

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА
КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОКИСЛЕННЫХ
НИКЕЛЕВЫХ РУД УРАЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
РАСТВОРОВ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ**

В. М. Аленичев, А. Б. Уманский, А. М. Ключников

Институт горного дела УрО РАН, г. Екатеринбург

Поступила в редакцию 04.09.2012 г.

Аннотация. Целью данной работы было изучение и поиск оптимальных условий извлечения никеля в продуктивные растворы из окисленных никелевых руд методом сернокислотного кучного выщелачивания. Из экономических и технологических соображений рекомендовано проводить процесс выщелачивания раствором серной кислоты с концентрацией 100 г/л до достижения массового соотношения раствор: руда на уровне 2,5-2,7. Было показано, что в данных условиях можно извлечь в раствор 73% никеля из руды.

Ключевые слова: окисленные никелевые руды, кучное выщелачивание, серная кислота, серпентинит, гетит, гидрогетит.

Abstract. The aim of these studies was to investigate and find the most effective way of extracting nickel into the pregnant leach solution from nickel oxide ore by means of sulphuric acid heap leaching. By taking economic and technical considerations into account, the process parameters were optimized as; leaching with solution of sulfuric acid 100 g/l till 2.5-2.7 solution to ore weight ratio was achieved. It was founded that by such way 73% of nickel present in the ore could be extracted into the solution.

Keywords: nickel oxide ore, heap leaching, sulfuric acid, serpentinite, goethite, hydrogoethite.

ВВЕДЕНИЕ

Окисленные никелевые руды - важный резерв добычи никеля в нашей стране. На Урале сосредоточены большие разведанные запасы окисленных никелевых руд, содержащих 0,6-1,4 % никеля [1]. Традиционно переработка данных руд на Урале осуществляется с применением пирометаллургических процессов - методами шахтной плавки с получением штейна [1,2]. Этот процесс экономически малоэффективен и экологически несовершенен. С истощением богатых руд, ростом цен на энергоносители, а также повышением экологических требований традиционная пирометаллургическая схема производства никеля на Урале становится нерентабельной. Бедные руды, содержащие менее 1,1% никеля, а также повышенные количества магния, технологически сложно и экономически невыгодно перерабатывать этим способом [3].

Таким образом, проблема эффективной переработки окисленных никелевых руд, особенно для

Уральского региона, до настоящего времени остается весьма актуальной.

Вариантом выхода из создавшегося положения может быть использование гидрометаллургических способов вскрытия руды и переработки полученных растворов. Известны способы переработки руд, основанные на автоклавном сернокислотном вскрытии с последующей переработкой растворов с использованием различных технологических приемов: осаждения, сорбционного и экстракционного концентрирования [3]. Таким образом, вопросы переработки никелевых растворов изучены достаточно полно.

В то же время технологические схемы с применением автоклавов могут быть рентабельны лишь при эксплуатации заводов большой мощности, производящих не менее 20000 т никеля в год [3], что не позволяет в полной мере реализовать автоклавные процессы на уральских никелевых заводах. В связи с этим необходима разработка наиболее простых и экономичных способов извлечения никеля из окисленных руд в раствор. К таковым, в первую очередь, относятся сернокислотное куч-

ное и подземное выщелачивание. Ранее была показана возможность вскрытия окисленных никелевых руд растворами серной кислоты при повышенной температуре и атмосферном давлении [4,5], что может служить косвенным указанием на целесообразность применения методов кучного выщелачивания. Поэтому в данной работе была поставлена задача - в укрупненных лабораторных условиях опробовать возможность выщелачивания никеля методами кучного выщелачивания.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В лабораторных условиях имитацией кучного выщелачивания является перколяционное. Эксперименты проводили в перколяторах, в которые загружались навески руды по 20 кг. Руда предварительно дробилась до класса -10 мм. Подача раствора осуществлялась сверху вниз (инфильтрационный режим), со скоростью подачи раствора на уровне 0,05 м³/(т *сут), что примерно соответствует условиям и параметрам кучного выщелачивания [3]. Для проведения укрупненных поисковых исследований выбрана руда наиболее распространенного железо-магнетизиального типа на примере образца, взятого с одного из месторождений Свердловской области.

Метрологические характеристики руды:

- химический состав, %: 1,01 Ni, 0,02 Co, 15,5 Mg, 12,1 Fe, 1,20 Al, 21,5 Si, 0,27 Mn. Основными компонентами данной пробы являются магний, железо и кремний, по химическим и минералогическим характеристикам данная руда является типичной для уральских месторождений [3,6];
- породообразующими минералами данного образца руд являются антигорит (45%), тальк (22%), тримолит (14%), гриналит (10%) и кварц (7%);
- по фазовому составу и структуре относится к рыхлым, глинистым отложениям коры выветривания;
- физические свойства: плотность руды равна 1,28 г/см³, скорость фильтрации через слой руды составляет 0,8 м/сут.

Минералогические исследования выполнены с номинальной погрешностью не более 10% на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Дифрактограммы снимали в интервале углов 2 θ от -12° до 164° в монохроматическом медном K α -излучении с шагом 0,05° и скоростью съемки 5 град/мин. Идентификацию фаз проводили при помощи базы данных PDF-4. Химический

анализ проводился с помощью атомно-абсорбционного спектрометра Perkin Elmer.

При перколяционных испытаниях пробовались различные концентрационные режимы выщелачивания. Концентрация кислоты в выщелачивающих растворах варьировалась от 30 до 200 г/л. Выбор данных концентраций обусловлен данными о результатах предыдущих исследований [4,5].

В процессе испытаний фиксировались содержания никеля, примесных элементов, а также серной кислоты в порциях продуктивных растворов. На основании этого рассчитывалось извлечение никеля и выход в раствор примесей в зависимости от соотношения пропущенных через перколятор растворов (соотношение Ж:Т, м³:т). Кроме того, производился расчет удельных расходов серной кислоты на единицу выщелоченного никеля или массы руды (кислотоёмкость руды), определяемые по разности между начальным и остаточным содержанием серной кислоты в исходном и продуктивном растворах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетические кривые выщелачивания, представлены на рисунке 1, свидетельствуют, что с повышением концентрации серной кислоты скорость извлечения никеля в раствор монотонно возрастает.

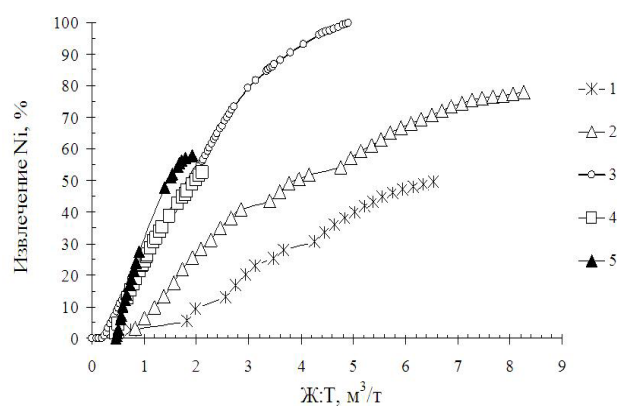


Рис. 1 Кинетические кривые извлечения никеля в раствор при выщелачивании растворами с концентрацией серной кислоты, г/л: 30(1), 50(2), 100(3), 150(4), 200(5).

Очевидно, что с повышением концентрации серной кислоты возрастает не только скорость растворения никеля, но и скорость растворения примесных элементов, причем скорость растворения примесей может нарастать опережающими темпами. Таким образом, целесообразно

найти оптимум концентрационного режима, обеспечивающий минимальный удельный расход никеля при приемлемой для методов кучного выщелачивания степени извлечения, составляющей не менее 70% [7].

По рисунку 2, представляющему взаимосвязь удельных расходов серной кислоты на единицу массы переведенного в раствор никеля с величиной степени выщелачивания никеля, легко убедиться, что существует оптимум концентрации кислоты в выщелачивающем растворе, обеспечивающий минимальное значение удельного расхода кислоты.

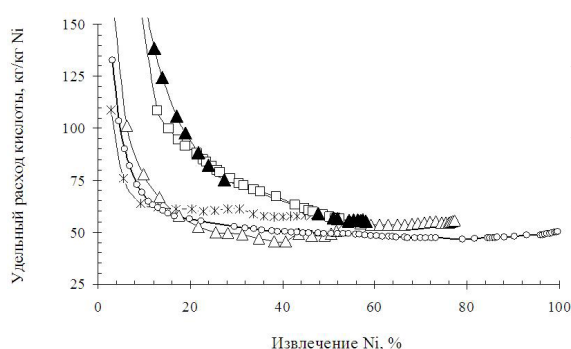


Рис. 2. Взаимосвязь удельных расходов серной кислоты со значением степени извлечения никеля в раствор при выщелачивании растворами с концентрацией серной кислоты, г/л: 30(1), 50(2), 100(3), 150(4), 200(5).

Очевидно, что наилучшие показатели обеспечиваются при режиме подачи 100 г/л серной кислоты - в данном случае обеспечивается минимальное значение удельного расхода кислоты, асимптотически стремящееся к 49-50 кг/кг извлеченного никеля. В то же время применение режимов 30-50 г/л приводит к достижению удельных расходов на уровне 55-58 кг/кг, что связано, по-видимому, с определенными диффузионными трудностями, характерными для растворов с недостаточно высокой концентрацией растворителя [7]. Очевидно, что применение растворов с концентрацией серной кислоты 30-50 г/л нецелесообразно для выщелачивания никеля, в том числе по причине длительности взаимодействия. Применение растворов свыше 150-200 г/л также является нерациональным, так как приводит к перерасходу реагента: удельные расходы кислоты стабилизируются на уровне 55-56 кг/кг никеля.

В то же время применение на выщелачивании раствора с содержанием H_2SO_4 200 г/л сопровождается кольматацией порового пространства перколятора по причине выпадения гидроксидов

железа при движении фронта нейтрализации. В результате, скорость фильтрации резко упала до достижения временного интервала, соответствующего $Ж:Т=0,5$, что неприемлемо в условиях участка кучного выщелачивания. Кроме того, появление никеля в продуктивных растворах наблюдается с большим запаздыванием, только при $Ж:Т=0,8$, что также весьма нежелательно. Таким образом, применение растворов с содержанием кислоты 200 г/л нецелесообразно.

Отмечено, что максимизация выработки никеля является целесообразной для всех изученных концентрационных режимов, так как рост извлечения никеля вплоть до 70% и выше сопровождается стабилизацией значений удельных расходов на постоянном уровне. При этом с увеличением количества пропущенных через перколятор растворов наблюдалось повышение остаточной концентрации кислоты в продуктивных растворах.

Ввиду показной эффективности режима с подачей кислоты на уровне 100 г/л данный опыт был расширен во времени - до достижения извлечения никеля на уровне 99,7%, в то время как эксперименты с режимами более высоких концентраций были остановлены при достижении концентраций серной кислоты в продуктивных растворах на уровне 20 г/л.

Изменение во времени концентраций компонентов в продуктивных растворах при проведении эксперимента, представленное на рисунке 3, позволяет отметить следующее.

Очевидно, что до достижения 75-80% извлечения никель переходит в раствор практически с постоянной скоростью - концентрации никеля на данном временном интервале поддерживаются стабильно на уровне 2,2-2,6 г/л, что является довольно высоким показателем. В то же время, практически до достижения 70-73% извлечения никеля проскок серной кислоты в продуктивные растворы невелик - и составляет порядка 0,5-3 г/л.

При этом, после достижения извлечения выше 70% наблюдается резкий рост концентрации кислоты в растворе до 20 г/л. Далее следует повышение до стабильного уровня в 50-60 г/л. В то же время, наблюдается резкий подъем содержания железа в растворах.

Таким образом, в случае реализации технологических схем переработки растворов, предполагающих работу с растворами с невысокими содержаниями избыточной кислоты, очевидна целесообразность сокращения времени выщелачивания на технологически приемлемом уровне.

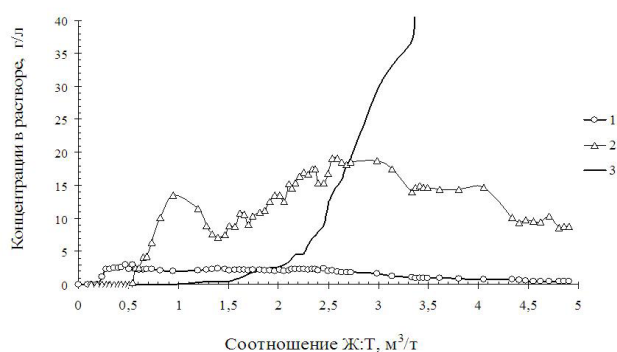


Рис. 3. Изменение концентраций компонентов в продуктивных растворах при выщелачивании раствором серной кислоты с концентрацией 100 г/л: никель (1), железо (2), серная кислота (3).

Как известно, технологии переработки никелевых растворов аналогичного состава предполагают проведение предварительной операции гидролитической очистки от железа, достигаемой нейтрализацией растворов до рН 3-5. Из очищенного раствора далее проводят концентрирование никеля методами осаждения труднорастворимых соединений, сорбции или экстракции [1-3,5]. Исходя из этого, в литературе было определено значение избыточной концентрации серной кислоты в растворах, содержащих около 2,2-2,5 г/л никеля, при котором переработка растворов будет все еще рентабельной. Данное значение составляет около 20 г/л [5].

Исходя из сказанного выше, оптимальная степень извлечения на изучаемом рудном материале находится на уровне около 70-73%, так как предполагает получение растворов с содержанием серной кислоты не выше 20 г/л при концентрации никеля около 2,5 г/л. В то же время массовое соотношение Ж:Т пропущенных растворов достигает

всего около 2,5-2,7. Очевидно, что при повышении мировых рыночных цен на никель предельное граничное значение избыточной концентрации кислоты может быть изменено в большую сторону, что, в свою очередь, приведет к возможности повысить технологически приемлемые границы показателей извлечения никеля в раствор.

Отметим, что применение более разбавленных растворов не приводит к сокращению удельных значений избыточной концентрации кислоты в продуктивных растворах в расчете на единицу массы никеля в растворе. Так, использование растворов серной кислоты с содержанием 50 г/л на момент достижения 70% извлечения никеля приводит к появлению растворов, содержащих 1,4-1,5 г/л никеля при 12-13 г/л кислоты, что является аналогичным показателем.

Таким образом, значение концентрации серной кислоты на уровне 100 г/л является оптимальным не только с точки зрения расхода кислоты на выщелачивание, но исходя из обеспечения оптимального значения избыточной кислотности продуктивных растворов.

Данные по выходу примесей в раствор в процессе выщелачивания подтверждают сделанные выше выводы об оптимальном значении рабочей концентрации кислоты. Как видно из рисунка 4, в режимах с подачей кислоты 30-50 г/л, а также 150 и 200 г/л наблюдается повышенный выход в раствор магния и железа. Таким образом, кислота в данных условиях тратится непроизводительно, растворяя преимущественно серпентиниты и железистые охры, и в меньшей степени затрагивая соединения никеля, что подтверждается достигнутыми показателями удельных расходов, представленными на рисунке 2.

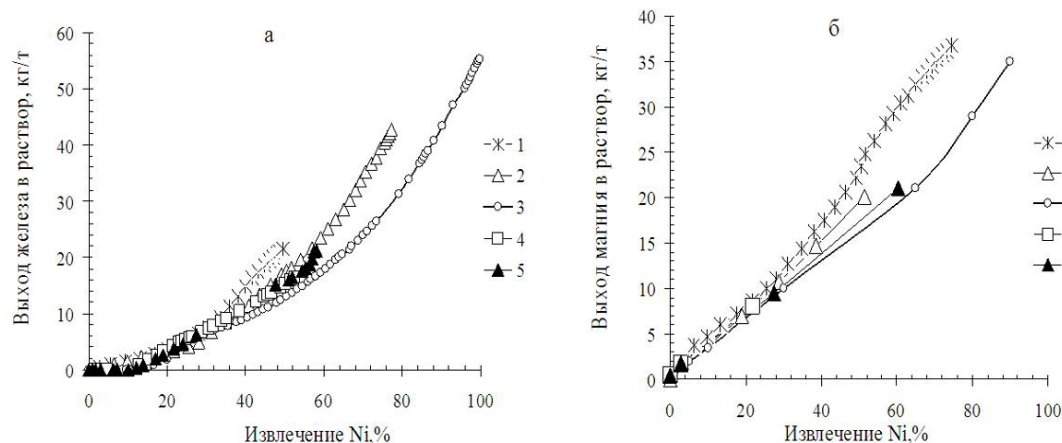


Рис. 4. Взаимосвязь показателей выхода железа (а) и магния (б) с тонны руды в раствор со степенью извлечения никеля при выщелачивании растворами с концентрацией серной кислоты, г/л: 30 (1), 50 (2), 100 (3), 150 (4), 200 (5).

В то же время, обращает на себя внимание наличие для всех изученных режимов выщелачивания строгой линейной зависимости выхода в раствор примесей от степени извлечения никеля (до достижения извлечения никеля около 60%). Это свидетельствует о невозможности селективного выделения никеля в раствор в отсутствие примесей, а значит, и о невозможности радикального снижения расходов серной кислоты.

Для объяснения причин низкой селективности извлечения никеля были проведены минералогические исследования исходной пробы, а также проб после кислотной обработки в перколяторах.

При минералогических исследованиях исходной пробы руды выявлено, что отдельные минералы никеля и кобальта в руде отсутствуют. Катионы данных металлов преимущественно изоморфно замещают ионы магния и железа в кристаллической решетке серпентинитов [3,6], в состав которых входят главным образом минералы антигорит и гриналит. Кроме того, отмечено нахождение до 20% рудного никеля в виде изоморфных включений в кристаллическую решетку гетита и гидрогетита, образующих зерна размерами порядка 0,05-0,1 мм. Изоморфное включение никеля в минералы железа и магния предполагает также неизбежность перехода в раствор данных примесных элементов пропорционально извлечению никеля, что и наблюдается в реальности.

Таким образом, согласно химическому составу руд можно прогнозировать, что при сернокислотном выщелачивании руд в раствор будут активно переходить железо и магний, являющиеся основными примесными элементами, что, в свою очередь, должно повлечь большой расход кислоты на выщелачивание. Как видно по рисунку 4, основными потребителями кислоты являются серпентиниты и гетитные минералы - то есть кислота, в основном, расходуется на взаимодействие с соединениями магния и железа. По рисунку 4 также видно, что серпентиниты и минералы гетитного ряда, содержащиеся в окисленных рудах, обладают очень высокой реакционной способностью в сернокислых растворах широкого диапазона концентраций.

Очевидно, что при условии практически полного расхода серной кислоты на основные рудовмещающие минералы, являющиеся весьма реакционноспособными в кислой среде, должна наблюдаться линейная зависимость между расходом кислоты и извлечением никеля в раствор. Действительно, как показывают данные, полу-

ченные расчетным путем с помощью анализа кинетических кривых выщелачивания, повышение извлечения никеля происходит прямо пропорционально количеству кислоты, затраченной на выщелачивание. Это в очередной раз доказывает невозможность радикального сокращения удельных расходов серной кислоты при выщелачивании окисленных никелевых руд.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены закономерности процессов перколяционного выщелачивания окисленных никелевых руд растворами с концентрацией серной кислоты 30-200 г/л. Выявлено, что процесс протекает с низкой селективностью, в силу чего характеризуется высокими показателями удельного расхода кислоты (50-60 кг/кг никеля). Показано, что высокие расходы кислоты на выщелачивание обусловлены морфологическими особенностями никелевого оруднения. Рекомендовано проводить выщелачивание растворами с содержанием серной кислоты около 100 г/л, что позволит вести отработку руд с достижением извлечения около 70-73% с получением продуктивных растворов, содержащих около 2,2-2,7 г/л никеля при незначительном избытке серной кислоты. При этом возможно повышение извлечения до 90 % и выше, однако данное повышение степени извлечения будет лимитироваться ограничениями, накладываемыми на значение концентрации серной кислоты в продуктивном растворе при его переработке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Худяков И. Ф. *Металлургия меди, никеля и кобальта* : в 2 ч. / И. Ф. Худяков [и др.] — М. : *Металлургия*, 1977, 1 ч. — 296 с.
2. Синельникова Н.В. *Гидрометаллургия меди и никеля* / Н. В. Синельникова [и др.] — М.: *Цветметинформация*, 1976 — 62 с.
3. Резник И. Д. *Никель* / И.Д.Резник, Г. П. Ермаков, Я. М. Шнеерсон. В 3 т. — М: *ООО «Наука и технологии»*, 2001, Т.2.: *Окисленные никелевые руды*. — 468 с.
4. Уманский А.Б. *Гидрометаллургическая технология переработки отвалов серпентинита с выделением никелевого концентрата* / А.Б. Уманский, А.М. Ключников // *Труды Международного Конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов»*. — Екатеринбург: *ООО «УИПЦ»*, 2012. — С. 419-422.
5. McDonald R.G. *Atmospheric Acid Leaching of Nickel Laterites. Review: Part I. Sulphuric Acid*

Technologies. / R.G. McDonald, B.I. Whittington // Hydrometallurgy. — 2008. — Vol. 91. — P. 33-55.

6. Пименов Л. И. Переработка окисленных никелевых руд / Л. И. Пименов, В. И. Михайлов

— М.: Metallurgy, 1972 – 329 с.

7. Вольдман Г. М. Теория гидрометаллургических процессов / Г. М. Вольдман, А. Н. Зеликман – М.: Интернет Инжиниринг, 2003 – 424 с.

Аленичев Виктор Михайлович — д-р техн. наук, профессор Института горного дела УрО РАН, г. Екатеринбург; e-mail: alenichev@igduran.ru

Уманский Алексей Борисович — канд. техн. наук, Институт горного дела УрО РАН; e-mail: pdwn1982@yandex.ru,

Ключников Антон Михайлович — аспирант, Институт горного дела УрО РАН; e-mail: kl-anton-mih@yandex.ru

Alenichev Victor M. — Doc. Tech. Sci., Professor, Institute of Mining, Ural Branch of Russian Academy of Science; e-mail: alenichev@igduran.ru

Urmanskii Alexey B. — Cand. Tech. Sci., Institute of Mining, Ural Branch of Russian Academy of Science; e-mail: pdwn1982@yandex.ru

Klyushnikov Anton M. — Post Graduate Student, Ural Branch of Russian Academy of Science; e-mail: kl-anton-mih@yandex.ru