

АННОТАЦИЯ

Диссертационной работы на тему:
**«РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ
ЧЕРНОСЛАНЦЕВЫХ РУД КАЗАХСТАНА»,**

представленной на соискание степени доктора философии PhD
по специальности 6D070900 – «МЕТАЛЛУРГИЯ»
СЕЙДАХМЕТОВОЙ НАЗИРЫ МАХМУТОВНЫ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

За прошедшее десятилетие Китай превратился в основного производителя и основного потребителя ванадия в мире. В темпах поставок Китай сегодня занимает долю порядка 58% мирового рынка поставок и как минимум 30% мирового потребления ванадия. В период экономического кризиса (2009 г.) он сохранил и расширил собственную сырьевую отраслевую промышленность путем переориентирования на внутренний рынок и увеличения импорта других металлов. На сегодняшний день Китай продолжает наращивать производство ванадия и играет все возрастающую роль в мировом производстве.

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

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

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

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

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

Повышенный спрос на редкие и редкоземельные металлы и их применение в различных отраслях промышленности требуют вовлечения в производство новых сырьевых источников. В настоящее время в промышленной разработке находятся только рядовые, комплексно-сульфидные руды из которых извлекаются только базовые компоненты.

Казахстан – одна из стран в мире, где находятся богатейшие рудные месторождения ванадия. Конъюнктура металла в сырьевых источниках такова: 1 –

сланцы Большого Каратау 69,4 %; 2 – титаномагнетиты 13,0 %; 3 – нефть 12,3 %; 4 – бокситы 4,1 %; 5 – ильмениты 1,2 %.

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

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

Основание и исходные данные для разработки темы.

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

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

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

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

Обоснование необходимости проведения данной научно-исследовательской работы.

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

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

Сведения о метрологическом обеспечении диссертации. Работа выполнена с применением комплекса физико-химических методов исследований и анализов: рентгенодифрактометрического, термического, ИК-спектроскопического, атомно-эмиссионной спектрометрии; результатами В ходе проведения научно-исследовательских работ использовано метрологическое обеспечение:

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

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

Актуальность и новизна темы диссертации.

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

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

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

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

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

Научная новизна полученных результатов:

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

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

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

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

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

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

Объект исследований - черносланцевые руды Большого Каратау, месторождения Баласаускандык.

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

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

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

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

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

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

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

Использовано следующее стандартное лабораторное оборудование:

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

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

Положения, выносимые на защиту:

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

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

- вероятные механизмы процесса окисления соединений ванадия в низших степенях окисления, позволившие установить механизм окисления, согласно которым в интервале температур 140-160 °С и давлении 1,0-1,1 МПа в среде Н₂SO₄ наблюдается окисление пары V²⁺/V³⁺ до V³⁺/V⁴⁺;

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

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

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

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

оксида ванадия (V), РЗМ-, уран-, молибденсодержащих промпродуктов и углеродного концентрата.

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

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы доложены:

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

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

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

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

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

- 1 доклад в материалах зарубежных международных конференций;

- 4 доклада в материалах международных конференций на территории Казахстана.

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