

# ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЫРЬЯ С РЕГЕНЕРАЦИЕЙ ОСНОВНОГО (NH<sub>3</sub>) И КИСЛОГО (HCl) РЕАГЕНТОВ

**Л.А. Воропанова**

**Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет), г. Владикавказ**

Извлечение металлов из полиметаллического сырья осуществляют выщелачиванием солянокислым раствором, затем осаждают металлы из солянокислых растворов аммиаком, из раствора кристаллизуют соль NH<sub>4</sub>Cl, а раздельное получение газообразных основного (NH<sub>3</sub>) и кислого (HCl) реагентов осуществляют взаимодействием солей (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и NH<sub>4</sub>Cl. Процесс извлечения металлов происходит в условиях замкнутого производства без выброса экологически опасных компонентов в окружающую среду.

*Ключевые слова: выщелачивание, полиметаллическое сырьё, соляная кислота, аммиак, регенерация*

## Extraction of Metals from Polymetallic Raw Materials with the Regeneration of the Basic (NH<sub>3</sub>) and Acidic (HCl) Reagents

**L.A. Voropanova**

**North Caucasus Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University), 362021 Vladikavkaz, Russia**

Extraction of metals from polymetallic raw materials is carried out by leaching with hydrochloric acid solution, then metals are precipitated from hydrochloric acid solutions with ammonia, the NH<sub>4</sub>Cl salt is crystallized from the solution, and the separate preparation of gaseous basic (NH<sub>3</sub>) and acid (HCl) reagents is performed by the interaction of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NH<sub>4</sub>Cl salts. The process of extraction of metals occurs in a closed production without release of environmentally hazardous components into the environment.

*Key words: leaching, polymetallic raw materials, hydrochloric acid, ammonia, regeneration*

DOI: 10.18412/1816-0395-2019-02-52-54

**К**омплексное использование сырья и технология замкнутого производства с коэффициентом использования рудного вещества, близким к единице, основанные на достижениях научно-технического прогресса, обеспечивают рентабельность производства и позволяют решить проблему сосуществования производства и окружающей среды.

Очевидно, что любой технологический процесс должен быть максимально безопасным с точки зрения воздействия на окружающую среду, находящуюся в зоне влияния предприятий цветной металлургии. Ионы цветных металлов, попа-

дающих в почву в результате деятельности промышленных предприятий, представляют экологическую опасность для растений и животных.

Во избежание загрязнений окружающей среды необходимо разрабатывать металлургические процессы с замкнутым технологическим циклом — без сточных вод и выбросов вредных газов в атмосферу.

Цель данной работы — создание технологии переработки сырья с замкнутым технологическим циклом.

Для извлечения металлов из полиметаллического сырья применяют растворы кислот, щелочей и солей с окислителями и восстановителями [1].

Выбор растворителей определяется селективностью их действия, влиянием на скорость растворения определенных минералов, крупности частиц, концентраций реагентов, температуры растворов и продолжительностью выщелачивания. Реагенты, как правило, составляют основную долю расходов в гидрометаллургическом переделе и определяют рентабельность применения химических технологий.

Например, для извлечения ценного металла разработан способ, при котором сначала осуществляют выщелачивание руды в присутствии хлористоводородной кислоты с образованием хлорида металла в рас-

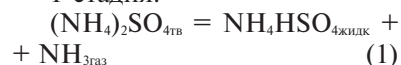
творе для выщелачивания, затем добавляют диоксид серы в раствор в присутствии ионов трехвалентного железа для регенерации хлористоводородной кислоты, извлекают твердый сульфат металла или сульфит металла из раствора и одновременно осуществляют регенерацию хлористоводородной кислоты [2]. Недостатками данного способа являются накопление растворимых солей хлоридов и сульфатов, дороговизна и сложность процесса.

Эффективный, экономичный способ выщелачивания ценных металлов из руд с регенерацией всех исходных реагентов приведен в Пат. 2640552 [3].

Принципиальная технологическая схема выщелачивания полиметаллического сырья показана на рис. 1.

Извлечение металлов из полиметаллического сырья осуществляют выщелачиванием солянокислым раствором, затем осаждают металлы из солянокислых растворов аммиаком, из раствора кристаллизуют соль  $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{тв}}$ , а раздельное получение газообразных основного ( $\text{NH}_3$ ) и хлорного ( $\text{HCl}$ ) реагентов осуществляют взаимодействием солей  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  по следующей схеме:

1 стадия.



2 стадия.



Процесс осуществляется циклически с регенерацией соли  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в технологических циклах, использующих указанные газообразные реагенты.

Суммарный процесс, включающий 1 и 2 стадии, заключается в термическом разложении соли  $\text{NH}_4\text{Cl}$  по схеме



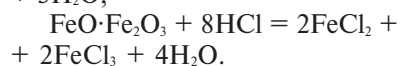
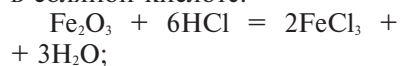
Используя основной ( $\text{NH}_3$ ) и кислый ( $\text{HCl}$ ) реагенты, полученные по реакциям 1–3 из смеси солей  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , можно осуществлять выщелачивание ионов метал-

лов  $\text{Me(II)}$  и  $\text{Me(III)}$  из полиметаллического сырья с регенерацией исходных солей  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

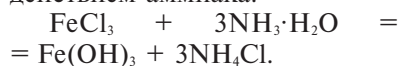
Однако напрямую использовать реакцию (3) нельзя, так как получается смесь газов и для осуществления технологического процесса извлечения металлов из полиметаллического сырья их необходимо разделять. С этой целью лучше проводить регенерацию соли  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , в то время как соль  $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{тв}}$  регенерируется в технологическом процессе.

В качестве примера рассмотрим выщелачивание минералов, содержащих железо.

Гётит  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , магнетит  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  и другие минералы, содержащие растворимые в соляной кислоте соли железа(III), растворяют в соляной кислоте:



Железо(III) осаждают из раствора в виде практически нерастворимого аморфного осадка гидроксида железа(III) действием аммиака:



При осаждении раствором аммиака необходимо, чтобы железо в растворе было в окисленной форме. Ион железа(II) количественно не осаждается аммиаком, поскольку наряду с образованием труднорастворимого гидроксида образуются также растворимые комплексы железа(II). В связи с этим железо(II) окисляют до железа(III).

Регенерацию исходных солей  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  осуществляют, как уже было сказано, по технологической схеме, приведенной на рис. 1, а.

На рис. 1, б дана принципиальная технологическая схема разложения шеелита  $\text{CaWO}_4$  с получением чистого оксида вольфрама  $\text{WO}_3$  и регенерированных исходных солей  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

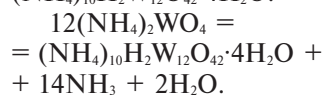
Шеелит разлагают соляной кислотой по реакции



Полученная техническая вольфрамовая кислота содержит 0,2–0,3 % примесей. В результате прокаливания кислоты при 500–600 °С получают триоксид вольфрама, пригодный для производства твердых сплавов на основе карбида вольфрама. Однако для производства вольфрама необходим триоксид более высокой чистоты с суммарным содержанием примесей не более 0,05 %.

Часто применяют аммиачный способ очистки вольфрамовой кислоты. Она легко растворяется в аммиачной воде, при этом большая часть примесей остается в осадке: кремнезем, гидроксиды железа и марганца и кальций (в виде  $\text{CaWO}_4$ ). Однако аммиачные растворы могут содержать примесь молибдена и солей щелочных металлов.

В результате выпаривания и последующего охлаждения из аммиачного раствора выделяют кристаллический осадок паравольфрамата аммония ПВА  $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ :



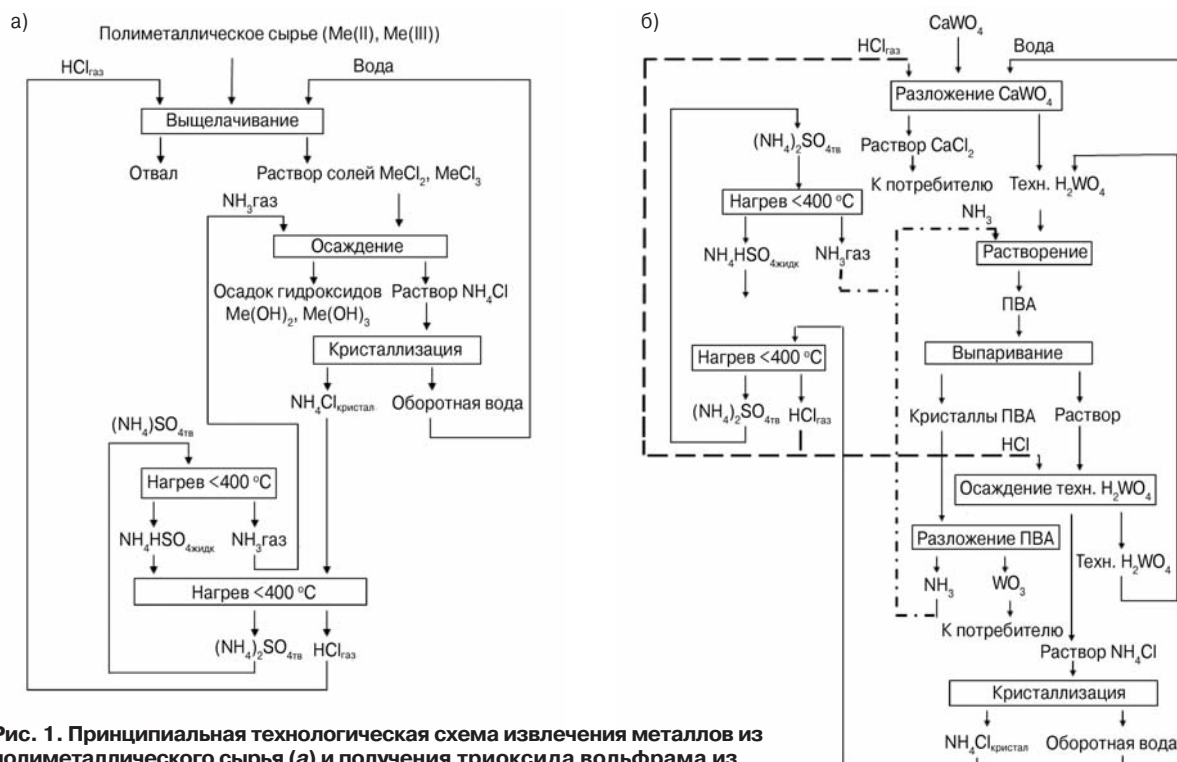
Обычно в кристаллы выделяют 75–80 % вольфрама. Более глубокую кристаллизацию проводить нежелательно во избежание загрязнения кристаллов примесями. Существенно, что большая часть молибдена (70–80 %) остается в маточном растворе. Из маточного раствора, обогащенного примесями, вольфрам осаждают в виде технической кислоты  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , возвращаемой на соответствующую стадию технологической схемы.

Кристаллы ПВА отжимают на фильтре, затем на центрифуге, промывают холодной водой и сушат.

Триоксид вольфрама получают термическим разложением ПВА:



В триоксиде вольфрама, предназначенном для производ-



**Рис. 1. Принципиальная технологическая схема извлечения металлов из полиметаллического сырья (а) и получения триоксида вольфрама из технического шеелита (б) с регенерацией основного (NH<sub>3</sub>) и кислого (HCl) реагентов**

**Fig. 1. Process flow diagram for the extraction of metals from polymetallic raw materials (a) and the production of tungsten trioxide from technical scheelite (b) with the regeneration of the basic (NH<sub>3</sub>) and acid (HCl) reagents**

ства вольфрама, содержание WO<sub>3</sub> должно быть не ниже 99,95 %, для производства твердых сплавов — не ниже 99,9 %.

Хлористый кальций, образующийся при разложении шеелита соляной кислотой, можно использовать в металлургии для высадки тяжелых металлов из растворов. Кальций используют и в металлургии меди, никеля, специальных сталей, сплавов цветных металлов и бронз как раскислитель, в качестве наполнителя для порошковой проволоки, добавляя его в рас-

плавленный металл для связывания растворенного кислорода, как легирующий элемент при производстве сплавов цветных металлов, для получения металлического кальция электролизом расплава кальциевых солей, для производства кальциевых сплавов и баббитов и для других целей.

Регенерацию исходных солей (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и NH<sub>4</sub>Cl осуществляют, как это показано на схеме рис. 1, б.

Разработан универсальный способ переработки рудного сырья и техногенных отходов с

замкнутым технологическим циклом — без сточных вод и выбросов вредных газов в атмосферу. Предлагаемый способ особенно эффективен при переработке больших количеств бедных руд, отвалов, отходов, вторсырья и т.п. Помимо кислого реагента (HCl) в предлагаемом способе получают и основной реагент (NH<sub>3</sub>), что и определяет возможности широкого использования данного способа в разнообразных процессах с высокими показателями извлечения ценных компонентов и без загрязнений окружающей среды.

**Литература**

1. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких маточного металлов. Металлургия, 1991. 432 с.
2. Пат. 2395594 РФ. Смит Ян-Тьерд, Стейл Йоханн-дью-Тойт. Способ выщелачивания ценных металлов из руды в присутствии хлористоводородной кислоты. С22В 3/10, заявка 2007118724, приоритет 20.10.05, опубл. 27.07.2010. Бюл. № 21.
3. Пат. 2640552 РФ. Воропанова Л.А., Булацев С.Б. Способ извлечения металлов из полиметаллического сырья с регенерацией основного (NH<sub>3</sub>) и кислого (HCl) реагентов. С01С 1/02, С01С 1/16, С01В 5/05, заявка 2016101291, приоритет 18.01.16, опубл. 09.01.2018. БИ № 1.

**References**

1. Zelikman A.N., Korshunov B.G. Metallurgiya redkikh matochnogo metallov. Metallurgiya, 1991. 432 s.
2. Pat. 2395594 RF. Smit Yan-T'erd, Steil Iokhann-dyu-Toit. Sposob vyshchelachivaniya tsennykh metallov iz rudy v prisutstvii khloristovodorodnoi kisloty. C22B 3/10, zayavka 2007118724, prioritet 20.10.05, opubl. 27.07.2010. Byul. № 21.
3. Pat. 2640552 RF. Voropanov L.A., Bulatsev S.B. Sposob izvlecheniya metallov iz polimetallicheskogo syr'ya s regeneratsiei osnovnogo (NH<sub>3</sub>) i kislogo (HCl) reagentov. S01S 1/02, S01S 1/16, S01V 5/05, zayavka 2016101291, prioritet 18.01.16, opubl. 09.01.2018. BI № 1.

Л.А. Воропанова – д-р техн. наук, профессор, Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет), 362021 Россия, РСО-Алания, г. Владикавказ, ул. Николаева 44, e-mail: lidia\_metal@mail.ru  
 L.A. Voropanov – Dr. Sci. (Eng.), Professor, North Caucasus Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University), 362021 Russia, Vladikavkaz, Nikolaev St. 44, e-mail: lidia\_metal@mail.ru