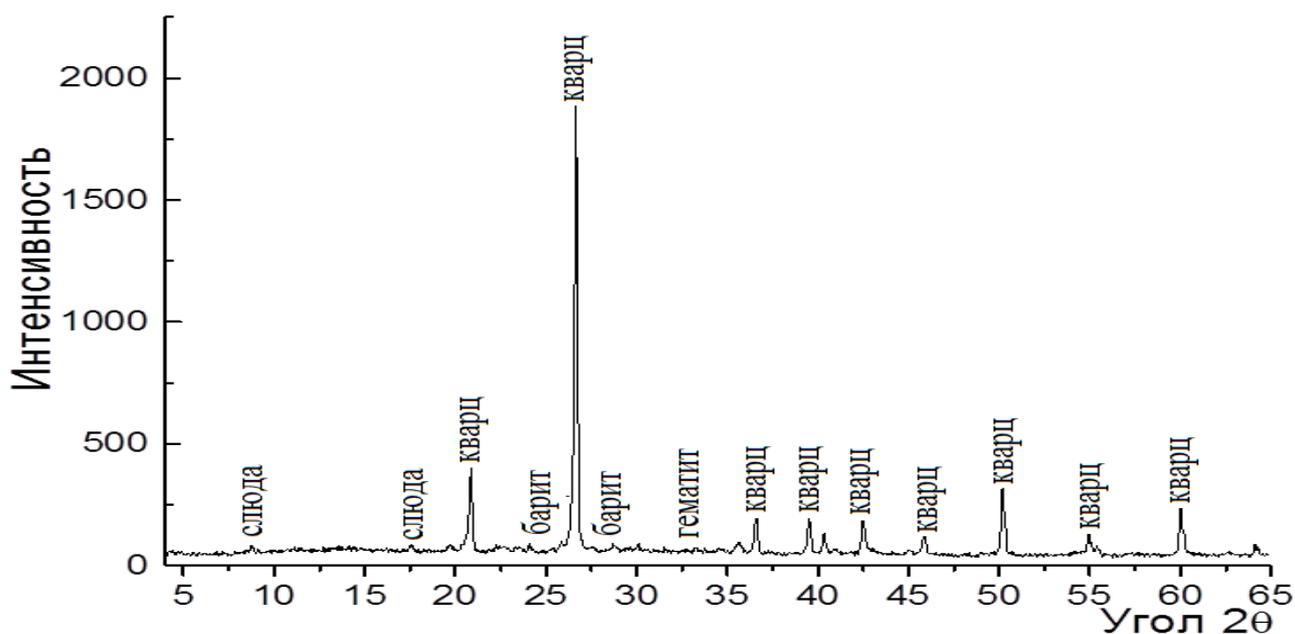


Рисунок 30 – Дифрактограмма образца 5 (огарок, полученный от окислительного обжига ванадийсодержащей руды месторождения Курумсак в присутствии NaCl)

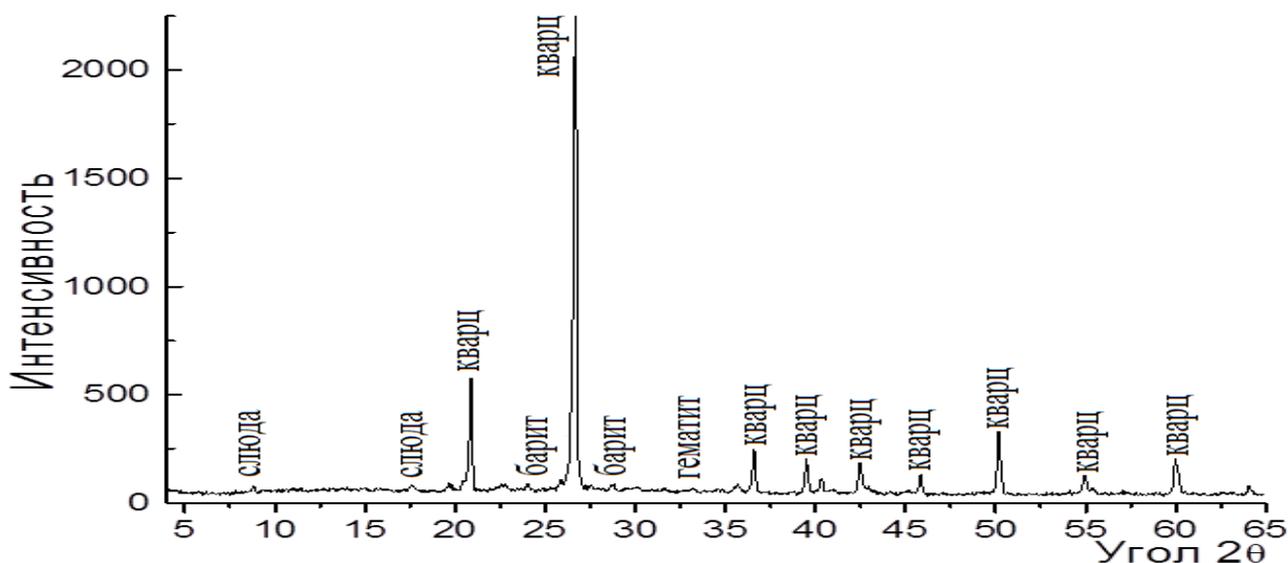


Рисунок 31 – Дифрактограмма образца 6 (огарок, полученный от окислительного обжига ванадийсодержащей руды месторождения Курумсак в присутствии Na_2CO_3 и NaCl)

В результате полуколичественного рентгенофазового анализа огарков месторождения Курумсак обнаружены кварц SiO_2 в количестве 89-94%, гематит Fe_2O_3 1-4%, слюда $(\text{K,Ba})(\text{Al,Fe,Mg,V})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, содержащая ванадий, в количестве 1- 2% и 4-6% барита BaSO_4 (рисунки 29-31).

Из практики и литературных источников известно, что горение углерода начинается при 650-700°C, а при 850°C и продолжительности выдержки 2 часа углерод сгорает полностью. Также, в интервале 450-850°C во всех продуктах обжига появляется гематит, образование которого возможно в результате разложения сидерита (FeCO_3), магнетита (Fe_3O_4), лимонита ($\text{FeO} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$), либо при окислении пирита (FeS_2), находящихся в качестве тонкодисперсной примеси в слюде и сланцах. В присутствии солей натрия в интервале температур 650-850°C также возможно разложение доломита и кальцита. При разложении карбоната натрия образуется оксид натрия, который вступает в реакцию с ванадием с образованием ванадата натрия.

Материальные потоки процесса обжига ванадийсодержащей руды месторождений Баласаускандык и Курумсак в присутствии смеси солей натрия приведены ниже (таблицы 16, 17).

Таблица 16 – Материальный баланс обжига ванадийсодержащей руды месторождения Баласаускандык в присутствии смеси солей натрия

Поступило материалов	Всего, г	Получено продуктов	Всего, г
Руда м. Баласаускандык	100	Огарок	59,186
Na_2CO_3	0,7	Газы	191,805
NaCl	0,07	Невязка	– 0,221
Воздух	150		
Итого	250,77	Итого	250,77

Таблица 17 – Материальный баланс обжига ванадийсодержащей руды месторождения Курумсак в присутствии смеси солей натрия

Поступило материалов	Всего, г	Получено продуктов	Всего, г
Руда м. Курумсак	100	Огарок	55,434
Na ₂ CO ₃	0,7	Газы	195,392
NaCl	0,07	Невязка	– 0,056
Воздух	150		
Итого	250,77	Итого	250,77

Таким образом, окислительный обжиг ванадийсодержащей руды в присутствии солей щелочных металлов в интервале температур 700-850°С и продолжительности выдержки при данной температуре 2 часа, способствует переводу ванадия в более высокую валентную форму. В результате окислительного обжига выявлено, что после полного сгорания углерода в ванадийсодержащей руде происходит окисление двух-, трех- и четырех валентного ванадия до пятивалентного состояния, что позволяет в дальнейшем значительно повысить показатели выщелачивания ванадия в раствор при гидрометаллургической переработке ванадийсодержащих руд.

5.2 Исследование процесса выщелачивания огарка в присутствии пероксида водорода

5.2.1 Термодинамический анализ поведения соединений ванадия в условиях сернокислотного выщелачивания в присутствии пероксида водорода

Методика исследования

Оценка вероятного направления реакций взаимодействия компонентов огарка, полученных после окислительного обжига ванадийсодержащих руд с серной кислотой без добавления окислителя и в присутствии пероксида водорода проводилась на основании расчета изменения энергии Гиббса (ΔG^0_T) в зависимости от температуры. Основное внимание уделено исследованию поведения соединений ванадия при выщелачивании огарка с использованием окислителя (H₂O₂).

Исходные данные стандартного состояния веществ, принятых для проведения термодинамических расчетов, получены из базы данных ИВТАНТЕРМО и веб-сайта NIST-JANAF Thermochemical Tables (<http://kinetics.nist.gov/janaf>).

Термодинамический анализ процесса выщелачивания проведен с использованием огарка, полученного на основе результатов экспериментальных исследований окислительного обжига ванадийсодержащих руд совместно с карбонатом и хлоридом натрия.

Термодинамический анализ поведения соединений ванадия в условиях сернокислотного выщелачивания огарка в присутствии пероксида водорода

Результаты ранее выполненных термодинамических расчетов энергии Гиббса реакций выщелачивания соединений ванадия из необоженной руды серной кислотой (раздел 4), как одного из предпочтительных способов извлечения ванадия в раствор показали невозможность получения высоких результатов по извлечению ванадия в раствор. Максимальное извлечение ванадия из необоженной руды в раствор достигнуто в условиях сернокислотного выщелачивания необоженной руды в присутствии окислителя (H_2O_2) с расходом 10% от массы исходного материала. При оптимальных параметрах ведения процесса выщелачивания: концентрация серной кислоты $C_{H_2SO_4}=10\%$, продолжительность выщелачивания $\tau=1$ час и Т:Ж=1:4, извлечение ванадия в раствор составило около 50%. Однако этот процесс требует большого избытка серной кислоты от теоретически необходимого его расхода для перевода ванадия в раствор и повышенного расхода окислителя. При этом наблюдается повышенный переход железа и ряда других сопутствующих металлов в раствор, что значительно снижает его качество и усложняет дальнейший процесс извлечения ванадия из раствора.

Наиболее рациональным и эффективным представляется способ сернокислотного выщелачивания обожженной руды [78]. Сущность способа заключается в переводе труднорастворимых трех- и четырех валентных соединений ванадия в легкорастворимые ванадаты натрия: мета- ($NaVO_4$) орто- (Na_3VO_4), пированадат натрия ($Na_4V_2O_7$), что обеспечивает высокое извлечение ванадия в раствор при последующем выщелачивании огарка. Максимальное извлечение ванадия из огарка в раствор в условиях сернокислотного выщелачивания достигается в присутствии окислителя (H_2O_2).

Механизм сернокислотного выщелачивания ванадатов натрия из обожженной ванадийсодержащей руды (огарка) в присутствии пероксида водорода в температурном интервале от 273 до 1273К с образованием устойчивой в водных растворах ванадиевой кислоты (HVO_3) можно описать системой реакций:



$$\Delta G^\circ_T = -181,49 + 352,9 \cdot T$$



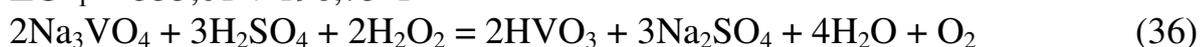
$$\Delta G^\circ_T = -588,03 + 271,33 \cdot T$$



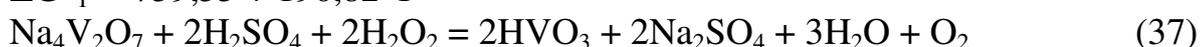
$$\Delta G^\circ_T = -386,71 + 346,99 \cdot T$$



$$\Delta G^\circ_T = -353,01 + 196,73 \cdot T$$



$$\Delta G^\circ_T = -759,55 + 190,82 \cdot T$$



$$\Delta G^\circ_T = -558,24 + 190,82 \cdot T.$$

Зависимость значений величины убыли энергии Гиббса и константы скорости реакций 32-37 от температуры в исследованном интервале изменения температуры показаны на рисунках 32 и 33.

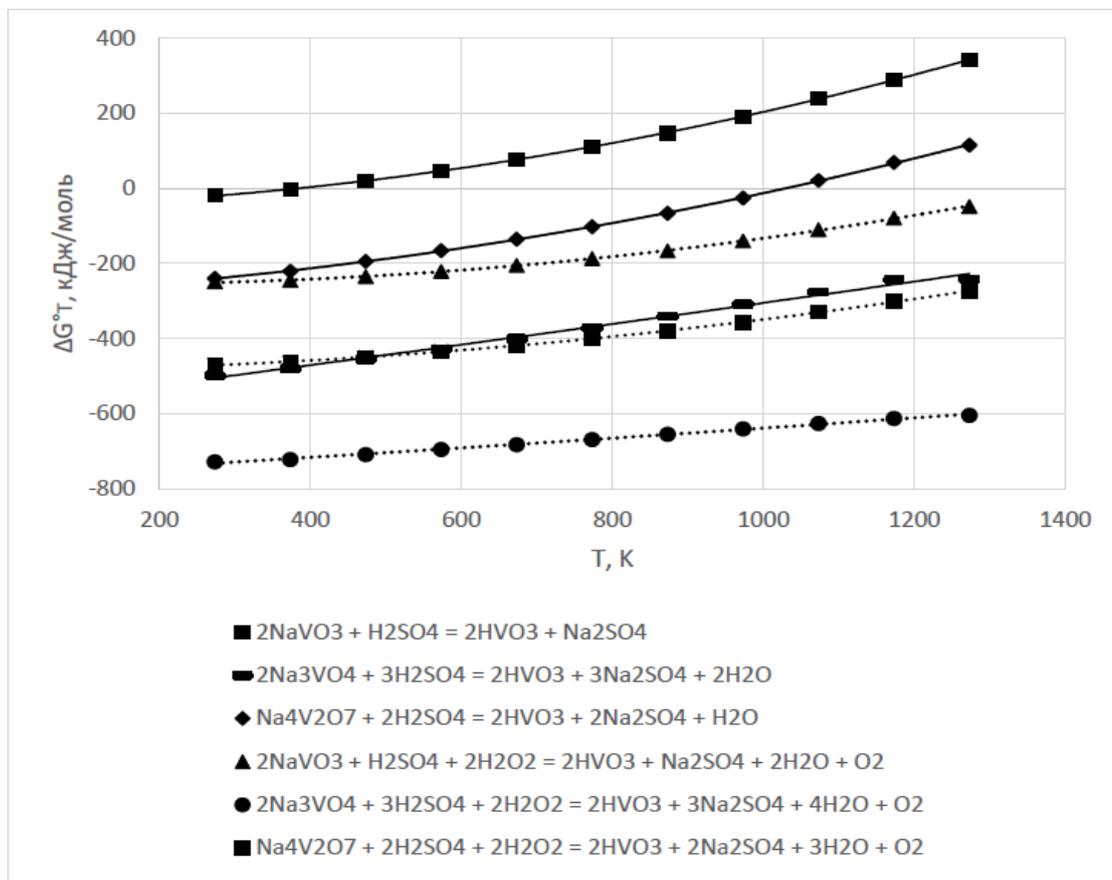


Рисунок 32 – Изменение величины убыли энергии Гиббса от температуры в условиях сернокислотного выщелачивания обожженной ванадийсодержащей руды

Нетрудно видеть, что взаимодействие метаванадата натрия (NaVO_4) с серной кислотой (реакция 32) во всем исследованном температурном интервале затруднено, ввиду положительных значений энергии Гиббса. При этом, в рассматриваемом интервале изменения температуры от 273 до 1273К, реакции 33 и 34 характеризуются отрицательными значениями энергии Гиббса, что свидетельствует о преимущественном взаимодействии орто- (Na_3VO_4) и пированадатов натрия ($\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$) с серной кислотой. Следовательно, в условиях прямого выщелачивания огарка серной кислотой без окислителя часть ванадия в виде NaVO_4 остается в огарке, что снижает конечное извлечение ванадия в раствор. Тем не менее, следует ожидать, что результаты по извлечению ванадия в раствор в условиях сернокислотного выщелачивания без окислителя будут намного выше, чем результаты, полученные в условиях необоженной руды даже в присутствии пероксида водорода.

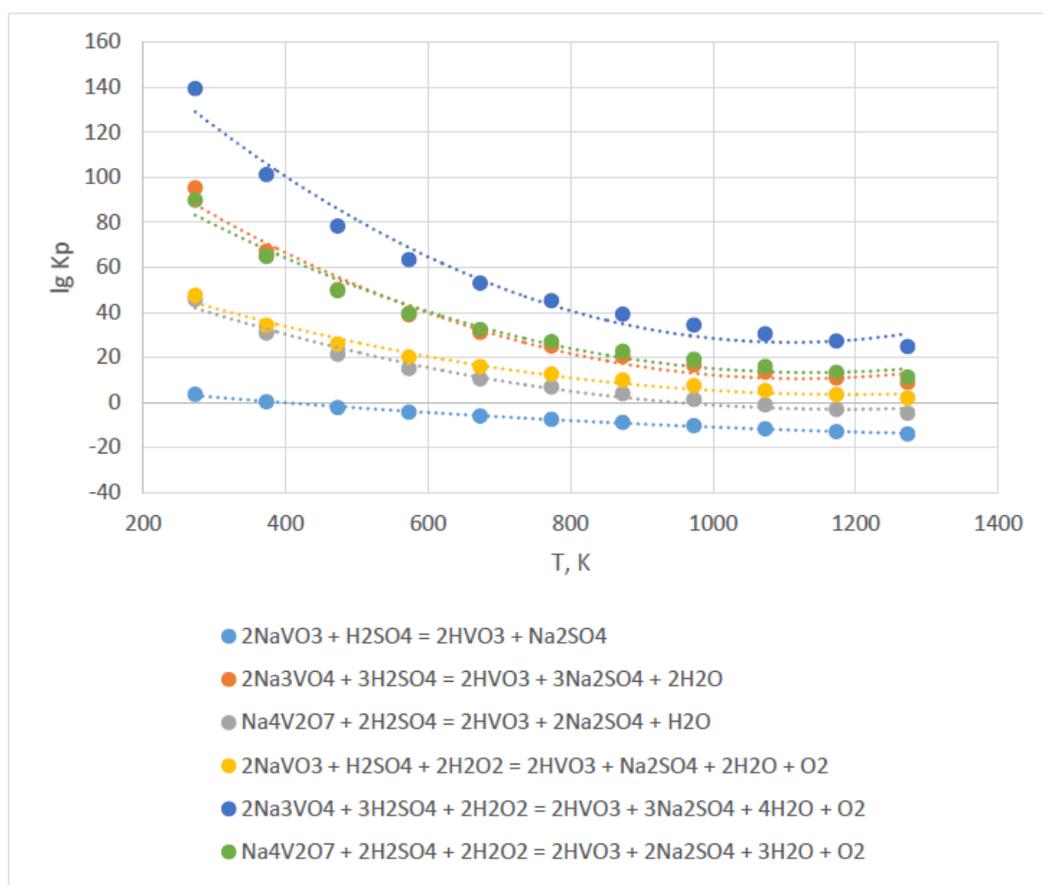


Рисунок 33 – Зависимость константы скорости реакции взаимодействия ванадатов натрия с серной кислотой и пероксидом водорода от температуры

Значительного повышения извлечения ванадия из огарка можно достичь в условиях сернокислотного выщелачивания в присутствии окислителя, о чем свидетельствует увеличение значений изменения убыли энергии Гиббса для реакций 32-37 в 2,5 раза во всем исследованном интервале температуры (рисунок 32). Резкий характер снижения константы скорости реакций 32-37 с ростом температуры (рисунок 33) указывает на полноту протекания реакций 32-37 и смещения их в сторону образования устойчивой в водных растворах ванадиевой кислоты (HVO_3).

5.2.2 Исходные материалы и методика проведения опытов

Исходные материалы: обожженные ванадийсодержащие руды месторождений Баласаускандык и Курумсак.

Методика проведения эксперимента по окислению и выщелачиванию ванадия. Выщелачиванию подвергались обожженные ванадийсодержащие руды месторождений Баласаускандык и Курумсак. До начала эксперимента обожженную руду измельчали до крупности $-0,01$ мм. Измельченный материал помещали в циркуляционный жидкостной термостат ТЖ – ТС – 01М – 150 (рисунок 16) с растворителем и тщательно перемешивали с нагревом до нужной температуры. Затем заливали туда окислитель и продолжали перемешивание с нагревом до конца опыта. По окончании опыта раствор фильтровали и

определяли в растворе и кеке содержание ванадия.

В качестве растворителя использовали серную кислоту (ГОСТ 4204-77) концентрации 5-15%. Продолжительность процесса выщелачивания составляла 0,5-3 часов, соотношение твердой фазы к жидкой варьировалось в пределах 1:2÷1:5, температура выщелачивания составляла 25-85°C. В качестве окислителя использовали 10% раствор H_2O_2 (ГОСТ 177-88).

5.2.3 Результаты опытов и их обсуждение

Влияние концентрации серной кислоты на извлечение ванадия в раствор. При увеличении концентрации серной кислоты с 5 до 15% в присутствии 10% H_2O_2 извлечение ванадия в раствор повышается с 60,39% до 78,70% и с 61,24% до 80,15%, соответственно, при выщелачивании обожжённых ванадийсодержащих руд месторождений Баласаускандык и Курумсак (таблица 18, рисунок 34). Увеличение степени выщелачивания ванадия после обжига объясняется тем, что при обжиге ванадийсодержащая руда разрыхляется и, возможно, низшие оксиды ванадия частично окисляются.

Таблица 18 – Изучение влияния концентрации серной кислоты на степень извлечения ванадия в раствор

Концентрация H_2SO_4 , %	5	7	10	12	15
Обожжённая ванадийсодержащая руда месторождения Баласаускандык					
Извлечение ванадия в раствор, г/дм ³	0,465	0,497	0,606	0,603	0,604
Степень извлечения ванадия в раствор, %	60,39	64,55	78,70	78,31	78,44
Содержание ванадия в кеке	0,305	0,273	0,164	0,167	0,166
Обожжённая ванадийсодержащая руда месторождения Курумсак					
Извлечение ванадия в раствор, г/дм ³	0,839	0,852	1,098	1,097	1,095
Степень извлечения ванадия в раствор, %	61,24	62,19	80,15	80,07	79,93
Содержание ванадия в кеке	0,531	0,518	0,272	0,273	0,275

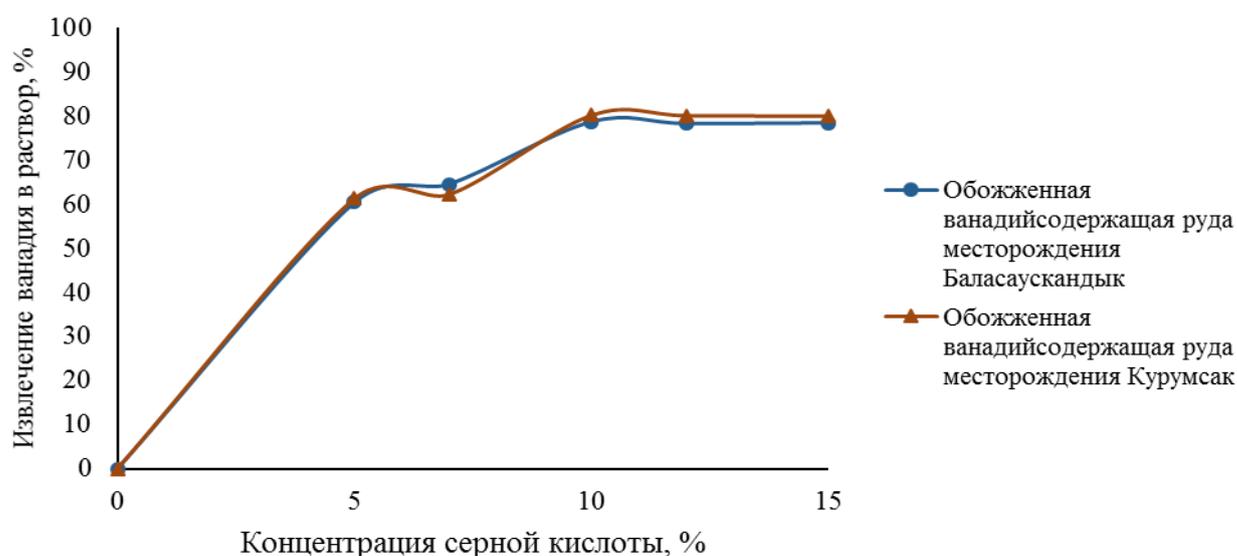


Рисунок 34 – Зависимость степени извлечения ванадия в раствор от концентрации серной кислоты

Из таблицы 18 и рисунка 34 следует, что при выщелачивании серной кислотой в присутствии окислителя (10% H_2O_2) обожженных ванадийсодержащих руд месторождений Баласаускандык и Курумсак, максимальная степень извлечения ванадия в раствор достигается при концентрации кислоты 10 г/дм³.

Влияние продолжительности выщелачивания на извлечение ванадия в раствор. Эксперименты проводили в следующих временных интервалах: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 часа. Результаты приведены в таблице 19 и на рисунке 35.

Таблица 19 – Изучение влияния продолжительности выщелачивания на степень извлечения ванадия в раствор

Продолжительность, час	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Обожжённая ванадийсодержащая руда месторождения Баласаускандык						
Извлечение ванадия в раствор, г/дм ³	0,318	0,606	0,604	0,608	0,609	0,610
Степень извлечения ванадия в раствор, %	41,30	78,70	78,44	78,96	79,09	79,22
Содержание ванадия в кеке	0,452	0,164	0,166	0,162	0,161	0,160
Обожжённая ванадийсодержащая руда месторождения Курумсак						
Извлечение ванадия в раствор, г/дм ³	0,567	1,098	1,098	1,105	1,107	1,106
Степень извлечения ванадия в раствор, %	41,39	80,15	80,14	80,66	80,80	80,73
Содержание ванадия в кеке	0,803	0,272	0,272	0,265	0,263	0,264

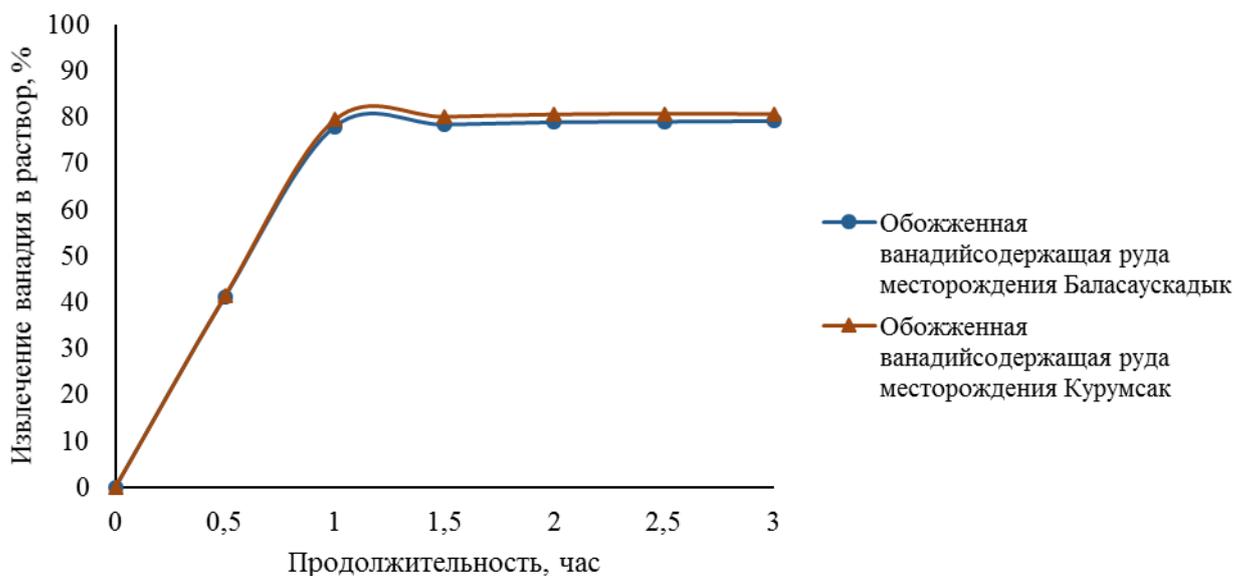


Рисунок 35 – Зависимость степени извлечения ванадия в раствор от продолжительности

Как видно из таблицы 19 и рисунка 35, повышение продолжительности выщелачивания обожженных ванадийсодержащих руд в присутствии 10% H_2O_2 положительно сказывается на переводе ванадия в раствор. Так, в первые 0,5 часа в раствор извлекается от 41,30 до 78,70% и от 41,39 до 80,15% ванадия при выщелачивании обожженных ванадийсодержащих руд месторождений Баласаускандык и Курумсак соответственно, а в последующие 0,5 часа, эти

показатели увеличиваются, соответственно, с 78,70 до 79,22% и с 80,15 до 80,80%. Увеличение продолжительности выщелачивания с 1,0 до 3,0 часов не оказывает существенного влияния на степень извлечения исследуемого металла.

Влияние отношения фаз твердого к жидкому на извлечение ванадия в раствор. В данной серии экспериментов изменяли соотношение Т:Ж в пределах 1:2÷1:5 (таблица 20, рисунок 36). Остальные изучаемые параметры постоянны и аналогичны предыдущим сериям.

Таблица 20 – Изучение влияния соотношении фаз Т:Ж на степень извлечения ванадия в раствор

Соотношение фаз Т:Ж	1:2	1:3	1:4	1:5
Обожжённая ванадийсодержащая руда месторождения Баласаускандык				
Извлечение ванадия в раствор, г/дм ³	0,305	0,455	0,606	0,607
Степень извлечения ванадия в раствор, %	39,61	59,10	78,70	78,83
Содержание ванадия в кеке	0,465	0,315	0,164	0,163
Обожжённая ванадийсодержащая руда месторождения Курумсак				
Извлечение ванадия в раствор, г/дм ³	0,549	0,824	1,098	1,100
Степень извлечения ванадия в раствор, %	40,07	60,14	80,15	80,29
Содержание ванадия в кеке	0,821	0,546	0,272	0,270

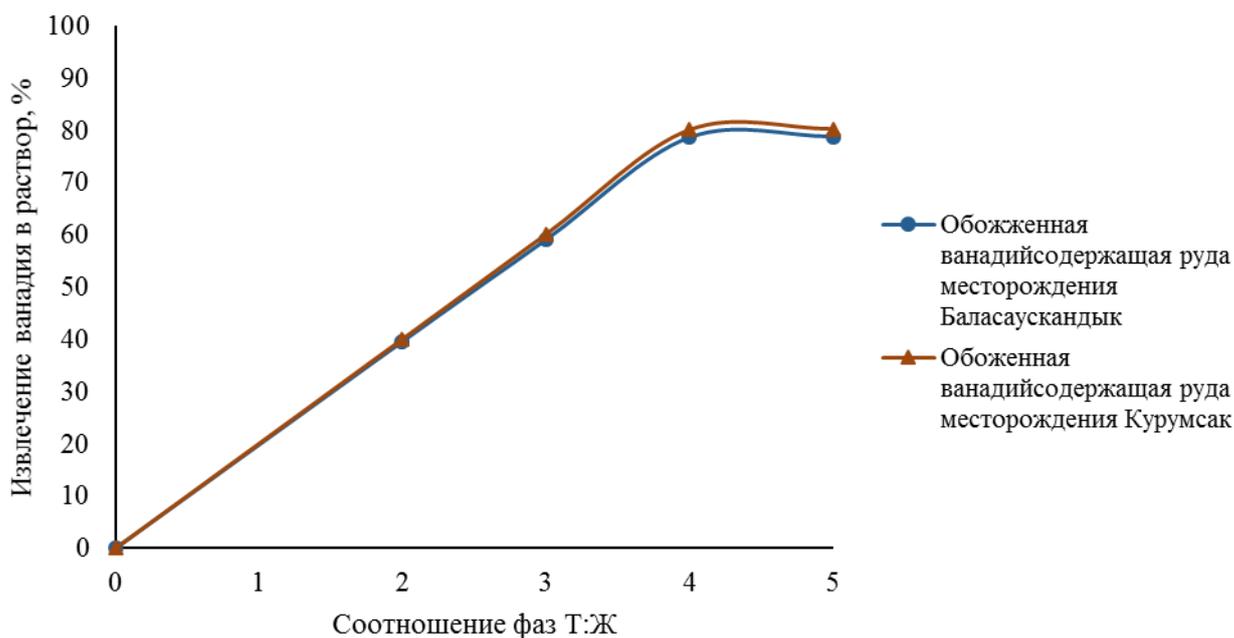


Рисунок 36 – Зависимость степени извлечения ванадия в раствор от соотношении фаз Т:Ж

Из таблицы 20 и рисунка 36 видно, что при увеличении Т:Ж от 1:2 до 1:4 извлечение ванадия в раствор повышается с 39,61 до 78,70% и с 40,07 до 80,15%, соответственно, при выщелачивании обожжённых ванадийсодержащих руд месторождений Баласаускандык и Курумсак в присутствии окислителя 10%

H₂O₂. А увеличение Т:Ж от 1:4 до 1:5 практически не сказывается на показателях извлечения ванадия.

Влияние температуры выщелачивания на извлечение ванадия в раствор. С целью установления влияния температуры процесса выщелачивания на извлечение ванадия в раствор были проведены эксперименты, в которых температура выщелачивающего раствора менялась в пределах 25-85°C при постоянстве других параметров. Начальная температура 25°C обусловлена разогреванием пульпы в момент ее приготовления, т.е. при подаче в сернокислые растворы необожжённой и обожжённой ванадийсодержащей руды. Результаты экспериментов приведены в таблице 21 и на рисунке 37.

Таблица 21 – Изучение влияния температуры на степень извлечения ванадия в раствор

Температура, °С	25	35	45	55	65	75	85
Обожжённая ванадийсодержащая руда месторождения Баласаускандык							
Извлечение ванадия в раствор, г/дм ³	0,183	0,264	0,421	0,513	0,606	0,608	0,607
Степень извлечения ванадия в раствор, %	23,77	34,28	54,67	66,62	78,70	78,96	78,83
Содержание ванадия в кеке	0,587	0,506	0,349	0,257	0,164	0,162	0,163
Обожжённая ванадийсодержащая руда месторождения Курумсак							
Извлечение ванадия в раствор, г/дм ³	0,485	0,623	0,793	0,898	1,098	1,101	1,103
Степень извлечения ванадия в раствор, %	35,40	45,47	57,88	65,55	80,15	80,36	80,51
Содержание ванадия в кеке	0,885	0,747	0,577	0,472	0,272	0,269	0,267

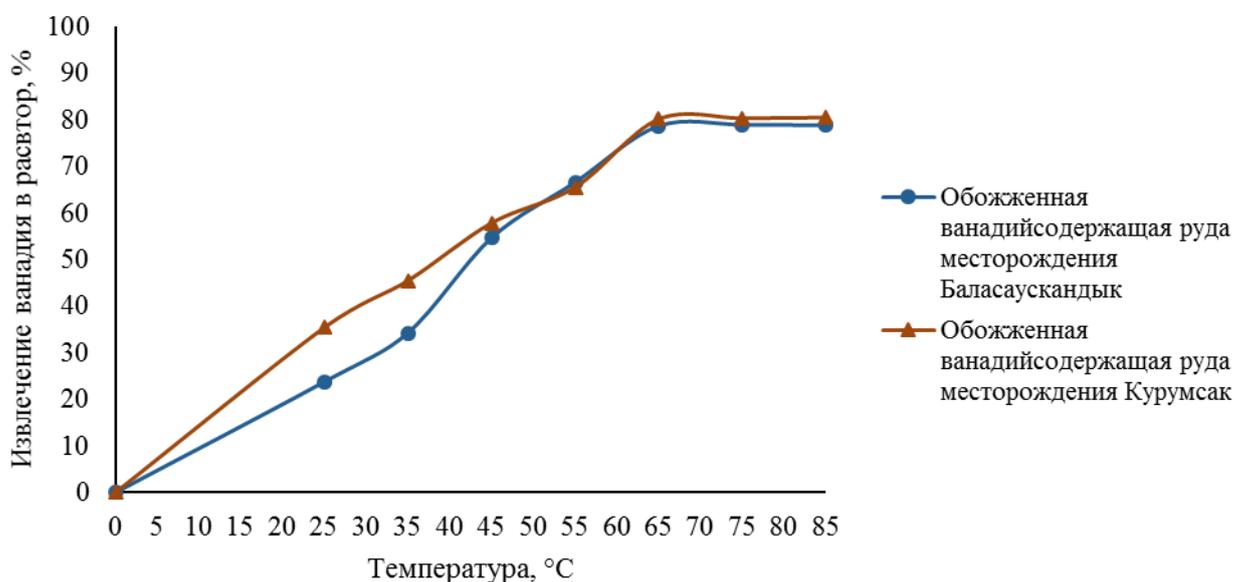


Рисунок 37 – Зависимость степени извлечения ванадия в раствор от температуры

Как следует из данных таблицы 21 и рисунка 37, по мере увеличения температуры с 25 до 85°C повышается степень извлечения ванадия в раствор. Максимальная степень извлечения ванадия в раствор из обожжённой ванадийсодержащей руды месторождения Баласаускандык составила 78,96%, а

из месторождения Курумсак – 80,51%. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что с целью более полного извлечения ванадия в раствор из обожжённых ванадийсодержащих руд процесс выщелачивания необходимо проводить при температурах выше 65°C.

Необходимо отметить, что степень извлечения ванадия в раствор из обожжённой ванадийсодержащей руды месторождения Баласаускандык меньше, чем из руды месторождения Курумсак.

Таким образом, установлено, что при сернокислотном выщелачивании обожженных ванадийсодержащих руд в присутствии химического окислителя (10% H_2O_2) наиболее высокая степень извлечения ванадия в раствор достигается при концентрации серной кислоты 10%, температуре выщелачивания 65°C, соотношения Т:Ж=1:4 и продолжительности процесса 1 час.

5.3 Извлечение пентаоксида ванадия из раствора традиционным способом

Экспериментальные исследования по извлечению ванадия в виде ванадийсодержащего продукта – пентаоксида ванадия проводились в лабораторных условиях. Данному процессу осаждения и извлечения пентаоксида ванадия подвергались продукты, полученные в результате сернокислотного выщелачивания ванадийсодержащих руд при оптимальных условиях (концентрация серной кислоты 10%, продолжительность процесса выщелачивания 1 час, соотношение фаз Т:Ж=1:4, температура процесса 65°C), когда были получены максимальные результаты по извлечению ванадия в раствор (~80,15%).

С целью создания наиболее простого и экономичного способа, включающего использование дешевых реагентов и применение недорогого оборудования, вместо используемого в настоящее время дорогостоящего и сложного в осуществлении способа экстракции, предлагается следующая методика проведения процесса извлечения ванадия из кислой среды, полученной после сернокислотного выщелачивания ванадийсодержащих руд в присутствие окислителя H_2O_2 (рН=3,5-4).

Для осаждения пентаоксида ванадия в кислую пульпу при непрерывном перемешивании капельно добавляется серная кислота до значения рН=2. При этом наблюдается выпадение незначительного количества осадка от желтого до коричнево-красного цвета (рисунок 38). Выпадение таких осадков практически прекращается при рН ~1,5.



Рисунок 38 – Полученный осадок пентаоксида ванадия

Полученные осадки отфильтровываются и направляются на анализы. Результаты анализа показали, что содержание V_2O_5 в осадке составило 90%, кроме того в нем находятся Fe, Al, Si и др. примеси. Результаты рентгенофазового анализа приведены на рисунках 39, 40.

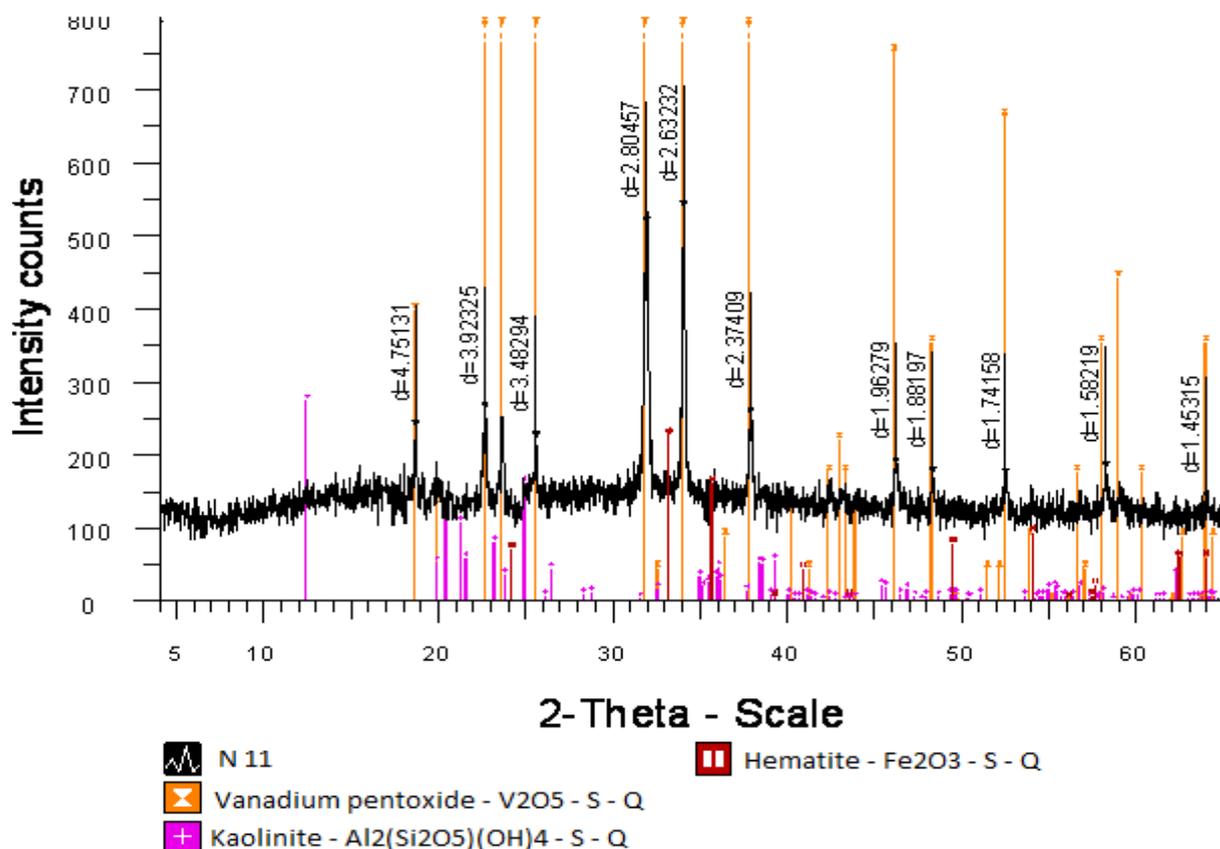


Рисунок 39 – Дифрактограмма образца №1 (осадка, полученного от осаждения ванадия из продуктов переработки руд месторождения Баласаускандык)

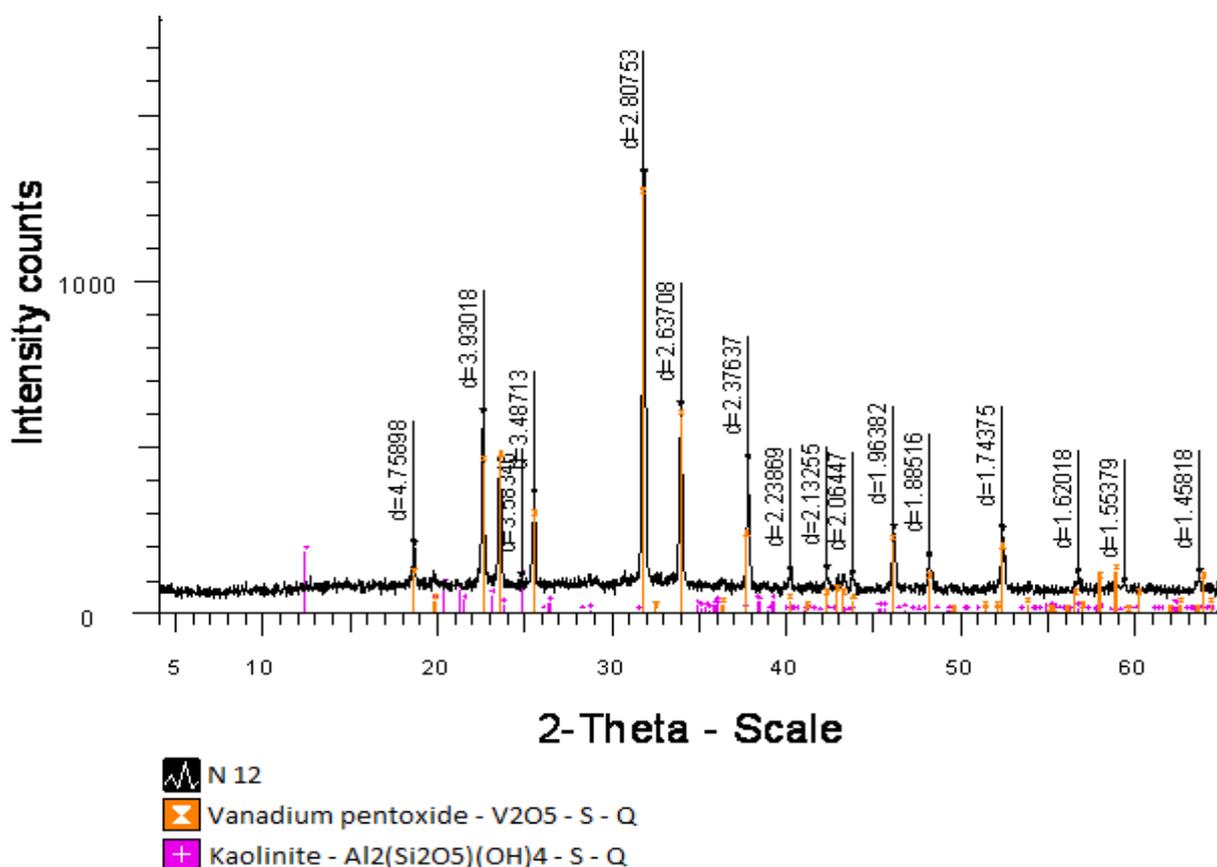


Рисунок 40 – Дифрактограмма образца №2 (осадка, полученного от осаждения ванадия из продуктов переработки руд месторождения Курумсак)

Полученный пентаоксид ванадия соответствует техническим условия ТУ 1761 – 001 – 12462473 – 2004.

Выводы по разделу 5

1 Окислительный обжиг ванадийсодержащей руды в присутствии некоторых солей щелочных металлов, а именно кальцинированной соды (вариант 1), хлорида натрия (вариант 2) или их смесей (вариант 3) в интервале температур 700-850°C, продолжительности выщелачивания 2 часа способствует переводу ванадия в соединения с более высокой валентностью. В результате обжига установлено, что после полного сгорания углерода, содержащегося в руде, содержание SiO₂ в огарках достигает 89-96%, также в них обнаружены Fe₂O₃ в количестве 1-5,5%, слюда (K,Ba)(Al,Fe,Mg,V)₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂, содержащая 1-2 % ванадия. После полного сгорания углерода в ванадийсодержащей руде происходит окисление соединений ванадия с более низкой валентностью (II, III, IV) до пятивалентного ванадия, что позволяет значительно повысить степень перехода ванадия в раствор при гидрометаллургической переработке ванадийсодержащих руд. Во время обжига важное значение также имеет постоянное перемешивание шихты для предотвращения спекания.

2 При сернокислотном выщелачивании (концентрация H_2SO_4 10%, продолжительность выщелачивания 1 час, соотношение фаз Т:Ж=1:4, температура выщелачивания 65°C) обожжённых ванадийсодержащих руд в присутствии окислителя H_2O_2 в количестве 10% извлечение ванадия в раствор повышается с 23,77 до 79,22% и с 35,40 до 80,80%, соответственно, для месторождений Баласаускандык и Курумсак.

3 Многие компоненты-примеси руды (Fe, Al, Si и др.) отрицательно влияют на чистоту ванадиевого продукта, так как при выщелачивании наряду с ванадием данные примеси переходят в раствор. В полученном осадке содержание пентаоксида ванадия 90%.

6 РАЗРАБОТКА НОВОЙ КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЙ БАЛАУСАУСКАНДЫК И КУРУМСАК

6.1 Исследование процесса совместного окисления и выщелачивания ванадия электрохимическим способом, с применением активированного выщелачивающего раствора

В литературе отсутствуют данные по электрохимическому окислению ванадия непосредственно из руд, следовательно, необходимо отметить, что экспериментальные исследования по электрохимическому окислению ванадия из природного сырья (руд) проводятся впервые [100].

6.1.1 Схема установки и порядок проведения опытов

Методика проведения эксперимента по окислению и выщелачиванию ванадия электрохимическим способом. При проведении экспериментальных исследований первоначально был подобран тип электрохимической ячейки (электролизной ванны), затем определены основные параметры, влияющие на степень окисления и перехода ванадия в раствор, в частности, тип и концентрация электролита, материал анода, температура процесса. В соответствии с предыдущими экспериментами, руда измельчалась до крупности $-0,01$ мм. В качестве наиболее приемлемого электролита была выбрана серная кислота концентраций 5, 10 и 15%. Навеску руды смешивали с электролитом в соотношениях Т:Ж=1:2, 1:3, 1:4, 1:5, при температурах 25, 45, 65, 85°C, продолжительности 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3 часа, плотности тока от 100 до 1000 А/м² и далее подвергали электрохимическому окислению в электролизере с мембраной МК-40, разделяющей анодную и катодную камеры.

Перед началом процесса в анодное пространство электролизера заливали смесь руды и электролита которую перемешивали с помощью мешалки со скоростью 120-150 об/мин, а в катодное пространство электролизера заливали только кислоту. В ходе процесса в анодной камере протекают процессы окисления ванадия, а в катодной камере протекает процесс разложения воды с выделением на катоде водорода по реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow 0,5\text{H}_2 + \text{OH}^-$. Необходимо отметить, что образующийся на аноде за счет разряда молекул воды или ионов гидроксила газообразный кислород далее может участвовать в процессе окисления ванадия.

Для проведения процесса электрохимического окисления был смонтирован специальный электролизер (рисунки 40, 41).

В подобных электролизерах, где анодная и катодная камеры разделены мембраной МК-40 протекают окислительно-восстановительные реакции, т.е. изменение степеней окисления тех или иных ионов:

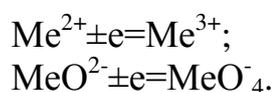




Рисунок 40 – Электролизер для электрохимического окисления ванадийсодержащих руд

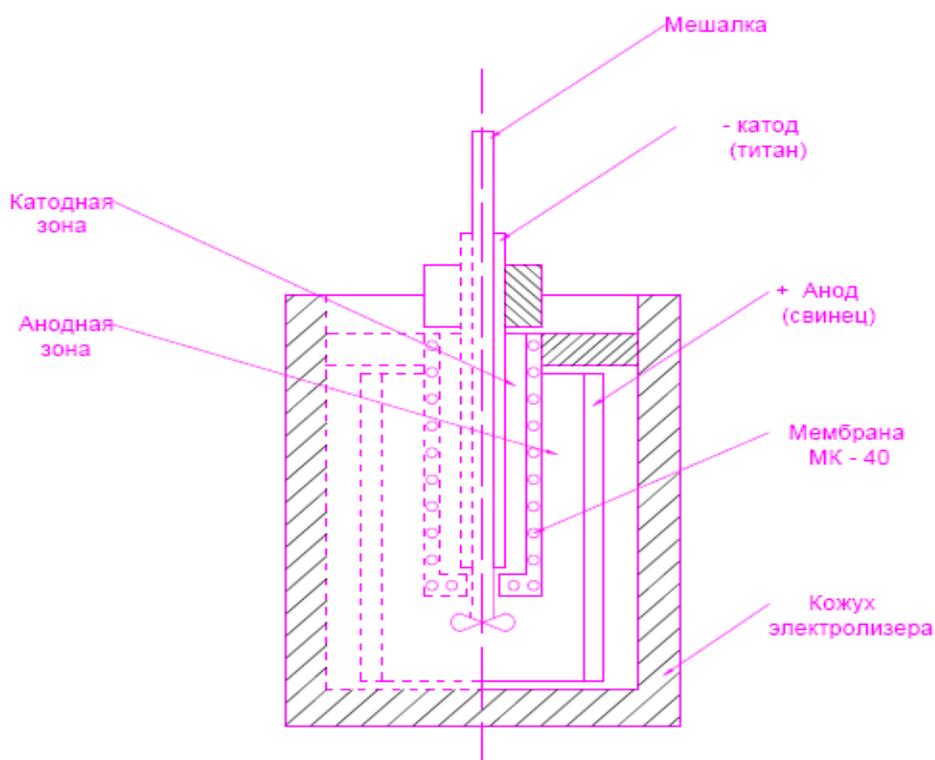


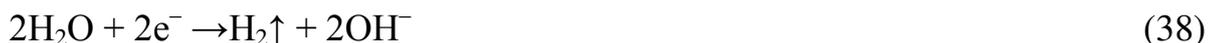
Рисунок 41 – Схема электролизера для проведения процесса электрохимического окисления ванадийсодержащих руд

В нашем случае анод был изготовлен из пластины свинца, а катод – из титана. Что касается плотности тока, известно, что повышение плотности тока на электродах может привести к увеличению электродного потенциала, что

способствует увеличению восстановительной либо окислительной способности электрода, что в свою очередь, позволяет осуществлять трудно протекающие окислительно-восстановительные процессы. Однако, чрезмерное повышение плотности тока уменьшает выход по току, что может привести к расходованию электрической энергии в основном на выделение кислорода или водорода.

С другой стороны, использование электролизеров с разделительной перегородкой (мембраны), проницаемой для ионов позволяет получить щелочь в катодном отделении электролизера.

На катоде протекает реакция восстановления воды:



В традиционной сорбционной технологии переработки продуктивных растворов щелочь можно использовать в процессах нейтрализации товарных регенераторов перед осаждением ванадия.

Для электрохимического окисления предложено использование специального электролизера, в анодном пространстве которого создается сильная окислительная среда за счет кислорода из составляющей части электролита.

6.1.2 Результаты и их обсуждение

Влияние концентрации серной кислоты на извлечение ванадия в раствор. При увеличении концентрации серной кислоты с 5 до 15% извлечение ванадия повышается с 68,96-70,14 до 90,91-92,19%, соответственно, при выщелачивании необожжённых и обожжённых ванадийсодержащих руд (таблица 22, рисунок 42).

Таблица 22 – Изучение влияния концентрации на степень извлечения ванадия в раствор

Концентрация H ₂ SO ₄ , %	5	7	10	12	15
Необожжённая руда месторождения Баласаускандык					
Содержание в растворе, г/дм ³	0,218	0,341	0,455	0,505	0,531
Извлечение в раствор, %	28,31	44,28	59,09	65,58	68,96
Содержание в кеке, г/дм ³	0,552	0,429	0,315	0,265	0,239
Необожжённая руда месторождения Курумсак					
Содержание в растворе, г/дм ³	0,403	0,724	0,960	0,963	0,961
Извлечение в раствор, %	29,42	52,85	70,07	70,29	70,14
Содержание в кеке, г/дм ³	0,967	0,646	0,410	0,407	0,409
Обожжённая руда месторождения Баласаускандык					
Содержание в растворе, г/дм ³	0,478	0,617	0,700	0,701	0,704
Извлечение в раствор, %	62,08	80,13	90,91	91,03	91,43
Содержание в кеке, г/дм ³	0,292	0,153	0,070	0,069	0,066
Обожжённая руда месторождения Курумсак					
Содержание в растворе, г/дм ³	0,911	1,120	1,262	1,264	1,263
Извлечение в раствор, %	66,50	81,75	92,12	92,26	92,19
Содержание в кеке, г/дм ³	0,459	0,250	0,108	0,106	0,107

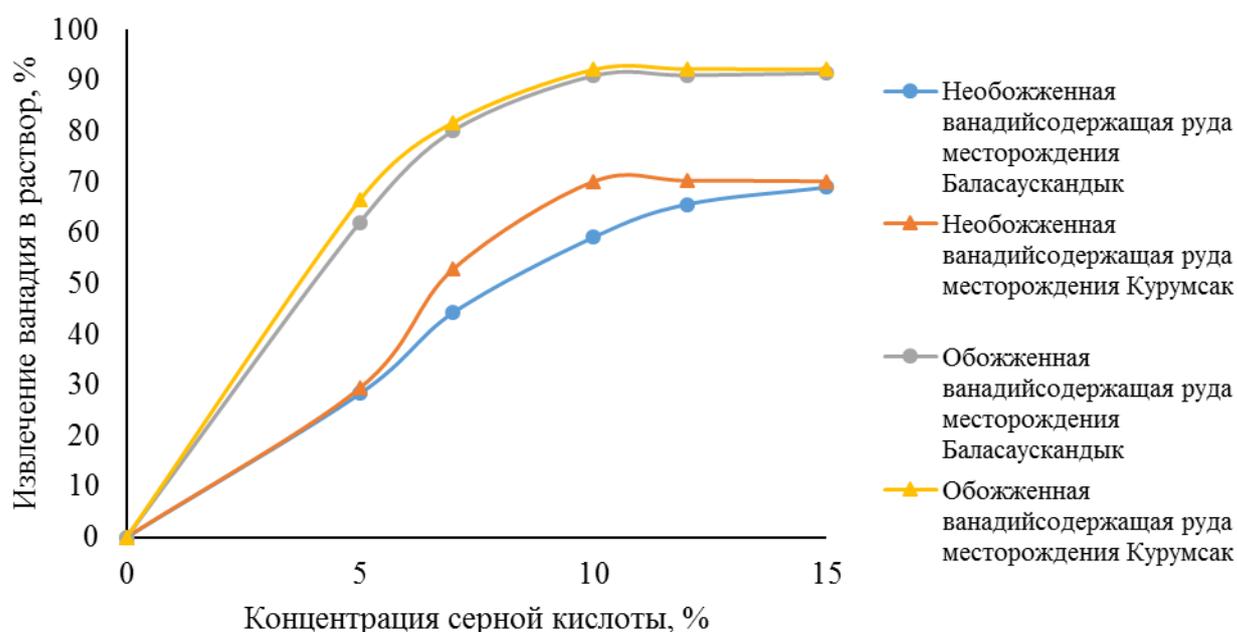


Рисунок 42 – Зависимость степени извлечения ванадия в раствор от концентрации серной кислоты

Из данных таблицы 22 и рисунка 42 следует, что при электрохимическом окислении серной кислотой необоженных и обожженных ванадийсодержащих руд, максимальная степень извлечения ванадия в раствор достигается при концентрации кислоты 10 г/дм³. При этом наиболее высокая степень извлечения ванадия достигается при электрохимическом окислении предварительно обожженной руды (до 92,12%) по сравнению с выщелачиванием необоженной руды (всего ~70,1%).

Влияние продолжительности электрохимического окисления на извлечение ванадия в раствор. Эксперименты по определению извлечения ванадия в раствор в зависимости от продолжительности электрохимического окисления проводили в следующих временных интервалах: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 часа. Полученные результаты приведены в таблице 23 и на рисунке 43.

Таблица 23 – Изучение влияния продолжительности электрохимического окисления на степень извлечения ванадия в раствор

Продолжительность, час	0,5	1	1,5	2	2,5	3
Необоженная руда месторождения Баласаускандык						
Содержание в растворе, г/дм ³	0,238	0,455	0,456	0,454	0,457	0,458
Извлечение в раствор, %	30,91	59,09	59,22	58,96	59,35	59,48
Содержание в кеке, г/дм ³	0,532	0,315	0,314	0,316	0,313	0,312
Необоженная руда месторождения Курумсак						
Содержание в растворе, г/дм ³	0,485	0,960	0,963	0,962	0,964	0,961
Извлечение в раствор, %	35,40	70,07	70,29	70,22	70,36	70,14
Содержание в кеке, г/дм ³	0,885	0,410	0,407	0,408	0,406	0,409

Продолжение таблицы 23

Продолжительность, час	0,5	1	1,5	2	2,5	3
Обожжённая руда месторождения Баласаускандык						
Содержание в растворе, г/дм ³	0,356	0,700	0,702	0,701	0,703	0,704
Извлечение в раствор, %	46,23	90,91	91,17	91,04	91,30	91,43
Содержание в кеке, г/дм ³	0,414	0,070	0,068	0,069	0,067	0,066
Обожжённая руда месторождения Курумсак						
Содержание в растворе, г/дм ³	0,633	1,262	1,264	1,266	1,263	1,261
Извлечение в раствор, %	46,20	92,12	92,26	92,41	92,19	92,04
Содержание в кеке, г/дм ³	0,737	0,108	0,106	0,104	0,107	0,109

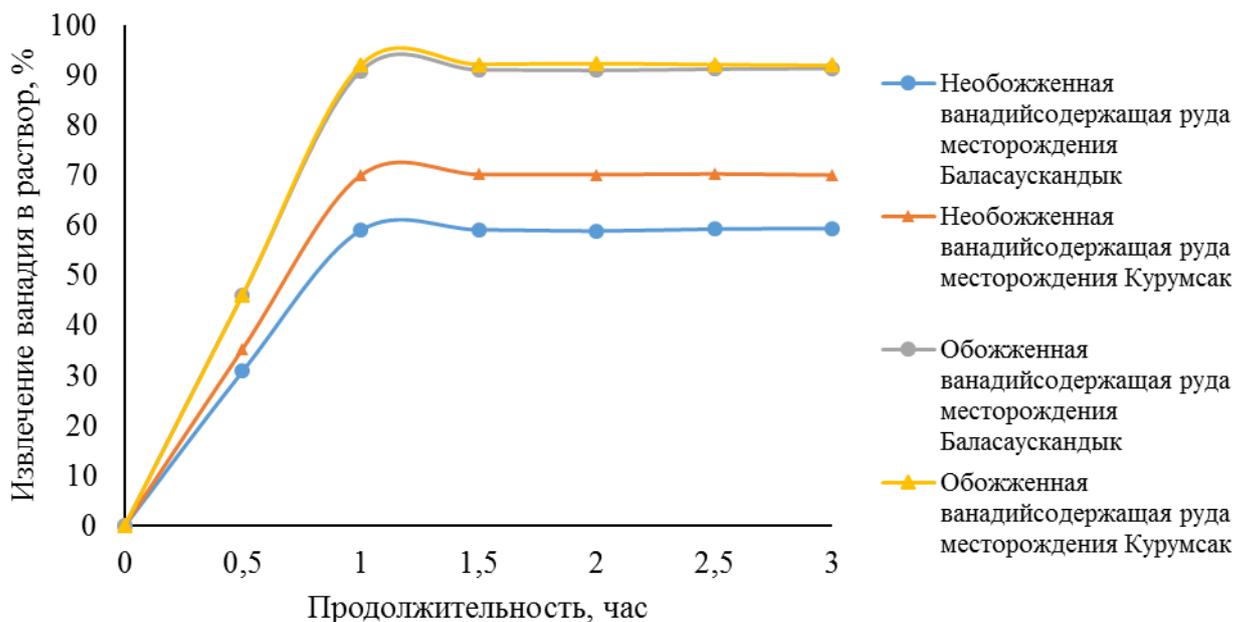


Рисунок 43 – Зависимость степени извлечения ванадия в раствор от продолжительности

Из таблицы 23 и рисунка 43 следует, что повышение продолжительности электрохимического окисления необоженных и обожженных ванадийсодержащих руд положительно сказывается на переводе ванадия в раствор. Если в первые 0,5 часа в раствор извлекается с 30,91-35,40 до 46,20-46,23% ванадия, то в последующие 0,5 часа показатели по извлечению повышаются, соответственно с 59,09-70,07 до 90,91-92,12%. Увеличение продолжительности процесса с 1,0 до 3,0 часов не оказывает сильного влияния на степень извлечения ванадия в раствор.

Влияние отношения фаз твердого к жидкому на извлечение ванадия в раствор. В данной серии экспериментов изменяли соотношение фаз Т:Ж в пределах от 1:2 до 1:5 (таблица 24, рисунок 44). Остальные изучаемые параметры постоянны и аналогичны предыдущим сериям.

Таблица 24 – Изучение влияния соотношения фаз Т:Ж на степень извлечения ванадия в раствор

Соотношение Т:Ж	1:2	1:3	1:4	1:5
Необожжённая руда месторождения Баласаускандык				
Содержание в растворе, г/дм ³	0,251	0,332	0,455	0,453
Извлечение в раствор, %	32,60	43,12	59,09	58,83
Содержание в кеке, г/дм ³	0,519	0,438	0,315	0,317
Необожжённая руда месторождения Курумсак				
Содержание в растворе, г/дм ³	0,413	0,614	0,960	0,957
Извлечение в раствор, %	30,14	44,82	70,07	69,85
Содержание в кеке, г/дм ³	0,957	0,756	0,410	0,413
Обожжённая руда месторождения Баласаускандык				
Содержание в растворе, г/дм ³	0,405	0,536	0,700	0,698
Извлечение в раствор, %	52,60	69,61	90,91	90,65
Содержание в кеке, г/дм ³	0,365	0,234	0,070	0,072
Обожжённая руда месторождения Курумсак				
Содержание в растворе, г/дм ³	0,627	0,918	1,262	1,259
Извлечение в раствор, %	45,77	67,01	92,12	91,90
Содержание в кеке, г/дм ³	0,743	0,452	0,108	0,111

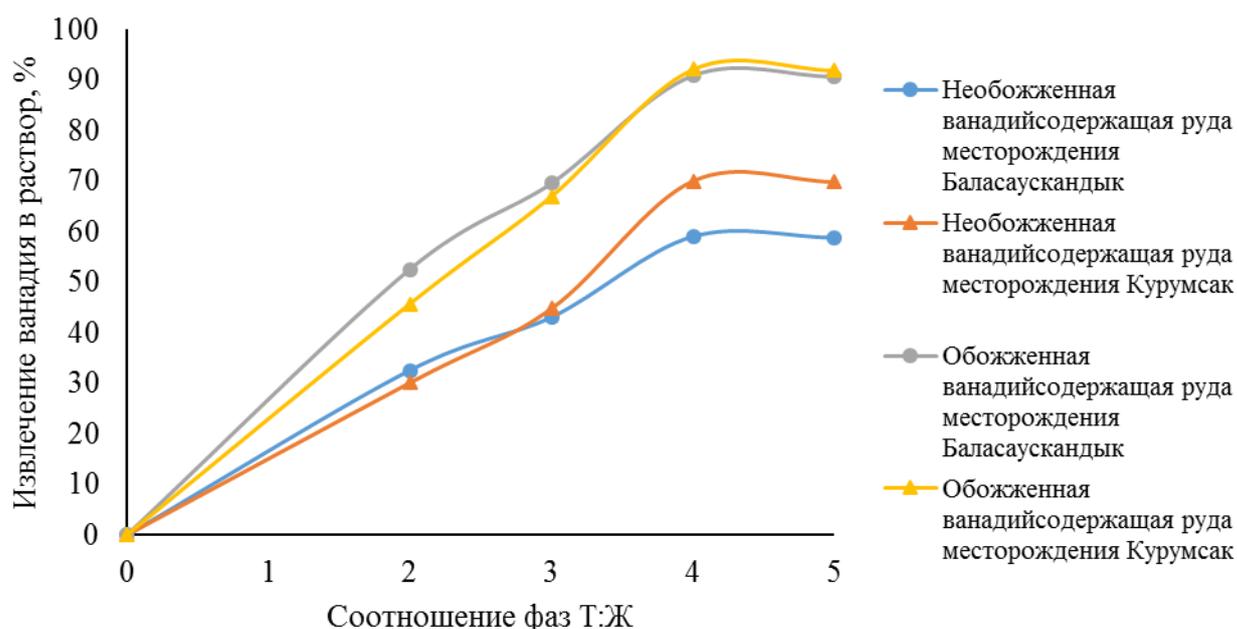


Рисунок 44 – Зависимость степени извлечения ванадия в раствор от соотношения фаз Т:Ж

Из таблицы 24 и рисунка 44 видно, что при увеличении Т:Ж от 1:2 до 1:4 извлечение ванадия в раствор повышается с 30,14-32,60 до 59,09-70,07% и с 45,77-52,60 до 90,91-92,12%, соответственно, при электрохимическом окислении необожжённых и обожжённых ванадийсодержащих руд. Увеличение же соотношения Т:Ж с 1:4 до 1:5 практически не влияет на показатели извлечения ванадия.

Влияние температуры электрохимического окисления на извлечение ванадия в раствор. Температура в экспериментах изменялась от 25 до 85°C при постоянстве других параметров (концентрации серной кислоты, продолжительности, соотношении фаз Т:Ж). Результаты приведены в таблице 25 и рисунке 45.

Таблица 25 – Изучение влияния температуры на степень извлечения ванадия в раствор

Температура, °С	25	35	45	55	65	75	85
Необоженная руда месторождения Баласаускандык							
Содержание в растворе, г/дм ³	0,232	0,375	0,445	0,451	0,455	0,454	0,453
Извлечение в раствор, %	30,13	48,70	57,79	58,57	59,09	58,96	58,83
Содержание в кеке, г/дм ³	0,538	0,395	0,325	0,319	0,315	0,316	0,317
Необоженная руда месторождения Курумсак							
Содержание в растворе, г/дм ³	0,442	0,689	0,833	0,912	0,960	0,959	0,958
Извлечение в раствор, %	32,26	50,29	60,80	66,57	70,07	70,0	69,93
Содержание в кеке, г/дм ³	0,928	0,681	0,537	0,458	0,410	0,411	0,412
Обоженная руда месторождения Баласаускандык							
Содержание в растворе, г/дм ³	0,474	0,611	0,672	0,683	0,700	0,699	0,701
Извлечение в раствор, %	61,56	79,35	87,27	88,70	90,91	90,78	91,04
Содержание в кеке, г/дм ³	0,296	0,159	0,098	0,087	0,070	0,071	0,069
Обоженная руда месторождения Курумсак							
Содержание в растворе, г/дм ³	0,866	1,114	1,234	1,255	1,262	1,260	1,261
Извлечение в раствор, %	63,21	81,31	90,07	91,60	92,12	91,97	92,04
Содержание в кеке, г/дм ³	0,504	0,256	0,136	0,115	0,108	0,110	0,19

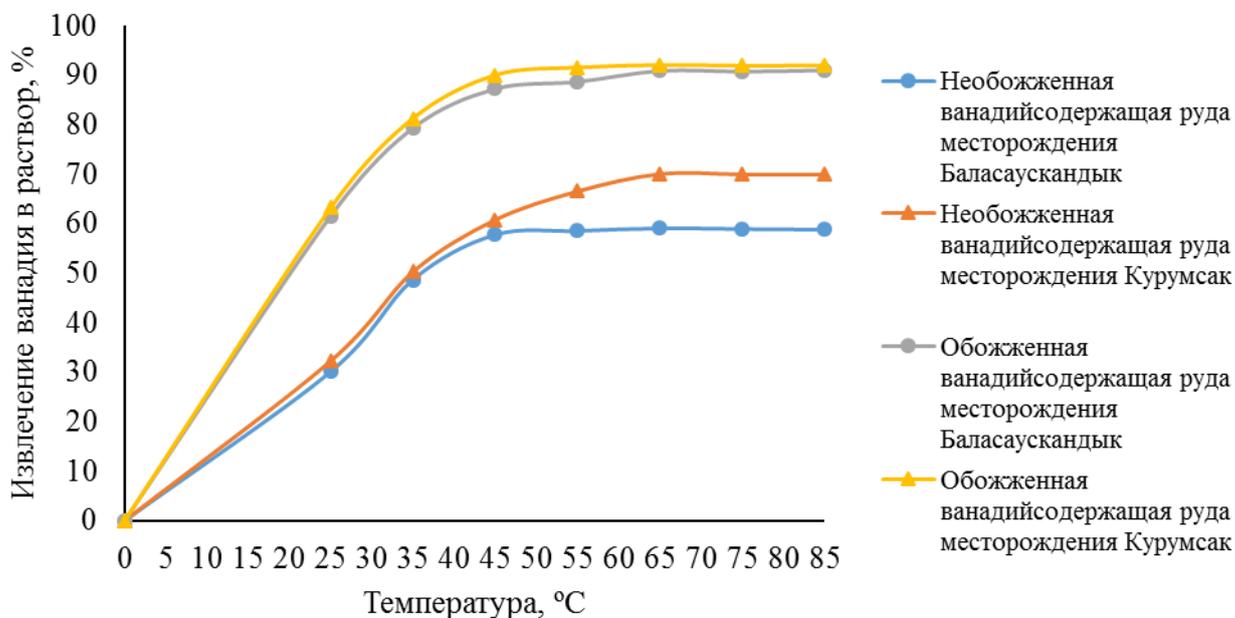


Рисунок 45 – Зависимость степени извлечения ванадия в раствор от температуры

Как следует из данных таблицы 25 и рисунка 45, по мере увеличения температуры с 25 до 65°C повышается степень извлечения ванадия в раствор. Максимально в раствор извлекается из необоженной ванадийсодержащей руды – 70,07%, из обожженной – 92,12% ванадия. Увеличение температуры с 65 до 85°C практически не сказывается на показателях извлечения ванадия. Анализ полученных данных показал, что для более полного извлечения ванадия в раствор из необоженных и обожженных ванадийсодержащих руд процесс выщелачивания целесообразно проводить при температуре не ниже 65°C.

При этом выявлено, что повышение температуры может оказывать положительное влияние на электропроводность электролита и, кроме того, интенсифицировать процесс электроокисления. Однако возможно появление косвенных эффектов, а именно изменение (уменьшению или увеличению) перенапряжения для выделения газов (H_2 , O_2), а также усиление побочных реакций.

Также установлено, что на ход процесса электрохимического окисления может оказывать влияние концентрация исходного раствора. Если концентрация раствора будет небольшой, а процесс будет осуществляться при больших плотностях тока для достижения высокого потенциала, то в приэлектродном слое из-за недостаточной диффузии ионов, подлежащих разряду, могут наступить условия для выделения водорода или кислорода на соответствующих электродах, что уменьшит выход по току целевого продукта.

Влияние плотности тока на извлечение ванадия в раствор. Эксперименты по определению зависимости извлечения ванадия в раствор от плотности тока проводили в диапазоне 100-1000А/м². Остальные изучаемые параметры постоянны и аналогичны предыдущим сериям. Полученные результаты приведены в таблице 26 и на рисунке 46.

Таблица 26 – Влияние плотности тока на степень извлечения ванадия в раствор

Плотность тока, А/м ²	100	200	400	800	1000
Необоженная руда месторождения Баласаускандык					
Содержание в растворе, г/дм ³	0,293	0,455	0,457	0,452	0,451
Извлечение в раствор, %	38,05	59,09	59,35	58,70	58,57
Содержание в кеке, г/дм ³	0,477	0,315	0,313	0,318	0,319
Необоженная руда месторождения Курумсак					
Содержание в растворе, г/дм ³	0,487	0,960	0,959	0,962	0,964
Извлечение в раствор, %	35,55	70,07	70,00	70,22	70,36
Содержание в кеке, г/дм ³	0,883	0,410	0,411	0,408	0,406
Обоженная руда месторождения Баласаускандык					
Содержание в растворе, г/дм ³	0,372	0,700	0,705	0,701	0,706
Извлечение в раствор, %	48,31	90,91	91,56	91,04	91,69
Содержание в кеке, г/дм ³	0,398	0,070	0,065	0,069	0,064
Обоженная руда месторождения Курумсак					
Содержание в растворе, г/дм ³	0,648	1,262	1,266	1,259	1,258
Извлечение в раствор, %	47,30	92,12	92,41	91,90	91,82
Содержание в кеке, г/дм ³	0,722	0,108	0,104	0,111	0,112

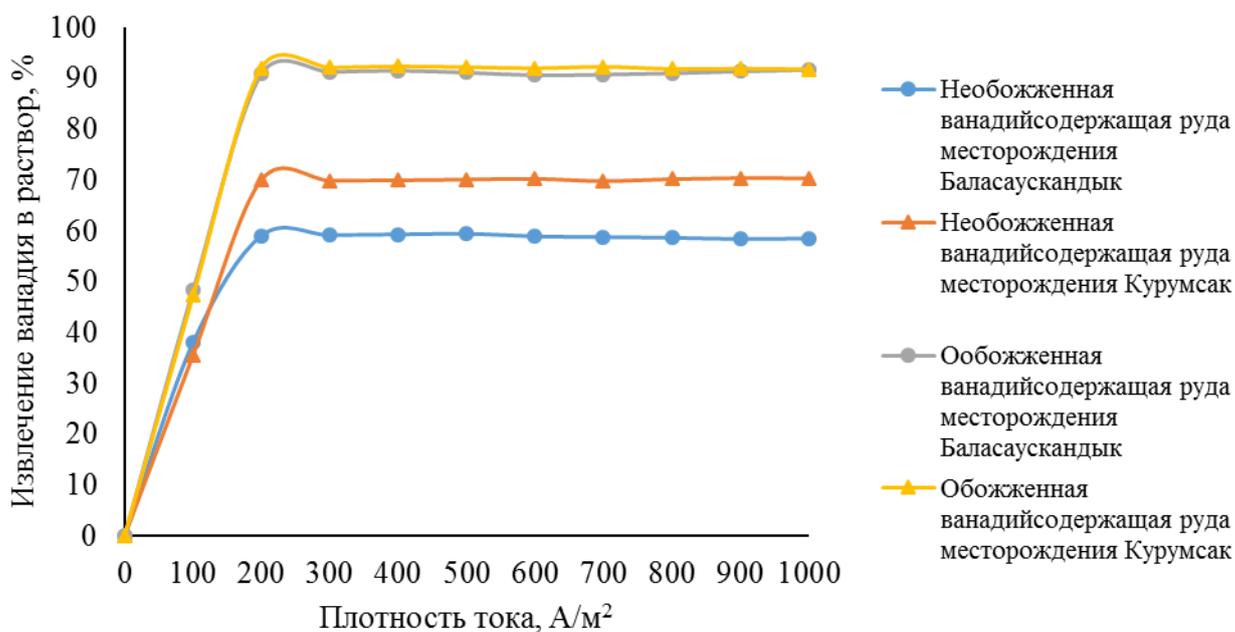


Рисунок 46 – Зависимость степени извлечения ванадия в раствор от плотности тока

Из таблицы 26 и рисунка 46 видно, что повышение плотности тока электрохимического окисления необоженных и обожженных ванадийсодержащих руд положительно влияет на переход ванадия в раствор. Если при плотности тока 100 А/м^2 в раствор извлекалось с 35,55-38,05 до 47,30-48,31% ванадия, то при повышении плотности тока в два раза извлечение ванадия из необоженных и обожженных руд возросло, соответственно с 59,09-70,07 до 90,91-92,12%. Дальнейшее повышение плотности тока процесса с 200 до 1000 А/м^2 не оказало сильного влияния на степень извлечения ванадия в раствор.

Одной из важных характеристик электрохимически активированного раствора является окислительно-восстановительный потенциал - ОВП. Измерение ОВП осуществляли платиновым электродом сравнения относительно хлорсеребряного стандартного электрода, марки ЭСЛ-15-11, при помощи высокоомного милливольтметра марки рН-150, погрешность измерения которого составила 0,1 единиц мВ.

Токовая нагрузка регулировалась источником питания постоянного тока Б5-70, прибор работал в режиме стабилизации напряжения и в режиме стабилизации тока, напряжение и ток замерялись мультиметром.

В проводимых экспериментах оптимальное значение концентрации серной кислоты составляет 10% при анодной плотности тока 200 А/м^2 , температуре – 65°C , продолжительности процесса электрохимического окисления – 1 час, соотношении фаз Т:Ж – 1:4. По окончании эксперимента раствор фильтровали, далее определяли содержание ванадия в данном растворе и кеке.

Степень извлечения ванадия в раствор при электрохимическом окислении из необогащённых ванадийсодержащих руд данных месторождений составила 59-70,1%, а из предварительно обожжённых – 90,9-92,1%.

6.2 Общая технологическая схема комбинированной технологии для переработки ванадийсодержащих руд Большого Каратау

На основе проведенного комплекса исследований разработана принципиальная технологическая схема переработки трудновоскрываемых ванадийсодержащих руд Большого Каратау, приведенная на рисунке 47.

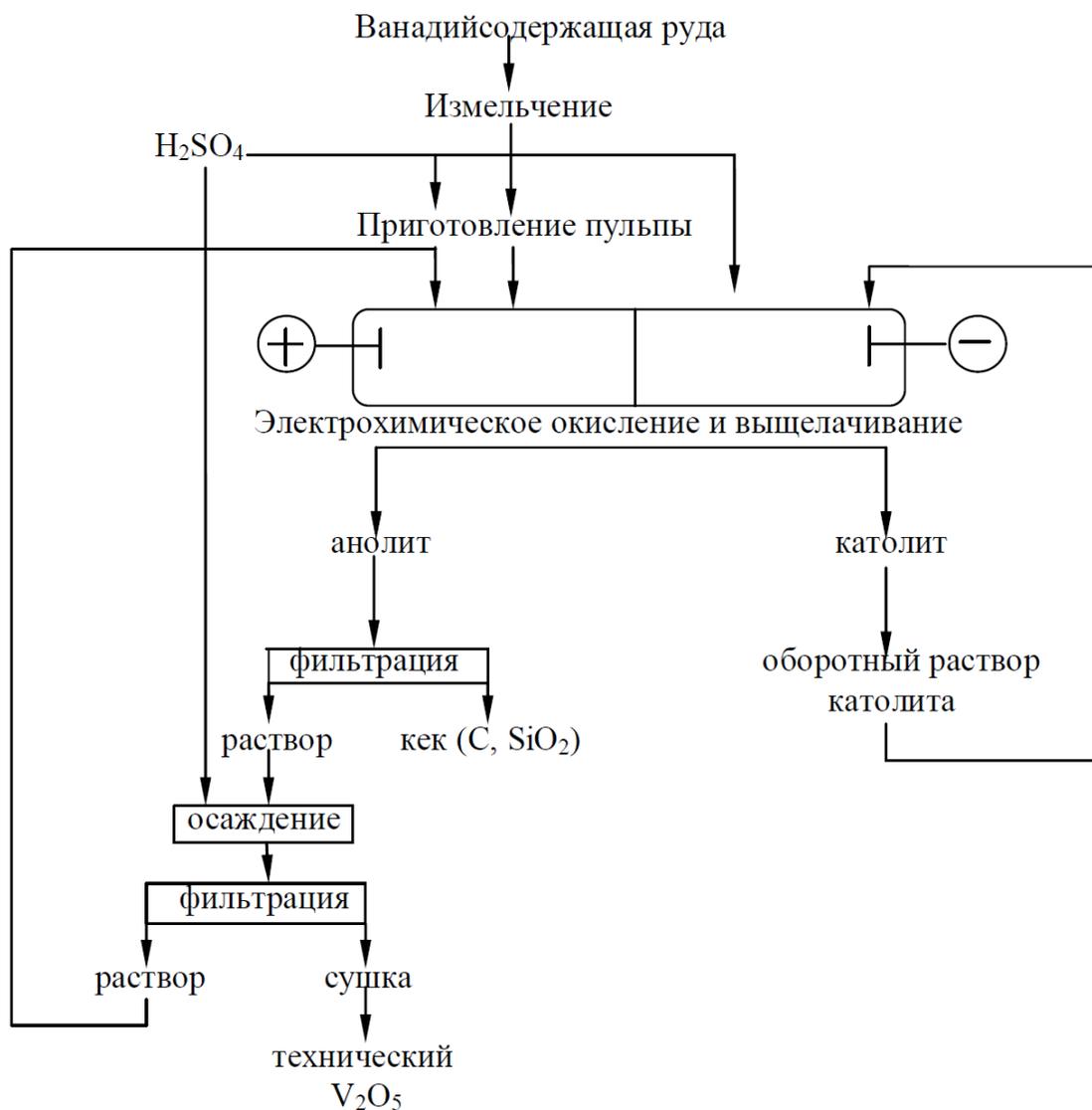


Рисунок 47 – Принципиальная технологическая схема переработки трудновоскрываемых ванадийсодержащих руд

Необходимо отметить, что предлагаемая принципиальная схема несложна в техническом осуществлении, но высокие технологические показатели выбранных процессов не достигнуты и нуждаются в проведении дополнительных исследований в данном направлении. Во всех вариантах в качестве исходной руды нами были использованы необогащенные руды, а

попытки обогащения не дали положительных результатов. Кроме того, из-за нехватки представительных проб руд вследствие отсутствия горнодобывающих предприятий в месторождениях Курумсак и Джебаглы, а также из-за перехода месторождения Баласаускандык в частную собственность фирмы «Балауса», для исследований нами были использованы куски руд, приобретенные из разных точек рудного пласта (т.е. не усредненного состава) во время совместных экспедиций с геологами. В химическом и минералогическом составе этих образцов, даже у руд одного месторождения, имеются значительные различия, что имеет технологическое значение. Все это в совокупности не позволило достичь высоких результатов в исследуемых процессах. Тем не менее, проведенные исследования показали возможность совмещения электрохимического окисления с выщелачиванием при переработке трудновоскрываемых ванадийсодержащих руд и позволили разработать принципиально новую технологическую схему переработки этих руд.

Использование пирометаллургического окисления (обжиг) в присутствии солей щелочных металлов в определенной степени может способствовать повышению степени извлечения ванадия в товарный продукт. Однако следует обратить особое внимание на тот факт, что при пирометаллургическом способе окисления руд безвозвратно теряется дефицитный углерод, содержание которого в исходной руде составляет 8-15%, т.е. руда с таким содержанием углерода могла бы эффективно использоваться в качестве флюса в производстве ферросплавов и др. и позволила бы сократить расход углеродистого восстановителя. Учитывая данные недостатки пирометаллургического окисления ванадийсодержащих руд, более привлекательной выглядит предлагаемая нами гидро-электрометаллургическая технология, позволяющая селективно извлекать из руды ценные компоненты (уран, РЗМ). Кроме того, при использовании гидро-электрометаллургического способа извлечения ванадия образуется большое количество твердого продукта (гидрошлам), содержащего кремнезем, углерод и др. Данный продукт после извлечения из него всех ценных составляющих может быть использован в качестве флюса при производстве ферросплавов и основным шихтовым материалом для производства ферросилиция.

Выводы по 6 разделу

1 При проведении процесса электрохимического окисления необожженных ванадийсодержащих руд месторождений Баласаускандык и Курумсак в мембранном электролизере МК-40 с разделенными электродными пространствами со свинцовым анодом и графитовым катодом при плотности тока 200 А/м^2 , температуре 65°C , продолжительности процесса 1 час, концентрации исходного раствора серной кислоты 10% с механическим перемешиванием анодной зоны со скоростью 120-150 об/мин степень извлечения ванадия в раствор составила 59-70,1%, а при электрохимическом окислении предварительно обожженных руд данных месторождений в

указанных параметрах степень извлечения повысилась до 90,9-92,1%, что значительно выше по сравнению с результатами, полученными при кислотном выщелачивании ванадийсодержащих руд в присутствии химического окислителя (10% H₂O₂).

2 В результате проведенных исследований предложена принципиально новая технологическая схема переработки труднообъемных ванадийсодержащих руд.

7 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПО ИЗВЛЕЧЕНИЮ ВАНАДИЯ ИЗ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ РУД

В Республике Казахстан нет собственного производства ванадия, поэтому выполнен лишь примерный технико-экономический расчет эффективности химического окисления ванадийсодержащей руды в присутствии окислителя путем сравнения с затратами по электрохимическому окислению ванадийсодержащих руд.

Для качественного сравнения двух процессов расчет произведен по затратам на переработку 1 тонны ванадийсодержащей руды. Произвести оценку эффективности технологий с учетом объемов переработки оказалось невозможным, поскольку не имеется соответствующих статистических данных по Республике Казахстан.

Расчеты условно произведены без учета НДС, поскольку величина НДС разная в Российской Федерации и Республике Казахстан.

Рассмотрены следующие статьи расходов (таблицы 27, 28):

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

Временной интервал для переработки 1 тонны указанной ванадийсодержащей руды при переработке сравниваемыми технологиями взят в объеме 2 суток, что учтено при расчетах.

В настоящем расчете принята средняя цена на ванадийсодержащую руду – 75 000 тенге/т.

Для простоты сравнения экономической эффективности технологий не учтены возможные колебания цен на оборудование, сырье, материалы и готовую продукцию и не учтен уровень инфляции. Ресурс рабочего времени оборудования с учетом минимальной его рентабельности и остановок на ремонты должен составлять не менее 60% от максимального времени его использования, откуда следует, что общее количество получаемого пентаоксида ванадия не может быть менее 60% от теоретически возможного. В противном случае переработка ванадийсодержащих руд будет убыточным процессом.

Примерный технико-экономический расчет химического окисления ванадийсодержащей руды.

Основное оборудование – чан для выщелачивания GBJ-4000×4000, принятый в качестве примера, имеет следующие технические характеристики, используемые в расчете:

- расход электроэнергии на 1 т окисляемой ванадийсодержащей руды – 160 кВт·ч;
- производительность – 100 кг/ч;

Прибыль от реализации готовой продукции при химическом окислении 1 т ванадийсодержащей руды может составить:

$$3\,487\,212 - 3\,281\,567 = 205\,645 \text{ тенге.}$$

Теоретически возможное количество перерабатываемого пентаоксида ванадия в год составит:

$$365/2 = 182,5 \text{ т.}$$

Минимальное количество пентаоксида ванадия для оценки рентабельности технологии – 60% от теоретически возможного количества – 109,5 т. Возможная прибыль за год при химическом окислении в этих условиях будет равна 22 518 128 тенге.

Тогда срок окупаемости процесса химического окисления ванадийсодержащей руды в циркуляционном жидкостном термостате с получением пентаоксида ванадия, в состав которого входит не менее 56% ванадия составит:

$$10\,000\,000/22\,518\,128 = 0,44 \text{ года или } 5,28 \text{ месяцев.}$$

Примерный технико-экономический расчет электрохимического окисления ванадийсодержащей руды.

Основным оборудованием, используемым в случае реализации электрохимической технологии, является электролизная ванна со следующими техническими характеристиками, учитываемыми при расчете:

- максимальный объем электролита в ванне – 20 м³;
- расход электроэнергии на 1 т окисляемой ванадийсодержащей руды – 160 кВт·ч;
- производительность по анодному окислению – 300 кг за 2 суток;
- минимальная стоимость электролизной ванны – 1 000 000 тенге без налога на добавочную стоимость (НДС);
- гарантийный срок работы электролизной ванны – 10 лет (следовательно, амортизационные отчисления составят 10% от ее начальной стоимости);
- количество циклов работы электролита без вывода на очистку – 8.

К капитальным затратам следует отнести приобретаемые 5 электролизных ванн в полном комплекте, поскольку принимаем, что они будут расположены в имеющемся на момент их приобретения здании функционирующего цеха и будут составлять 5 000 000 тенге.

В качестве приходной статьи для определения возможной прибыли принята реализация получаемого пентаоксида ванадия с оценкой его стоимости по содержанию в нем основного компонента – ванадия. Цена на ванадий на 28.10.2019 г. составляла 16 000\$ за тонну (388,92·16 000=6 222 720 тенге). С

$$5\,000\,000/24\,304\,729 = 0,21 \text{ лет или } 2,52 \text{ месяцев.}$$

Таким образом, исходя из полученных сроков окупаемости технологии, можно сделать вывод, что предлагаемая электрохимическая технология будет являться более выгодной, так как уже через 0,21 лет начнет приносить чистый доход предприятию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы по результатам диссертационных исследований.

1 В результате комплексного исследования вещественного и минералогического составов ванадийсодержащих руд выявлен неравномерный и рассеянный характер распределения ванадия, а также определена его валентность в исследуемых рудах. Установлено, присутствие в рудах трех-, четырех валентного ванадия, что делает невозможным выщелачивание данных руд в кислой либо щелочной средах. В частности, установлено преобладание (70%) в ванадийсодержащих рудах Большого Каратау следующих минералов: сульванит (Cu_3VS_4), патронит ($\text{V}^{4+}(\text{S}_2^{2-})_2$), бариевый роскоэлит $((\text{K},\text{Ba})(\text{V}^{3+},\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2[(\text{Si}_{4-n}\text{Al}_n)_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2)$, черныхит $((\text{Ba},\text{K},\text{NH}_4^+)(\text{V}^{3+},\text{Al},\text{Mg})_2[(\text{Si}_{4-n}\text{Al}_n)_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2)$, ванадийсодержащие мусковит и фенгит $((\text{K},\text{Ba},\text{Ca})(\text{Al},\text{Mg},\text{V}^{3+},\text{Fe})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$. Содержание ванадия в ванадийсодержащих рудах месторождения Баласаускандык составляет 0,77 мас.%, в рудах месторождения Курумсак – 1,37 мас.%

2 Экспериментальными исследованиями доказана слабая обогатимость ванадийсодержащих руд. Так, выявлено, что при обогащении ванадийсодержащих руд способами центробежной сепарации в цикле измельчения и флотации с применением различных реагентов, большая часть ванадия (50-70%) остается в хвостах обогащения. Также установлена слабая обогатимость данных руд механическим и флотационным способами, что объясняется тесным срастанием основных ванадиеносных минералов с кварцитом и углеродной частью руды.

3 Опытные исследования по окислению ванадия посредством обжига при более высоких температурах (850°C) в присутствии солей щелочных металлов показали возможность перевода ванадия, в соединения с более высокой валентностью. В результате выявлено, что после полного сгорания углерода, содержащегося в руде, содержание кварца SiO_2 в огарках возрастает с 89 до 96%, содержание гематита Fe_2O_3 возрастает с 1 до 5,5%, кроме того, в огарках обнаружено присутствие слюды $(\text{K},\text{Ba})(\text{Al},\text{Fe},\text{Mg},\text{V})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, содержащей 1-2% ванадия.

4 Экспериментальным путем определены оптимальные технологические параметры серноокислотного выщелачивания, а именно: концентрация H_2SO_4 10%, температура 65°C , соотношение фаз Т:Ж=1:4, продолжительность процесса выщелачивания - 1 час. При серноокислотном выщелачивании необожженных и обожженных ванадийсодержащих руд в присутствии окислителя H_2O_2 в количестве 10% извлечение ванадия в раствор возрастает с 53,9-58 до 78,6-80%, соответственно.

5 Исследования по электрохимическому окислению и выщелачиванию ванадия в анодной зоне непосредственно из руд проводились *впервые*. При этом установлены значения оптимальных параметров электрохимического окисления: концентрация серной кислоты – 10%, температура – 65°C , продолжительность процесса – 1 час, соотношение фаз Т:Ж=1:4, анодная

плотность тока – $200\text{A}/\text{m}^2$. Проведенные при установленных параметрах исследования показали, что степень извлечения ванадия из необожжённых ванадийсодержащих руд в раствор составила 59-70,1%, а из предварительно обожжённых руд – 90,9-92,1%.

6 Впервые доказана эффективность использования электрохимически активированного раствора при выщелачивании ванадия из руд. По уровню интенсификации процесса выщелачивания электрохимическая активация в анодном пространстве не уступает по своему действию сильным химическим окислителям, например, пероксиду водорода.

7 Для осаждения ванадия из продуктивного раствора процесса электрохимического окисления предложена наиболее простая и экономически выгодная методика, предполагающая использование доступных дешевых реагентов и недорогого оборудования. В результате использования данной методики, суть которой состоит в осаждении необходимых соединений при изменении рН раствора, получен технический пентаоксид ванадия (90%), содержащий примеси руды (Fe, Al и др.).

Экспериментально доказано, что степень извлечения ванадия в ванадийсодержащий продукт повышается при совместном использовании процессов обжига и электрохимического окисления.

8 В результате исследований предложена принципиальная новая технологическая схема переработки ванадийсодержащих руд, включающая окисление, выщелачивание ванадия из ванадийсодержащих руд в анодном пространстве с последующим осаждением ванадийсодержащего продукта – технического пентаоксида ванадия.

Оценка полноты решения поставленных задач. В результате научно-исследовательской работы полностью решены поставленные задачи: получены новые данные по минералогическому и вещественному составу; результаты по обогащению ванадийсодержащих руд методами центробежной сепарации и флотации; экспериментальные данные по обжигу в присутствии солей щелочных металлов, химическому и электрохимическому окислению ванадия, осаждению ванадийсодержащего продукта, рассчитаны материальный и тепловой балансы; определено влияние различных факторов (концентрация серной кислоты, температура, продолжительность, соотношение фаз Т:Ж, вид и расход реагентов); разработана аппаратурно-технологическая схема анодного выщелачивания ванадия.

Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию результатов. Для полноты извлечения ванадия из ванадийсодержащих руд Большого Каратау необходимо выщелочить тонко измельченную руду серной кислотой в присутствии окислителя (пероксида водорода) или активированной серной кислотой в анодной зоне при постоянном токе плотностью $200\text{ A}/\text{m}^2$. При использовании активированного выщелачивающего раствора степень извлечения ванадия в раствор с значительно выше (92,1%), чем при использовании окислителя (80%). Необходимо отметить, что активированным выщелачивающим раствором можно окислить и выщелочить другие ценные

составляющие компоненты, присутствующие в труднооскрываемых, труднообогащаемых рудах.

Оценка технико-экономической эффективности внедрения. Ориентировочная технико-экономическая эффективность при внедрении разработанной гидрометаллургической технологии переработки ванадийсодержащих руд Большого Каратау оценивается не только повышением технико-экономических показателей процессов получения товарного ванадийсодержащего продукта, но и расширением сырьевой базы мирового ванадиевого производства.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области. Проведенные исследования по диссертационной работе позволили детально изучить и получить новые данные по минералогическому и вещественному составам ванадийсодержащих руд месторождений Баласаускандык и Курумсак; теоретически обосновать и экспериментально подтвердить возможность реализации процессов гидро- и электрометаллургического окисления и выщелачивания для полного перевода ванадия в растворимую форму, процессов осаждения и извлечения ванадия из продуктивных растворов; на основе выполненных исследований разработать принципиальную технологическую схему переработки отечественных ванадийсодержащих руд, что позволит расширить мировую сырьевую базу производства ванадия, благодаря вовлечению в процесс углисто-кремнистых сланцев и кварц-роскоэлитовых руд.

Научная новизна выполненной работы и ее практическая значимость позволяют сделать вывод о том, что работа соответствует современному научно-техническому уровню.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Рынок ванадия. Мировые промышленные рынки и перспективы. <http://www.ereport.ru/articles/commod/vanadium.htm>. 08.09.2017.
- 2 Ванадий. Применение. <http://www.allmetals.ru/metals/vanadium/index>. 08.09.2017.
- 3 Кокетаев А., Мейрманова А., Жактаева Р., Артыкбаев К., Тамабаева С. Стратегические ориентиры развития горнометаллургического комплекса // Промышленность Казахстана. – № 4(55). – 2009. – С. 31-34.
- 4 Нурабаев Б.К., Надырбаев А.А., Тулегенов М.К., Тансыкбаева Ж.Б. Месторождения хрома, никеля, кобальта, ванадия Казахстана. Справочник / Второе издание. Алматы, 2015. – С. 237-252.
- 5 Борисенко Л.Ф. Руды ванадия. – М.: Наука, 1983. – 152 с.
- 6 Осадочная оболочка Земли в пространстве и времени: Седименто- и литогенез: Доклад сов. геологов на XXVIII сес. Междунар. геогр. конгр. (Вашингтон). – М.: Наука, 1989. – 248 с.
- 7 Холодов В.Н. Ванадий, его геохимия, минералогия и генетические типы месторождений в осадочных породах. – М.: Наука, 1968. – 245 с.
- 8 Использование ванадия в стали: сб. тр. семинара. – Москва, 28-29 сент. 2002 г. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 387 с.
- 9 Ванадий в черной металлургии / под ред. Н.П. Лякишева, Н.П. Слотвинского-Сидака, Ю.Л. Плинер и др. - М.: Металлургия, 1983. – 192 с.
- 10 Голиков И.Н., Гольдштейн М.И., Мурзин И.И. Ванадий в стали. - М.: Металлургия, 1968. – 291 с.
- 11 Кунаев А.М. Пиро-, гидрометаллургические способы переработки ванадиевого сырья Казахстана. – Алма-Ата, – 1971. – 208 с.
- 12 Техничко-экономическое обоснование целесообразности создания мощностей по добыче и переработке ванадийсодержащих кварцитов. – ЛенНИИгипрох. ДСП. – 1986. – 123 с.
- 13 Опытнo-промышленные испытания по выплавке высокоуглеродистого феррохрома с использованием в качестве флюса ванадийсодержащих кварцитов // Комплексное использование минерального сырья. – Алматы, – № 3. – 1995.– С. 25-28.
- 14 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.
- 15 Кунаев М.А., Сухарников Ю. И., Левинтов Б.А. Пирометаллургическая переработка редкометального фосфорсодержащего сырья. – Алма-Ата: Наука КазССР, – 1987. – 286 с.
- 16 Джуманкулова С.К., Жучков В.И., Алыбаев Ж.А., Сухарников Ю.И. Использование ванадиевых кварцитов при производстве хромистых ферросплавов / Материалы Международной научно-практической конференции

«Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов», – 28-29 сентября 2018 г., Алматы, – С. 387-391.

17 Козлов В.А., Нуржанова С.Б., Аймбетова И.О. Научно обосновать развитие минерально-сырьевой базы и создать универсальную технологию производства концентратов редких тугоплавких металлов и редкоземельных элементов в Казахстане // Материалы VI международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы урановой промышленности». – Алматы, – 2010. – С. 471-473.

18 Битимбаев М. Научно-техническое обеспечение – краугольный камень устойчивого развития горно-металлургического комплекса Казахстана // Газета деловая неделя. – №14(1088), от 11.04.2014.

19 Аналитическая записка к анализу бюджетных программ Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан по итогам 2012 года. <http://mognovse.ru/bpz-analiticheskaya-zapiska-k-analizu-byudjetnih-programm-mini-stranica-1.html>. 13.09.2017.

20 Титенок И. Рождение новой отрасли: черная металлургия – в черных горах // Обл. газета Кызылординские вести, от 07.07.2012.

21 Разработка технологии производства метаванадата аммония из черных сланцев. https://revolution.allbest.ru/chemistry/00692736_0.html. 13.09.2017.

22 Стратегический план развития разработки редких и редкоземельных металлов в Республике Казахстан на 2015-2019 годы» утвержденный постановлением Правительства Республики Казахстан от 24 ноября 2014 года №1237.

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

24 Концепция создания и развития металлургического комплекса в Кызылординской области. – 2014, – С. 20-23.

25 Лебедева М.И., Анкудимова И.А., Свиряева М.А. Химия элементов (часть 3): учебное пособие. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», – 2014. – 133 с.

26 Вышегородский Д. Экономический анализ: Особенности развития Российского производства ванадия. Уральский рынок металлов. – №11, – 2004. – С. 114-120.

27 Анкинович С.Г. Нижний палеозой ванадиеносного бассейна Северного Тянь-Шаня и западной окраины Центрального Казахстана. – Алма-Ата, 1961. – 272 с.

28 Анкинович С.Г., Анкинович Е.А. Углеродисто-кремнисто-ванадиевый тип // В кн.: Металлогения Казахстана. –Алма-Ата: Изд. АН КазССР, – 1978. – С. 101-131.

29 Анкинович Е.А., Зазубина И.С., Орлова О.С. Специализированные исследования в пределах Баласаускандык-Курумсаковского рудного поля // Отчет КазПТИ, 1986. –87 с.

30 Азербайев Н.А. Осадочные фации венда и нижнего палеозоя каледонид западной части Центрального и Южного Казахстана: Дисс. доктора геол.-мин. наук. – Алматы, – 1997. – 45 с.

31 Анкинович С.Г., Анкинович Е.А., Т.М.Альжанов, Калинин С.К. Металлоносность углеродисто-кремнистой ванадиеносной формации Южного Казахстана // Сб. Металлогения и рудообразование. –Алма-Ата: Наука, – 1979. – С. 132-141.

32 Анкинович Е.А., Анкинович С.Г., Зазубина И.С., Дьяк В.Н. Особенности распределения элементов в углеродисто-кремнистой ванадиеносной формации Северо-Западного Каратау // Сб. Вопросы металлогении, структурных особенностей и вещественного состава месторождений Казахстана. – Алма-Ата, – 1985. – С. 27-45.

33 Калмурзаев К.Е. Древние углеродистые отложения Тянь-Шаньской складчатой системы и их металлоносность // Проблемы осадочной геологии докембрия. Вып.7. Кн.1. 1981. – С. 27-34.

34 Анкинович Е.А. Минералогия и условия формирования ванадиеносного горизонта среднего кембрия северных отрогов Тянь-Шаня и Юго-Западных районов Центрального Казахстана. Автореф. дисс. На соиск. Уч. ст. докт. геол.-минер. наук. – Алма-Ата, – 1964. – 30 с.

35 Бекенова Г.К. Природные ванадиевые бронзы ванадиеносного бассейна Каратау (Южный Казахстан) // Вестник ИА РК. – №4. – 2004. – С. 30-38.

36 Алыбаев Ж.А., Бошкаева Л.Т., Джуманкулова С.К. Развитие ванадиевого производства в Казахстане // Международная научно-практическая конференция «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование», 28 мая - 1 июня 2018 г., – Санкт-Петербург. – С. 307-309.

37 Жучков В.И., Алыбаев Ж.А., Бекенова Г.К., Джуманкулова С.К. Обзор состояния и перспектива развития ванадиевого производства в Республике Казахстан // Металлург. – №1. – 2020. – С. 69-74.

38 Кунаев А.М., Сухарников Ю.И., Алыбаев Ж.А. и др. Результаты переработки опытно-промышленной партии ванадиевых кварцитов в сырьевой шихте Новоджамбулского фосфорного завода // Сб.: Развитие фосфорной промышленности в XII пятилетке. – Чимкент, – 1986. – С. 63-64.

39 ТЭР организации металлургической переработки ванадийсодержащего феррофосфора. Уралгипромез, Свердловск, V-61870-ПЗ. 1989. –127 с.

40 Кунаев А.М., Левинтов Б.Л., Намазбаев С.К., Джусипбеков У.Ж. Стабилизация состава и эффективность использования электротермического феррофосфора // IV семинар по фосфидам и фосфорсодержащим сплавам «Новое в получении применении фосфидов и фосфорсодержащих сплавов» (Фосфиды-87). – Алма-Ата, – 1987. – С. 5.

41 Техничко-экономическое обоснование о целесообразности использования ванадийсодержащих кварцитов в производстве желтого фосфора

(выполнено во исполнение поручения Госплана СССР от 05.01.1984 г. №29-11).
ЛенНИИгипрохим №93045 от 02.01.1987 г.

42 Опытнo-промышленные испытания по совместной переработке ванадийсодержащих кварцитов и фосфоритов Каратау в процессах производства агломерата и желтого фосфора на Новоджамбульском фосфорном заводе. Акт испытание Всесоюзного объединение «Союзфосфор». 19.12.1985 г.

43 Пат. 2148669 РФ. Способ переработки ванадийсодержащего сырья / А.А. Козицын, К.А. Плеханов, С.А. Мосягин, Л.Д. Шевелева, А.Б. Лебедь, И.И. Ходыко; опубл. 10.05.2000.

44 Пат. 2374345 РФ. Способ переработки ванадийсодержащего сырья / В.А. Козлов, Л.Х. Батракова, А.Ю. Кузнецов, Н.Д. Бриджен, М.А. Сактаганов; опубл. 27.11.2009.

45 Пат. 2437946 РФ. Способ переработки ванадийсодержащего сырья / В.А. Козлов, И.О. Аймбетова, А.А. Карпов, Е.А. Васин, В.В. Вдовин и др.; опубл. 27.12.2011.

46 Пат. 2266343 РФ. Способ переработки конверторных ванадийсодержащих шлаков / В.А. Козлов, А.А. Каменских, А.А. Карпов, В.В. Вдовин; опубл. 20.12.2005.

47 Пат. 2162113 РФ. Способ извлечения ванадия / Г.К. Тарабрин, Е.М. Рабинович, В.А. Бирюкова, Л.Л. Сухов, Г.С. Чернявский и др.; опубл. 20.01.2001.

48 Пат. 2358029 РФ. Способ извлечения ванадия / М.В. Цыганкова, В.И. Букин, А.М. Резник, А.Г. Смирнова, Е.И. Лысакова; опубл. 10.06.2009.

49 Пат. 2172789 РФ. Способ получения пентаоксида ванадия / Ю.П. Кудрявский, В.А. Колесников, Ю.Ф. Трапезников, Н.А. Шундииков, А.В. Шаламов, В.Ф. Леханов; опубл. 27.08.2001.

50 Пат. 2497964 РФ. Способ получения пентаоксида ванадия / В.В. Тетерин, В.Ф. Леханов, И.Н. Бездоля, Д.А. Рымкевич; опубл. 10.11.2013.

51 Пат. 2515154 РФ. Способ получения пентаоксида ванадия из ванадийсодержащего шлака / А.В. Свиридов, Д.П. Ординарцев, В.В. Свиридов, Ю.Л. Юрьев; опубл. 10.05.2014.

52 Бекенова Г.К. Котельников П.Е., Добровольская Е.А. Особенности гипергенной минерализации ванадиеносных углеродисто-кремнистых сланцев Курумсака (Ю. Казахстан) и Кара Чагыра (Ю. Киргизия) // Труды межд. конференции «Инженерное образование и наука в 21 в.». – Алматы. – 2004. – С. 59-65.

53 Ажихина Ю. В., Серегин А. Н., Рудин В. Н. Металлургическая технология переработки отработанных ванадиевых катализаторов серноокислотного производства // Тез. докл. VII Всерос. Совещ. 16-20 сентября 1996 г., Пермская обл., г. Чусовой. – С. 46.

54 Сирина Т.П., Красненко Т.И. Технология переработки ОВК, получающихся при производстве серной кислоты // Тез. докл. VII Всерос. совещ. 16-20 сентября 1996 г., Пермская обл., г. Чусовой. – С. 78.

55 А.с. 1162093. СССР. Способ извлечения V_2O_5 из ОВК / И.В. Винаров, Р.Г. Янкелевич, О.В. Владимирова, И.В. Починок; опубл. 23.05.90, Бюл. № 19.

56 Винаров И. В., Владимирова О. В., Починок И. В., Янкелевич Р. Г. Регенерация ценных компонентов отработанного катализатора окисления SO_2 – СВД // Комплексное использование минерального сырья. – №6(168). – 1992. – С. 77.

57 Киселев К. А., Велитиченко В. Л., Рыльков С. А. Разработка экономичной технологии извлечения V_2O_5 из отработанных ванадиевых катализаторов // Тез. докл. VII Всерос. совещ. 16-20 сентября 1996 г., Пермская обл., г. Чусовой. – С. 69.

58 Терлихбаева А. Ж., Фильцев Ю. Н., Козлов В. А. и др. Комплексная утилизация отработанных ванадиевых катализаторов серноокислотного производства // Комплексное использование минерального сырья. – №3(183). – 1994. – С. 87.

59 Козлов В. Н., Рабинович Е. М., Ахметова К.Ш. и др. Технология комплексной утилизации отработанных ванадиевых катализаторов серноокислотного производства // Тез. докл. VII Всерос. совещ. 16-20 сентября 1996г., Пермская обл., г. Чусовой. – С. 64.

60 Безруков И. Я., Кляйн С. Э. Переработка отработанных ванадиевых катализаторов серноокислотного производства // Химия твердого тела и новые материалы. Всерос. конф., г. Екатеринбург, 14–18 октября 1996 г.: Сб. докл.– 1996, – Т. 2, – С. 225.

61 Жуковский Ф. «Получение ванадия из отработанных катализаторов серноокислотного производства». [Электронный ресурс] / Аналитический портал химической промышленности. УкрНИИЭП, Харьков - Электрон. дан. – Режим доступа: <http://www.newchemistry.ru> – 2009.

62 Пат. 2155638 РФ. Способ переработки отработанных ванадиевых катализаторов (овк) серноокислотного производства / И.Я. Безруков, С.Э. Кляйн, С.С. Набойченко; опубл. 30.08.1999.

63 Рабинович Е. Тенденции и перспективы использования техногенных ванадийсодержащих отходов при производстве пентаоксида ванадия в России / Е. Рабинович, Л. Сухов, И. Выговская, Е. Гриберг // Национальная металлургия. – №1. – 2003. – С. 71-73.

64 Воробьев А.Е., Чекушина Т.В. Способы электрохимического выщелачивания металлов из руд // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – М.: МГГУ. – №3. – 1997. – С.11-21.

65 Заглубоцкий В.И. Окисление металлов переменным током в растворе щелочи // Автореф. дисс. на соиск. уч.ст. к.т.н. – Новочеркасск: НПИ, – 1975. – 22 с.

66 А.с. 1253152. СССР. Способ подготовки кислых растворов к выщелачиванию руд редких металлов / В.В. Хабилов, Л.П. Михайлов, Т.Т. Гонга-Лубенец и др.; опубл. 1984, Бюл. №6.

67 Черняк А.С. Химическое обогащение руд. – М.: Недра. – 1987. – 190 с.

68 Ерофеев Л.Я. Электрические свойства минералов и горных пород. – Томск: ГНУ. – 1994. – 54 с.

69 Пат. 1343920 РФ. Способ подземного выщелачивания металлов из руд / П.А. Воронин, Ю.И. Кондратьев, М.И. Алкацев, В.Н. Келин, К.К. Хулелидзе; опубл. 20.01.1998.

70 Пат. 478935 РФ. Способ электромагнитного выщелачивания руд различных металлов / В.С. Цветков, Б.Д. Халезов; опубл. 30.07.1975, Бюл. №28.

71 Арене В.Ж., Поров Н.В. Применение электротехнологии для интенсификации процесса подземного выщелачивания металлов. Тр. ГИ ГХС. – 1979. – №50.

72 Орынгожин Е.С. Технология концентрирования золота на созданном углеволоконистом катоде // Вестник ВКГТУ. – №1. – 2010. – С. 31-36.

73 Костина Г.М., Черняк А.С. Исследование механизма электрохимического окисления арсенопирита и пирита в растворах едкого натра // Журнал Прикладной Химии. – Т.32, Вып.7, – 1979, – С. 1532-1535.

74 Пат. 988892 РФ. Способ выщелачивания полиметаллических цинкосодержащих материалов / Е.И. Елисеев, Е.Г. Третьякова, Н.И. Яковлева; опубл. 15.01.1983.

75 Огородников Ю.И., Пономарева Е.И. Электровыщелачивание халькогенидных материалов. –Алма-Ата: Наука, – 1983. – 176 с.

76 А.с. 677516. СССР. Способ переработки металлургических продуктов путем электрохимического выщелачивания / Ю.И. Огородников, Е.И. Пономарева, А.М. Бикенеев и др.; опубл. 1980.

77 Кунаев А.М., Волейник В.В. Перспективы получения ванадия и его сплавов из рудного сырья Казахстана. Цветная металлургия // Сб. статей по металлургии, металловедению и огнеупорам, под ред. Пономарева В.Д. Изд. АН КазССР, – Алма-ата, – 1962. – С. 3-11.

78 Алыбаев Ж.А., Бошкаева Л.Т., Джуманкулова С.К., Толеген Д., Турсунжанов С.А. Исследование электроокисления выщелачивания ванадиевых руд Казахстана // Вестник КазНИТУ. – 2017. – №1. – С. 500-504.

79 Коровин С.С., Дробот Д.В., Федоров П.И. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х книгах. Книга II: Учебник для вузов / Под ред. С.С. Коровина. – М.: МИСИС. – 1999. – 464 с.

80 Мизин В.Г., Рабинович Е.М., Сирина Т.П., Добош В.Г. и др. Комплексная переработка ванадиевого сырья: химия и технология. Екатеринбург: УрО РАН, – 2005. – 416 с.

81 Пат. 2110478 РФ. Способ извлечения ванадия / Н.Д. Гуляев, Е.И. Илюшин-Степанцев, В.С. Романовский, Е.А. Зуев; опубл. 10.05.1998.

82 Пат. 2493279 РФ. Способ извлечения ценных компонентов из продуктивных растворов переработки черносланцевых руд / В.С. Школьник, А.А. Жарменов, В.А. Козлов, А.Ю. Кузнецов, Н.Д. Бриджен, А.П. Денисенко; опубл. 20.09.2013, Бюл. №26.

83 Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник / Под ред. А.А. Потехина и А.И. Ефимова. – Л.: Химия, – 1991. – 432 с.

84 Пат. 2644720 РФ. Способ извлечения ванадия из руд / Т.В. Молчанова, Е.В. Овчаренко; опубл. 13.02.2018, Бюл. №5.

85 Токарева А.А., Неёлова О.В. Оксиды и гидроксиды ванадия, их свойства и получение // Международный студенческий научный вестник. – 2015. – № 3-4. – С. 560-561.

86 Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безруков И.Я. Аналитическая химия ванадия. Серия: «Аналитическая химия элементов». М.: Наука, – 1981, – 216 с.

87 Химия ванадия. Теоретическая часть. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/dunaev/05.pdf>. 20.10.17.

88 Бахир В.М., Задорожний Ю.Г., Леонов Б.И., Паничева С.А., Прилуцкий В.И. Электрохимическая активация: очистка воды и получение полезных растворов. - М.: ВНИИИМТ. – 2001. – 176 с.

89 Чантурия В.А., Трофимова Э.А., Двойченкова Г.П., Богачев В.И., Миненко В.Г., Диков Ю.П. Теория и практика применения электрохимического метода водоподготовки с целью интенсификации процессов обогащения алмазосодержащих кимберлитов // Горный журнал. – 2005. – № 4. – С. 51-55.

90 Бахир В.М. Электрохимическая активация – 2012: новые разработки и перспективы // Водоснабжение и канализация. – 2012. – Май-июнь. – С. 65-76.

91 Горланов В.В., Харламова Т.А. Интенсификация процесса выщелачивания с применением метода гидрохлорирования // Научный вестник МГГУ. – 2013. – № 2 (35). – С. 57. – [Электронный документ]. – Режим доступа: <http://vestnik.msmu.ru/file 2>.

92 Харламова Т.А., Алафердов А.Ф., Колесников А.В., Сарбаева М.Т., Журинов М.Ж. Перспективные электрохимические процессы в технологиях обезвреживания сточных вод: электрохимическая деструкция органических веществ; использование электролиза в технологии воды // Известия национальной АН республики Казахстан. Серия химии и технологии. – 2013. – № 5. – С. 11-18.

93 Харламова Т.А., Алафердов А.Ф., Бахир В.М. Электрохимические технологии для интенсификации процессов в горной и смежных отраслях промышленности / Инновационные технологии обогащения минерального сырья. Материалы научно-технической конференции 1–3 октября 2013. – Екатеринбург, 2013. – С. 159–164.

94 Разработка инновационной технологии переработки ванадиевых руд Казахстана. Промежуточный отчет за 2016 год. КазНИТУ им. К.И. Сатпаева. – Алматы. Инв. №0216РК01619.

95 Алыбаев Ж.А., Джуманкулова С.К., Шерімбай Ш.Ж. Изучение структурных характеристик минералов ванадиевых руд Большого Каратау / Сборник трудов Международной научно-практической конференции «Научное и кадровое сопровождение инновационного развития горно-металлургического комплекса», – 27-28 апреля 2017 г., Алматы, – С. 388-392.

96 Алыбаев Ж.А., Бошкаева Л.Т., Джуманкулова С.К. Обогащение ванадийсодержащей руды в цикле измельчения / Тезисы докладов 76-й

Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы современной науки, техники и образования», Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, – 2018. Т.1. – С. 149-150.

97 Страхов Н. М. Проблемы осадочного рудообразования. –М.: – 1986. – 584 с.

98 Бекенова Г.К., Алыбаев Ж.А., Левин В.Л., Бошкаева Л.Т., Джуманкулова С.К. Микро- и наноразмерные минералы ванадиеносных углеродисто-кремнистых сланцев Северо-Западного Каратау // Известия Национальной Академии наук Республики Казахстан. – 2016. – №3(417). – С. 40-55.

99 Джуманкулова С.К., Алыбаев Ж.А., Жучков В.И., Бошкаева Л.Т. Окислительный обжиг ванадийсодержащей руды с солями щелочных металлов // Комплексное использование минерального сырья. – 2018. – №3. – С. 37-45.

100 Alybayev Zh., Boshkayeva L., Bekenova G., Dzhumankulova S. Studying the process of vanadium leaching from vanadium ores of Big Karatau (Southern Kazakhstan) by chemical and electrochemical oxidation methods / International Conference “Scientific research of the SCO countries: synergy and integration”. June 14-15, 2018. – Beijing, China. – P. 228-236.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А1 – Константы равновесия ионов пятивалентного ванадия в водных растворах

lgK	μ	Среда	t, °C	c	Метод	pH1/2
<i>При B=1</i>						
$\text{VO}_4^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HVO}_4^{2-}$ $\text{pH} = \lg K - \lg[\text{HVO}_4^{2-}]/[\text{VO}_4^{3-}] = \lg K + \lg(1-\alpha)/\alpha$						
+11,13	0,2	NaClO ₄	20	$10^{-2} - 10^{-4}$	ПТ	11,13
+13,5	0,1	NaClO ₄	20	$10^{-2} - 10^{-4}$	СП	13,5
$\text{VO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HVO}_4^{2-} + \text{OH}^-$ $\text{pH} = -\lg K_w + \lg K + \lg[\text{VO}_4^{3-}]/[\text{HVO}_4^{2-}] = -\lg K_w + \lg K + \lg(1-\alpha)/\alpha$						
-1,013	3,0	NaClO ₄	25	$10^{-2} - 10^{-4}$	СП	12,887
$2\text{HVO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{V}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}_2\text{O}$ $\lg c = -\lg K + \lg(\alpha/2(1-\alpha)^2)$						
-2,79	0,2	NaClO ₄	20	$10^{-2} - 10^{-4}$	ПТ	
+1,68	3,0	NaClO ₄	25	$10^{-2} - 10^{-4}$	СП	
$2\text{VO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{V}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{pH} = 0,5\lg K + 0,5\lg[\text{VO}_4^{3-}]^2/[\text{V}_2\text{O}_7^{4-}] = 0,5\lg K + 0,5\lg 2(1-\alpha)^2/\alpha + 0,5\lg c$						
+25,5	02	NaClO ₄	20	$10^{-2} - 10^{-4}$	ПТ	12,525
<i>При B=1,5</i>						
$2\text{HVO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{HV}_3\text{O}_7^{3-} + \text{OH}^-$ $\text{pH} = -\lg K_w + \lg K + \lg[\text{HVO}_4^{2-}]^2/[\text{HV}_3\text{O}_7^{3-}] = -\lg K_w + \lg K + \lg 2(1-\alpha)^2/\alpha + \lg c$						
-3,18	0,5	NaCl	25	$1,8 \cdot 10^{-2} - 6,2 \cdot 10^{-1}$	ПТ	10,72
$\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{V}_4\text{O}_{13}^{6-} + 2\text{H}^+$ $\text{pH} = -0,5\lg K + 0,5\lg[\text{V}_4\text{O}_{13}^{6-}]/[\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}] = -0,5\lg K + 0,5\lg \alpha/(1-\alpha)$						
-17,3	2,0	NaClO ₄	20	$2 \cdot 10^{-1} - 3 \cdot 10^{-3}$	ПТ	8,65
<i>При B=2</i>						
$\text{HVO}_4^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{VO}_4^-$ $\text{pH} = \lg K + \lg[\text{HVO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{VO}_4^-] = \lg K + \lg(1-\alpha)/\alpha$						
+8,23	0,1	NaClO ₄	20	$10^{-2} - 10^{-4}$	ПТ	8,23
$\text{V}_3\text{O}_9^{3-} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{HVO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$ $\text{pH} = -1/3\lg K + 1/3\lg[\text{HVO}_4^{2-}]^3/[\text{V}_3\text{O}_9^{3-}] = -1/3\lg K + 1/3\lg 3\alpha^3/(1-\alpha) + 2/3\lg c$						
-30,48	0,1	NaClO ₄	20	$10^{-2} - 10^{-4}$	ПТ	10,16
-30,90	0,1	NaClO ₄	20	$10^{-2} - 10^{-4}$	СП	10,30
$3\text{HVO}_4^{3-} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{V}_3\text{O}_9^{3-} + 3\text{OH}^-$ $\text{pH} = -\lg K_w + 1/3\lg K + \lg[\text{HVO}_4^{3-}]^3/[\text{V}_3\text{O}_9^{3-}] = -\lg K_w + 1/3\lg K + 1/3\lg 3\alpha^3/(1-\alpha) + 2/3\lg c$						
-10,421	0,5	NaCl	25	$8 \cdot 10^{-2} - 8,25 \cdot 10^{-4}$	ПТ	10,215
$1/4\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HVO}_4^{2-} + \text{H}^+$ $\text{pH} = -\lg K + \lg[\text{HVO}_4^{2-}]/[\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}]^{1/4} = -\lg K + \lg 4^{1/4}\alpha/(1-\alpha)^{1/4} + 3/4\lg c$						
-10,29	0,2	NaClO ₄	20	$10^{-2} - 10^{-4}$	ПТ	10,29
-10,15	2,0	NaClO ₄	20	$2 \cdot 10^{-1} - 3 \cdot 10^{-3}$	ПТ	10,15
$0,5\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{V}_2\text{O}_7^{4-} + 2\text{H}^+$ $\text{pH} = -0,5\lg K + 0,5\lg[\text{V}_2\text{O}_7^{4-}]/[\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}]^{0,5} = -0,5\lg K + 0,5\lg \alpha/(1-\alpha)^{0,5} + 0,5\lg c$						
-18,46	0,2	NaClO ₄	20	$10^{-2} - 10^{-4}$	ПТ	9,23
-19,06	2,0	NaClO ₄	20	$2 \cdot 10^{-1} - 3 \cdot 10^{-3}$	ПТ	9,48
$0,5\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HV}_2\text{O}_7^{3-} + \text{H}^+$ $\text{pH} = -\lg K + \lg[\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}]/[\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}]^{0,5} = -\lg K + \lg \alpha/(1-\alpha)^{0,5} + 0,5\lg c$						
-10,0	2,0	NaClO ₄	20	$2 \cdot 10^{-1} - 3 \cdot 10^{-3}$	ПТ	10,0

Продолжение таблицы А1

lgK	μ	Среда	t, °C	c	Метод	pH1/2
-10,29	0,2	NaClO ₄	20	10 ⁻² – 10 ⁻⁴	ПТ	10,29
$\text{HVO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{VO}_3^- + \text{OH}^-$ $\text{pH} = -\lg K_w + \lg K + \lg[\text{HVO}_4^{2-}]/[\text{VO}_3^-] = -\lg K_w + \lg K + \lg(1-\alpha)/\alpha$						
-6,0	0,5	NaCl	25	6,25 · 10 ⁻¹	ПТ	7,9
$\text{HVO}_4^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{VO}_3^- + \text{OH}^-$ $\text{pH} = \lg K + \lg[\text{HVO}_4^{2-}]/[\text{VO}_3^-] = \lg K + \lg(1-\alpha)/\alpha$						
+8,44		ацетат. буферн.		5 · 10 ⁻⁵	СП	8,44
$\text{V}_3\text{O}_9^{3-} \leftrightarrow 3\text{VO}_3^-$ $\lg c = 0,5\lg K + 0,5\lg(1-\alpha)/3\alpha^3$						
-5,55		ацетат. буферн.		3,6 · 10 ⁻² – 2,8 · 10 ⁻⁴	СП	15
$4\text{VO}_3^- \leftrightarrow \text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ $\lg c = -1/3\lg K + 1/3\lg\alpha/4(1-\alpha)^4$						
+10,65	3,0	SrCl ₂ , NaCl	20			
<i>При B=2,5</i>						
$3\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-} + 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 10\text{V}_3\text{O}_9^{3-} + 15\text{H}^+$ $\text{pH} = -1/15\lg K + 1/15\lg[\text{V}_3\text{O}_9^{3-}]^{10}/[\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}]^3 = -1/15\lg K + 1/15\lg 10^3\alpha^{10}/3^{10}(1-\alpha)^3 + 7/15\lg c$						
-108,0	1,0	NaClO ₄	20	10 ⁻² – 5 · 10 ⁻³	ПТ	6,94
$\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-} + 5\text{OH}^- \leftrightarrow 2,5\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{pH} = -\lg K_w - 1/5\lg K + 1/5\lg[\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}]^{2,5}/[\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}] = -\lg K_w - 1/5\lg K + 1/5\lg 10\alpha^{2,5}/4^{2,5}(1-\alpha) + 3/10\lg c$						
-35,55	0,2	NaClO ₄	20	10 ⁻² – 10 ⁻⁴	ПТ	6,68
$\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-} \leftrightarrow \text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-} + \text{H}^+$ $\text{pH} = -\lg K + \lg[\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}]/[\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}] = -\lg K + \lg\alpha/(1-\alpha)$						
-6,94	0,1	NaClO ₄	20		ПТ	6,94
-6,06	1,0	NaClO ₄	20		ПТ	6,06
<i>При B=2,6</i>						
$\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-} \leftrightarrow \text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-} + \text{H}^+$ $\text{pH} = -\lg K + \lg[\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}]/[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}] = -\lg K + \lg\alpha/(1-\alpha)$						
-3,65	0,2	NaClO ₄	20	10 ⁻² – 10 ⁻¹	ПТ	3,65
-3,60	1,0	NaClO ₄	25	2 · 10 ⁻² – 2 · 10 ⁻³	ПТ	3,60
<i>При B=3</i>						
$\text{HVO}_3 \leftrightarrow \text{VO}_3^- + \text{H}^+$ $\text{pH} = -\lg K + \lg[\text{VO}_3^-]/[\text{HVO}_3] = -\lg K + \lg\alpha/(1-\alpha)$						
-3,78	0,5	NaClO ₄	25	10 ⁻⁴ – 10 ⁻⁷	ЭК	3,78
$\text{H}_2\text{VO}_4^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{VO}_4$ $\text{pH} = \lg K + \lg[\text{H}_2\text{VO}_4^-]/[\text{H}_3\text{VO}_4] = \lg K + \lg(1-\alpha)/\alpha$						
+3,4	0,1	NaClO ₄	20	10 ⁻² – 10 ⁻⁴	ПТ	3,4
<i>При B=4</i>						
$10\text{VO}_2^+ + 8\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-} + 14\text{H}^+$ $\text{pH} = -1/14\lg K + 1/14\lg[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}]/[\text{VO}_2^+]^{10} = -1/14\lg K + 1/14\lg\alpha/10(1-\alpha)^{10} - 9/14\lg c$						
-7,5	0,2	NaClO ₄	20	10 ⁻² – 10 ⁻⁴	ПТ	0,656
-6,75	1,0	NaClO ₄	25	2 · 10 ⁻² – 2 · 10 ⁻³	ПТ	0,603
$\text{VO}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HVO}_3^- + \text{H}^+$ $\text{pH} = -\lg K + \lg[\text{HVO}_3^-]/[\text{VO}_2^+] = -\lg K + \lg\alpha/(1-\alpha)$						
-3,216	0,06	NaClO ₄	25	6,1 · 10 ⁻⁴	КН	3,216
-3,2	0,5	NaClO ₄	25	10 ⁻⁴ – 10 ⁻⁷	ЭК	3,2
$\text{VO}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{VO}_3^- + 2\text{H}^+$ $\text{pH} = -0,5\lg K + 0,5\lg[\text{VO}_3^-]/[\text{VO}_2^+] = -0,5\lg K + 0,5\lg\alpha/(1-\alpha)$						

Продолжение таблицы А1

lgK	μ	Среда	t, °C	c	Метод	pH _{1/2}
-5,26					ЭХ	2,63
<i>При B=6</i>						
$\text{VO}_3^+ + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{VO}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{pH} = -0,51\text{lgK} + 0,51\text{lg}[\text{VO}_3^+]/[\text{VO}^{3+}] = -0,51\text{lgK} + 0,51\text{lg}(1-\alpha)/\alpha$						
+2,79				$4,58 \cdot 10^{-3}$	СП	1,395
				$6,09 \cdot 10^{-3}$		

Примечание: K – константа равновесия реакции; μ – ионная сила, М; c – концентрация ванадия, ϵ -атом/л; pH_{1/2} – значение pH в расчетном уравнении при c=1 и $\alpha=1/2$; α – степень превращения исходной руды; $B=\text{H}_4/\text{VO}_4^{3-}$; K_w – ионное произведение воды при указанной температуре; ПТ – потенциометрический; СП – спектрофотометрический; ЭК – экстракционный; КН – кинетический; ЭХ – электрохимический.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица Б1 – Термодинамические расчеты реакций взаимодействия компонентов руды с карбонатом и хлоридом натрия в условиях окислительного обжига

T, K	ΔH , kJ	ΔS , J/K	ΔG , kJ	K	Log(K)
$6VO + 3NaCl + Na_2CO_3 + 4,5O_2 = 5NaVO_3 + VOCl_3 + CO_2$					
273	-1872,151	-380,697	-1768,221	1,000E+308	308,000
373	-1872,916	-383,149	-1730,001	1,943E+242	242,289
473	-1874,047	-385,771	-1691,577	6,624E+186	186,821
573	-1877,190	-391,721	-1652,734	4,740E+150	150,676
673	-1878,035	-393,577	-1613,157	1,641E+125	125,215
773	-1885,690	-404,250	-1573,205	2,073E+106	106,317
873	-1892,808	-412,878	-1532,365	4,949E+091	91,695
973	-1755,791	-261,106	-1501,735	4,228E+080	80,626
1073	-1761,329	-266,498	-1475,377	6,742E+071	71,829
1173	-1883,345	-378,580	-1439,271	1,251E+064	64,097
1273	-1892,060	-385,704	-1401,058	3,119E+057	57,494
$4VO + 3NaCl + 3Na_2CO_3 + 3O_2 = 3Na_3VO_4 + VOCl_3 + 3CO_2$					
273	-812,961	165,416	-858,120	1,595E+164	164,203
373	-816,179	155,501	-874,181	2,692E+122	122,430
473	-821,895	142,092	-889,105	1,565E+098	98,194
573	-832,062	122,753	-902,400	1,861E+082	82,270
673	-848,210	96,921	-913,438	7,983E+070	70,902
773	-865,702	72,429	-921,689	1,938E+062	62,287
873	-877,881	57,660	-928,219	3,493E+055	55,543
973	-894,083	40,130	-933,129	1,254E+050	50,098
1073	-914,461	20,228	-936,166	3,778E+045	45,577
1173	-1110,853	-158,109	-925,391	1,629E+041	41,212
1273	-1132,982	-176,216	-908,660	1,941E+037	37,288
$6VO + 6NaCl + Na_2CO_3 + 4,5O_2 = 2Na_4V_2O_7 + 2VOCl_3 + CO_2$					
273	-1448,516	-183,291	-1398,477	3,992E+267	267,601
373	-1450,469	-189,365	-1379,835	1,768E+193	193,247
473	-1453,455	-196,373	-1360,570	1,837E+150	150,264
573	-1458,799	-206,537	-1340,454	1,607E+122	122,206
673	-1467,352	-220,218	-1319,145	2,475E+102	102,394
773	-1477,772	-234,717	-1296,336	4,036E+087	87,606
873	-1487,987	-247,107	-1272,262	1,350E+076	76,130
973	-1366,396	-116,972	-1252,582	1,776E+067	67,249
1073	-1377,896	-128,191	-1240,348	2,434E+060	60,386
1173	-1590,809	-324,646	-1210,000	7,706E+053	53,887
1273	-1605,914	-336,999	-1176,915	1,977E+048	48,296
$3V_2O_3 + 3NaCl + Na_2CO_3 + 3O_2 = 5NaVO_3 + VOCl_3 + CO_2$					
273	-805,814	-130,688	-770,137	2,328E+147	147,367
373	-809,179	-141,327	-756,464	8,781E+105	105,944
473	-811,898	-147,772	-742,002	8,875E+081	81,948
573	-815,546	-154,723	-726,889	1,857E+066	66,269
673	-815,834	-155,706	-711,044	1,556E+055	55,192

Продолжение таблицы Б1

T, K	ΔH , kJ	ΔS , J/K	ΔG , kJ	K	Log(K)
773	-821,930	-164,234	-694,977	9,252E+046	46,966
873	-826,562	-169,848	-678,284	3,868E+040	40,588
973	-686,209	-14,467	-672,133	1,219E+036	36,086
1073	-687,636	-15,843	-670,636	4,466E+032	32,650
1173	-804,843	-123,644	-659,808	2,423E+029	29,384
1273	-808,121	-126,324	-647,311	3,657E+026	26,563
$2V_2O_3 + 3NaCl + 3Na_2CO_3 + 2O_2 = 3Na_3VO_4 + VOCl_3 + 3CO_2$					
273	-102,070	332,089	-192,730	7,574E+036	36,879
373	-107,021	316,716	-225,156	3,415E+031	31,533
473	-113,796	300,757	-256,054	1,902E+028	28,279
573	-124,300	280,752	-285,170	9,961E+025	25,998
673	-140,076	255,502	-312,029	1,660E+024	24,220
773	-156,528	232,440	-336,204	5,255E+022	22,721
873	-167,050	219,680	-358,831	2,964E+021	21,472
973	-181,028	204,556	-380,061	2,541E+020	20,405
1073	-198,666	187,331	-399,672	2,871E+019	19,458
1173	-391,851	11,849	-405,750	1,175E+018	18,070
1273	-410,356	-3,295	-406,161	4,648E+016	16,667
$3V_2O_3 + 6NaCl + Na_2CO_3 + 3O_2 = 2Na_4V_2O_7 + 2VOCl_3 + CO_2$					
273	-382,179	66,719	-400,393	4,130E+076	76,616
373	-386,732	52,457	-406,298	7,988E+056	56,902
473	-391,306	41,626	-410,995	2,461E+045	45,391
573	-397,155	30,461	-414,610	6,295E+037	37,799
673	-405,151	17,653	-417,032	2,347E+032	32,370
773	-414,012	5,299	-418,109	1,801E+028	28,256
873	-421,740	-4,077	-418,181	1,055E+025	25,023
973	-296,813	129,668	-422,980	5,119E+022	22,709
1073	-304,204	122,464	-435,608	1,613E+021	21,208
1173	-512,307	-69,710	-430,537	1,492E+019	19,174
1273	-521,975	-77,618	-423,168	2,318E+017	17,365
$3V_2O_4 + 3NaCl + Na_2CO_3 + 1,5O_2 = 5NaVO_3 + VOCl_3 + CO_2$					
273	-180,956	159,640	-224,537	9,239E+042	42,966
373	-211,548	68,875	-237,238	1,681E+033	33,225
473	-215,004	60,692	-243,711	8,241E+026	26,916
573	-219,723	51,699	-249,346	5,399E+022	22,732
673	-221,505	48,321	-254,026	5,221E+019	19,718
773	-229,542	37,111	-258,229	2,825E+017	17,451
873	-236,558	28,603	-261,528	4,461E+015	15,649
973	-99,009	180,948	-275,071	5,864E+014	14,768
1073	-103,622	176,457	-292,961	1,831E+014	14,263
1173	-224,355	65,516	-301,206	2,595E+013	13,414
1273	-231,450	59,715	-307,468	4,143E+012	12,617
$2V_2O_4 + 3NaCl + 3Na_2CO_3 + O_2 = 3Na_3VO_4 + VOCl_3 + 3CO_2$					
273	314,502	525,641	171,003	1,898E-033	-32,722
373	291,399	456,851	120,994	1,134E-017	-16,945
473	284,133	439,734	76,139	3,900E-009	-8,409

Продолжение таблицы Б1

T, K	ΔH , kJ	ΔS , J/K	ΔG , kJ	K	Log(K)
573	272,916	418,367	33,192	9,419E-004	-3,026
673	256,143	391,520	-7,351	3,720E+000	0,571
773	238,397	366,670	-45,039	1,106E+003	3,044
873	226,286	351,981	-80,994	7,023E+004	4,847
973	210,439	334,833	-115,353	1,560E+006	6,193
1073	190,676	315,531	-147,888	1,585E+007	7,200
1173	-4,860	137,955	-166,681	2,649E+007	7,423
1273	-25,909	120,731	-179,599	2,345E+007	7,370
$3V_2O_4 + 6NaCl + Na_2CO_3 + 1,5O_2 = 2Na_4V_2O_7 + 2VOCl_3 + CO_2$					
273	242,680	357,047	145,206	1,639E-028	-27,785
373	210,899	262,659	112,928	1,529E-016	-15,816
473	205,588	250,090	87,296	2,285E-010	-9,641
573	198,668	236,883	62,934	1,830E-006	-5,738
673	189,177	221,681	39,986	7,874E-004	-3,104
773	178,375	206,645	18,639	5,500E-002	-1,260
873	168,263	194,374	-1,425	1,217E+000	0,085
973	290,387	325,082	-25,918	2,463E+001	1,391
1073	279,810	314,764	-57,932	6,613E+002	2,820
1173	68,181	119,451	-71,935	1,598E+003	3,204
1273	54,696	108,421	-83,325	2,626E+003	3,419

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Таблица В1 – Термодинамические расчеты реакций взаимодействия компонентов огарка с серной кислотой в присутствии пероксида водорода

T, K	ΔH , kJ	ΔS , J/K	ΔG , kJ	K	Log(K)
$\text{Na}_3\text{VO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaVO}_3 + 2\text{NaOH}$					
273	56,661	6,764	54,814	3,245E-011	-10,489
373	48,451	-22,168	56,719	1,139E-008	-7,944
473	47,458	-24,594	59,091	2,978E-007	-6,526
573	47,615	-24,310	61,544	2,450E-006	-5,611
673	59,605	-4,114	62,374	1,440E-005	-4,842
773	57,229	-7,400	62,950	5,571E-005	-4,254
873	54,556	-10,649	63,852	1,511E-004	-3,821
973	80,969	18,629	62,843	4,227E-004	-3,374
1073	79,172	16,874	61,067	1,064E-003	-2,973
1173	77,061	14,995	59,473	2,246E-003	-2,649
1273	74,655	13,028	58,071	4,140E-003	-2,383
$\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaVO}_3 + 2\text{NaOH}$					
273	72,024	-7,310	74,020	6,857E-015	-14,164
373	63,082	-38,527	77,453	1,421E-011	-10,847
473	61,357	-42,692	81,550	9,850E-010	-9,007
573	60,783	-43,811	85,886	1,479E-008	-7,830
673	73,086	-23,224	88,716	1,299E-007	-6,886
773	69,979	-27,524	91,255	6,808E-007	-6,167
873	66,574	-31,663	94,216	2,303E-006	-5,638
973	54,191	-42,948	95,980	7,030E-006	-5,153
1073	50,578	-46,483	100,454	1,286E-005	-4,891
1173	46,954	-49,712	105,266	2,051E-005	-4,688
1273	43,327	-52,680	110,388	2,952E-005	-4,530
$2\text{NaVO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HVO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$					
273	-45,679	-98,659	-18,745	3,862E+003	3,587
373	-77,391	-201,506	-2,230	2,052E+000	0,312
473	-100,539	-256,501	20,786	5,063E-003	-2,296
573	-112,928	-279,999	47,511	4,661E-005	-4,331
673	-138,573	-321,011	77,468	9,702E-007	-6,013
773	-162,423	-354,051	111,258	3,028E-008	-7,519
873	-186,091	-382,850	148,137	1,367E-009	-8,864
973	-267,876	-472,813	192,171	4,815E-011	-10,317
1073	-292,766	-497,174	240,701	1,912E-012	-11,719
1173	-293,169	-498,156	291,168	1,079E-013	-12,967
1273	-318,968	-519,263	342,053	9,193E-015	-14,037
$2\text{Na}_3\text{VO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HVO}_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$					
273	-524,857	-97,012	-498,373	2,315E+095	95,365
373	-565,839	-230,588	-479,830	1,587E+067	67,201
473	-588,337	-284,242	-453,890	1,344E+050	50,129
573	-574,560	-257,183	-427,194	8,837E+038	38,946
673	-588,173	-279,111	-400,331	1,186E+031	31,074
773	-601,737	-297,904	-371,457	1,267E+025	25,103

Продолжение таблицы В1

T, K	ΔH , kJ	ΔS , J/K	ΔG , kJ	K	Log(K)
873	-614,594	-313,562	-340,855	2,490E+020	20,396
973	-625,659	-325,584	-308,866	3,824E+016	16,583
1073	-633,886	-333,659	-275,870	2,696E+013	13,431
1173	-569,257	-277,937	-243,236	6,798E+010	10,832
1273	-581,401	-287,870	-214,943	6,614E+008	8,820
$\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HVO}_3 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$					
273	-269,904	-111,910	-239,353	6,318E+045	45,801
373	-306,983	-232,406	-220,296	7,124E+030	30,853
473	-330,538	-288,469	-194,092	2,729E+021	21,436
573	-330,577	-288,092	-165,500	1,225E+015	15,088
673	-349,891	-319,171	-135,089	3,060E+010	10,486
773	-369,330	-346,101	-101,794	7,571E+006	6,879
873	-388,324	-369,219	-65,996	8,894E+003	3,949
973	-473,545	-460,776	-25,211	2,257E+001	1,354
1073	-491,920	-478,773	21,803	8,680E-002	-1,061
1173	-461,320	-452,753	69,760	7,821E-004	-3,107
1273	-481,513	-469,273	115,872	1,758E-005	-4,755
$2\text{NaVO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{HVO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$					
273	-253,636	-16,858	-249,034	4,499E+047	47,653
373	-273,177	-75,254	-245,107	2,126E+034	34,327
473	-295,548	-128,458	-234,787	8,519E+025	25,930
573	-304,926	-146,297	-221,098	1,435E+020	20,157
673	-322,248	-173,979	-205,160	8,409E+015	15,925
773	-337,165	-194,645	-186,705	4,144E+012	12,617
873	-351,829	-212,490	-166,325	8,967E+009	9,953
973	-424,550	-292,624	-139,826	3,214E+007	7,507
1073	-440,326	-308,069	-109,768	2,208E+005	5,344
1173	-431,572	-300,893	-78,625	3,173E+003	3,502
1273	-448,180	-314,480	-47,847	9,193E+001	1,963
$2\text{Na}_3\text{VO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{HVO}_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$					
273	-732,815	-15,211	-728,662	2,697E+139	139,431
373	-761,624	-104,336	-722,707	1,644E+101	101,216
473	-783,345	-156,199	-709,463	2,262E+078	78,354
573	-766,559	-123,481	-695,804	2,721E+063	63,435
673	-771,847	-132,079	-682,958	1,028E+053	53,012
773	-776,479	-138,499	-669,420	1,734E+045	45,239
873	-780,332	-143,202	-655,316	1,634E+039	39,213
973	-782,332	-145,395	-640,863	2,553E+034	34,407
1073	-781,446	-144,554	-626,339	3,114E+030	30,493
1173	-707,660	-80,674	-613,029	2,000E+027	27,301
1273	-710,613	-83,087	-604,844	6,614E+024	24,820
$\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{HVO}_3 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$					
273	-477,862	-30,109	-469,642	7,360E+089	89,867
373	-502,769	-106,154	-463,173	7,378E+064	64,868
473	-525,547	-160,426	-449,666	4,591E+049	49,662
573	-522,575	-154,391	-434,109	3,773E+039	39,577

Продолжение таблицы В1

T, K	ΔH , kJ	ΔS , J/K	ΔG , kJ	K	Log(K)
673	-533,566	-172,139	-417,717	2,652E+032	32,424
773	-544,072	-186,695	-399,757	1,036E+027	27,015
873	-554,062	-198,860	-380,458	5,835E+022	22,766
973	-630,219	-280,587	-357,208	1,507E+019	19,178
1073	-639,479	-289,668	-328,666	1,003E+016	16,001
1173	-599,723	-255,490	-300,034	2,301E+013	13,362
1273	-610,725	-264,491	-274,029	1,758E+011	11,245

ПРИЛОЖЕНИЕ Г



УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научно-образовательной деятельности
КазНТУ имени К.И. Сатпаева
Д.К. Наурызбаева
2019 г.

АКТ №

внедрения (материалов диссертационной работы) в учебный процесс

Комиссия в составе:

Председатель: Турысбекова Г.С. – директор ИМиПИ, к.т.н.

Члены: Барменшинова М.Б. – зав. кафедрой МиОПИ, к.т.н., Бошкаева Л.Т. – сениор-лектор, к.т.н.

Рассмотрели материалы диссертационной работы докторанта PhD Джуманкуловой С.К. по теме: «Разработка гидрометаллургической технологии переработки ванадийсодержащих руд Большого Каратау» (научный руководитель – д.т.н., ассоц. профессор Алыбаев Ж.А.).

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 трудновскрываемыми, 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 работы. 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 пентавалентной 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 – $200 \text{ A}/\text{m}^2$, обеспечивающие высокое извлечение ванадия в раствор (до 92%) из предварительно обожженных ванадийсодержащих руд.

Комиссия приняла решение:

- внедрение (использование) отдельных результатов диссертационной работы в учебный процесс позволяет повысить качество обучения студентов бакалавриата, магистрантов путем из ознакомления с новыми технологиями и приемами в производстве цветных и редких металлов, с соответствующим оборудованием для их осуществления, с существующими проблемами в отрасли и возможностями выбора и применения технологических решений;

- о внедрении в учебный процесс при изучении дисциплин «Металлургия редких металлов», «Современные и перспективные технологии переработки сырьевых ресурсов черной и цветной металлургии».

Директор ИМиПИ



Г.С. Турысбекова

Заведующая кафедрой «МиОПИ»



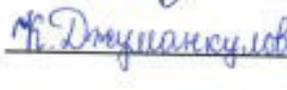
М.Б. Барменшинова

Сениор-лектор каф. «МиОПИ»



Л.Т. Бошкаева

PhD докторант



С.К. Джуманкулова



ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Minzu University of China

Infinity publishing

International Conference
«SCIENTIFIC RESEARCH OF THE SCO COUNTRIES:
SYNERGY AND INTEGRATION»

CERTIFICATE

Dzhumankulova Saltanat

Studying the process of vanadium leaching from
vanadium ores of Big Karatau (Southern Kazakhstan)
by chemical and electrochemical oxidation methods

Location: Minzu University of China, Haidian, Beijing, PRC

Date: June 14-15, 2018

Co-chairman, Ph.D., Associate Professor: Khismatullin D.R.

Co-organizer (for foreign participants): Infinity publishing

