Ivan Silin

Schriftenreihe zur
Aufbereitung und Veredlung

90

Aufbereitungstechnische Untersuchungen zur Anreicherung eines Bleivanadaterzes unter besonderer Berücksichtigung der Sulfidierung

Herausgeber:
Univ.-Prof. Dr. Kathrin Greiff
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Peter Quicker
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Hermann Wotruba

RWTHAACHEN

„Aufbereitungstechnische Untersuchungen zur Anreicherung eines Bleivanadaterzes unter besonderer Berücksichtigung der Sulfidierung“

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von **M. Sc. RWTH**

Ivan Silin

Berichter: **Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Bernd Friedrich**
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Daniel Goldmann

Tag der mündlichen Prüfung: 20.10.2023

Schriftenreihe zur Aufbereitung und Veredlung

herausgegeben von

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Kathrin Greiff
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Peter Quicker
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Hermann Wotruba

Band 90

Ivan Silin

Aufbereitungstechnische Untersuchungen zur Anreicherung eines Bleivanadaterzes unter besonderer Berücksichtigung der Sulfidierung

Shaker Verlag
Düren 2024

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2023)

Lehrstuhl für Anthropogene Stoffkreisläufe
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Kathrin Greiff
Wüllnerstraße 2
D - 52056 Aachen
Tel. +49(0)241 - 80-95700, Fax +49(0)241 - 8092232
E-Mail: lehrstuhl@ants.rwth-aachen.de

Lehr- und Forschungsgebiet Technologie der Energierohstoffe
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Peter Quicker
Wüllnerstraße 2
D - 52056 Aachen
Tel. +49(0)241 - 80-95705, Fax +49(0)241 - 8092624
E-Mail: info@teer.rwth-aachen.de

Lehr- und Forschungsgebiet Aufbereitung mineralischer Rohstoffe
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Hermann Wotruba
Lochnerstraße 4 - 20
D - 52056 Aachen
Tel. +49(0)241 - 80-97246, Fax +49(0)241 - 8092635
E-Mail: amr@amr.rwth-aachen.de

Copyright Shaker Verlag 2024
Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-9365-0
ISSN 1617-6545

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren
Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9
Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen 2018 und 2022 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehr- und Forschungsgebiet Aufbereitung mineralischer Rohstoffe (AMR) der RWTH Aachen unter der Leitung von Univ.-Prof. Dr.-Ing. Hermann Wotruba.

An vorrangiger Stelle möchte ich hier Herr Univ.-Prof. Dr.-Ing. Hermann Wotruba für die Inspiration, das mir entgegengebrachte Vertrauen und den gewährten Freiraum zur Ermöglichung dieser Arbeit sowie die stets geöffnete Tür herzlich danken.

Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Bernd Friedrich, Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling (IME) der RWTH Aachen, danke ich dafür, dass er sich kurzfristig bereit erklärt hat, Univ.-Prof. Dr.-Ing. Hermann Wotruba als Betreuer meiner Promotion zu ersetzen.

Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Daniel Goldmann, Institut für Aufbereitung, Recycling und Kreislaufwirtschaftssysteme der TU Clausthal, danke ich für das Interesse an der Arbeit und die Begutachtung dieser Arbeit.

Frau Univ. Prof. Dr.-Ing. Elisabeth Clausen, Lehrstuhl und Institut für Advanced Mining Technologies (AMT) der RWTH Aachen, danke ich für die Übernahme des Vorsitzes in meiner Doktorprüfung.

Ein besonderes großes Dankeschön für die langjährige Unterstützung, immerwährende Motivation und Hilfsbereitschaft geht an Christa Simons, Paul Ihl und Dr. Lars Weitkämper. Des Weiteren möchte ich Dr. Alexander Birich (IME) für die Ermöglichung der chemischen Analysen bedanken. Inhaltlich begleiteten mich weiterhin Devrim Gürsel, Dr. Dario Kremer, Vincent Merz, Klaus Hahn, und Samuel Viola mit wertvollen Anregungen, der Unterstützung bei den Analysen, zahlreichen Diskussionen und der großartigen gemeinsamen Zeit. Ich danke auch allen ehemaligen Kollegen und HiWis für die sehr schöne zusammenerlebte Zeit und das positive Arbeitsklima am AMR (Sergey, Christiane, Lea, Konstantin, Jutta, Janet, Ben, Step, Kilian, Martin, Theresa, Julian, Henning, Mirko).

Für die Liebe und Geduld danke ich ausdrücklich Meiner Ehefrau Margarita, die während meiner gesamten Promotionszeit einen wesentlichen Beitrag zu meinem Erfolg geleistet hat. Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern für die immerwährende Unterstützung in jeglicher Lebenslage herzlich bedanken.

Im Dezember 2023, Ivan Silin

Kurzzusammenfassung

Vanadium ist ein wichtiges Element für moderne und umweltfreundliche Technologien. In den letzten zehn Jahren ist Vanadium vermehrt in den Fokus gerückt und wurde in der Europäischen Union und den USA als kritischer Rohstoff eingestuft. Aufgrund der chemischen Eigenschaften ist Vanadium wichtig für hochleistungsfähige Werkstoffe und für die Anwendung in der Industrie erneuerbarer Energien, insbesondere für die großausgelegten Energiespeicherungssysteme. Der prognostizierte Bedarf an Vanadium wird sich bis 2050 um bis zu 73 % erhöhen. Heutzutage sind vanadiumhaltige Titanmagnetitlagerstätten weltweit die wichtigsten Vanadiumvorkommen, die sich in Russland, China und Südafrika befinden. Derzeit werden diverse vanadiumhaltige Quellen wie Kohlenaschen, Schlacken, Stäube und Schiefer untersucht, um den prognostizierten Bedarf an Vanadium zu decken.

Bleivanadatlagerstätten sind eine vergessene, aber vielversprechende Quelle für die Vanadiumgewinnung. Vanadium vorkommend in einem Bleivanadaterz wird durch Bleivanadatminerale wie Vanadinit, seltener Descloizit und Mottramit vertreten. Nach dem Stand der Technik besteht die konventionelle Verarbeitung der Bleivanadaterze aus einer mechanischen Aufbereitung (Dichtesortierung und Flotation) und einer kombinierten pyro- und hydrometallurgischen Behandlung der Bleivanadatkonzentrate. Seit Ende der 1970er Jahren wurden Bleivanadatkonzentrate auf dem Weltmarkt nicht mehr als Rohstoff angeboten. Produktionsketten von diesen Konzentraten bis hin zu metallischem Blei und Vanadiumverbindungen wurden langfristig eingestellt, ebenso die Forschungsaktivitäten in diesem Bereich.

Die Reserven der Bleivanadatlagerstätten waren damals jedoch nicht vollständig erschöpft. Darüber hinaus wurden die zahlreichen kleinen Bleivanadatvorkommen weltweit aufgrund der geringen Mengen und Tonnagen nicht bewertet oder nicht bilanziert und in der Regel als ungenügend erkundete Vanadatvorkommen eingestuft. Die Ausbeutung kleiner Bleivanadatlagerstätten ist heute durch den Kleinbergbau möglich. Geringe Investitionskosten, die Mobilität der Anlagen, ein flexibles Arbeitsumfeld und vor allem kurze Inbetriebnahmezeiten sind die wesentlichen Vorteile für die Erkundung kleiner Bleivanadatlagerstätten.

In der vorliegenden Arbeit werden die Aufbereitung einer Erzprobe aus einer Bleivanadatlagerstätte und die metallurgische Behandlung der gewonnenen hoch- und minderwertigen Bleivanadatkonzentrate untersucht. Zunächst wurde das Erz nach der Probencharakterisierung mittels Dichtesortierung und Flotation aufbereitet. Basierend auf diesen Ergebnissen der Laboruntersuchungen wurde die Pilotanlage mit einem vereinfachten Fließschema für die mechanische Aufbereitung von Roherz ausgelegt. Der experimentelle Betrieb der Pilotanlage vor Ort

zeigte, dass es möglich ist, mittels Zerkleinerung und Dichtesortierung die hochwertigen Bleivanadatkonzentrate aus dem Bleivanadaterz zu gewinnen (12 – 16 % V_2O_5 und 60 – 68 % Pb).

Gegenwärtig sind die erzeugten Bleivanadatkonzentrate durch hohen Strafgebühren wegen hoher Arsenmengen (0,2 – 1,5 %) nur begrenzt als Bleikonzentrate verkaufsfähig. Leider wird Vanadium von den Abnehmern nicht als zahlbares Metall angesehen und geht bei dem herkömmlichen pyrometallurgischen Verfahren von Bleisulfidkonzentraten verloren. Die in dieser Arbeit untersuchte Sulfidierungsmethode könnte für eine unabhängige Behandlung der Bleivanadatkonzentrate in Frage kommen.

Diese Untersuchung umfasst die Gewinnung des Vanadiums aus Vanadinit mittels einer Sulfidierungsreaktion (anionische metasomatische Austauschreaktion), wodurch die pyrometallurgische Behandlung vermieden wird und die Trennung von Blei und Vanadium in zwei unabhängige Produktionsrouten vereinfacht wird. Der Prozess beinhaltet die Umwandlung von Vanadinit in Bleisulfid mit gleichzeitiger Gewinnung von Vanadium, Arsen, Phosphor und Chlor in die Lösung. Die unlöslichen bleisulfidhaltigen Rückstände werden durch Filtration von der Laugungslösung getrennt.

Entsprechend der Ergebnisse ist die Gewinnung des Vanadiums aus reinen Vanadinitproben und aus in dieser Arbeit erzeugten hoch- und minderwertigen arsenhaltigen Bleivanadatkonzentraten in Laugungslösung ohne pyrometallurgische Behandlung möglich. Gleichzeitig ist die vollständige Reinigung der Bleikonzentrate von Arsen möglich. Im Rahmen dieser Untersuchung wird das Potenzial dieser Sulfidierungsmethode für die Behandlung von bleivanadathaltigen Materialien sowie der mögliche Verlust von Vanadium bewertet und diskutiert.

Abstract

Vanadium is an important element for modern and green technologies. Vanadium has been strongly moving into focus in the last decade and relates to critical raw materials in the EU and the USA. Due to its chemical properties, vanadium is important for high-performing materials and for applications in the renewable energy industry, especially large-scale energy storage systems. The forecasted demand of vanadium will increase up to 73 % until 2050. Nowadays, the primary worldwide sources for vanadium are vanadiferous titanomagnetite deposits, located in Russia, China and South Africa. Currently, various vanadium bearing sources like coal ash, slags, dusts and shales are investigated to cover the forecasted demand of vanadium.

Lead vanadate ore deposits are a forgotten but promising source for vanadium extraction. Lead vanadate ore are represented by lead vanadate minerals like vanadinite, rarely descloizite and mottramite. According to the state-of-the-arts, the conventional processing of lead vanadate ores includes concentration stages (gravity concentration and flotation), and a combined pyro- and hydrometallurgical treatment of lead vanadate concentrates. Since the late 1970s, lead vanadate concentrates were not presented in global market as commodity anymore. The production chain from concentrate to metallic lead and vanadium compounds is also missing and the research activities were stopped on a long term and lost.

The reserves of the lead vanadate deposits were not completely exhausted in the last century, though. Moreover, due to the small volumes and tonnages the numerous amounts of small lead vanadate deposits worldwide were not estimated or not counted to the balance sheet and usually classified as non-productive vanadate deposits. Nowadays, the exploitation of small-scale lead vanadate deposits is feasible by means of small-scale mining. The low investment costs, plant mobility, a flexible working environment and especially short commissioning times imply the major manageable advantages for exploration of small lead vanadate deposits.

In current work, the mineral processing of an ore sample from one lead vanadate deposit and metallurgical treatment of obtained high- and low-grade lead vanadate concentrates are investigated. After sample characterisation, the ore was treated using gravity separation and flotation. Based on the laboratory investigation results, the pilot plant with a simplified flowsheet for the mechanical treatment of ROM ore was designed. The experimental exploitation of small-scale pilot plant on original location showed that it is possible to obtain a high-grade lead-vanadate concentrates from a lead vanadate ore using comminution and gravity separation (12 – 16 % V_2O_5 and 60 – 68 % Pb).

Currently, the produced lead-vanadate concentrates are just limited saleable as a lead concentrate with high penalty element charges for high amounts of arsenic (0,2 – 2,5 %). Unfortunately, vanadium is

not considered as payable metal by consumers and lost in the conventional pyrometallurgical process of lead sulfide concentrates. The investigated sulfidization method in this work could be become feasible for an independent treatment of lead vanadate concentrates.

This research implies the extraction of vanadium from vanadinite using sulfidization reaction (anion metasomatic replacement reaction), avoiding the pyrometallurgical stage and simplifying the separation of lead and vanadium in two independent production routes. The process implies the conversion of vanadinite to lead sulfide with a simultaneously extraction of vanadium, arsenic, phosphorous and chlorine into the solution. The insoluble lead sulphide contained residues are separated from the pregnant leaching solution by filtration.

According to the results, the recovery of vanadium from pure vanadinite samples and the obtained in this work low- and high-grade arsenic-bearing lead vanadate concentrates in leaching solution without pyrometallurgical treatment is feasible. Simultaneously, the completely purification of lead concentrates from arsenic is achievable. Within this investigation, the potential of this sulfidization method for the treatment of lead vanadate containing materials as well as the possible loss of vanadium are reviewed and discussed.

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung ..... **i**

Abstract ..... **iii**

1 Einleitung **1**

2 Basismetallische Vanadatlagerstätte **7**

2.1 Lagerstättenkunde 7

2.2 Verbreitung der Bleivanadatvorkommen in der Welt 9

2.3 Wirtschaftlich relevante und begleitende Minerale und Metalle in den Oxidationszonen . 11

2.4 Bleivanadatminerale und ihre Eigenschaften 13

3 Aufbereitung und Behandlung der Bleivanadaterze: Stand der Technik **15**

3.1 Allgemeine Informationen 15

3.2 Dichtesortierung 16

3.3 Flotation 18

3.4 Aufbereitungsanlagen der Bleivanadaterze 22

3.5 Metallurgische Behandlung der Bleivanadatkonzentrate 29

3.6 Empfehlungen zur optimalen technischen Prozessentwicklung der Bleivanadaterze 32

4 Materialien und Methoden **38**

4.1 Versuchsmaterial 38

4.1.1 Bleivanadaterz 38

4.1.2 Vanadinit 38

4.1.3 Gangminerale 38

4.2 Verwendete Chemikalien 39

4.3 Analytik 39

4.4 Apparative Ausstattung 40

4.4.1 Magnetscheidung 40

4.4.2 Dichtesortierung 41

4.4.3 Flotation 41

4.4.4 Sulfidierung 42

5 Charakterisierung und gravimetrische Aufbereitung eines Vanadiniterzes **43**

5.1 Makro- und mikroskopische Beschreibung des Roherzes 43

5.2 Charakterisierung des Versuchsguts 49

5.3 Zielsetzung und Versuchsdurchführung 53

5.4 Darstellung der Ergebnisse 55

5.5 Diskussion zur optimalen Erzvorbereitung für die Trennprozesse 59

6 Experimenteller Betrieb der Pilotanlage zur Dichtesortierung des Bleivanadaterzes 62

6.1 Auslegung der Pilotanlage 62

6.2 Betrieb der Pilotanlage 64

6.3 Aufbereitungsergebnisse der Pilotanlage 65

6.4 Nachreinigung der Konzentrate mittels der Magnetscheidung 67

6.5 Diskussion der Ergebnisse 70

7 Untersuchungen zur Flotation des Vanadinits und des Bleivanadaterzes 73

7.1 Untersuchung zur reinmineralischen Flotation 73

7.1.1 Zielsetzung und Versuchsdurchführung 75

7.1.2 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse 76

7.2 Untersuchungen zur Erzflotation 86

7.2.1 Zielsetzung und Versuchsdurchführung 87

7.2.2 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse 87

8 Untersuchungen zur Sulfidierung des Vanadinits und der Bleivanadatkonzentrate 93

8.1 Sulfidierung des reinen Vanadinits 93

8.1.1 Zielsetzung und Versuchsdurchführung 98

8.1.2 Darstellung der Ergebnisse 98

8.2 Sulfidierung der Bleivanadatkonzentrate 103

8.2.1 Zielsetzung und Versuchsdurchführung 105

8.2.2 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse 105

8.2.3 Diskussion zur Sulfidierung von Descloizit 113

9 Untersuchungen zur Anreicherung des Bleisulfides aus Laugungsrückständen 117

9.1 Zielsetzung und Versuchsdurchführung 117

9.2 Flotation der Laugungsrückstände 117

10 Verfahrensvorschläge zur Behandlung von Bleivanadaterzen im Kleinbergbau 121

11 Zusammenfassung 124

Literaturverzeichnis 128

Anhang 139

Abbildungsverzeichnis 171

Tabellenverzeichnis 173

Abkürzungsverzeichnis 174