Тема лекции 13: Процессы переработки техногенного сырья, содержащего редкие рассеянные элементы

Конспект лекции:

Отсутствие или редкая распространенность собственных минералов рассеянных редких металлов создает специфическую общую характеристику их технологии, связанную с их попутным извлечением из полупродуктов и отходов при переработке основного металла, спутником которого является данный рассеянный металл.

Так, галлий содержится в минералах алюминия (бокситах и др.) и извлекается из промежуточных продуктов и отходов алюминиевого производства; индий, таллий и германий встречаются в цинковых обманках и других сульфидных минералах и извлекаются попутно при переработке сульфидного сырья. Германий часто встречается в углях и выделяется из отходов, получаемых при их переработке. Рений получают попутно при переработке молибденового и медного сырья.

Металлургия техногенных ресурсов в производстве рения. Источниками получения рения при переработке молибденитовых и медных концентратов могут служить пыли обжига концентратов, кислые растворы мокрых пылеулавливателей и маточные (сбросные) растворы после гидрометаллургической переработки молибденовых огарков, промывная серная кислота электрофильтров (0,1-0,5 г/дм^3 Re).

В зависимости от природы и состава ренийсодержащих материалов (пыль, растворы) применяют различные схемы извлечения из них рения.

В пылях обжига молибденитовых концентратов рений содержится преимущественно в виде Re_2O_7, что позволяет выщелачивать его водой. Так как часть Re может находиться в пыли в составе малорастворимых в воде низших оксидов, выщелачивание ведут с добавкой окислителей, например пиролюзита. Выщелачиванию пыли иногда предшествуют предварительные пирометаллургические операции: обжиг с возгонкой (с целью повышения концентрации Re в пыли) или обжиг с добавкой извести для связывания MoO_3 в молибдат кальция $CaMoO_4$. При последующем выщелачивании водой малорастворимый молибдат кальция отделяют от извлекаемого в раствор перрената кальция $Ca(ReO_4)_2$.

Из различных производственных растворов рений извлекают следующими способами: 1) осаждением малорастворимых соединений (перрената калия $KReO_4$, сульфида Re_2S_7); 2) сорбцией на ионобоменных смолах или угле; 3) экстракцией органическими растворителями. Последние два способа применяют для получения более концентрированных растворов, из которых затем выделяют перренаты калия или аммония, служащие исходными продуктами для производства рения.

Извлечение рения из пыли газоходов и шламов электрофильтров. Пыль, улавливаемая в газоходах и шламах электрофильтров, содержит 0,4-1,5 % Re. Основная составляющая пыли – соединения молибдена (MoO_3, MoS_2). В пыли обычно много серной кислоты, так как в обжиговых газах содержится SO_3 и пары воды.

Технология переработки пыли, применяемая на одном из заводов СНГ, предусматривает ее двукратное выщелачивание горячей водой при т:ж=1:(2,5-3) с добавкой в раствор тонкоизмельченного пиролюзита MnO_2 (для окисления низших оксидов рения). Нерастворимый осадок отделяют фильтрацией. Объединенные растворы и промывные воды содержат, г/дм^3: 0,5-0,6 Re, 8-10 Mo, 20-30 H_2SO_4, а также $CuSO_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$.

Для выделения из раствора большей части молибдена, а также Cu и Fe растворы нейтрализуют известковым молоком до pH=11-12 и нагревают до 60-70 ºС. Из раствора осаждаются молибдат и сульфат кальция, гидроксиды меди и железа. Потери рения с осадком после его промывки незначительны. Растворы упаривают в аппарате из нержавеющей стали до концентрации рения 15-20 г/дм^3. Из отфильтрованного раствора осаждают перренат калия добавлением в нагретый раствор хлористого калия (из расчета ~50-60 г KCl на 1 л раствора). После охлаждения отделяют кристаллический осадок технического перрената калия. Степень осаждения рения составляет 98-99 %. Маточные растворы содержат 0,02-0,5 г/дм^3 Re. Из них рений можно извлечь сорбцией на смолах.

Технический перренат калия очищают, проводя несколько последовательных перекристаллизаций. Общее извлечение рения из пыли в перекристаллизованный перренат калия составляет 85 %.

В случае, когда значительная доля рения содержится в шламах мокрых пылеуловителей, целесообразен предварительный обжиг пыли с известью при 570-670 ºС. При этом пыль и шлам электрофильтров смешивают с гашеной известью в отношении 3:2 (по массе) и обжигают на поду муфельной печи 2-4 ч. Затем выщелачивают продукт обжига водой при т:ж=1:3 и температуре 70-80 ºС. Чтобы увеличить концентрацию рения, последовательно выщелачивают одним раствором до шести порций спека. Промывные воды направляют в оборот на выщелачивание.

Из упаренных растворов выделяют перренат калия, как описано выше.

Сорбционные и ионообменные способы концентрирования рения. Для бедных по рению (20-100 мг/дм^3) растворов (например, для маточных растворов после осаждения молибдата кальция и для промывной серной кислоты электрофильтров) удобно применять сорбцию на активированном угле. Преимущество процесса – избирательность сорбции рения. Вместе с рением сорбируется только Mo, что требует предварительного его удаления до количеств, соизмеримых с содержанием рения. Десорбцию с поверхности угля можно проводить избирательно: вначале молибдена – холодным 1 %-ным раствором соды, а затем рения – нагретым до 90 ºС 1-3 %-ным раствором соды.

Для растворов мокрой системы пылеулавливания (при обжиге молибденита), содержащих, г/дм^3: 0,5-0,7 Re, 7-12 Mo, 120-150 H_2SO_4, применяют различные варианты ионообменного извлечения. При этом применяют как сильноосновные смолы типа АВ-17, АВ27, АМ, так и слабоосновные – АН-2Ф, АН-21 и др. У последних емкость по рению значительно меньше, чем у сильноосновных, но элюация легко осуществляется растворами соды и аммиака.

Экстракционные способы извлечения и концентрирования рения. Для промывной кислоты электрофильтров медеплавильного производства (состав промывной кислоты, г/дм^3:500 H_2SO_4, 0,1-0,5 Re, примеси Cu, Zn, Fe, As и др.) рационально применение экстракции триоктиламином (ТОА). Рений экстрагируют раствором 0,3-0,4 М ТОА в керосине с добавкой 10 % октилового спирта. После промывки органической фазы разбавленной серной кислотой проводят реэкстракцию 8-10 %-ным раствором NH_3 при 30 ºС и отношении О:В=(4-5):1, обеспечивающем получение реэкстрактов с содержанием ~30 г/дм^3 Re. Из них после выпаривания выделяют перренат аммония. Общее извлечение рения с учетом возврата оборотных растворов достигает 98,5 %.

Переработка вторичного ренийсодержащего сырья. Вторичное ренийсодержащее сырье – технологические отходы, образующиеся при производстве металлического рения, сплавов его с другими металлами (W, Mo, Ni), а также полуфабрикатов и изделий из этих сплавов.

Вольфрамрениевые сплавы получают металлокерамическим методом, отходы этих сплавов представляют собой обрезки стандартных штабиков, прутков, проволоку-путанку различного диаметра, обрезь прокатной полосы и высечку. Содержание рения в отходах колеблется от 5 до 27 %, остальное – вольфрам.

Технологическая схема переработки вольфрамренийсодержащих отходов предусматривает дробление отходов с последующим окислительным обжигом их при 700-750 ºС. Рений при этом переходит в Re_2O_7, который за счет высокого давления паров выводится из рабочей зоны печи в аппаратуру улавливания. В абсорбционных колонках Re_2O_7 поглощается дистиллированной водой, при этом образуется раствор перрениевой кислоты. После операций нейтрализации аммиаком, очистки, упаривания из растворов выкристаллизовывают конечный продукт – перренат аммония.

Вольфрам, как и рений, в процессе обжига переходит в оксидную форму. Однако, имея в условиях обжига низкое давление паров, оксиды вольфрама остаются в огарке. Последний представляет собой концентрат с содержанием W не менее 65 %.

Металлургия техногенных ресурсов в производстве германия. Источниками получения германия могут служить: в цинковом производстве – пыли агломерационного обжига, ретортные остатки, кеки выщелачивания цинковых огарков, вельц-оксиды; в медном производстве – пыли шахтной и отражательной плавок, конверторная пыль, а также возгоны при фьюмиговании шлаков; при переработке углей источниками сырья германия (а также галлия) могут быть золы и шлаки, получаемые в топках электростанций, пыли и сажистые уносы газогенераторных установок, смола и надсмольные воды коксохимических заводов.

Извлечение германия из пылей при переработке медных концентратов. Пыль вместе с бедным штейном после увлажнения и брикетирования подвергают повторной шахтной плавке с получением богатого штейна и вторичной пыли. Для увеличения содержания германия и других ценных составляющих пыль подвергают вельцеванию. Полученные вельц-оксиды после репульпации водой выщелачивают серной кислотой. При этом основная масса свинца в виде сульфата остается в кеке. Раствор очищают от примесей (главным образом от мышьяка) нейтрализацией аммиаком (до pH=2,2-2,4) в присутствии окислителя – перманганата и сульфата железа. Потери германия при этом составляют не более 5 %. После очистки раствора выделяют германий осаждением с гидроксидом железа, для чего добавляют сульфат железа и создают pH=8,5-9 добавлением раствора аммиака. Гидратный осадок сушат и получают германиевый концентрат. Извлечение в концентрат составляет не более 30 %.

Иногда используют схему, предусматривающую сульфатизирующий обжиг пыли, выщелачивания сульфатного продукта серной кислотой, окисление мышьяка пиролюзитом и $KMnO_4$ и осаждение его при нейтрализации раствора известью, осаждение германиевого концентрата в виде германата магния (при pH=5,5-5,7). Германиевый концентрат содержит 8-10 % Ge.

Извлечение германия из пыли агломерационного обжига цинковых концентратов. Пыль агломерационного обжига цинковых концентратов подвергается выщелачиванию серной кислотой. При этом в раствор извлекают Cu, Cd, Zn, As, Ge. Свинец отделяется в составе сульфата. Из раствора добавлением рассчитанного количества цинковой пыли цементируют медь, германий, мышьяк. Основная часть кадмия остается в растворе, который направляют на извлечение кадмия. Растворением цементированного осадка и повторной цементацией на цинке получают германиевый концентрат (4-7 % Ge).

Извлечение германия из пыли газовых заводов. Для извлечения германия из пыли и сажистых уносов газовых заводов в некоторых случаях удовлетворительные результаты можно получить прямой обработкой материала соляной кислотой с дистилляцией $GeCl_4$ или выщелачиванием пыли серной кислотой с последующим выделением германия из растворов.

Из бедных растворов германий можно выделить с помощью органических осадителей типа танина, из более богатых растворов – в виде дисульфида германия или цементацией на цинковой пыли.

Прямая обработка пыли газовых заводов кислотой не всегда обеспечивает достаточную степень извлечения, так как часть германия может быть связана в соединения, не разлагаемые кислотами. В этом случае применяют пирометаллургические способы предварительной обработки и одновременного обогащения. Например, для золы энергетических углей целесообразен окислительно-восстановительный обжиг во вращающихся печах. Для этого шихту, состоящую из золы, кокса, флюсов и связующего (сульфито-целлюлозный щелок), гранулируют и после высушивания при 250-300 ºС обжигают во вращающейся печи при 1180-1220 ºС. Образующийся GeO возгоняется и улавливается в системе пылеулавливания. При степени возгонки 85-90 % содержание Ge в пыли составляло 0,5-1 %. Возгоны составляют 2-2,5 % от массы шихты и обогащаются германием примерно в 20 раз.

В последние годы успешно применяется для получения обогащенной германием пыли

циклонная плавка. Опыт показал, что циклонная плавка золы энергетических углей обеспечивает 20-40-кратное обогащение возгонов при извлечении германия ~92 %. Обогащенные возгоны обрабатывают HCl. При кипячении раствора тетрахлорид германия дистиллируется и может быть уловлен керосином (экстракция). Из органической фазы германий реэкстрагируют водой и водный раствор подвергают гидролизу. Полученный гидролитический осадок представляет собой богатый концентрат.

Металлургия техногенных ресурсов в производстве галлия. В настоящее время основным источником получения галлия служат отходы производства алюминия. На некоторых предприятиях галлий извлекают из отходов цинкового производства и газовых заводов (попутно с германием). Из железных руд галлий пока не извлекают.

Основным источником получения галлия в производстве глинозема и алюминия служат алюминатные растворы, в которых концентрируется до 70-80 % галлия (в виде галлата натрия) от его начального содержания. Кроме того, возможно извлечение галлия из отходов электролитического производства алюминия (остаточный анодный сплав, образующаяся при электролизе угольная пена). Помимо указанных продуктов алюминиевого производства, для извлечения галлия могут быть использованы осадки гидроксида алюминия со стен карбонизаторов, трубопроводов и емкостей для хранения алюминатных растворов, содержащие его повышенное количество.

Получение галлиевого концентрата из алюминатных растворов. Для извлечения галлия из растворов содово-известкового способа применяют двустадийную карбонизацию. На первой стадии вводят известь только для каустификации соды ($CaO:Na_2O_{карб}$=1:1). При 90-95 ºС за 1,5-2 ч основная часть галлия (85-95 %) переходит в раствор. При этом большая часть алюминия остается в осадке. После отделения осадка в раствор при 75 ºС вводят оксид кальция (Al_2O_3:CaO=1:3-3,2) для дополнительного осаждения алюмината кальция. После такой обработки 80-90 % алюминия отделяется от галлия.

Из щелочного раствора после отделения осадка фильтрацией осаждают глубокой карбонизацией галлиевый концентрат, содержание Ga_2O_3 в котором достигает ~1 %.

Из оборотных растворов процесса Байера галлий наиболее целесообразно выделять электролизом на ртутном катоде. Применение ртутного катода (амальгамный процесс) приводит к повышению перенапряжения водорода и позволяет выделить на поверхности ртути галлий, который затем, диффундируя в ртуть, образует амальгаму (растворимость галлия в ртути при 30 ºС равна 1,36 %). В результате диффузии обновляется поверхность ртути и, таким образом, происходит деполяризация катода.

Катодом служит железный полый вращающийся барабан, часть которого опущена в ртуть. Тонкая пленка ртути покрывает обе поверхности барабана. Анодом служит никелевая сетка в форме полуцилиндра. Поверхность анода составляет 1/20 поверхности катода.

Для растворов, содержащих 0,2-0,3 г/дм^3 Ga, установлен следующий оптимальный режим: температура 40-50 ºС, катодная плотность тока 0,45 А/дм^2, расход электроэнергии 155 кВт·ч/1 кг галлия. Электролиз ведут до концентрации галлия в ртути 0,3-0,4 %.

Амальгаму (0,3-0,4 % Ga) выщелачивают водой в реакторе из нержавеющей стали при нагревании до 100 ºС. Полученный раствор галлия недостаточно концентрирован, поэтому из него осаждают гидроксид галлия, нейтрализую раствор серной кислотой до pH=6. Осадок гидроксида обрабатывают вновь раствором едкого натра и получают раствор галлата натрия (60-80 г/дм^3 Ga). Из этого раствора галлий выделяют электролизом.

Извлечение галлия из отходов производства алюминия высокой чистоты. В течение ряда лет основным сырьем для получения галлия служили отработанные анодные сплавы после рафинирования алюминия. Разложение таких сплавов можно производить как путем выщелачивания измельченного сплава серной или соляной кислотой, так и путем анодного растворения. Дальнейшую переработку растворов ведут экстракционным способом. Эффективными экстрагентами являются кислородсодержащие органические растворители

– различные кетоны, спирты, сложные эфиры и т.п. Трехвалентное железо экстрагируется вместе с галлием, двухвалентное железо и медь остаются с алюминием в водном растворе. Поэтому для отделения железа раствор перед экстракцией обрабатывают каким-либо восстановителем. Для реэкстракции галлия из органического слоя последний промывают водой.

Контрольные вопросы:

1. Перечислите основные виды техногенного ренийсодержащего сырья.

2. Перечислите основные виды техногенного германийсодержащего сырья.

3. Перечислите основные виды техногенного галлийсодержащего сырья.

4. Основные способы извлечения рения из промышленных растворов?

5. Сущность амальгамного способа выделения галлия из алюминатных растворов?