

REPORTS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ISSN 2224-5227

Volume 6, Number 310 (2016), 62 – 69

UDC 669.292.2:669

N.M. Komekova¹, V.A. Kozlov², Zhurinov M.Zh³

(^{1,3}Kazakh-British Technical University, ²Kazakh National Research Technical University after named K.I.Satpayev,
The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan,
email: erkej@mail.ru)

SULFURIC ACID ATMOSPHERIC PRESSURE LEACHING
OF VANADIUM BLACK SHALE

Annotation: This article discusses the sulfuric acid atmospheric -pressure leaching of vanadium black shale ore deposits Balasauskandyk. The proposed method can effectively leach vanadium from ore. Optimum atmospheric leach conditions are: temperature 70 °C, concentration of sulfuric acid 70 g/l, time -1 hour. Optimum pressure leach conditions are: temperature 140 °C, the sulfuric acid concentration of 150 g/l, time -2 hours. The sum of the two extraction stages of leaching was 94% vanadium.

Key words: vanadium, black shales, atmospheric-autoclave leaching

УДК 669.292.2:669

Н.М. Кокекова¹, В.А. Козлов², Журинов М.Ж.³

(^{1,3}АО Казахстанско-Британский Технический Университет, ²НАО «Казахский национальный исследовательский
технический университет им. К.И.Сатпаева», Алматы, Казахстан, ³Национальная академия наук РК)
email: erkej@mail.ru)

СЕРНОКИСЛОТНОЕ АТМОСФЕРНО-АВТОКЛАВНОЕ
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ВАНАДИЯ ИЗ ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ

Аннотация. В данной статье рассматриваются сернокислотное атмосферно-автоклавное выщелачивание черносланцевых руд ванадия месторождения Баласаускандык. Предложенный способ выщелачивания позволяет эффективно выщелочить ванадий из руды. Оптимальные условия атмосферного выщелачивания составляют: температура 70 °C, концентрация серной кислоты-70 г/л, время -1 час. Оптимальные условия автоклавного выщелачивания: температура 140 °C, концентрация серной кислоты-150 г/л, время -2 час. В сумме из двух стадий выщелачивания извлечение ванадия составляет 94%.

Ключевые слова: ванадий, черные сланцы, атмосферно-автоклавное выщелачивание.

Введение

Черные сланцы являются одними из самых больших природных источников ванадия. [1]. В Казахстане крупными и перспективными месторождениями ванадийсодержащих черносланцевых руд являются месторождения Большого – Каратау Баласаускандык, Курумсақ и Джебағлы [2,3], где содержание ванадия составляет в пересчете на пентоксид 0,8-1,2%. Полезными компонентами кроме ванадия, являются молибден 0,3%, уран 0,2-0,5% и редкоземельные металлы с содержанием 0,05-0,15%.

Основа породы черных сланцев составляет тонкозернистый кварц, сульфиды и слюды, присутствуют органические вещества и карбонаты [4]. Упорность руд обусловлена двумя факторами: низкой растворимостью минералов-концентраторов полезных компонентов и чрезвычайно мелкими размерами их выделений (ультрадисперсностью), поэтому механическими методами (гравитацией, флотацией) получить обогащенные концентраты не удаётся [5].

Неоднократно предпринимались попытки извлечения ванадия из черносланцевых руд. Ниже перечислены некоторые из разработок.

Исследования по пиро-гидрометаллургическому способу показали возможность извлечения ванадия методом окислительного обжига с натриевыми добавками с последующим водным или кислотным выщелачиванием, гидролитическим осаждением. Основные операции технологической схемы включают дробление руды до фракции +10-50мм; плавку гранулированной кусковой руды совместно с фосфоритами в электропечах. В итоге получают железо-фосфор-ванадиевый сплав, рафинируют феррофосфор и получают шлак с содержанием 10-25% V_2O_5 [6-10].

Анализ ранее выполненных работ по переработке черных сланцев месторождения Балаусаускандык методом кучного выщелачивания и низкотемпературной сульфатизацией с последующим кучным выщелачиванием показал, что при таких методов вскрытия не достигается высокого извлечения ванадия в водную фазу, степень извлечения не превышает 52% [11,12].

Технологические схемы: кучное, агитационное выщелачивание, высокотемпературный обжиг, низкотемпературная сульфатизация, достигли предела своих технико-экономических возможностей.

На основе имеющегося данных и полученных собственных результатов нами разработана атмосферно-автоклавная технология переработки черных сланцев м.«Балаусаускандык» с извлечением ванадия в растворе до 94%.

1. Экспериментальная часть

В качестве исходного материала для проведения экспериментов использовалась руда черных сланцев месторождения «Балаусаускандык». Проба представляла собой однородный черный сухой порошок крупностью ~ 53,2% - 0,063 мм с содержанием ванадия V - 0,45 %; C ~ 15%, SiO_2 – 67,6 %. Химический и гранулометрический состав руды представлен в таблицах 1 и 2.

Исследования проводились в два этапа, первый атмосферный, второй-автоклавный.

1) *Определение оптимальных параметров атмосферного выщелачивания.* Эксперименты проводили в стеклянном реакторе с механическим перемешиванием и электрическим нагревом. Пульпу готовили из навески пробы сланца и раствора серной кислоты. Объем пульпы в течение опыта поддерживался на постоянном уровне. После окончания пульпу фильтровали на воронке Бюхнера при комнатной температуре, промывали кек на фильтре водой до нейтральной реакции (рН 6-7) и сушили при температуре 105 °С до постоянной массы. Выход сухого отмытого кека относили к массе исходного сланца.

Условия проведения опытов: масса пробы -50 гр, соотношение твердое к жидкому Т:Ж=1:2. Для определения оптимальных параметров атмосферного выщелачивания проведены следующие исследования:

- влияние температуры;
- влияние продолжительности обработки;
- влияния расхода серной кислоты.

2) *Определение оптимальных параметров автоклавного выщелачивания*

кек после атмосферного отправляют в автоклав для до извлечения ванадия. Эксперименты проводили в лабораторном автоклаве ёмкостью 2 дм³, оборудованным быстроходным двухступенчатым механическим (импеллерным) перемешивающим устройством с регулируемым числом оборотов и электрическим нагревателем. Конструкционный материал - нержавеющая сталь.

Пульпу готовили из навески кека и серной кислотой. Оптимальное соотношение твердого к жидкому составило 1:0,8. Затем пульпу помещали во фторопластовый стакан, плотно устанавливаемый в корпусе автоклава. Перемешивающее устройство ($\omega=700$ об/мин) включали после герметизации автоклава, а затем включали нагреватель. Общее давление в автоклаве составляло ~ 10,0-13,0 атм. (1,0-1,3 МПа). По окончании опыта, отключали нагреватель и перемешивающее устройство, охлаждали пульпу и после сброса остаточного давления разгружали автоклав. После фильтровали пульпу, кек промывали на фильтре водой до нейтральной реакции (рН 6-7) и сушили при температуре 105 °С до постоянной массы.

Для определения оптимальных параметров автоклавного выщелачивания проведены следующие исследования:

- влияние температуры;
- влияние продолжительности обработки;

- влияния расхода серной кислоты.

2. Результаты и их обсуждения

3.1.1 Влияние температуры при атмосферном выщелачивании. Опыты по уточнению влияния температуры на степень извлечения ванадия в раствор при выщелачивании черносланцевой руды проведены при следующих постоянных условиях: Т:Ж=1:2, время – 2 ч; концентрация кислоты (H_2SO_4) – 100 г/л. Исследуемый температурный интервал-25, 50, 70, 85 °С. Растворы после фильтрования пульпы имеют слабо сине- зеленую окраску, характерную для сульфата ванадила – $VOSO_4$ и сульфата железа. Высокие значения окислительно-восстановительного потенциала (О.В.П.) растворов 450-490 мВ также свидетельствуют о том, что в растворе после выщелачивания сланцев присутствует значительное количество ионов железа (4-5 г/л), которые находятся в трехвалентной форме. Результаты опытов приведены на рисунке 1.

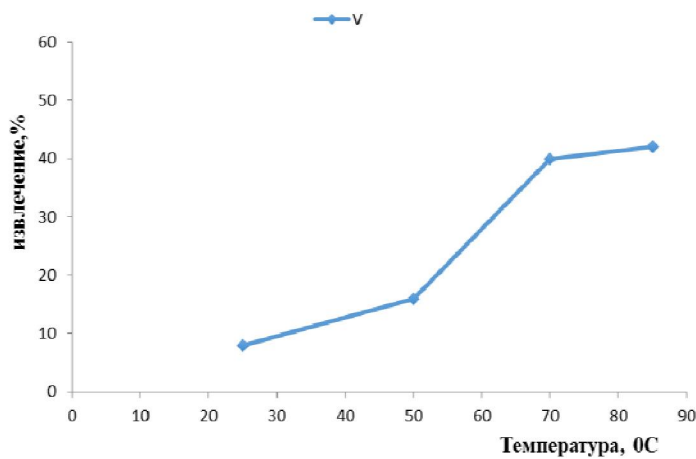


Рисунок 1 – Влияние температуры на извлечение ванадия при атмосферном выщелачивании

С повышением температуры О.В.П. снижается за счет преобладания ванадия в степени окисления 4^+ , при этом улучшается степень извлечения. Диапазон растворение ванадия в растворе 9-40 % при остаточной концентрации серной кислоты в жидкой фазе пульпы 84-62 г/л. Таким образом, чем выше температура обработки, тем лучше вскрывается материал, увеличение температуры выше 70°С приводит к незначительному повышению извлечения ванадия.

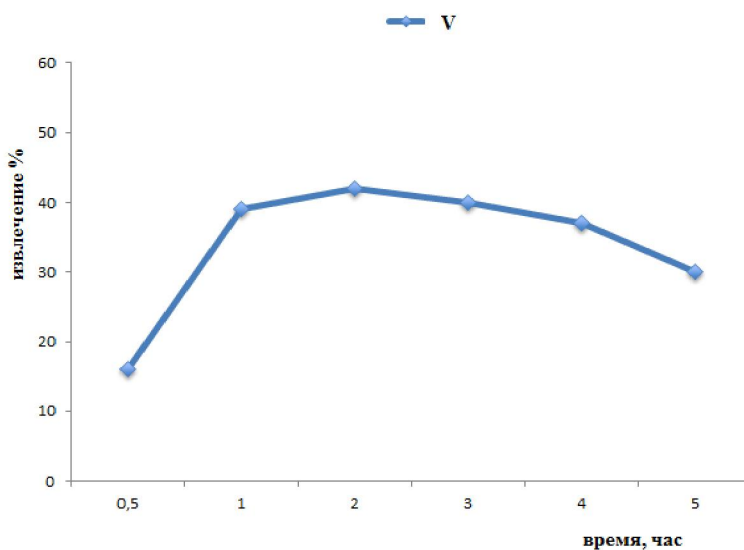


Рисунок 2 – Влияние продолжительности на извлечение ванадия при атмосферном выщелачивании

3.1.2 Влияния продолжительности обработки

Опираясь на данные вышеприведенных исследований наиболее оптимальной температуры обработки является 70°C и в дальнейших опытах по определению других параметров использовали эту температуру в виде константы. Эксперименты проводили при изменении продолжительности процесса выщелачивания в пределах 0,5- 5,0 часа. Концентрация H_2SO_4 составляло 70 г/л. Результаты опытов показаны на рисунке 2.

Как видно из рисунка выщелачивание 0,5 часа недостаточно для завершения процесса взаимодействия карбонатов и других кислотопоглощающих минералов с серной кислотой. Проба черных сланцев, несмотря на изменение продолжительности обработки (0,5-5,0 ч) отличаются низкой кислотоемкостью. За 1 час извлечение ванадия достигает 39%, дальнейшее повышение продолжительности до 3 часов повышает извлечение на 2-3%. При этом степень извлечения ванадия достигает своего максимума при 3 часовой обработке. Однако, дальнейшее повышение продолжительности процесса выщелачивания свыше 3 ч становится неэффективным, поскольку происходит частичное окисление ванадия V^{4+} до V^{5+} , который сорбируется углеродом, находящимся в руде.

3.1.3 Влияния расхода серной кислоты атмосферном выщелачивании

Исследовано влияние расхода серной кислоты -50; 70; 100; 150; 300 г/л H_2SO_4 на степень извлечения ванадия в раствор. Эксперименты проводили при оптимальных параметрах атмосферного выщелачивания: продолжительность 1 час, температура 70°C

На рисунке 3 представлено влияние расхода серной кислоты на извлечение ванадия при атмосферном выщелачивании.

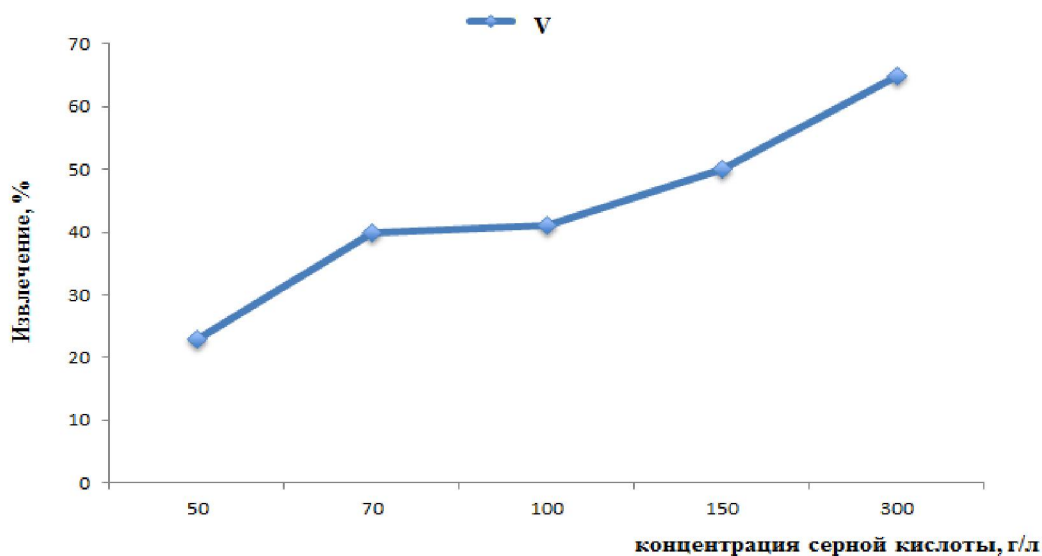


Рисунок 3 - Влияние расхода серной кислоты на извлечение ванадия при атмосферном выщелачивании

С увеличением расхода серной кислоты повышается содержание ванадия, при этом кислотность растворов повышается. Хорошие результаты по извлечению ванадия 65 % достигаются при расходе кислоты 300 г/л, однако при этом наблюдается высокая остаточная кислотность 255 г/л. Это экономически не оправдано, так как ведет к большим потерям серной кислоты. Оптимальный расход H_2SO_4 70 г/л, при этом извлечение ванадия составляет 41%, остаточная кислотность 29 г/л. Атмосферная обработка сопровождается большим газовыделением, за счет разрушения карбонатов и удаления гетерогенно-встроенного диоксида углерода.

Химический кека анализ после автоклавного выщелачивания представлен в таблице 1. По результатам проделанных экспериментов можно сделать следующий вывод, что при выщелачивании в атмосферных условиях исключается возможность создания рентабельной технологической схемы производства ванадия по причине низкой вскрываемости ванадиеносных минералов: сульфидов и шпинелидов.

Таблица 1- Содержания ценных компонентов после атмосферной обработки, %

V	U	Mo	∑РЗМ	Al	Fe	Mg
0,3	0,04	0,015	0,023	1,31	0,5	0,13
Si	C	K	P	Ba	S	Cr
33,3	15	0,49	0,08	0,3	0,3	0,02

Из литературных источников показано, что для вскрытия сульфидов и шпинелидов ванадия необходимы более жесткие условия обработки [10], под давлением, при повышенных температурах и концентрациях растворителей. Наиболее эффективен процесс окисления и выщелачивания таких типов минералов осуществляется в автоклаве [11-13].

2.2 Автоклавная обработка кеков атмосферного выщелачивания

Подробное изучение свойств шпинелидных сульфидсодержащих минералов V, и рудовмещающих пород, ряд последовательных физико-химических процессов, протекающих в растворах с высоким солевым составом и постоянным Eh при повышенных температурах позволило разработать достаточно надежную, эффективную технологию автоклавного выщелачивания кеков атмосферной обработки.

3.2.1 Влияние температуры на процесс выщелачивания. Эксперименты по определению оптимальной температуры проводились в автоклаве при концентрации серной кислоты 150 г/л, время 2 часа, исследуемый интервал температуры 100-200 °С. Результаты приведены на рисунке 4.

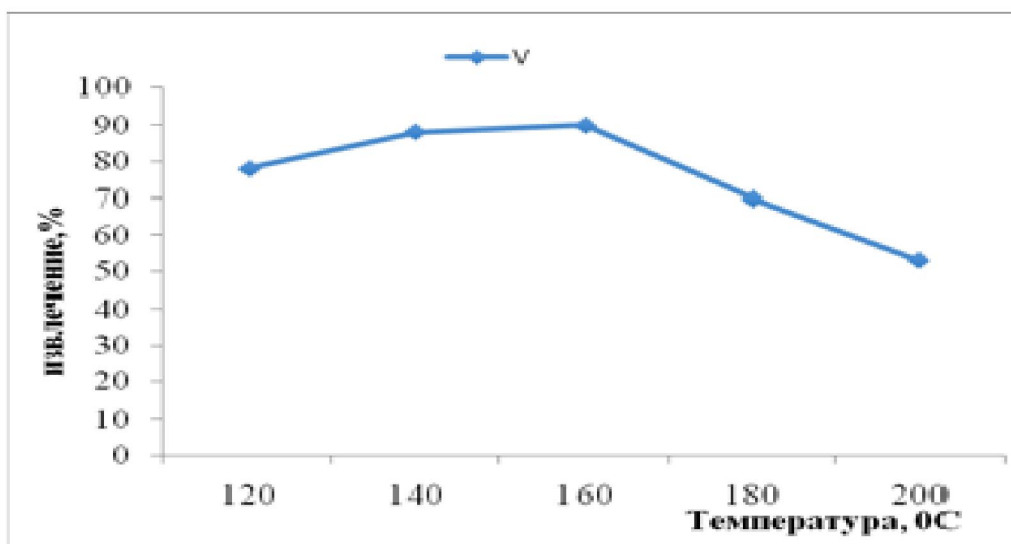


Рисунок 4 – Влияние температуры на извлечение ванадия при автоклавном выщелачивании

Как видно из рисунка высокие температуры приводят к повышению извлечения ванадия. При температурах от 140 до 160 °С наблюдается стабильное высокое извлечение на уровне 88-90 %, а при 180-200 °С степень извлечения ванадия в раствор понижается. Это обусловлена тем, что температура выше 160 °С приводит к разложению серной кислоты до сероводорода. Это подтверждается и остаточной концентрацией серной кислотой в растворе 70-50 г/л. по результатам данных опытов оптимальная температура автоклавного обработки 140 °С.

3.2.2 Влияния расхода серной кислоты на автоклавное выщелачивание. Расход растворителя является одним из важных компонентов, обеспечивающий извлечения ценных элементов в раствор. Суммарное содержание кислотоёмких минералов окислов железа и алюминия составляет около 18 %. Стехиометрический расход H₂SO₄, идущей на растворение карбонатов кальция, магния и железа, равен примерно 100 % от их содержания в черносланцевой руде. Исследуемый интервал расхода серной кислоты 100 -200 г/л. Зависимость степени извлечения ванадия от концентрации серной кислоты показан на рисунке 5.

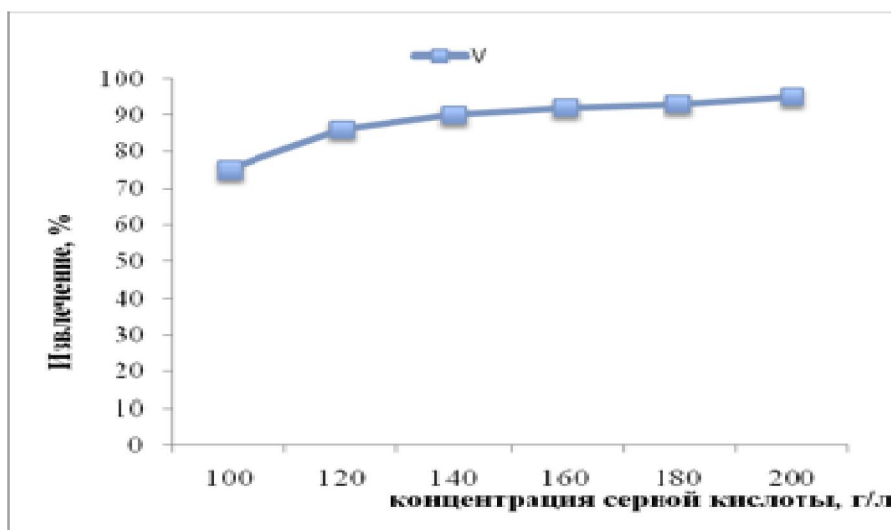


Рисунок 5 –Влияния расхода серной кислоты на извлечение ванадия при автоклавном выщелачивании

Как видно из рисунка, при 100 г/л серной кислоты степень извлечения составляет 75%, а при 140-150 г/л серной кислоты достигается извлечение 90%, остаточная кислотность раствора составляет 125 г/л свободной серной кислоты. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к незначительному повышению степени извлечения и высокой кислотности раствора.

3.2.3 *Влияния продолжительности при автоклавном выщелачивании.* Исследования по определению продолжительности процесса проделаны при следующих параметрах: температура - 140 °С, концентрация серной кислоты составляет 150 г/л серной кислоты, температурный интервал-1-4 часа. Результаты приведены на рисунке 6.

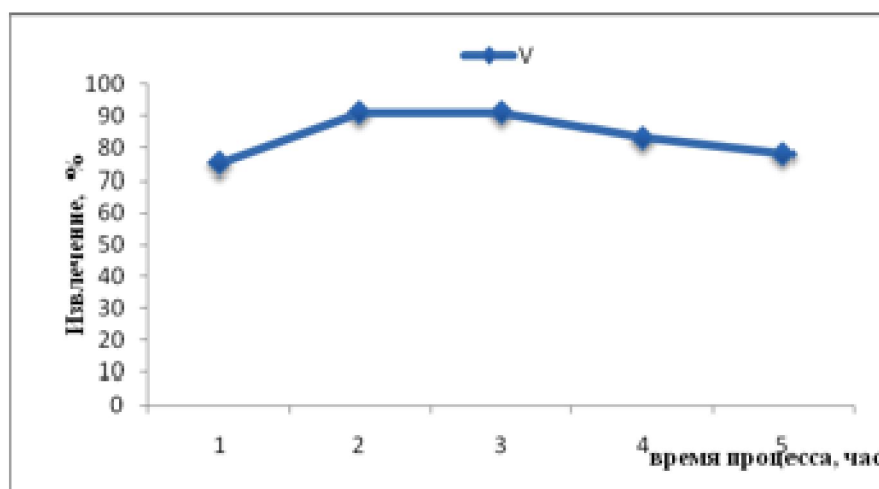


Рисунок 6 - Исследование влияния продолжительности обработки пульпы

Реакции в автоклаве проходят в динамичном режиме по сравнению с атмосферным. По результатам опытов следует, что один час выщелачивания не достаточно для вскрытия ванадиевых минералов. Процесс окисления ванадия и перевода его в раствор осуществляется при двух часовой обработке. Дальнейшее увеличение времени выщелачивания 4-5 часов приводит к переокислению ванадия в растворе, который начинает осаждаться в остаток.

Концентрация кислоты в автоклавных растворах составляет 120-125 г/л свободной серной кислоты, во избежание потерь ванадия нами предлагается разбавляет автоклавный раствор промывными растворами до 70 г/л свободной H_2SO_4 и проводит атмосферную обработку. По итогам двух этапов выщелачивания растворы с содержанием 3,7 г/л V_2O_5 отправляются на

сорбцию, а кек после выщелачивания на производство ферросплавов. Предложенная технологическая схема представлена на рисунке 7.

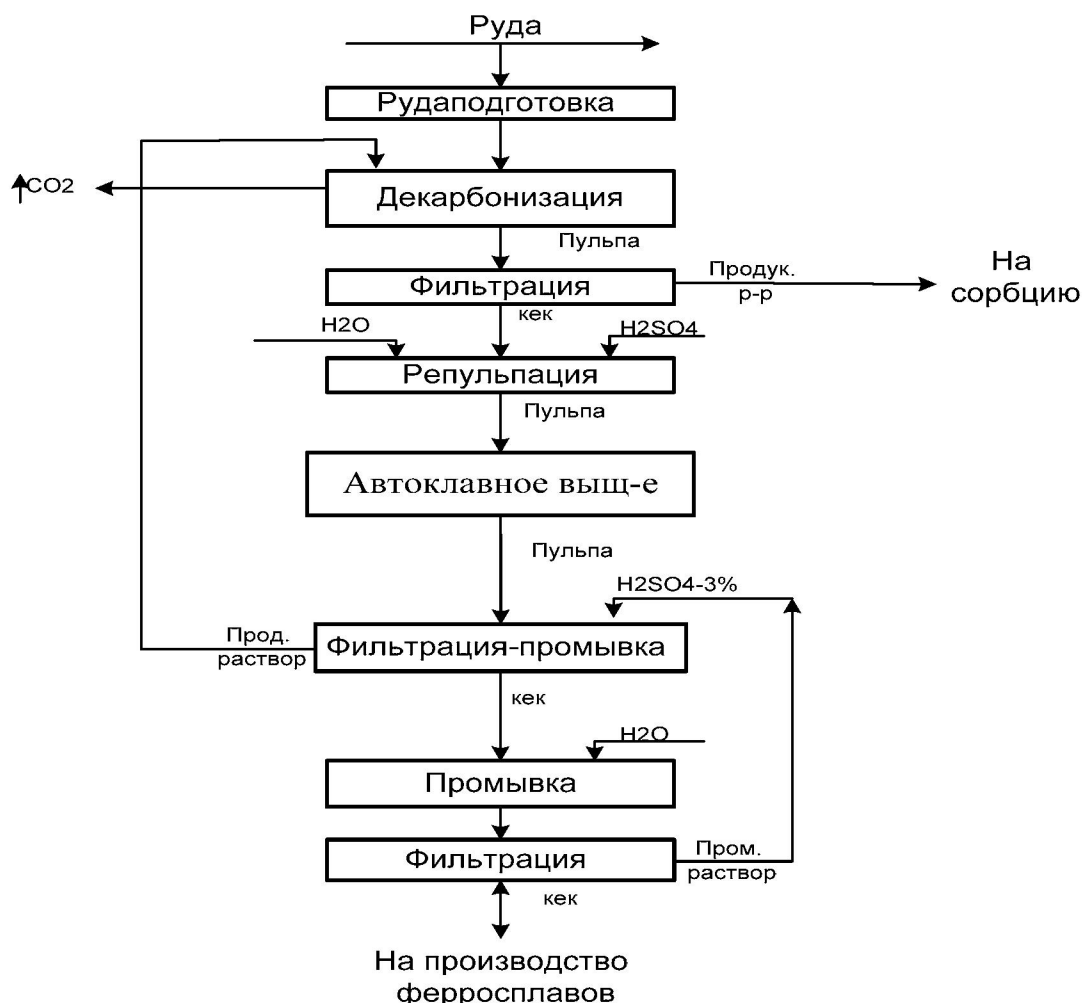


Рисунок 7 – Технологическая схема гидрометаллургического передела переработки черносланцевой руды

4. Выводы

Предложенный комбинированный атмосферно-автоклавный способ выщелачивания позволяет эффективно выщелочить ванадий из руды. Оптимальные условия атмосферного выщелачивания: температура 70 °С, концентрация серной кислоты-70 г/л, время -1 час. Оптимальные условия автоклавного выщелачивания: температура 140 °С, концентрация серной кислоты-150 г/л, время -2 час. В сумме из двух этапов выщелачивания извлечение ванадий составляет 94%.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Виноградов В.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. – М.: Изд-во АН СССР, 1950. – 271 с.
- [2] Анкинович Е.А., Анкинович С.Г. Отчет Казахстанского государственного геологического управления «Каратауское месторождение ванадия и урана по работам 1942-1947гг.». Алма-Ата, 1947г.
- [3] Козлов В.А., Терликбаева А.Ж., Батракова Л.Х., Нуржанова С.Б. Углистые уран-ванадиевые сланцы Каратау // Промышленность Казахстана. - 2005. - №1(28). - С. 73-75.
- [4] Лабунцев А.Н. Коллоидные минералы Северного Каратау // Труды Минералог. музея АН СССР.– М., 1950. – Вып. №2. – С. 57.
- [5] Аймбетова И.О. Разработка технологии производства оксида ванадия из черных сланцев Большого Каратау / Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук – Алматы. - 2010. - С. 120
- [6] Кунаев А.М. Пирометаллургические способы переработки ванадиевого сырья Казахстана / Алматы. -1971. – 208 с.

- [7] А.М. Кунаев, Б.Б.Бейсембаев, В.Г. Авров. Получение пентаоксида ванадия и фосфатов натрия из огарков окислительного обжига железо-фосфор-ванадиевого сплава // Химия и технология ванадия. Алма-Ата: АН КазССР. 1968. – Т. 27. С. –
- [8] Кунаев А.М. Пиро-гидрометаллургические способы переработки ванадиевого сырья Казахстана / Наука. – 1971. – С.27.
- [9] Патент RU 2374344. Способ переработки ванадийсодержащего сырья / Батракова Л.Х., Бриджен Н.Д., Кузнецов А.Ю и др. 27.11.2009.
- [10] Гражданова Я.В., Козлов В.А., Батракова Л.Х. Кинетика выщелачивания ванадия из кварцитов Каратау серной кислотой // Промышленность Казахстана – 2002. – №5. – С.89-90.
- [11] Гражданова Я.В., Батракова Л.Х., Козлов В.А. Извлечение ванадия и урана из кварцитов Каратау методом перколяционного выщелачивания // Вестник инженерной академии. – 2003. – №1. – С.73-77.
- [12] Аймбетова И.О., Козлов В.А., Нуржанова С.Б. Разработка технологии производства метаванадата аммония из черных сланцев месторождения Баласаускандык // Промышленность Казахстана. – 2010. – №5. – С. 95-98.

REFERENCES

- [1] Vinogradov V.P. Geochimiya redkih i resseyannykh chimicheskikh elementov v pochvah. M.: Izdatelstvo AN SSSR, 1950. 271 p.
- [2] Ankinovich E.A., Ankinovich S.G. *Onchet Kazakhstanskogo gosudarstvennogo geologicheskogo upravleiya «Karatauskoe mestorozhdeniya vanadiya i urana po robotam 1942-1947gg»*, Alma-ata, 1947g.
- [3] Kozlov V.A., Terlikpayeva A.Zh., Batrakova L.H., Nurzhanova S.B. Uglistyje uran-vanadievye slancy Karatau. *Promyshlennost Kazakhstana*. 2005. №1(28). p. 73-75.
- [4] Labuncev A.N. Kolloidnye mineraly Severnogo Karatau. *Trudy mineralogicheskogo muzeya AN SSSR*. M., 1950. Vyp. №2. С. 57.
- [5] Aimbetova I.O. Razrabotka tehnologii proizvodstva metavadata ammoniyaiz chernyh slancev mestorozhdeniya Balasauskandyk. *Dissertaciya na soiskaniya uchenoj stepeni kandidata tehnicheskikh nauk*. Almaty. 2010. p. 120
- [6] Kunayev A.M. *Pirometallurgicheskie sposoby pererabotki vanadievogo syrja Kazakhstana*. Almaty. 1971. p. 208
- [7] Kunayev A.M., Beisebayev B.B., Avrov V.G. Poluchenie pyatiokisi vanadiya i fosfatov natriya iz ogarkov oksiditelnogo obzhiga zhelezo-fosfor-vanadievogo splava. *Himiya i tehnologiya vanadiya*. Almaty. AN SSSR. 1968. T. 27. С. 35
- [8] Kunayev A.M. Piro-gidrometallurgicheskie sposoby pererabotki vanadievogo syrja Kazakhstana. *Nauka*. 1971. С.27.
- [9] Batrakova L.H., Bridgent N.D., Kuznecov A.Y. i drugie. Sposoby pererabotki vanadisoderzhashego syrja *Patent RU 2374344. opub.* 27.11.2009.
- [10] Grazhdanova Ya.V., Kozlov V.A., Batrokov L.H. Kinetika vyshelachivaniya vanadiya iz kvarcitov Karatau sernoi kislotoi. *Promyshlennost Kazakhstana*. – 2002. – №5. – p.89-90.
- [11] Grazhdanova Ya.V., Batrokov L.H., Kozlov V.A. Izvleceniya vanadiya i urana iz kvarcitov Karatau. *Vestnik inzhenernoi akademii*. 2003. №1. p.73-77.
- [12] Aimbetova I.O., Kozlov V.A., Nurzhanova S.B. Razrabotka tehnologii proizvodstva metavadata ammoniya iz chernyh slancev mestorozhdeniya Balasauskandyk. *Promyshlennost Kazakhstana*. 2010. №5. p. 95-98.

УДК 669.292.2:669

Н.М. Комекова¹, В.А. Козлов², М.Ж. Журинов³

(^{1,3}АҚ Қазақ-Британ Техникалық Университет; ²КАҚ «Қ.И.Сатпаев атындағы қазақ ұлттық зерттеу техникалық университеті», ³Ұлттық ғылым академиясы, Алматы, Қазақстан)
Email: erkej@mail.ru

ҚАРА СЛАНЕЦТЕН ВАНАДИЙДІ КҮКҮРТ ҚЫШҚЫЛДЫ АТМОСФЕРЛІ-АВТОКЛАВТЫ ШАЙМАЛАУ

Аңдатпа. Бұл мақалада қара сланецті Баласауыскандық кенінен күкірт қышқылды атмосферлі-автоклавты әдісімен ванадийді шаймалау үрдісі қарастырылған. Ұсынылған әдіс ванадийді кеннен эффективті шаймалауға мүмкіндік береді. Оптималды атмосферлі шаймалау шарттары: температура 70 °С, күкірт қышқылдың концентрациясы-70 г/л, уақыт -1 сағат. Оптималды фвтоклавты шаймалау шарттары: температура 140 °С, күкірт қышқылдың концентрациясы -150 г/л, уақыт -2 час. Екі этаптың қосындысы ванадийді 94% дейін шаймалау мүмкіндік береді.

Тірек сөздер: ванадий, қара сланец, атмосферлі-автоклавты шаймалау.

Сведение об авторах:

Комекова Н.М. – магистр, PhD докторант Казахстано-Британского Технического Университета;
Козлов В.А. – доктор технических наук, академик, профессор Казахского национального исследовательского технического университета им. К.И.Сатпаева», Алматы, Казахстан;
Журинов М.Ж. – доктор химических наук, академик, президент национальной академии наук РК, профессор Казахстано-Британского Технического Университета