



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) B (11) 34620

(51) C22B 3/08 (2006.01)

C22B 34/22 (2006.01)

C22B 34/34 (2006.01)

C22B 60/02 (2006.01)

C22B 59/00 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(21) 2019/0407.1

(22) 05.06.2019

(45) 20.11.2020, бюл. №46

(72) [Козлов Владиллен Александрович]; Юлусов Султан Балтабаевич; Байгенженов Омирсерик Сабыржанович; Омар Галия; Жумақынбай Назигул

(73) Некоммерческое акционерное общество «Каззахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева»

(56) Аймбетова И.О./Разработка технологии производства метаванадата аммония из черных сланцев месторождения Баласаускандык/Автореферат диссертации на соискание кандидата технических наук, Республика Казахстан, Алматы, 2010г.

Козлов В.А., и др. Перспектива производства редких и редкоземельных металлов из углерод-кремнеземистых полиметаллических руд Большого Каратау//Материалах конференции «Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов». Алматы, 2018. С.273-275

RU 2477327 C1, 10.03.2013

WO 2016201456 A1, 15.12.2016

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕРОД-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ РУД

(57) Изобретение относится к способу комплексной переработки углерод-кремнеземистых карбонатно-цеолитовых полиметаллических руд Большого Каратау

Задачей и техническим результатом изобретения является разработка и создание способа, позволяющего осуществить термохимическое разрушение рудных и нерудных минералов, обеспечивающее перевод урана, ванадия,

редкоземельных элементов и молибдена в водорастворимую форму, аморфный кремнезем в устойчивую кристаллическую модификацию с упорядоченной структурой, а также обеспечение комплексного освоения полиметаллических углерод-кремнеземистых карбонатно-цеолитовых руд, в частности. Большого Каратау.

Технический результат достигается способом переработки углерод-кремнеземистых полиметаллических руд включающем дробление, измельчение, сульфатизацию, выщелачивание спека серноокислым раствором, сорбционное извлечение редких и редкоземельных металлов, при этом сульфатизацию руды проводят гидросульфатом аммония при температуре 150-350°C с последующим выщелачиванием раствором серной кислоты концентрации 20-50 г/л при температуре 85-90°C в течение 2 часов, затем проводят фильтрацию раствора и промывку кека горячей водой, который отправляют на флотационное обогащение по углероду, из раствора осаждают алюмоаммонийные квасцы, далее из продуктивных растворов проводят сорбцию урана, молибдена, ванадия и редкоземельных элементов, а маточники упаривают для получения сульфата аммония. При этом сорбцию ведут в три стадии: на первой стадии при pH 0,8-1,0 и ОВП 350-380 мВ извлекают уран и молибден, на второй стадии проводят сорбцию ванадия с предварительным окислением перекисью водорода для перевода V^{4+} до V^{5+} при ОВП 750-800 мВ и pH 1,8-2,0, на третьей стадии проводят сорбцию редкоземельных элементов.

(19) KZ (13) B (11) 34620

Изобретение относится к способу комплексной переработки углерод-кремнеземистых карбонатно-цеолитовых полиметаллических руд Большого Каратау

Предложенные ранее технологии переработки сланцев Большого Каратау, основанные на традиционных пирометаллургических способах окислительного обжига и последующего гидролиза соединений ванадия, не позволили получить качественную ванадиевую продукцию (содержание ванадия не превышает 80%) и характеризовались низкой производительностью процесса. Кроме того, они не предусматривали попутного извлечения таких ценных компонентов, как молибден, уран, редкоземельные элементы (РЗЭ).

В последнее время исследователями уделяется значительное внимание гидрометаллургическим способам переработки полиметаллических углерод-кремнеземистых руд Большого Каратау. Однако промышленного применения имеющиеся научные разработки до сих пор не получили ввиду многостадийности предлагаемых способов, трудноосуществимых в производстве, и низкой степени выщелачивания ценных компонентов.

У исследователей черносланцевых толщ (полиметаллических углерод-кремнеземистых карбонатных цеолитовых руд) не выработано целостных представлений на природу взаимодействия специфически восстановленного элементного углерода с мономерными и полимерными кремний-кислородными тетраэдрами и химически связанным углекислородами (CO_3^{2-} , CO_2 ; CO и др.).

Однако установлено, что черносланцевые толщи являются карбонатными цеолитами с высоким содержанием цветных, редких, благородных, радиоактивных и редкоземельных металлов, отличающиеся очень тонким ультрадисперсным взаимным проникновением рудных минералов в матрицу вмещающих пород. Матрица- аморфный углерод-кремнеземисто-карбонатный цеолит, пронизанный каналами, пустотами, трещинами и переходами с молекулярными поверхностями, заполненная «коктейлем», состоящим из остатков органического вещества (ОВ), элементным природным и органическим углеродом (C_0), карбонильным углеродом (CO_3^{2-}), сорбированной и гетерогенно встроенной двуокисью углерода (CO_2), химически связанной моноокисью углерода (CO) с переходными металлами в карбонилы, это далеко не полный перечень углеродсодержащих компонентов. Ее необычность состоит во взаимоотношениях частиц твердого углерода, основу которых составила многослойная глобула размером от 1 до 10 нм, распыленная в минеральной матрице аморфного кремнезема с размерами частиц - 0,5 мкм.

Углерод-кремнеземистые карбонатно-цеолитовые полиметаллические руды имеют магматическое происхождение, которые смешиваясь с останками живой материи за счет метаморфизма, превратились в гомогенный композит, состоящий из 67% SiO_2 , 15% $\text{C}_{\text{прир}}$, 15%, $\text{C}_{\text{подв}}$ и 3% H_2O ., где:

$\text{C}_{\text{прир}}$ - природный углерод, образовавшийся за счет слияний ядер малых элементов в радиоактивных превращениях;

$\text{C}_{\text{подв}}$ - подвижный углерод, (CO_4^{4-} , CO_3^{2-} , CO_2 , CO , CH_4 и др.) и органический углерод из остатков живой материи.

Известен способ переработки черносланцевых руд извлечением редких металлов, включающий выщелачивание руды раствором серной кислоты с растворением редких металлов. Выщелачивание ведут в автоклаве при давлении 10-15 атм с перемешиванием при температуре 140-160°C и концентрации серной кислоты равной 350-450 г/л, плотности $T:Z=1:0,8$, при окислительно-восстановительном потенциале (ОВП) равном 350-450 мВ в течение 2-3 часов до остаточной концентрации серной кислоты 45-75 г/л. (патент RU № 2493272, МПК С22В 3/08, С22В 34/22, опубл. 20.09.2013, бюл. №26)

Недостатком способа является невозможность комплексной переработки черносланцевых руд, в результате чего происходят невозвратные потери углерода, а также недостатком данного способа является быстрый износ оборудования ввиду агрессивной среды.

Известен способ комплексной переработки углерод - кремнеземистых черносланцевых руд, включающий измельчение руды и двух-стадийное выщелачивание. На первой стадии проводят сернокислотное окислительное выщелачивание при атмосферном давлении, на второй стадии проводят автоклавное окислительное сернокислотное выщелачивание при температуре 130-150°C в присутствии кислотосодержащего газа и вещества, образующего оксид азота в качестве катализатора кислородного окисления. Из полученного продуктивного раствора ведут ионообменную сорбцию урана, молибдена, ванадия и РЗЭ. (патент RU № 2477327, МПК С22В 34/34, С22В 34/22, опубл. 10.03.2013, бюл. №7).

Данный способ предусматривает извлечение лишь редких и редкоземельных металлов и не предусматривает комплексность использования сырья из полиметаллических углерод-кремнеземистых карбонатных цеолитовых руд.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению принимаемый за прототип, является способ переработки упорных углерод-кремнеземистых черносланцевых руд, который включает измельчение руды, затем ее обрабатывают серной кислотой, после проводят сульфатизацию при температуре 140°C и атмосферном давлении в течение 4 часов и ОВП не выше 450 мВ. Подготовленную таким образом руду подвергают кучному выщелачиванию в две стадии с получением продуктивного раствора, из которого анионообменной сорбцией извлекают ванадий, уран и молибден. В начале проводят коллективную сорбцию урана и молибдена при pH 1,3-1,5. После этого проводят кондиционирование маточных растворов, из которых сорбируют ванадий с его донасыщением. Десорбцию ванадия ведут раствором смеси нитрата аммония и аммиака.

(Аймбетова И.О./Разработка технологии производства метаванадата аммония из черных сланцев месторождения Баласаускандык/Автореферат диссертации на соискание кандидата технических наук, Республика Казахстан, Алматы, 2010г.)

Недостатком прототипа является низкое извлечение редких и редкоземельных металлов V - 52,2%; U - 75,0%; Mo - 50,0%; РЗЭ - 38,4% и отсутствие получения дополнительных продуктов при переработке полиметаллических углерод-кремнеземистых карбонатно-цеолитовых руд.

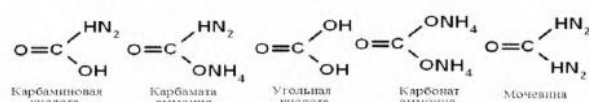
Задачей и техническим результатом изобретения является разработка и создание способа, позволяющего осуществить термохимическое разрушение рудных и нерудных минералов, обеспечивающее перевод урана, ванадия, редкоземельных элементов и молибдена в водорастворимую форму, аморфный кремнезем в устойчивую кристаллическую модификацию с упорядоченной структурой, а также обеспечение комплексного освоения полиметаллических углерод-кремнеземистых карбонатно-цеолитовых руд, в частности, Большого Каратау.

Технический результат достигается способом переработки углерод-кремнеземистых полиметаллических руд включающем дробление, измельчение, сульфатизацию, выщелачивание снеча сернокислым раствором, сорбционное извлечение редких и редкоземельных металлов, при этом сульфатизацию руды проводят гидросульфатом аммония при температуре 150-350°C с последующим выщелачиванием раствором серной кислоты концентрации 20-50 г/л при температуре 85-90°C в течение 2 часов, затем проводят фильтрацию раствора и промывку кека горячей водой, который отправляют на флотационное обогащение по углероду, из раствора осаждают алюмоаммонийные квасцы, далее из продуктивных растворов проводят сорбцию урана, молибдена, ванадия и редкоземельных элементов, а маточники упаривают для получения сульфата аммония. А также тем, что сорбцию ведут в три стадии: на первой стадии при pH 0,8-1,0 и ОВП 350-380 мВ извлекают уран и молибден, на второй стадии проводят сорбцию ванадия с предварительным окислением перекисью водорода для перевода V⁴⁺ до V⁵⁺ при ОВП 750-800 мВ и pH 1,8-2,0, на третьей стадии проводят сорбцию редкоземельных элементов.

В процессе спекания руды с гидросульфатом аммония подвижный углерод с аммиаком в газовой фазе образует соединение состава NH₄OCONH₂, носящее название «карбамат аммония», или «карбаминовокислый аммоний»

$$\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{CONH}_2\text{ONH}_4 \quad (1)$$

Строение этого соединения легко понять, если сопоставить структурные формулы карбаминовой кислоты, карбамата аммония, угольной кислоты, карбоната аммония и мочевины.



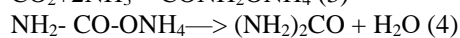
В отличие от карбоната аммония в карбаминовокислом аммонии присутствует только одна гидроксильная группа угольной кислоты с протоном, замещенным на ион аммония. Вторая гидроксильная группа целиком замещена на амидогруппу – NH₂. В мочеvine, представляющей собой диамид угольной кислоты, обе гидроксильные группы замещены на амидогруппу. Мочевина азотсодержащее удобрение, особенно ценное для кислых почв. Его производят сейчас в очень больших количествах (миллионы тонн). Синтез карбамида ведут из карбамата аммония нагреванием до 150 под давлением 100 атм (в автоклавах).

$$\text{NH}_2-\text{CO}-\text{ONH}_4 \rightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \quad (2)$$

В процессе термической обработки исходной руды, отходящие газы будут улавливаться, для получения диамида угольной кислоты (NH₂)₂CO (мочевины).

Пример предпочтительной реализации изобретения.

Углерод-кремнеземистую карбонатную цеолитовую полиметаллическую руду, содержащую, мае. %; 0,6-0,73 V; ~0,02U; 0,03 Mo и ~0,06 РЗЭ), представленных в основном виде иттриевой группы около 15% органического углерода и 18 % карбонатного (подвижного) углерода, измельчают до -0,2 мм. Материал в виде пульпы подается на спекание с гидросульфатом аммония при соотношении 1:0,5-1,0, тщательно смешивается и спекается при температуре 150-350°C. В процессе спекания образуется плав из сульфата аммония и серной кислоты, при этом удаляется диоксид углерода, азот и вода. Карбонатный углерод с аммиаком в газовой фазе образует соединение состава NH₄OCONH₂, полученные газы улавливают, из которых в дальнейшем получают азотсодержащее удобрение.



Низкотемпературное термическое спекание позволяет удалить подвижный углерод на 90% и перевести редкие и редкоземельные металлы водорастворимую форму. На следующем этапе проводят выщелачивание спека сернокислым раствором при концентрации серной кислоты 35 г/л и температуре 85°C, Т: Ж =1:3, время выщелачивания 2 часа. Затем проводят фильтрацию раствора и промывку кека горячей водой, промытый кек отправляют на флотационное обогащение по углероду. Степень выщелачивания урана, ванадия, молибдена и редкоземельных металлов составляет: ванадия - 81,3%; урана - 85,2%; молибдена 72,2%, а РЗЭ - 70,3%. Из раствора осаждают алюмоаммонийные квасцы для получение товарного глинозема. Продуктивный раствор направляют на сорбцию урана, молибдена, ванадия и редкоземельных элементов и маточники сорбции упаривают для получения сульфата аммония.

Далее кеки подвергают промывке сернокислым раствором для удаления примесных элементов и направляют на обогащение по углероду. Обогащенный продукт может быть использован в составе шихты для получения ферросилиция. После выщелачивания остаточное содержание свободной серной кислоты составляет 150-200 г/л, рН на уровне 0,3 с содержанием алюминия 35 г/л. В продуктивный раствор добавляют сульфат аммония при температуре 80°C. Нагретый продуктивный раствор охлаждают до температуры 20-25°C при интенсивном перемешивании. Выход алюмоаммонийных квасцов (ААК) составил 89,0%.

Далее сорбцию ведут в три стадии: на первой стадии при рН 0,8 и ОВП 350-380 мВ извлекают уран и молибден, на второй стадии проводят сорбцию ванадия с предварительным окислением перекисью водорода для перевода V^{4+} до V^{5+} при ОВП 750-800 мВ и рН 1,8, на третьей стадии проводят сорбцию редкоземельных элементов.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ переработки углерод-кремнеземистых руд, включающий дробление, измельчение, сульфатизацию, выщелачивание спека сернокислым раствором, сорбционное извлечение редких и редкоземельных металлов, *отличающийся* тем, что сульфатизацию руды проводят гидросульфатом аммония при температуре 150-350°C с последующим выщелачиванием раствором серной кислоты концентрации 20-50 г/л при температуре 85-90°C в течение 2 часов, затем проводят фильтрацию раствора и промывку кека горячей водой, который отправляют на флотационное обогащение по углероду, из раствора осаждают алюмоаммонийные квасцы, далее из продуктивных растворов проводят сорбцию урана, молибдена, ванадия и редкоземельных элементов, а маточники упаривают для получения сульфата аммония.