

# 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 разработаны способ, при котором сначала осуществляют выщелачивание руды в присутствии хлористоводородной кислоты с образованием хлорида металла в рас-

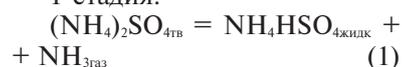
творе для выщелачивания, затем добавляют диоксид серы в раствор в присутствии ионов трехвалентного железа для регенерации хлористоводородной кислоты, извлекают твердый сульфат металла или сульфит металла из раствора и одновременно осуществляют регенерацию хлористоводородной кислоты [2]. Недостатками 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



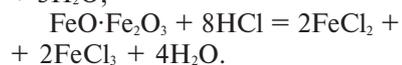
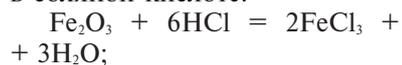
Используя основной ( $\text{NH}_3$ ) и кислый ( $\text{HCl}$ ) реагенты, полученные по реакциям 1–3 из смеси солей  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , можно осуществлять выщелачивание ионов метал-

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

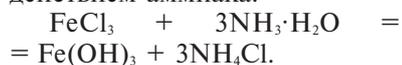
Однако напрямую использовать реакцию (3) нельзя, так как получается смесь газов и для осуществления технологического процесса извлечения металлов из полиметаллического сырья их необходимо разделять. С этой целью лучше проводить регенерацию соли  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , в то время как соль  $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{тв}}$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

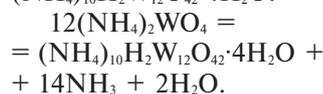
Шеелит разлагают соляной кислотой по реакции



Полученная техническая вольфрамовая кислота содержит 0,2–0,3 % примесей. В результате прокаливании 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-

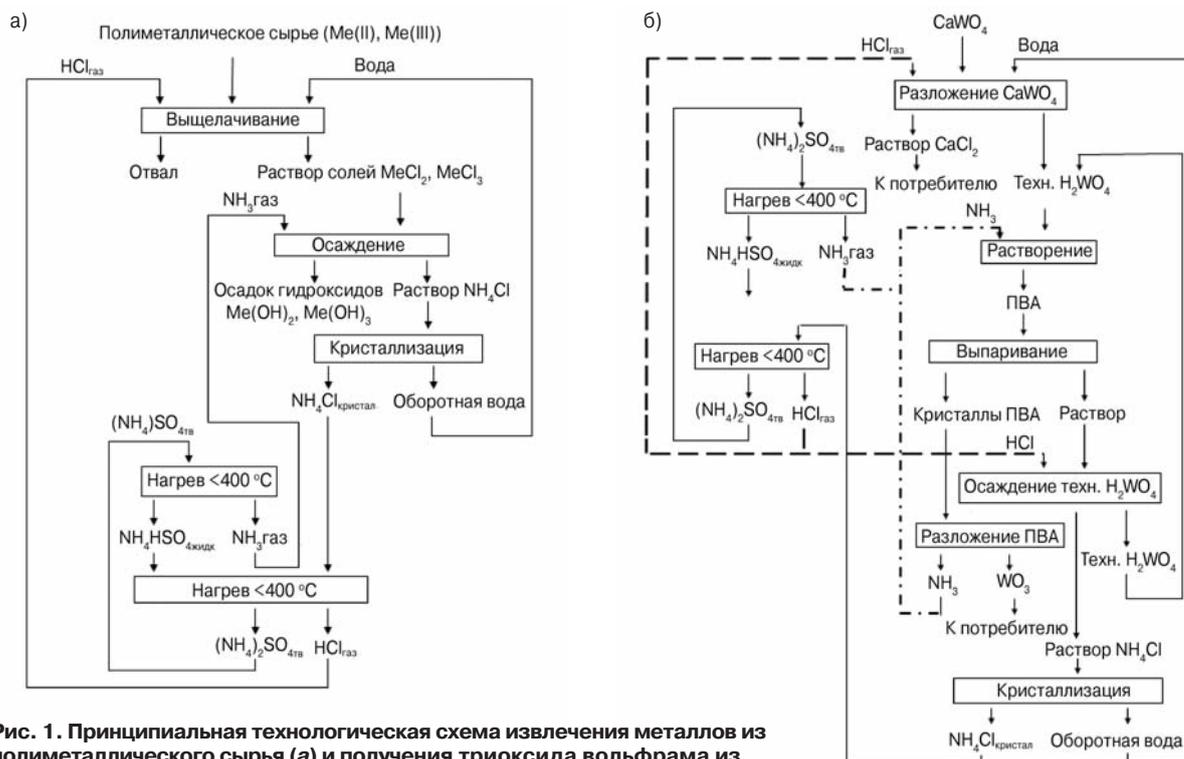


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема извлечения металлов из полиметаллического сырья (а) и получения триоксида вольфрама из технического шеелита (б) с регенерацией основного (NH<sub>3</sub>) и кислого (HCl) реагентов

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., Булачев 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