

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»  
(ФИЦ КНЦ РАН)  
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКОЛОГИИ СЕВЕРА  
(ИППЭС КНЦ РАН)

*На правах рукописи*

Горячев Андрей Александрович

ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕРМОГИДРОХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД И  
ТЕХНОГЕННЫХ ПРОДУКТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СУЛЬФАТА  
АММОНИЯ

Специальность 2.8.9. – «Обогащение полезных ископаемых»

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук  
Макаров Дмитрий Викторович

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. Состояние сырьевой базы меди и никеля и возможности переработки медно-никелевых руд.....	13
1.1. Ресурсная ценность медно-никелевого сырья Мурманской области.....	13
1.2. Воздействие обогатительных предприятий и сульфидных техногенных образований на состояние окружающей среды .....	26
1.3. Традиционные методы переработки медно-никелевого сырья.....	33
1.4. Перспективы использования сульфата аммония в процессе обогащения .....	39
Выводы по главе 1 .....	43
2.1. Объекты исследования .....	44
2.1.1. Черновой медно-никелевый концентрат .....	44
2.1.2. Руда Аллареченского техногенного месторождения.....	45
2.1.3. Руда месторождения Нюд II .....	46
2.2. Методы исследования.....	47
2.2.1. Низкотемпературный обжиг сульфидного сырья и водное выщелачивание смеси.....	47
2.2.2. Извлечение металлов из продуктивных растворов .....	48
ГЛАВА 3. Низкотемпературный обжиг синтезированных минералов .....	50
3.1. Обжиг синтезированного пентландита .....	50
3.2. Обжиг синтезированного халькопирита.....	53
3.3. Обжиг синтезированного борнита.....	57
3.4. Обжиг синтезированного пирротина .....	59
Выводы по главе 3.....	64
ГЛАВА 4. Низкотемпературный обжиг медно-никелевого сырья .....	65
4.1. Низкотемпературный обжиг руды Аллареченского техногенного месторождения .....	65
4.2. Низкотемпературный обжиг чернового медно-никелевого концентрата.....	75
4.3. Низкотемпературный обжиг руды месторождения Нюд II .....	88

4.4. Исследование влияния способа измельчения сырья на извлечение металлов в раствор.....	98
Выводы по главе 4.....	101
ГЛАВА 5. Осаждение металлов из продуктивных растворов и способы утилизации осадка.....	102
5.1 Извлечение меди из раствора методом цементации.....	102
5.2. Осаждение железа из раствора .....	112
5.3. Извлечение никеля и кобальта с помощью брусита.....	115
5.4. Способы утилизации растворов и осадков технологической схемы. ....	119
5.5. Ожидаемый экономический эффект от внедрения технологии низкотемпературного обжига. ....	121
Выводы по главе 5.....	123
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	124
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	126

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** К настоящему моменту в мире открыто более 400 месторождений медно-никелевых руд, в том числе 235 сульфидных и 155 силикатных. По состоянию на конец 2022 года суммарные запасы меди и никеля в мире оценивались в 870 и 94 млн тонн, соответственно [105]. На долю месторождений сульфидных медно-никелевых руд приходится около 65% общемирового производства никеля, составляющего приблизительно 2.4 млн т/год. Кроме того, из этих руд производят около 700 тыс. т/год меди, а также металлы платиновой группы. При этом темпы роста производства и потребления меди и никеля в XXI веке постепенно возрастают, что связано с ведущей ролью этих металлов в развитии базовых отраслей промышленности многих стран мира [61].

Несмотря на столь значительные запасы меди и никеля, качество руд, поступающих на обогащение, постепенно снижается, и предприятия вынуждены вовлекать в переработку более труднообогатимое сырье. Забалансовые руды и отходы обогащения характеризуются низким содержанием полезных компонентов, наличием окисленных форм, значительным количеством тонкой сульфидной вкрапленности. Физические методы обогащения – флотация, гравитационная и магнитная сепарация, являющиеся самыми экономичными, малоэффективны для переработки таких руд. Относительная простота и дешевизна традиционных методов обогащения до настоящего времени позволяла рентабельно работать многим ведущим предприятиям горно-обогатительной и металлургической отраслей промышленности, однако в настоящее время получаемые концентраты характеризуются низким качеством.

Например, многолетняя эксплуатация месторождений медно-никелевых руд Печенгского рудного поля привела к необходимости вовлечения в переработку сырья с усложненной морфологией вкрапленности сульфидных минералов. При этом традиционно используемые технологические схемы и реагентные режимы не обеспечивают получение необходимых показателей обогащения [95, 20]. Преобладающим типом руд в настоящее время являются вкрапленные руды в серпентинитах, они составляют около 80% объема руд, поступающих на флотацию.

Схема обогащения вкрапленных медно-никелевых руд представлена двухстадиальным измельчением и широким фронтом флотации, включающим межцикловую, основную, контрольную, перечистные операции и дофлотацию промпродуктов. Потери никеля с хвостами обогащения составляют около 25% от содержания в руде, и могут повышаться до 35% при вовлечении в переработку труднообогатимых тонковкрапленных руд [95].

Экстенсивный тип ведения горно-обогатительных работ подразумевает неполную отработку уже вскрытых месторождений и накопление значительных запасов отходов. В обоих случаях в условиях гипергенеза происходят существенные изменения минерального состава сульфидных руд, что приводит к их разубоживанию – снижению содержания полезных компонентов, снижению контрастности поверхностных свойств сульфидов и появлению окисленных форм. При этом в процессе окисления сульфидов тяжелые металлы переходят в состав водорастворимых солей, что становится причиной их дальнейшего попадания в поверхностные и подземные воды и, как следствие, загрязнения природной среды [9, 41, 42, 66].

Особенно негативно такое воздействие проявляется в климатических условиях Крайнего Севера. Так, природные водоемы Мурманской области характеризуются низкой минерализацией и высокой уязвимостью пресноводных экосистем к внешнему воздействию. В сложившихся условиях высокой интенсивности горнопромышленной деятельности региона произошли значительные изменения гидрохимического режима поверхностных вод, химического состава донных отложений, структурно-функциональной организации биотических сообществ [31, 19].

В связи с этим, для расширения ресурсной базы горно-обогатительной отрасли промышленности и минимизации ущерба окружающей среде необходим поиск экономически и экологически обоснованного способа извлечения цветных металлов из труднообогатимых руд. Одним из путей, перспективных с эколого-экономической точки зрения, является низкотемпературный обжиг медно-никелевого сырья в смеси с сульфатом аммония  $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ . Проведенные

исследования по обжигу медно-никелевого сырья с сульфатом аммония позволили установить, что сульфиды и оксиды металлов способны реагировать с образованием водорастворимых сульфатов.

Сульфат аммония был использован для извлечения марганца из низкосортной карбонатной марганцевой руды, которую обжигали в смеси с сульфатом аммония с последующим выщелачиванием [137]. Этот же прием был использован при выщелачивании ценных металлов из остатка отработанных литий-ионных аккумуляторов [118]. Сульфат аммония был применен для переработки конвертерного шлака и извлечения никеля, кобальта и меди [129]. Переработка некондиционных и низкосортных сульфидных и смешанных руд методом низкотемпературного обжига с последующим водным выщелачиванием при условии выбора эффективных режимов обогащения и способов утилизации технологических отходов представляется экономически и экологически перспективным процессом [122, 119]. Значительный вклад в усовершенствование существующих и создание альтернативных технологий обогащения, а также в исследование закономерностей трансформации сульфидов в условиях гипергенеза внесли российские и зарубежные ученые: акад. В.А. Чантурия, А.А. Абрамов, В.М. Авдохин, В.А. Бочаров, С.Б. Бортникова, В.Е. Вигдергауз, О.Л. Гаськова, Э.Ф. Емлин, Г.И. Каравайко, В.Н. Макаров, А.С. Медведев, С.Г. Селезнев, Б.Л. Халезов, D.W. Blowes, J.L. Jambor, C.J. Ptacek, H. Watling и др.

**Цель работы.** Изучение и обоснование механизма взаимодействия сульфата аммония ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) с сульфидными минералами и медно-никелевыми рудами в процессе низкотемпературного обжига и разработка технологии обогащения, обеспечивающей извлечение цветных металлов из руды.

**Задачи исследований:**

1. Установление фазовых превращений сульфидных минералов, происходящих при взаимодействии с сульфатом аммония в процессе низкотемпературного обжига.
2. Разработка научных основ химико-металлургического обогащения медно-никелевых руд методом низкотемпературного обжига с сульфатом аммония.

3. Исследование процесса извлечения ионов меди, железа, никеля и кобальта из продуктивных растворов выщелачивания обожженной смеси.

4. Определение способов безопасной утилизации твердой фазы и растворов после выщелачивания и извлечения цветных металлов.

**Идея работы** заключается в использовании данных о фазовых превращениях сульфидных минералов в процессе низкотемпературного обжига в смеси с сульфатом аммония для обоснования технологий извлечения цветных металлов из сульфидных руд.

**Объекты исследований:**

1. Синтезированные сульфидные минералы – пентландит ( $\text{Fe}_{4.5}\text{Ni}_{4.5}\text{S}_8$ ), халькопирит ( $\text{CuFeS}_2$ ), борнит ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), пирротин ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_n$ ).

2. Сульфидная медно-никелевая руда техногенного объекта «Отвалы Аллареченского месторождения» с содержанием никеля 5.85% и меди 2.90%;

3. Черновой флотационный концентрат с содержанием никеля 2.50% и меди 1.20%.

4. Некондиционная медно-никелевая руда месторождения Нюд II, содержащая 0.45% никеля и 0.39% меди.

**Методы исследований.** Для изучения фазовых превращений сульфидных минералов в процессе обжига были использованы синтезированные сульфидные минералы – пентландит, халькопирит, борнит и пирротин. Определение возможности переработки сульфидных медно-никелевых руд методом низкотемпературного обжига в смеси с сульфатом аммония выполнено с использованием черного концентрата флотации вкрапленной медно-никелевой руды месторождения «Заполярье» (АО «Кольская ГМК», рудник «Северный»), руды техногенного объекта «Отвалы Аллареченского месторождения» (Аллареченское техногенное месторождение) и некондиционной руды месторождения Нюд II. Схема эксперимента включала в себя предварительное измельчение сырья в шаровой мельнице, обжиг в муфельной печи в статической воздушной атмосфере и водное выщелачивание обожженной смеси. Извлечение меди из продуктивных растворов после выщелачивания осуществляли методом

цементации на железе, извлечение никеля и кобальта – добавлением в раствор гидроксида магния.

Для определения состава и свойств твердой фазы использованы методы сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, рентгенофазового, синхронного термического, химического и минералогического анализов. Анализ растворов выполнен методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Обработка результатов экспериментов произведена с использованием статистических методов в программном продукте Microsoft Excel.

#### **Научная новизна:**

1. Определены фазовые превращения синтезированных сульфидных минералов при их низкотемпературном обжиге в смеси с сульфатом аммония, диагностированы новообразованные минеральные фазы железа, меди и никеля.
2. Установлены особенности взаимодействия с сульфатом аммония медно-никелевого сырья Мурманской области различного происхождения – руда отвала, черновой флотационный концентрат, некондиционная руда, определено влияние структурно-текстурных особенностей руд на интенсивность формирования сульфатов цветных металлов при низкотемпературном обжиге.
3. Определены значения температуры и продолжительности процесса обжига смеси медно-никелевого сырья с сульфатом аммония, приводящие к удалению железа из кристаллической решетки сульфидов и интенсивному формированию сульфатов цветных металлов в процессе взаимодействия реагента с никель- и медьсодержащими минералами.

**Практическая значимость.** Определены эффективные технологические параметры химико-металлургического обогащения чернового медно-никелевого флотационного концентрата, руд Аллареченского техногенного месторождения и месторождения Нюд II, обеспечивающие упрощение процесса обогащения, снижение потерь цветных металлов, минимизацию негативного воздействия газодымовых выбросов в атмосферный воздух. Обоснованы режимы извлечения

металлов из продуктивных технологических растворов. Подобрана схема обращения с отработанными растворами и остатками после выщелачивания.

**Достоверность** научных результатов обеспечивается применением апробированных методов анализа и статистической обработки фактического материала, высоким уровнем развития научно-технической базы ФИЦ КНЦ РАН, а также использованием общепринятых критериев оценки полученных результатов.

**Вклад автора.** Основные положения, выносимые на защиту, принадлежат автору. Участие автора состояло в постановке целей и задач исследований, выборе методик, проведении работ, включающих отбор проб руды и процессы рудоподготовки, постановку лабораторных экспериментов по низкотемпературному обжигу и водному выщелачиванию, с последующим произведением расчетов и обоснованием выводов.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Выявлен механизм взаимодействия сульфидов медно-никелевых руд с сульфатом аммония в процессе обжига. Пирротин взаимодействует с реагентом с образованием различных аммоний содержащих сульфатов железа, таких как пиракмонит  $((\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3)$  и сабиит  $(\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2)$ . Сульфиды никеля и меди обедняются железом и образуют промежуточные обогащенные цветными металлами вторичные фазы: краунингшилдит  $(\text{NiS})$ , полидимит  $(\text{Ni}_3\text{S}_4)$ , борнит  $(\text{Cu}_5\text{FeS}_4)$ , фукучилит  $(\text{Cu}_3\text{FeS}_8)$ , ковеллин  $(\text{CuS})$ . Конечным продуктом взаимодействия являются водорастворимые сульфаты никеля и меди.
2. В процессе водного выщелачивания обожженной смеси медно-никелевого сырья и сульфата аммония образованные при обжиге сульфаты цветных металлов полностью растворяются при выщелачивании в подогретой до 80 °С воде при постоянном перемешивании в течение 40 мин с интенсивностью 230 мин<sup>-1</sup>. Остаток характеризуется преобладанием устойчивых при температуре 400 °С оксидов, гидроксидов и силикатов.

3. Технологические параметры, приводящие к образованию сульфатов в процессе обжига черного концентрата: массовое соотношение концентрата и сульфата аммония – 1:7, крупность частиц обжигаемой смеси – 40 мкм, температура обжига – 400 °С, время обжига – 240 минут. Растворение сульфатов цветных металлов в процессе водного выщелачивания происходит наиболее интенсивно при следующих параметрах: соотношение Т:Ж – 1:15, температура – 80 °С, интенсивность перемешивания – 230 мин<sup>-1</sup>, время – 40 мин. Указанные параметры обеспечивают извлечение меди и никеля в раствор свыше 90% от исходного содержания в концентрате. При переработке медно-никелевых руд требуется совместное измельчение с сульфатом аммония, оптимальным является соотношение руды и сульфата аммония – 1:7. Для руды с невысоким исходным содержанием металлов оптимальное время обжига составляет 300 минут.

4. Схема, включающая извлечение меди методом цементации на железе, последующее осаждение железа известью, а также никеля и кобальта с помощью гидроксида магния, обеспечивает извлечение цветных металлов из раствора свыше 99%. Оптимальные параметры цементации меди: температура – 60 °С, время взаимодействия – 15 минут, перемешивание с интенсивностью 250 мин<sup>-1</sup>. Извлечение никеля и кобальта наиболее интенсивно происходит при температуре 20 °С и перемешивании с интенсивностью 250 мин<sup>-1</sup>. Образовавшийся после осаждения железа осадок характеризуется преобладанием гипса ( $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ) и может быть использован в качестве компонента строительных смесей. Выделение оксидов серы и азота, а также аммиака на стадии обжига указывает на возможность регенерации сульфата аммония.

**Апробация работы.** Результаты исследований докладывались и обсуждались на XX и XXI научных семинарах «Минералогия техногенеза» (г. Миасс, 2019-2020 гг.), XXII Международной конференции по окружающей среде и обогащению полезных ископаемых (г. Острава, Чехия, 2019), Международных конференциях «Плаксинские чтения – 2021» (г. Владикавказ, 2021), «Плаксинские чтения – 2022» (г. Владивосток, 2022), «Плаксинские чтения – 2023 (г. Москва, 2023), XVI Всероссийской молодежной научно-практической конференции

«Проблемы недропользования» (г. Апатиты, 2022), XV Международной конференции по переработке минерального сырья IMPRC-2023 (г. Белград, Сербия, 2023). Работа получила поддержку от Фонда содействия инновациям на конкурсе «УМНИК-2020», региональную поддержку в виде Инновационного ваучера, а также диплом лауреата конкурса работ молодых ученых на конференции «Плаксинские чтения – 2022».

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 14 статей, из них 3 – в рецензируемых журналах из перечня, рекомендованного ВАК, получен Патент РФ (Патент РФ № 2788281, МПК С22В 15/00 (2006.01). С22В 23/00 (2006.01), С22В 1/02 (2006.01), С22В 3/04 (2006.01). Способ переработки сульфидного медно-никелевого сырья / Горячев А.А., Макаров Д.В., Беляевский А.Т. Опубликовано 17.01.2023. Бюл. №2.).

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 137 наименований, изложена на 140 страницах машинописного текста, включая 68 рисунков и четыре таблицы.

Выражаю благодарность научному руководителю д.т.н. Макарову Д.В. за ценные консультации при выполнении работы, с.н.с. Беляевскому А.Т. за исследования методом сканирующей электронной микроскопии и помощь при написании работы, к.т.н. Светлову А.В. за научные консультации, к.г.-м.н. Потапову С.С. за проведение рентгенофазового анализа образцов, к.г.-м.н. Компанченко А.А. за помощь в выполнении минералогических исследований, н.с. Черноусенко Е.В. за проведение флотации руды и получение черного медно-никелевого концентрата, к.т.н. Красавцевой Е.А. за синтез сульфидных минералов, к.г.н. Кудрявцевой Л.П. за определение концентрации цветных металлов в растворе методом атомно-абсорбционной спектрометрии, к.х.н. Цветову Н.С. за проведение синхронного термического анализа, к.г.-м.н. Селивановой Е.А. за проведение рентгенофазового анализа, к.х.н. Семущину В.В. за определение элементного состава твердой фазы методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Отдельную благодарность выражаю специалистам ГОБУ «Мурманский региональный инновационный бизнес-инкубатор», директору

ФГАОУ ВО «МАУ» к.г.-м.н Чикиреву И.В., сотрудникам ЦКП ИППЭС КЦН РАН  
и ОТСМ ИХТРЭМС КНЦ РАН.

## ГЛАВА 1. Состояние сырьевой базы меди и никеля и возможности переработки медно-никелевых руд

### 1.1. Ресурсная ценность медно-никелевого сырья Мурманской области

Рост потребления цветных металлов, в частности – меди и никеля, обусловлен их востребованностью в базовых отраслях промышленности. В чистом виде медь широко используют в электротехнике при производстве силовых кабелей, также она является важным компонентом генераторов, трансформаторов, двигателей и систем возобновляемой энергетики [35]. Медь используют при производстве систем связи, мобильных телефонов и персональных компьютеров. Широкое применение медь нашла в строительной отрасли при производстве санитарно-технических систем, кранов, арматуры. Огромную роль данный металл играет в транспортной промышленности.

Однако чистая медь в природе встречается редко и составляет около 1% всех медьсодержащих соединений. Остальные ресурсы меди существуют в виде сульфидных руд (около 90%) и оксидов меди (10%) [36]. По данным Русской медной компании содержание меди в медно-порфировых рудах, составляющих основные мировые запасы и объемы добычи, колеблется от 0.4% до 1.2% [98].

Медь извлекается из металлических руд, содержащих более 160 соединений. Основными медьсодержащими минералами являются халькозин ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), борнит, халькопирит, дигенит ( $\text{Cu}_9\text{S}_5$ ), ковеллин ( $\text{CuS}$ ), куприт ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), малахит  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ , джарлеит ( $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$ ), анилит ( $\text{Cu}_7\text{S}_4$ ) и идаит ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_6$ ). Ежегодное производство рафинированной меди составляет около 24 млн тонн. Основным потребителем меди является КНР, на долю которой приходится около половины мирового потребления. Ожидается постепенное повышение спроса на медь вследствие развития инфраструктуры в КНР и Индии, а также интенсивного развития электроэнергетики и ускоренных темпов электрификации транспорта [36].

Основная часть производимого никеля расходуется на производство жаропрочных, конструкционных, инструментальных и нержавеющей сталей, где

никель применяется в качестве легирующего элемента. До 20% никеля используется в производстве сплавов и суперсплавов совместно с железом, хромом, медью, цинком и другими металлами. Кроме того, значительное количество никеля расходуется на электролитическое покрытие поверхностей других металлов и сплавов. Никель также применяется в качестве катализатора при многих химических процессах. Данный металл широко используют при изготовлении различной химической аппаратуры, в кораблестроении, в электротехнике. Большое количество никеля расходуется на изготовление щелочных, железоникелевых и никель-кадмиевых аккумуляторов, отличающихся высокой емкостью, стойкостью и длительным сроком службы [22, 24].

Мировые запасы никеля заключены в недрах 29 стран и оцениваются в ~94 млн т, а количество ресурсов металла, выявленных на территории 45 стран, достигает почти 252 млн т. Мировое производство никеля в товарных рудах и концентратах в 2020 г. составило около 2.43 млн т [79]. Основу российской сырьевой базы никеля составляют комплексные месторождения сульфидного медно-никелевого типа, они же обеспечивают всю добычу в стране. Наиболее распространенный никелевый минерал – пентландит, который обычно находится в ассоциации с пирротинном и халькопиритом.

Как и в случае меди, ожидается рост потребления никеля вследствие расширения рынка электромобилей. В 2019 году Европейской комиссией утверждены новые требования по выбросам парниковых газов от автотранспорта, что стимулирует автопроизводителей к ускоренной электрификации. В результате, доля Европы в мировых продажах электромобилей возрастает. Кроме того, КНР в планах на 2025 год планирует увеличить производство электромобилей до 20% от общих продаж автомобилей [59].

На рисунке 1 представлена динамика цен на медь и никель. В 2022 году отмечен значительный рост цен на эти металлы. Это связано с тем, что рыночные запасы этих металлов находятся на многолетних минимумах, высокий спрос на них поддерживается глобальным процессом декарбонизации экономики, что требует

существенного увеличения потребления цветных металлов. Кроме того, влияние на рост цен оказала геополитическая обстановка.

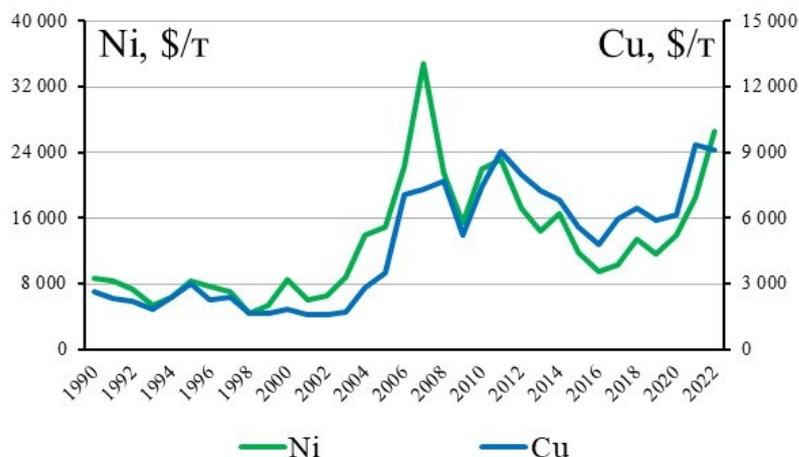


Рисунок 1 – Динамика цен на медь и никель за период с 1990 по 2022 год.

Учитывая тенденцию роста производства меди и никеля, то по прогнозу авторов [112] объем производства меди и никеля к 2100 году будет около 12 раз выше современного. Эти металлы могут стать настолько дорогими, что их использование станет доступно только для богатых стран.

В Российской Федерации активно разрабатываются сульфидные медно-никелевые месторождения, на долю которых приходится около 37% мировых запасов никеля. Характерной особенностью сульфидных месторождений является сравнительно выдержанный минеральный состав руд. Главными минералами руд являются пирротин, пентландит, халькопирит и магнетит ( $\text{FeO} \times \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Среди второстепенных минералов характерны пирит ( $\text{FeS}_2$ ), кубанит ( $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ ), миллерит ( $\text{NiS}$ ), валериит ( $4(\text{Fe,Cu})\text{S} \times 3(\text{Mg,Al})(\text{OH})_2$ ), минералы группы платины. Руды содержат никель, медь, кобальт, платиноиды, а также селен и теллур, золото, серебро и серу. Месторождения описываемого типа являются ведущими в запасах и добыче никеля и кобальта в России. В зарубежных странах роль сульфидных медно-никелевых месторождений подчиненная.

Значительное число месторождений медно-никелевого сырья связано с Кольским полуостровом. Подавляющая часть сульфидных медно-никелевых месторождений и рудопроявлений расположена в его западной части, значительно

меньшая – в центральной, а в обширной восточной части полуострова известны лишь проявления бедной медно-никелевой минерализации [100]. Углубленные исследования особенностей залегания месторождений сульфидных медно-никелевых руд, а также особенностей состава и свойств руды детально выполнены сотрудниками Геологического и Горного институтов Кольского научного центра РАН. Огромный вклад в описание распределения медно-никелевого сырья в регионе внесли Яковлев Ю.Н., Козлов Е.К., Нерадовский Ю.Н., Горбунов Г.И., Орсов Д.А. Работы данных авторов являются опорой при написании данного раздела, сведения по запасам и оценке качества руд были актуализированы.

Все месторождения расположены в трех рудных районах – Печенгском, Мончегорском и Имандра-Варзугском. В Печенгском рудном районе выделяется три рудных поля – Печенгское, Аллареченское и Северо-Восточное. Месторождения всех трех рудных полей имеют схожий минеральный состав главных рудообразующих минералов. По содержанию металлов в сульфидной массе руд западной части Кольского полуострова наиболее богатыми являются руды Аллареченского района. В рудах всех типов никель преобладает над медью, что связано с высокой долей пентландита в минеральном составе. По содержанию и соотношению главных металлов – никеля, меди и кобальта руды северо-западной части Кольского полуострова заметно отличаются от руд Мончегорского плутона и Центрально-Кольского района, которые в целом обладают более высоким содержанием меди и кобальта.

Все известные месторождения Печенгского поля образуют два рудных узла – западный и восточный. Первый включает месторождения Каула, Промежуточное, Котсельваара, Каммикиви, Западное Ортоайви, Семилетка. Второй узел объединяет месторождения, связанные с массивами Спутник (Киерджибор), Пильгуярви, Заполярное, Ждановское, Быстринское, Тундровое и Онки (Юнки). Центральная часть поля представлена месторождениями Соукер, Райсойви, Мирона, Верхнее, Рудная залежь, а также рядом рудопроявлений – Восточное Ортоайви, Северное Соукерйоки, Пахтаярви, Каменистое [82, 12].

В настоящее время ведется разработка месторождений Заполярное, Ждановское, Тундровое, Котсельваара, Каммикиви, Семилетка. Подготавливаются к освоению месторождения Спутник, Быстринское и Верхнее [99]. Потенциально пригодны для разработки месторождения Соукер и Киевей.

В пределах месторождения Заполярное выделяются следующие типы промышленных руд – рассеянно-вкрапленные с содержанием никеля от 0.5 до 1.5%, густовкрапленные с содержанием никеля от 1.5 до 4.5% и брекчиевидные руды [83]. Среднее содержание никеля составляет 2.12% [34]. На долю Ждановского месторождения приходится приблизительно 8% запасов никеля в РФ, среднее его содержание в рудах составляет 0.55%. Среднее содержание меди составляет 0.24%, разведанные запасы категорий А+В+С<sub>1</sub> составляют чуть более 1000 тыс. тонн [32]. Для месторождения Котсельваара характерны два типа руд – сульфидные брекчиевидные (16%) и вкрапленные в серпентинитах (78%), незначительное распространение имеют сплошные руды. Содержание металлов снижается по мере удаления от массива, высокие содержания отмечены на контакте жилы брекчиевидной руды с оруденелыми серпентинитами, где содержание никеля достигает 5%, меди – до 2.5%. Разведанные глубокие части рудоносного массива Каммикиви включены в состав месторождения Котсельваара. Рудные тела месторождения Каммикиви сложены, главным образом, вкрапленными рудами в серпентинитах и сплошными сульфидными рудами [13]. Месторождение Семилетка составляют 10 различных по размеру рудных тел. Рудные тела сложены, главным образом, вкрапленными рудами в серпентинитах с маломощным прослоем сплошных сульфидных руд.

Рудные тела месторождения Спутник (Киерджибор) практически полностью сложены вкрапленными рудами в серпентинитах. Согласно [13], содержание металлов в рудных телах варьирует (%): никель – от 0.82 до 1.00, меди – от 0.46 до 0.77, кобальт – от 0.020 до 0.023. Месторождение Верхнее расположено на верхах продуктивной толщи над месторождением Спутник. На долю богатых вкрапленных, брекчиевидных и сплошных сульфидных руд приходится не более 2%.

Сульфидное медно-никелевое оруденение месторождения Соукер представлено двумя пластообразными рудными телами, основная масса руд относится к рассеянно-вкрапленным и содержит 0.4-0.6%. Запасы месторождения Соукер по категории С<sub>2</sub> составляют 179 млн т руды со средним содержанием никеля 0.38%.

Аллареченское поле расположено к югу от Печенгского, для него характерно пирротиновое, графит-пирротиновое и магнетитовое оруденение. С полем связаны два крупных месторождения – Аллареченское и Восток. Богатые медно-никелевые руды этих месторождений практически полностью отработаны. Однако, в настоящее время подготавливаются к отработке открытым способом неотработанные ранее сульфидные медно-никелевые руды Северной залежи Аллареченского месторождения и головной части Верхней залежи месторождения Восток [99]. Главные рудные минералы на Северной и Верхней залежах – халькопирит, пентландит, пирротин, виоларит (FeNiS<sub>4</sub>), нерудные – хлорит ((Mn,Al)<sub>6</sub>(OH)<sub>8</sub>((Si,Al)<sub>2</sub>), амфибол (R<sub>7</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>11</sub>]<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, где R – Ca, Mg, Fe), ортопироксен ((Mg,Fe)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), кальцит (CaCO<sub>3</sub>), оливин ((Mg,Fe)<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]), биотит (K(Mg,Fe)<sub>3</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(F,OH)<sub>2</sub>).

Северная залежь Аллареченского месторождения разведана сетью скважин для категорий С<sub>1</sub>+С<sub>2</sub>, по бортовому содержанию никеля 0.40% выделено четыре рудных тела. Среднее содержание никеля в рудных телах залежей варьирует от 0.43 до 4.53%. Подсчитаны запасы медно-никелевых руд в геологических границах Верхней залежи месторождения Восток, по категории С<sub>1</sub>+С<sub>2</sub> подсчитаны запасы в количестве 19.6 тыс. т (при содержании Ni – 7.13%, Cu – 2.90%) [79].

Сульфидное медно-никелевое оруденение Северо-Восточного рудного поля связано с массивами основных и ультраосновных пород. Промышленные концентрации разведаны в массивах Карикъяврского рудного узла. Руды месторождения Карикъявр в основном вкрапленные и прожилково-вкрапленные. Руды имеют разнообразный минеральный состав, количество сульфидов обычно не превышает 10%. Содержание никеля во вкрапленных рудах от десятых процента до 3.5%, в сплошных – 11% [13].

В пяти километрах от Карикъяврского рудного узла расположено рудопоявление Сакен. Мощность оруденелой зоны составляет 0.3-2.8 м, оруденение прожилково-вкрапленное и гнездово-вкрапленное. Содержание никеля составляет до 0.8%, меди – до 0.4%. В восьми километрах к северу от месторождения Карикъявр расположено рудопоявление Хириярви. Здесь установлены маломощные зоны вкрапленного и гнездово-вкрапленного сульфидного оруденения. Содержание никеля составляет до 0.30%, меди – до 0.48%. В основании Печенгской структуры залегает массив горы Генеральской. Сульфидное оруденение концентрируется в виде зон, длина которых достигает 300 м, а мощность – первые метры. Содержание сульфидов не превышает 20%, халькопирит преобладает над пентландитом [13]. Характерны также низкое содержание оксидов железа и наличие примеси минералов группы платины. Севернее горы Генеральской расположен Нясюкский комплекс, где повышенные концентрации сульфидов (никеля до 0.7%) установлены на отдельных небольших участках [12, 3].

Ловноозерский район расположен в пределах юго-западной части пояса лапландских гранулитов и имеет тектонические контакты с окружающими гнейсовыми толщами. Сульфидное медно-никелевое оруденение связано, главным образом, с массивами основных пород. К нему относятся Ловноозерское месторождение, рудопоявления Лаукку, Лаунйокки, участков №№ 6 и 17. В массивах ультраосновных пород выявлены рудопоявления Суэйнлангаш и Юнгес. На всех рудопоявлениях развито преимущественно вкрапленное оруденение [58].

Ловноозерское месторождение состоит из нескольких рудных тел, самое крупное из которых прослежено по склонению более чем на 1000 метров. Здесь резко преобладают рассеянно-вкрапленные руды, менее распространены густовкрапленные и гнездовые, брекчиевидные развиты слабо, а сплошные практически отсутствуют. С участием финской компании «Оутокумпу» («Outokumpu» PLC., Финляндия) на Ловноозерском месторождении были проведены геологоразведочные работы. По данным разведки среднее содержание никеля в рудах составляет 0.88 %, меди – 0.43 %, кобальта – 0.034 %. Глубина

залегания руды – до 500 м от поверхности земли. Запасы около 85 тыс. т никеля, 41 тыс. т меди, 3400 т кобальта [10].

Мончегорский район расположен в центральной части Кольского полуострова, где Печенгско-Варзугская серия испытывает резкий перегиб. Сульфидное медно-никелевое оруденение связано с крупным Мончегорским дифференцированным плутоном основных и ультраосновных пород. Плутон имеет дугообразную в плане форму, субширотная ветвь включает массивы Сопча и Нюд-Поаз, а субмеридиональная – массивы Ниттис-Кумужья-Травяная (НКТ). В Мончегорском плутоне преобладает сингенетическое оруденение – вкрапленное и гнездово-вкрапленное [79]. Вкрапленные руды приурочены, главным образом, к горизонтам оливинсодержащих пород в верхних частях – пласты массивов Сопча и Нюд, или полевошпатовых пород в приподошвенных частях – донные залежи массивов Сопча и НКТ. В последних на участках крупнозернистого строения встречаются также шпирсы и гнезда сульфидов. Обособления гнездово-вкрапленных руд имеют пластовую, линзовидную и штокообразную форму и приурочены к участкам неоднородного строения («критический» горизонт Нюда). Эпигенетическое оруденение представлено сплошными жильными рудами, рудными пегматитами (в массивах НКТ и Сопча), прожилковыми существенно медными рудами (глубинное оруденение массива НКТ), прожилково-вкрапленными и брекчиевидными рудами (массив Нюд, участок Морошковое озеро).

В районе известно несколько рудопроявлений за пределами плутона – Приозерное, Никелевый ручей и др. Подавляющая часть руд Мончегорского плутона, а также уч. Приозерного относится к халькопирит-пентландитовой разновидности, в жильных рудах часто встречаются сульфидно-магнетитовые и пиритизированные разновидности. Высоким содержанием полезных компонентов обладают жильные, брекчиевидные и гнездово-вкрапленные руды плутона, а также брекчиевидные руды уч. Приозерного. Все остальные относятся к числу бедных.

Имандра-Варзугский район расположен к востоку от Мончегорского и охватывает юго-восточную часть Печенгско-Варзугской структурно-фациальной

зоны с ее северным и южным обрамлением. Сульфидное медно-никелевое оруденение выявлено в массивах Федоровой тундры и №1, более бедное – в массиве Панских тундр, и убогое – в некоторых массивах габбро-верлитовой, перидотит-пироксенитовой и гипербазитовой формации.

В массиве Федоровой тундры установлено как сингенетическое, так и эпигенетическое медно-никелевое оруденение [33, 14, 80]. Первое представлено вкрапленными и гнездово-вкрапленными рудами, второе – прожилково-вкрапленными, сплошными и брекчиевидными. В целом сульфидное оруденение массива является бедным, содержание никеля и меди в сингенетических вкрапленных рудах примерно одинаковое, в остальных никель преобладает над медью.

Массив Панских тундр имеет значительные размеры, сульфидное оруденение выявлено в западной части массива и представлено мелкой и средней неравномерной вкрапленностью [33 **Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Содержание сульфидов составляет 0.5-5%, преобладают пирротин и халькопирит. В целом оруденение бедное, содержание никеля и меди составляет 0.15% и 0.22%, соответственно.

Мощность сплошных руд рудопроявления Ластьявр не превышает 0.5 метров [4]. Для руд в целом характерны преобладание никеля над медью, повышенное содержание пирита и отсутствие магнетита. На отдельных участках установлена заметная примесь сфалерита (ZnS), галенита (PbS) и единичных зерен платиноидов.

На других участках Имандро-Варзугского района сульфидное медно-никелевое оруденение представлено преимущественно рассеянной вкрапленностью сульфидов. В некоторых местах сульфидное оруденение имеет преимущественно халькопиритовый (оз. Воче-Лумболка) или халькопирит-пирротинный состав.

На базе Института проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН накоплен опыт переработки медно-никелевого сырья природного и техногенного происхождения. Особое внимание в проведенных исследованиях по обогащению медно-никелевого сырья уделялось месторождениям массива Нюд, а именно – Нюд

II и Терраса (рисунок 2а и 2б). Для руд данных месторождений предложены схемы обогащения на основе кучного выщелачивания с применением растворов серной кислоты, а также бактериальных культур [16, 86, 68, 51, 69, 66, 67, 64, 65, 101].

На месторождениях Нюд II и Терраса развит гнездово-вкрапленный тип оруденения. Рудное тело месторождения Нюд II, представляющее собой чашеобразный шток, располагается в верхней части массива Нюд-Поаз в зоне «критического» горизонта. Морфологически оруденение представлено вкрапленными, прожилковыми и гнездовыми рудами. Наиболее высокие содержания никеля наблюдаются в гнездовых рудах, где он значительно преобладает над медью (50:1).

Месторождение Нюд II было открыто в 1931 г. геологами М.Ф. Шестопаловым и Н.Я. Холмянским. В это же время началась его разведка, завершившаяся в 1933 г. В результате этих работ запасы руды составили около 1 млн т, Ni – 3.75 тыс. т и Cu – 3.0 тыс. т при среднем содержании Ni – 0.37 % и Cu – 0.30% [93]. Впоследствии значительная часть богатых руд была отработана. Однако в последнее время к месторождению приковано повышенное внимание и ведутся геологоразведочные работы с целью переоценки запасов цветных металлов.

Месторождение Терраса расположено в юго-западной части массива Нюд (рисунок 2в). Морфология оруденения вкрапленная, в пределах зоны оруденения выделяется два горизонта – Верхний и Нижний. Верхний горизонт представлен вкрапленным, реже – прожилково-вкрапленным и гнездовым оруденением. Основными рудными минералами являются пирротин, пентландит, халькопирит, встречаются магнетит и ильменит. Участок гнездового оруденения к настоящему моменту полностью отработан. Нижний горизонт имеет мощность 18.7 м, оруденение мелкогнездовидно-вкрапленного и прожилково-вкрапленного типов с содержанием 0.2-0.3%. Современные запасы месторождений Мончеплутона оцениваются следующим образом (тыс. тонн): никель – 525, медь – 464, платина – 0.03, палладий – 0.134.

Проведенные исследования указали на перспективность вовлечения забалансовых руд данных месторождений в переработку при создании альтернативных технологий обогащения. Следует принимать во внимание, что участок расположен в районе с уже развитой инфраструктурой и отличается близостью к потребителю. В отдельных случаях необходимо учитывать затраты на реконструкцию рудников, которые находятся в непригодном состоянии вследствие отсутствия эксплуатации в течение нескольких десятилетий.



Рисунок 2 – Мончегорский район: *а* – вид на оз. Пыслысчимявр и комбинат «Североникель», *б* – карьер месторождения Нюд II, *в* – месторождение Нюд Терраса.

Учитывая, что некоторые из месторождений активно разрабатывались в течение XX века, особый интерес представляют накопленные за этот период отвалы и отходы обогащения сульфидных медно-никелевых руд. Характер эксплуатации коренных месторождений подразумевал накопление отходов с высоким по сегодняшним меркам содержанием цветных металлов. Так, с технологической точки зрения обращает на себя внимание Аллареченское техногенное месторождение. Данный объект представляет собой отвал горных пород, образованный в результате разработки коренного Аллареченского месторождения. В процессе разработки коренного месторождения вскрышные и вмещающие породы сгружались в отвал, объем пород в котором достиг 6700 тыс. м<sup>3</sup> (рисунок 3а). Отвал был всесторонне изучен, рассмотрены последствия гипергенеза сульфидных минералов на состояние окружающих отвал экосистем [6, 7, 71-74]. Установлено, что в воде затопленного карьера концентрация цветных

металлов во много раз превышает ПДК (рисунок 3б), а окружающие экосистемы находятся в угнетенном состоянии (рисунок 3в).



Рисунок 3 – Аллареченское техногенное месторождение: *а* – вид на отвал, *б* – затопленный карьер, *в* – нарушенные экосистемы.

В результате интенсивной горно-обогатительной деятельности также накоплен значительный объем тонкодисперсных хвостов обогащения медно-никелевых руд. Предприятие АО «Кольская ГМК» предприятие эксплуатирует одно действующее хвостохранилище при обогатительной фабрике в г. Заполярный (рисунок 4). Оно занимает территорию примерно 1033 га и принимает порядка 7 млн тонн хвостов в год. За время эксплуатации в нем скопилось около 330 млн тонн (или 226 млн м<sup>3</sup>) хвостов. Хвосты характеризуются преобладанием фракции -0.1 мм, при этом значительная доля приходится на фракцию -0.044 мм.

В минеральном составе хвостов преобладают серпентины (60%), присутствуют пироксены, амфиболы, тальк, хлорит, кварц и полевые шпаты. Главными рудными минералами являются магнетит, пирротин, пентландит, халькопирит. Суммарное содержание рудных минералов составляет 1-3%. Содержание металлов в хвостах, %: Ni – 0.20, Cu – 0.07, Fe – 14.1.



Рисунок 4 – Хвосты комбината «Печенганикель» (*а*), карьер месторождения Каула (*б*), шлакоотвалы (*в*).

Второе хранилище хвостов обогащения медно-никелевых руд расположено в поселке Африканда (рисунок 5б и 5в). Хвостохранилище сформировано в процессе деятельности опытной обогатительной фабрики (рисунок 5а). Изначально фабрика строилась для переработки перовскитовых руд, однако в связи с несовершенством технологии переработка этих руд была прекращена. В течении нескольких лет на фабрике производили обогащение медно-никелевых руд Печенгского рудного поля. Позднее данная фабрика использовалась как опытная НИИ «Механобр» для отработки технологии обогащения руд различных месторождений [43].



Рисунок 5 – Вид на обогатительную фабрику (*а*) и хвосты обогащения (*б*, *в*) п. Африканда.

Несмотря на интенсивную горно-обогатительную деятельность в течение практически ста лет, некоторые месторождения по-прежнему представляют промышленный интерес. Общие запасы меди в Мурманской области составляют 1298.7 тыс. тонн, что составляет 99.75% от запасов всех запасов меди Северо-западного федерального округа, запасы никеля также значительны. Таким образом, создание экономически эффективной и экологически безопасной технологии обогащения медно-никелевых руд является актуальной научно-практической задачей.

## **1.2. Воздействие обогатительных предприятий и сульфидных техногенных образований на состояние окружающей среды**

Экстенсивный тип осуществления горно-обогатительной деятельности приводит к увеличению техногенной нагрузки на компоненты окружающей природной среды, причем характер воздействия многогранен. В результате деятельности металлургических предприятий в процессе обогащения медно-никелевых руд происходит интенсивное воздействие загрязняющих веществ на атмосферный воздух, поверхностные водоемы и почвенный покров. Кроме того, для медно-никелевого производства характерен большой выход промышленных отходов на единицу выпускаемой продукции.

Медно-никелевое производство связано со значительным объемом выбросов в атмосферный воздух. Основными компонентами выбросов являются соединения серы, углерода, азота, в значительном количестве присутствуют пылевые частицы, содержащие цветные металлы. Главными источниками выбросов вредных веществ в атмосферу от производственных корпусов в металлургии никеля являются обжиговые и плавильные печи, конвертера. Наиболее остро стоит вопрос выбросов диоксида серы, попадание которого в атмосферу приводит не только к загрязнению воздушной среды, но также и к выпадению кислотных осадков. Проблему выброса диоксида серы решают за счет поднятия труб, предназначенных для отведения металлургических газов. Так, высота труб колеблется от 70–100 м на уральских заводах до 200–250 м на предприятиях Крайнего Севера [38]. Другим способом решения проблемы является утилизация обжиговых газов с получением серной кислоты или элементарной серы после технологической очистки от пыли в пылевых камерах, циклонах и электрофильтрах. Однако, зачастую, степень улавливания диоксида серы остается на низком уровне вследствие высоких экономических затрат на покупку и усовершенствование очистного оборудования. По этой причине проблема загрязнения атмосферного воздуха диоксидом серы остается актуальной при переработке медно-никелевого сырья. В случае арктических регионов проблема эмиссии диоксида серы и образования кислотных осадков стоит наиболее остро, что дополнительно обусловлено интенсивным

поступлением солнечной радиации в течение полярного дня. В этот период образование капель серной кислоты в атмосферном воздухе значительно увеличивается за счет интенсификации превращений кислотообразующих газов при более высоком содержании в атмосфере капель воды и радикала  $\text{OH}\cdot$ , фотохимический механизм становится критическим звеном в образовании кислотных выпадений [26].

Помимо высокой нагрузки на атмосферный воздух при обогащении медно-никелевого сырья образуется значительный объем сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов. Большой объем сточных вод и их высокая загрязненность, в частности – тяжелыми металлами, обусловлены разнообразием перерабатываемого сырья, сложностью и многостадийностью производственных процессов. В зависимости от состава исходной руды концентрация тяжелых металлов в сточных водах металлургических предприятий может изменяться. При переработке полиметаллических руд сточные воды значительно загрязнены никелем, медью, свинцом, цинком, кобальтом, мышьяком, сурьмой, ртутью, молибденом, фтором, железом. Тем не менее, даже на однотипных производствах, например, на медеплавильных заводах или на обогатительных фабриках, перерабатывающих медные руды, количество образующихся сточных вод на единицу выпускаемой продукции, номенклатура и концентрация загрязняющих примесей могут быть весьма различными [94]. В зависимости от качественных свойств промышленных сточных вод применяются различные методы очистки от ионов металлов. Существующие способы очистки сточных вод от катионов тяжелых металлов можно разделить на:

- физические – седиментация, механическое фильтрование;
- химические – реагентное осаждение, нейтрализация;
- физико-химические – выпаривание, адсорбция, ионный обмен, баромембранные процессы;
- электрохимические – электрофлотация, электрокоагуляция, гальванокоагуляция [23].

Однако, многокомпонентный состав загрязнителей сточных вод предприятий цветной металлургии создает определенные затруднения при разработке схем их очистки и кондиционирования оборотных вод, а также строительстве и эксплуатации очистных сооружений. Это приводит к интенсивному загрязнению поверхностных водоемов, расположенных в зоне влияния предприятия. В водных средах металлы присутствуют в трех формах – взвешенные частицы, коллоидные частицы и растворенные соединения. Значительная часть тяжелых металлов переносится поверхностными водами во взвешенном состоянии. При этом установлено, что проблема токсификации водоемов ионами тяжелых металлов возникает даже тогда, когда их концентрации в воде не превышают установленных нормативов.

Указанное интенсивное воздействие на воздушную и водную среды, помимо прямого воздействия на качество атмосферного воздуха и состав поверхностных вод, приводит к деградации почвенного покрова вследствие закисления и накопления тяжелых металлов. Это приводит, в первую очередь, к угнетению развития растительности, выражающегося в снижении видового состава, темпов роста и развития, урожайности сельскохозяйственных культур. Элементный состав ассимилирующих органов растений значительно трансформируется под влиянием такого мощного стрессового фактора, в листьях растений существенно возрастают концентрации элементов, входящих в состав выбросов медно-никелевого производства [21, 63].

Таким образом, медно-никелевое производство сопряжено со значительным негативным воздействием на состояние природных экосистем, которое выражается в загрязнении ионами тяжелых металлов и соединениями серы. В результате прилегающие к обогатительным фабрикам территории зачастую превращаются в техногенные пустыни.

Помимо воздействия, происходящего в процессе текущего обогатительного производства, значительное негативное влияние на состояние природной среды оказывают заскладированные горнопромышленные отходы. Особые трудности возникают с заброшенными отработанными и снятыми с баланса предприятий

месторождениями, над которыми отсутствует контроль и наблюдение [44]. Неполная отработка вскрытых месторождений делает сульфидные руды подверженными воздействию атмосферных осадков, что вызывает интенсивную миграцию металлов в прилегающие экосистемы. Авторами [41] выделены несколько факторов, определяющих процессы окисления сульфидных минералов:

- рН растворов, контактирующих с сульфидными минералами;
- поверхность и морфология минералов;
- концентрации кислорода и  $Fe^{3+}$  в растворе;
- температура;
- гальванические взаимодействия контактирующих сульфидов;
- бактериальные взаимодействия.

Кроме того, в дополнение к перечисленным факторам окисления сульфидов следует относить тип минеральных ассоциаций [128]. Например, значительное содержание пирротина и пирита в рудах приводит к интенсивному окислению этих минералов и загрязнению природных вод ионами тяжелых металлов, так как цветные металлы могут присутствовать в составе данных минералов в виде изоморфных примесей.

Более интенсивно миграция происходит из отходов обогащения сульфидного сырья, так как в процессе дробления и измельчения поверхность минералов активизируется. Следует учитывать, что большинство существующих в настоящее время отвалов и хвостохранилищ были сформированы в условиях добычи богатых по современным критериям руд. По этой причине значительная часть металлов оказывалась в отходах, ведь при добыче и обогащении руд теряется до 15% меди, молибдена, свинца, до 25% цинка и никеля, до 40% кобальта. В результате сульфиды цветных металлов и сульфиды железа в процессе хранения активно окисляются, а металлы при этом трансформируются в водорастворимые соли [89, 52, 28, 44, 107, 75, 60], становясь причиной загрязнения водоемов ионами тяжелых металлов.

Авторами [89] установлено, что гипергенным преобразованиям особенно подвержены массивные пирротин-пентландитовые руды вследствие неустойчивости этих минералов. В результате атмосферного воздействия частицы таких руд покрываются корочкой гидроксида железа, а физические свойства руды ухудшаются. Установлено, что кроме физического разрушения руды, для отвалов сульфидных руд характерно образование серной кислоты. Серная кислота резервируется в силикатных минералах, окаймляющих сульфидные зерна. Образование серной кислоты в отвалах представляет потенциальную угрозу прилегающим экосистемам вследствие отсутствия химически активных нерудных минералов, способных ее нейтрализовать [89].

Воздействие отвалов горных пород на состояние природных экосистем проявляется не только химическим путем, ведь огромные объемы породы нарушают сложившееся геологическое равновесие. В отдельных случаях возможно пыление отвалов, что может вносить дополнительный вклад в загрязнение прилегающих к ним экосистем и повышению частоты случаев респираторных заболеваний у населения ближайших населенных пунктов.

Необходимо принимать во внимание, что помимо загрязнения окружающей среды, естественное выщелачивание сульфидных минералов неизбежно ухудшает технологические свойства руды, снижая его перспективность как потенциального источника ценного компонента. В результате атмосферных воздействий увеличивается доля окисленных руд. Для сравнения, в богатых разновидностях руды содержание никеля может достигать 18%, тогда как в окисленном аналоге такой руды содержание никеля будет существенно ниже – около 3%.

Еще более интенсивно миграция загрязняющих веществ происходит из хвостов обогащения медно-никелевой промышленности. Хвосты обогащения представляют собой тонкодисперсный материал, что интенсифицирует упомянутые выше гипергенные преобразования входящих в их состав сульфидных минералов. Кроме того, в сухом состоянии поверхность пляжа хвостохранилища при неблагоприятных погодных условиях может начать пылить, а во влажном состоянии хвосты способны переходить в плывуны, что расширяет спектр

потенциального негативного воздействия сульфидных образований на окружающую природную среду [89].

Как и в случае отвалов, гипергенные преобразования сульфидных минералов ухудшают технологические свойства хвостов и препятствуют их возможному вовлечению в переработку. В процессе складирования хвостов обогащения происходит дифференциация вещества по крупности и плотности во всем объеме хвостохранилища вследствие процессов поверхностного сноса и суффозии. Гипергенные процессы приводят к перераспределению соотношения силикатной и сульфидной форм, доля силикатной формы возрастает [41, 91], а также вносят значительный вклад в миграцию загрязняющих веществ за пределы дамбы хвостохранилища. В ряде работ [89, 92, 90] показано, что содержание никеля меди и кобальта в водной фазе лежалых хвостов зачастую превосходят предельно-допустимые концентрации для водоемов рыбохозяйственного назначения.

Последствия газодымовых выбросов и сбросов сточных вод в процессе обогащения, разумеется, проявляются в ухудшении состояния окружающей среды гораздо быстрее и интенсивнее по сравнению с последствиями хранения твердых отходов обогащения. Однако в случае выбросов в атмосферу и сбросов загрязненных сточных вод переход на новую технологию способен одномоментно решить проблему негативного воздействия. Последующие мероприятия по рекультивации нарушенных экосистем способны, в свою очередь, привести к их практически полному восстановлению. В случае хранения отходов обогащения ситуация усложняется их большой массой, составляющей несколько сотен миллионов тонн, которые загрязняют окружающую среду с относительно низкой скоростью, но в течение длительного времени даже после прекращения деятельности горно-обогатительного предприятия. Так, выщелачивание загрязняющих компонентов без заметного снижения интенсивности может продолжаться в течение нескольких сотен лет [126]. Авторами [87] проанализировано, что, с учетом ежегодного выноса около 150 тонн меди и 120 тонн цинка из-под подошвы отвалов Гайского ГОКа, продолжительность естественного выщелачивания будет составлять порядка 2000 лет.

Непрерывное преобразование сульфидных минералов, оказывающее значительное воздействие на состояние окружающей среды, наблюдается в отдельных районах Мурманской области. Так, атмосферное преобразование отвала Аллареченского месторождения привело к загрязнению всех водоемов, попадающих в зону его влияния. Основным загрязнителем является никель, во всех водоемах нарушен типичный порядок распределения главных ионов, характерный для вод пресных озер. Отмечается высокая нагрузка на экосистемы болот, прилегающих к отвалам, в воде болот превышены предельно-допустимые концентрации ионов никеля, меди, кобальта, марганца, кадмия, а также сульфатов. В результате складирования отвала произошло также существенное загрязнение почвенного покрова. Концентрация никеля в верхнем органогенном слое превышала условно фоновые значения более чем в 1000 раз. Характерно, что во мхах в зоне влияния отвала не фиксировалось превышение условно фоновых содержаний. Учитывая, что мхи и лишайники являются индикаторами загрязнения атмосферного воздуха, загрязнение прилегающих к отвалу экосистем связано исключительно с длительным воздействием стоков с отвалов. Постоянная физическая и химическая нагрузка отвала на прилегающие экосистемы привела к их деградации, некоторые участки ландшафта трансформировались в техногенную пустошь. Площадь нарушенных территорий в несколько раз превысила площадь подошвы [72].

Таким образом, в процессе обогащения сульфидных медно-никелевых руд порядка 30% цветных металлов теряется с отходами. Отвалы сульфидных руд и хранилища тонкодисперсных отходов обогащения представляют серьезную экологическую опасность вследствие миграции металлов в окружающие экосистемы, а также подкисления природных водоемов и почвенного слоя. Большое значение для скорости окисления имеют климатические условия района расположения отходов, гидрологический режим и тип минеральных ассоциаций. Учитывая длительность негативного воздействия техногенных образований и неэффективность мероприятий по рекультивации отвалов и хвостов, наиболее целесообразным решением представляется разработка технологии переработки

таких объектов, снижая нагрузку на природную среду и получая дополнительную экономическую выгоду.

### **1.3. Традиционные методы переработки медно-никелевого сырья**

Определяющим фактором эффективности традиционных процессов обогащения медно-никелевого сырья является качество поступающей на обогащение руды. Физические особенности руды влияют на технологические и экономические показатели обогатительного предприятия. Снижение качества рудного сырья приводит к неизбежному ухудшению технико-экономических показателей процесса обогащения, а также влияет на качество получаемых концентратов. Ключевым параметром, определяющим пригодность руды для переработки, является содержание в ней целевых металлов. Второстепенными характеристиками является химический, минералогический состав руды, физико-химические свойства, структура, текстура и гранулометрический состав [5]. С технологической точки зрения сульфидные медно-никелевые руды можно разделить на богатые сплошные с содержанием никеля 3-5%, богатые вкрапленные (2-3% никеля), бедные вкрапленные (0.2-0.6% никеля). Кроме того, выделяются силикатные руды, доля силикатных руд в производстве никеля составляет не более 20%.

Предварительно, медно-никелевые руды подвергаются дроблению, которое осуществляется в несколько стадий – крупное дробление (размеры куска менее 400 мм), среднее дробление (менее 100 мм) и мелкое дробление (менее 20 мм). В случае переработки сплошных руд дробление производится до крупности -50+10 мм. Выбор такой крупности обусловлен тем, что дробление до более тонких классов приводит к значительной потере пентландита и халькопирита в хвосты. При этом руда крупностью -10 мм направляется на стадию пирометаллургического передела без предварительного механического обогащения, так как особенности поведения минералов при дроблении и измельчении способствуют высокому содержанию пентландита и халькопирита в данной фракции.

Переработка вкрапленных руд обуславливает необходимость более тонкого измельчения. На большинстве обогатительных фабрик тонкость помола составляет 50-70% до крупности -74 мкм. При этом вкрапленные бедные руды нецелесообразно перерабатывать без предварительной подготовки, так как при ее плавке расходуется много электроэнергии. Поэтому бедные руды перед плавкой подвергают обогащению. Для переработки вкрапленных сульфидных медно-никелевых руд в настоящее время широко применяется схема коллективной флотации. Мировая практика показывает, что флотацию производят с использованием ограниченного ассортимента реагентов. Ксантогенаты и аэрофлоты используются в качестве собирателей, при обогащении вкрапленных руд применяются также подавители пустой породы. Результаты коллективной флотации зависят от того, каким минералом представлен конкретный металл. В результате флотации получается медно-никелевый концентрат, в котором содержится ~5.7% никеля и ~2.9% меди [11, 76]. Полученный концентрат затем плавят в электропечах, получая в результате штейн, шлак, пыль и отходящие газы. Пустая порода переходит в шлак, который складывают в отвалы. Полученный штейн перерабатывают в конвертерах, что позволяет удалить практически все железо и некоторую часть серы. В результате конвертирования получают медно-никелевый фанштейн, представляющий собой сплав сульфидов меди и никеля. В процессе также образуются конвертерный шлак, пыль и газы. Медно-никелевый фанштейн подвергают замедленному охлаждению, что способствует укрупнению мелких кристаллов сульфидов никеля и меди. Кроме того, замедленное охлаждение повышает эффективность следующей технологической операции – флотационного разделения фанштейна на медный и никелевый концентраты [11].

При благоприятной структуре, высоком содержании меди по отношению к никелю осуществляют селективную флотацию, при которой разделение медного и никелевого концентратов осуществляется в щелочной среде. При этом медьсодержащие минералы оказываются в пенном продукте, а пентландит и пирротин подавляются известью. Затем медный и никелевый концентраты сгущают и направляют в металлическое производство. При этом особенностью

переработки медно-никелевых руд является отсутствие необходимости полного сосредоточения медьсодержащих минералов в селективном медном концентрате [1]. Учитывая, что никелевая ветвь металлургического производства подразумевает получение фэйнштейна с последующим разделением его на медный и никелевый концентраты, то небольшая доля меди может быть извлечена в никелевый концентрат еще на стадии флотации [48]. Недостатком прямой селективной флотации является трудность активации никелевых минералов после их депрессии при флотации меди. Применение схемы прямой селективной флотации может быть целесообразно только в тех случаях, когда содержание меди в руде значительно выше никеля.

Особую трудность для осуществления процесса флотации представляет значительное содержание пирротина в исходной руде. Флотационная активность данного минерала ниже в сравнении с пентландитом и халькопиритом. Это приводит к усложнению процесса селективной флотации – снижению качества медного и никелевого концентратов, а также значительному количеству выбросов диоксида серы в металлургическом переделе. По этой причине значительное внимание уделяется возможности повышения качества концентратов за счет выделения пирротина в отдельный продукт [48]. Например, «Гинцветметом», Норильским комбинатом и «Гипроникелем» разработана автоклавно-флотационная технология [54]. Технология позволяет извлекать ценные компоненты из пирротинового концентрата, получая никелевый концентрат с содержанием никеля около 12%. Важным условием получения приемлемых извлечений металлов было измельчение руды до крупности -44 мкм. Также «Гинцветмет» предложил ряд подавителей пирротина, на основании этих работ был внедрен ряд новых реагентных режимов при обогащении руд. Для подавления нерудных минералов при обогащении вкрапленных руд применен декстрин, для богатых руд – вспениватель СФК и жидкий аэрофлот. Для технологии автоклавного выщелачивания пирротина применен лигносульфонат, что позволило увеличить производительность автоклавной переработки сырья в три раза [48].

Обеднение пирротинового продукта позволяет повысить извлечение никеля, отмечено также повышение извлечения благородных металлов [56].

Однако, несмотря на усовершенствование процесса флотационного обогащения, ухудшение качества руд, поступающих на обогащение, неизбежно приводит к снижению качества получаемых концентратов. Так, при переработке окисленных руд снижение содержания никеля даже на 0.1% приводит к необходимости вовлекать в переработку больший объем руды и увеличивает затраты на передел. Кроме того, на уровень извлечения меди в концентрат при флотации значительное влияние имеет вхождение никеля и меди в состав первичных или вторичных сульфидов. Эти причины ограничивают объемы получаемой товарной продукции. Авторы [95] указывают, что потери никеля с хвостами обогащения в настоящее время составляют около 25-27% от содержания в руде, и могут повышаться до 30-35% при вовлечении в переработку труднообогатимых тонковкрапленных руд. До 45% от общих потерь составляют неизбежные потери, обусловленные вхождением никеля в состав кристаллических решеток различных породообразующих минералов. Значительное количество потерь связано с сульфидными сростками, которые не раскрываются при принятой крупности измельчения или представлены нераскрываемыми сростками с силикатами, крупность включения сульфидов в которых составляет 1-2 мкм. Кроме того, никель теряется с раскрытыми зернами пирротина. Потери никеля в изоморфной форме с пирротинном составляют в среднем около 10%, но они значительно увеличиваются за счет включений пентландита в пирротине [95].

Таким образом, применение традиционных технологий обогащения малоэффективно в случае низкосортных и окисленных руд, характерных для техногенных образований. При обогащении такого сырья происходит снижение флотоактивности сульфидов, приводящее к снижению извлечения полезных компонентов и повышению расхода флотационных реагентов.

В связи с этим в настоящее время ведутся как исследовательские работы, так и полупромышленные испытания альтернативных технологий обогащения. Обращает на себя внимание метод кучного выщелачивания, заключающийся

укладке рудного штабеля, орошении его питающим раствором, просачивании сквозь рудный слой и сборе продуктивного раствора у основания кучи с последующим извлечением металлов. Процесс кучного выщелачивания сильно зависит от климатических условий, поэтому широкое распространение получил в регионах с аридным типом климата. Однако обращает на себя внимание пример Финляндии, в которой накоплен ценный опыт использования данной технологии в суровых климатических условиях. Финское предприятие TerraFame перерабатывает полиметаллическое сульфидное сырье методом кучного выщелачивания с использованием железо- и сероокисляющих бактерий. Предприятие производит примерно 600 тонн в год кобальта (0.4% мирового производства), 29 600 тонн никеля (1.2% мирового производства) и 55 100 тонн цинка (0.4% мирового производства) [132]. Успешные промышленные испытания по извлечению никеля, кобальта, цинка, меди, марганца и урана из медно-никелевых руд методом кучного биовыщелачивания были проведены горнодобывающей компанией Талвиваара, Финляндия (Talvivaara Mining Company plc). Полиметаллическая руда месторождения Талвиваара перерабатывалась с использованием аборигенных сообществ микроорганизмов, которые способны активно окислять сульфиды при высоких концентрациях никеля (2.5 г/л), меди (0.3 г/л), а также алюминия (10 г/л), цинка (4 г/л), магния (1.2 г/л), кобальта (0.08 г/л). Процесс осуществлялся круглогодично, что позволяло предприятию функционировать на протяжении нескольких лет. Нарботки предприятий в Финляндии показали, что метод кучного биовыщелачивания применим в суровых природных условиях, продемонстрирован потенциал подобных проектов, заключающийся в возможности реализации экономики замкнутого цикла со снижением нагрузки на окружающую среду [124].

На базе Института проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН ведутся лабораторные исследования по разработке технологий гидрометаллургического обогащения некондиционного и забалансового сырья. Значительное внимание уделяется возможности использования технологии кучного выщелачивания с использованием растворов серной кислоты, а также бактериальных растворов.

Исследования были направлены на определение эффективности выщелачивания бактериальным раствором по сравнению с выщелачиванием 2%-ым раствором серной кислоты. Подобная работа проведена на руде месторождения Нью Терраса (содержание металлов: Ni – 0.42% и Cu – 0.15%). Исследование позволило выявить эффективность метода биовыщелачивания по сравнению с выщелачиванием раствором серной кислоты. Применение бактериальной культуры способствовало повышению извлечения цветных металлов в раствор, в частности – меди. Пересчет на вероятные промышленные масштабы показало, что бактериальное выщелачивание позволяет дополнительно извлечь 1.9 т Cu со 100 000 т руды [86].

Рассмотрена также возможность оптимизации расхода бактериального раствора на примере руды месторождений Нью II и Терраса. Предложена схема циркуляции технологического раствора, заключающаяся в его оборотном использовании. Применение оборотного раствора позволило снизить расход реагента и добиться приемлемого уровня извлечения металлов для руд обоих месторождений. Извлечения никеля составляли свыше 20%, меди – около 5%. Использование оборотного раствора позволяет не только снизить суммарный расход реагента, но в отдельных случаях является необходимым, так как концентрации металлов в продуктивном растворе низкие и не позволяют отправлять раствор на дальнейшую переработку.

Значительная часть исследований посвящена переработке руды Аллареченского техногенного месторождения. На примере руды данного объекта проведена серия экспериментов, направленная на определение влияния температуры окружающей среды на извлечение металлов в раствор. Установлено, что температура окружающей среды оказывает влияние на интенсивность извлечения металлов в раствор. При температуре +5 °С к концу эксперимента удалось извлечь 3.1% меди и 12.3% никеля, тогда как при +20 °С – 7.4% меди и 15.9% никеля [40]. Проведены исследования целесообразности аэрации рудного слоя, его влияния на извлечение металлов. Использование аэрации атмосферным воздухом позволило незначительно повысить извлечение металлов, однако для

оценки целесообразности его внедрения в случае переработки данного объекта требуется выполнение расчета экономических затрат. За 100 суток эксперимента с использованием аэрации из руды Аллареченского техногенного месторождения удалось извлечь 8.47% меди и 16.78% никеля [117]. Общим для всех экспериментов было то, что извлечение никеля было выше по сравнению с медью, что связано с входением меди в состав упорного халькопирита, для вскрытия которого, очевидно, требуется более длительное взаимодействие с бактериальным раствором. Использованный штамм бактерий показал свою способность эффективно функционировать при низких значениях температуры и pH раствора, а также высоких концентрациях металлов.

Результаты имеющихся исследований и практика работы горно-металлургических предприятий показывают, что в условиях постоянного снижения качества поступающей на обогащение руды перспективным является применение комбинированных технологий обогащения.

#### **1.4. Перспективы использования сульфата аммония в процессе обогащения**

Процесс термического разложения сульфата аммония происходит в диапазоне температур 155-450 °С [106, 111, 116, 130, 115, 37]. При температуре 326 °С начинается образование гидросульфата аммония с высвобождением молекулы аммиака по формуле (1):



В процессе разложения сульфата аммония с образованием гидросульфата помимо аммиака происходит выделение в газовую фазу воды, диоксида серы, триоксида серы, серной кислоты, водорода и азота [115]. При повышении температуры гидросульфат аммония начинает разлагаться. Первой стадией разложения является дегидратация и образование в незначительном количестве сульфаминовой кислоты в соответствии с формулой (2):



Кислота, в свою очередь, разлагается с образованием газов – водорода, аммиака и диоксида серы. Установлено, что сульфаминовая кислота легко

реагирует с гидросульфатом сульфатом аммония, образуя пиросульфат аммония по формуле (3):



Таким образом, при атмосферном давлении плавление сульфата аммония не является равновесным обратимым процессом. При атмосферном давлении сульфат аммония разлагается с образованием расплава на основе гидросульфата  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  и обогащенной аммиаком газовой фазы. Можно утверждать, что в процессе низкотемпературного обжига при  $400\text{ }^\circ\text{C}$  в течение четырех часов в контакт с частицами руды будут вступать несколько аммонийных соединений, входящих в состав расплава. Это условие выполняется только при доступе кислорода воздуха. Эксперименты, проведенные в автоклаве без постоянного доступа воздуха, показали, что при низкотемпературном обжиге в течение четырех часов образования расплава не происходит [17]. На рисунке 6 представлена дифрактограмма сульфата аммония (х.ч.), обожженного при различных температурах. После обжига при температуре  $300\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 240 минут на дифрактограмме появляются рефлексы гидросульфата аммония (рисунок 6).

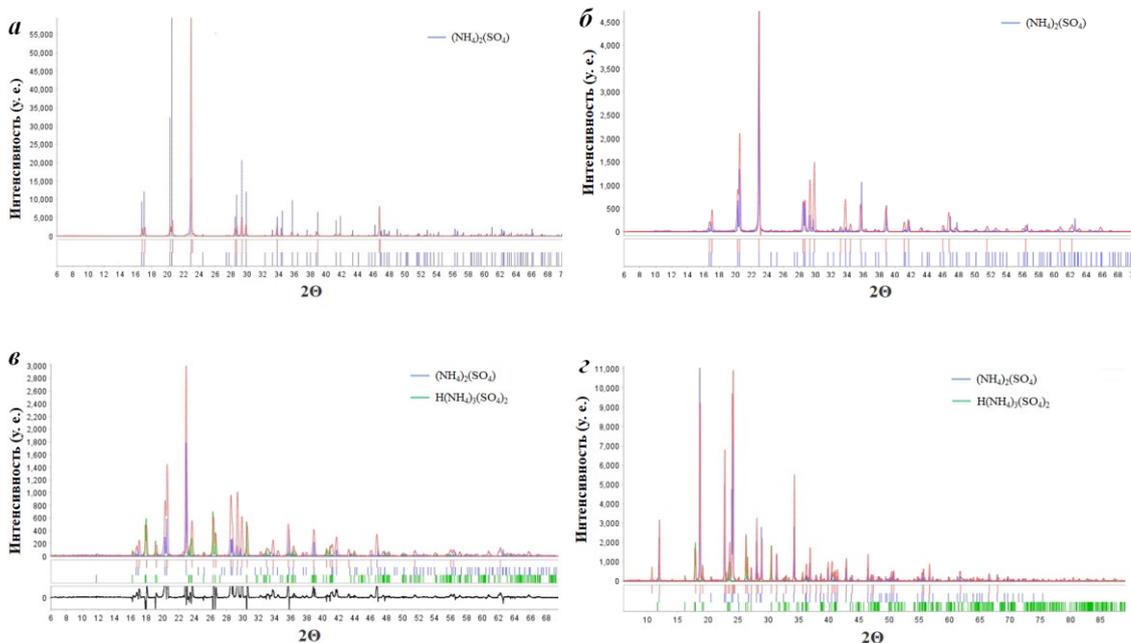


Рисунок 6 – Рентгенограмма исходного сульфата аммония (а), после обжига при  $200$  (б),  $300$  (в) и  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (г).

В мировой практике имеется опыт использования сульфата аммония для переработки различного вида сырья. В основном, работы по обогащению полезных ископаемых проведены в лабораторном масштабе. Авторы [129] использовали данное соединение для переработки конвертерного шлака, содержащего 4.03% меди, 1.98% никеля и 0.48% кобальта. В процессе обжига шлака с сульфатом аммония в атмосфере воздуха образовывались сульфаты металлов, после чего обожженную смесь выщелачивали в дистиллированной воде. В ходе исследования авторы варьировали температуру обжига (200-600 °С), время обжига (15-120 минут) и соотношение шлак:сульфат аммония (1:0.5-2.5 моль/моль). Наилучших результатов авторам удалось достичь при соотношении 1:2.5, извлечение меди, никеля и кобальта в раствор составило 85%, 81% и 85%, соответственно.

В работе [119] исследовано взаимодействие концентрата смешанной оксидно-сульфидной никельсодержащей руды с сульфатом аммония при нагревании до 650 °С. Концентрат содержал, %: никель 8.93, кобальт 0.24, медь 6.51, железо 28.26. Результаты показали, что в условиях обжига при 650 °С в течение двух часов извлечения цветных металлов в раствор после водного выщелачивания клинкера составили, %: Ni – 70, Co – 89 и Cu – 90, в то время как железо почти полностью перешло в оксиды – магнетит и гематит.

Использование сульфата аммония не ограничивается сферой извлечения цветных металлов. В работе [136] предложена новая технология одновременного извлечения ванадия и титана из ванадиевых шлаков. Технология заключается в обжиге ванадиевого шлака с сульфатом аммония при умеренно высоких температурах с последующим выщелачиванием обожженной смеси разбавленной серной кислотой. Для улучшения извлечения металлов авторы осуществляли предварительную активационную обработку ванадиевого шлака с помощью его закалки посредством быстрого охлаждения в воде. Результаты показали, что активация позволила повысить извлечение ванадия и титана на 16% и 12%, соответственно. Обжиг при температуре 370 °С и соотношении шлак:сульфат = 1:4 с последующим выщелачиванием обожженной смеси в 6%-ом растворе серной кислоты позволил извлечь 91% ванадия и 77% титана. Методом рентгенофазового

анализа авторам удалось установить, что шпинельные фазы в ванадиевом шлаке, такие как  $\text{FeV}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{TiO}_3$ , и  $\text{Fe}_2\text{MnO}_4$  начали превращаться в  $(\text{NH}_4)_3\text{V}(\text{SO}_4)_3$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ , и  $\text{TiSO}_4$  при  $320\text{ }^\circ\text{C}$ . Причем практически полное превращение происходило уже температуре  $370\text{ }^\circ\text{C}$ . Авторы установили, что на извлечение ванадия и титана значительно влияло массовое соотношение шлака и сульфата аммония. Извлечения росли с повышением расхода сульфата аммония до соотношения 1:8, дальнейшее увеличение расхода сульфата аммония не приводило к повышению извлечения металлов. В качестве основной причины снижения извлечения металлов при избытке сульфата аммония в смеси авторы определили ухудшение контакта реагента и шлака. Полное извлечение металлов из сульфатных фаз достигалось за пять минут выщелачивания, причем результат выщелачивания существенно не зависел от концентрации выщелачивающего агента, значения pH, температуры и скорости перемешивания.

Авторы [121] разработали схему низкотемпературного обжига бокситов с сульфатом аммония для извлечения скандия. Схема отличается селективностью, так как в процессе обжига сульфат аммония может избирательно реагировать со скандием, алюминием и железом с образованием соответствующих сульфатов при температуре  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . Повышение температуры обжига до  $700\text{ }^\circ\text{C}$  приводило к окислению сульфатов железа и алюминия до соответствующих оксидов, сульфат скандия при этом оставался стабильным. При дальнейшем повышении температуры сульфаты железа и алюминия разлагались до соответствующих оксидов при температуре  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , тогда как сульфат скандия по-прежнему оставался стабильным. В процессе выщелачивания сульфат скандия селективно растворялся в воде, тогда как остальные элементы оставались в остатке после выщелачивания. Эффективность выщелачивания скандия при оптимальных параметрах была свыше 90%.

Использование процесса низкотемпературного обжига сульфидных руд с сульфатом аммония представляет значительный интерес. С помощью данного подхода можно вовлекать в переработку некондиционные по исходному

содержанию металлов руды. Кроме того, процесс перспективен для переработки тонковкрапленных и окисленных руд, а также техногенного сырья.

#### Выводы по главе 1

1. Мурманская область обладает значительными запасами медно-никелевого сырья. Большая часть богатых сплошных руд отработана в предыдущем столетии. Однако в регионе сосредоточены значительные запасы вкрапленных сульфидных медно-никелевых руд. В регионе складывается значительный объем отходов обогащения медно-никелевых руд. При создании альтернативных технологий обогащения минерально-сырьевая база меди и никеля может быть значительно увеличена.
2. Неполностью отработанные месторождения, отвалы медно-никелевых руд, тонкодисперсные хвосты обогащения медно-никелевых руд подвержены процессу гипергенеза. В результате воздействия атмосферных осадков происходит вынос ионов тяжелых металлов за пределы техногенных массивов и загрязнение природных экосистем, особенно хрупких в климатических условиях Крайнего Севера.
3. Традиционные технологии обогащения в случае переработки тонковкрапленных руд зачастую оказываются малоэффективными. Кроме того, медно-никелевых рудах содержится значительное количество силикатных минералов, в кристаллическую решетку которых входит никель. Существенная часть силикатного никеля теряется при обогащении традиционными методами. Для переработки тонковкрапленных сульфидных руд перспективно применение комбинированных технологий обогащения.
4. Технология низкотемпературного обжига использовалась ранее для широкого спектра сырья. С применением сульфата аммония перспективно извлекать медь, никель, кобальт, существует возможность извлекать редкоземельные элементы. Подбор оптимальных технологических режимов обогащения с использованием сульфата аммония позволит вовлекать в переработку труднообогатимое сырье.

## ГЛАВА 2. Объекты и методы исследования

### 2.1. Объекты исследования

Определение фазовых превращений сульфидов при их низкотемпературном обжиге в смеси с сульфатом аммония выполнено с использованием следующих синтезированных минералов – пентландит, халькопирит, борнит, пирротин (моноклинной и гексагональной сингонии). Выбор оптимальных технологических параметров низкотемпературного обжига, приводящих к формированию сульфатов цветных металлов, произведен с использованием медно-никелевого сырья природного и техногенного происхождения с различным исходным содержанием цветных металлов:

1. Сульфидная медно-никелевая руда техногенного объекта «Отвалы Аллареченского месторождения» с содержанием никеля 5.85% и меди 2.90%
2. Черновой концентрат с содержанием никеля 2.50% и меди 1.20%.
3. Медно-никелевая руда месторождения Нюд II с содержанием никеля 0.45% и меди 0.39%.

#### 2.1.1. Черновой медно-никелевый концентрат

Концентрат был получен флотационным способом из руды месторождения «Заполярье» с содержанием никеля 0.72%, меди 0.29%, железа 14% и серы 2.5%. Измельчение руды для опытов осуществляли в шаровой мельнице объемом 7 л при соотношении Т:Ж = 1:0.6 до крупности 80% кл. -0.071 мм. Флотационные опыты выполняли во флотомашинах механического типа с объемом камеры 3 л. Флотацию проводили в щелочной среде при соотношении Т:Ж = 1:2.5. Необходимое значение рН среды создавали добавлением кальцинированной соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). В качестве собирателей использовали бутиловый ксантогенат калия (Кх), подаваемый в измельчение, и бутиловый аэрофлот натрия (Аф), для активации сульфидных минералов – медный купорос ( $\text{CuSO}_4$ ). Время основной флотации составляло 10 минут, контрольной – 15 минут.

В таблице 1 представлен реагентный режим флотации и результаты экспериментов. Полученный черновой концентрат представлял собой пенные продукты основной и контрольной флотаций и содержал 2.07% никеля и 0.88% меди при извлечении 85.44 и 89.91% соответственно. Потери никеля с хвостами флотации составляли 14.56%, меди – 10.09%.

Таблица 1. Показатели флотационного обогащения медно-никелевой руды.

Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %		Расход реагентов, г/т
		Ni	Cu	Ni	Cu	
Пенный основной	14.03	3.41	1.61	66.17	77.28	Основная флотация: Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 3000, Kx – 100, Af – 60, CuSO <sub>4</sub> – 15
Пенный контрольной	15.77	0.883	0.234	19.26	12.63	
<b>Черновой концентрат</b>	<b>29.80</b>	<b>2.07</b>	<b>0.881</b>	<b>85.44</b>	<b>89.91</b>	
Хвосты	70.20	0.150	0.042	14.56	10.09	
Исходный	100.0	0.723	0.292	100.0	100.0	Контрольная флотация: Kx – 35, Af – 35, CuSO <sub>4</sub> – 15

### 2.1.2. Руда Аллареченского техногенного месторождения

Отбор проб руды Аллареченского техногенного месторождения был выполнен в 2019 году (рисунок 7). Среднее содержание металлов в отвале: Ni – 1.57%, Cu – 1.34%, Co – 0.029%. Запасы полезных компонентов: Ni – 4695 т, Cu – 3997 т, Co – 88 т. Содержание металлов в экспериментальном образце руды Аллареченского техногенного месторождения: Ni – 5.85% и Cu – 2.90%. Для отвала характерно, что среди руд представлены практически все основные группы и типы, характерные для коренного Аллареченского месторождения. Все типы руд характеризуются приблизительно одинаковым составом рудных минералов и отличаются лишь их количественным соотношением. Основными рудообразующими минералами являются: пирротин, пентландит, халькопирит и магнетит. Доминирующим концентратом никеля в руде является пентландит. Медь сконцентрирована преимущественно в составе тетрагонального

халькопирита. Характер распределения руды рассматриваемого месторождения по классам крупности непостоянен.



Рисунок 7 – Внешний вид Аллареченского техногенного месторождения.

### 2.1.3. Руда месторождения Нюд II

Отбор проб руды выполнен в летний период 2021 года (рисунок 8). Руда взята с бортов карьера, содержание металлов: Ni – 0.45% и Cu – 0.39%. Главными рудными минералами являются пирротин, пентландит, халькопирит, магнетит. Пирротин образует сульфидную матрицу руды и содержит вростки пентландита. Халькопирит также широко представлен в качестве включений в пирротине. Магнетит образует гипидиоморфные зерна в пирротине. Силикаты представлены ортопироксеном, плагиоклазом. Вещество в ортопироксенах частично замещено амфиболом или хлоритом.



Рисунок 8 – Аэрофотоснимки месторождения Нюд II.

## 2.2. Методы исследования

### 2.2.1. Низкотемпературный обжиг сульфидного сырья и водное выщелачивание смеси

В процессе исследования синтезированные минералы, полученные в лабораторных условиях методом Куллера с использованием кварцевых ампул, а также сульфидное сырье перемешивали с сульфатом аммония квалификации х.ч (ГОСТ 3769-78) и измельчали полученную смесь в шаровой мельнице ВМУ-100 (НТ Machinery Co., Ltd., Харбин, Китай). После этого смесь обжигали при различных температурах в муфельной печи СНОЛ 3/11 (ООО «НПФ Термикс», Москва, Россия). Температуру обжига варьировали от 300 до 500 °С с шагом 50 °С, продолжительность – от 60 до 320 минут. Нагрев до заданной температуры составлял 60 мин. После обжига смесь охлаждали на открытом воздухе в течение 60 мин. Затем обожженную смесь выщелачивали в подогретой до 80 °С дистиллированной воде при постоянном перемешивании с интенсивностью 230 мин<sup>-1</sup>, используя верхнеприводную мешалку MV-6 (ООО «НВ-ЛАБ», Москва, Россия).

Определение морфологии и состава частиц образцов исходной руды произведено с использованием сканирующего цифрового электронного микроскопа с программным обеспечением «SEM Leo-420» (Carl Zeiss Ltd., Германия) и микрозондовой приставки «INKA ENERGY-400» (Oxford Instruments plc., Великобритания). Определение минералогического состава исходных образцов, обожженной смеси и остатков после выщелачивания выполнено с использованием сканирующего электронного микроскопа Leo-1450 с ЭДС приставкой Aztec UltimMax 100 и оптического микроскопа AxioPlan II с видеоокуляром TourCam.

Для диагностики фазового состава экспериментальных проб использован метод порошковой рентгеновской дифракции на приборе ДРОН-2.0 (АО «ИЦ Буревестник»), CuK $\alpha$ -излучение с длиной волны 0.154184 Å. Расшифровка рентгенограмм выполнена с использованием эталонов сравнения картотеки

рентгеновских данных JCPDS или ASTM. Рентгенофазовый анализ дает возможность диагностики фаз (минералов, минеральных видов) полиминеральных образцов и проб при условии наличия в пробе не менее 5 мас. % определяемого минерала.

Для определения фазовых превращений сульфата аммония при обжиге в статической атмосфере воздуха запись дифрактограмм выполняли на порошковом дифрактометре Rigaku MiniFlex-600 в режиме сканирования со скоростью  $1^\circ/\text{мин}$  и шагом  $0.01^\circ$ . Анализ кристаллических фаз выполняли с использованием базы данных порошковых дифрактограмм ICDD. Рентгенофлуоресцентный анализ выполняли на спектрометре Спектроскан MAX-GV-4111.

Проведено исследование окислительного обжига методом синхронного термического анализа на ТГ/ДСК-анализаторе NETZSCH STA 409 (Netzsch Geraetebau GmbH, Германия). При этом образцы подвергали непрерывному нагреву в корундовых тиглях в печи дериватографа от комнатной температуры до  $1000^\circ\text{C}$ , со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . В качестве эталона использовали оксид алюминия, прокаленный при  $1200^\circ\text{C}$ .

Определение содержания элементов в твердой фазе проводили на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer, США). Определение серы проводили на элементном анализаторе ELTRA CS 2000 (ELTRA, Германия) с ИК-детектированием.

### **2.2.2. Извлечение металлов из продуктивных растворов**

Для извлечения цветных металлов из раствора после водного выщелачивания смеси рассмотрена схема, состоящая из трех стадий. На первой стадии производили цементацию меди на железе, вторая стадия заключалась в осаждении железа посредством добавления негашеной извести ( $\text{CaO}$ ), на заключительной стадии производили повышение значения рН раствора с помощью брусита ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), что приводило к осаждению никеля и кобальта.

В ходе эксперимента по цементации меди в стеклянный стакан наливали продуктивный раствор после водного выщелачивания обожженной смеси и

засыпали железную стружку. Перемешивание осуществляли с применением верхнеприводной мешалки с числом оборотов  $n=0$ ,  $n=250$ ,  $n=500$  мин<sup>-1</sup>. Время взаимодействия варьировали от 5 до 30 мин. Температура процесса составляла 20, 40, 60 и 80 °С.

Повышение значения рН раствора с помощью негашеной извести приводило к формированию железо-гипсового осадка, который отфильтровывали с использованием бумажного обеззоленного фильтра «Синяя лента».

Опыты по извлечению никеля и кобальта проводили при постоянном перемешивании с использованием верхнеприводной мешалки с интенсивностью 250 мин<sup>-1</sup>. Варьировали массовое соотношение Т:Ж (1:2, 1:5, 1:10), температуру (20, 40, 60, 80 °С) и время взаимодействия.

Определение значения рН продуктивных растворов проводили на иономере И-160МИ (ООО «Измерительная техника», Москва, Россия). Концентрации ионов никеля, меди и железа в продуктивных растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (Shimadzu-AA7000G, Shimadzu Corp., Киото, Япония) с электротермической атомизацией (ПНД Ф 14.1:2:4.140-98). Обработка результатов экспериментов произведена с использованием статистических методов в программном продукте Microsoft Excel.

## ГЛАВА 3. Низкотемпературный обжиг синтезированных минералов

### 3.1. Обжиг синтезированного пентландита

Из литературных данных следует, что при нагревании пентландита в результате миграции атомов железа из ядра минерального зерна на поверхность и последующего их окисления образуется магнетит [108, 114, 133, 25]. В участках с дефицитом атмосферного кислорода формируется обогащенный никелем пирротин. Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению доли сульфида никеля и трансформации магнетита в гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Таким образом, в результате окисления зерна пентландита происходит образование зерна минерала, имеющего ядро из сульфида никеля (краунингшилдит ( $(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{S}$ )) и оболочку из оксидов железа (магнетит и гематит). Сера также активно взаимодействует с кислородом воздуха, образуя диоксид. Полученные в ходе исследования результаты термического анализа синтезированного пентландита согласуются с литературными данными. Зафиксированные при нагреве процессы окисления отражены на кривой ДСК экзотермическими пиками при 450.3, 661.1 и 759.3 °С (рисунок 9 а). Преимущественное окисление железа и серы по сравнению с никелем, вероятно, связано с различными окислительно-восстановительными потенциалами этих элементов. При добавлении к пентландиту сульфата аммония кривые ТГ/ДСК значительно изменяли свой вид. Потеря массы образцом начиналась при температуре 300 °С, что связано с разложением сульфата аммония (рисунок 9 б), сопровождающаяся образованием названных в п. 1.4. аммонийных соединений.

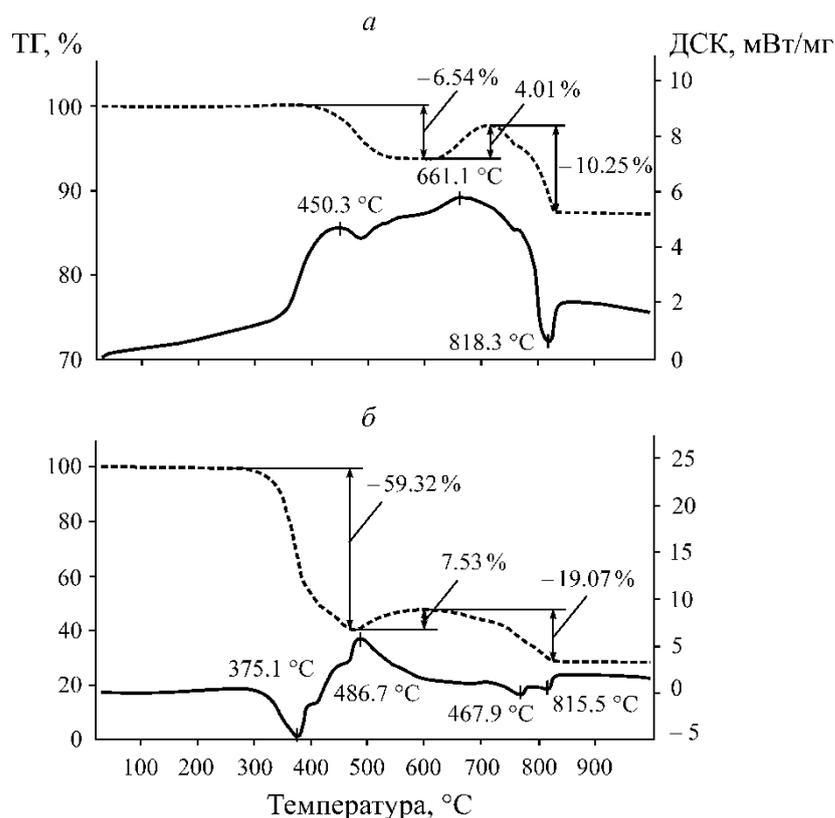


Рисунок 9 – ТГ/ДСК-кривые синтезированного пентландита (а) и смеси пентландита с сульфатом аммония (1:2) (б).

После обжига синтезированного пентландита (рисунок 10 а) в статической атмосфере воздуха без сульфата аммония в образце были зафиксированы рефлексы пирротина, пирита, краунингшиллита, а также магнетита (рисунок 10 б). После обжига смеси пентландита с сульфатом аммония (природный аналог – минерал масканьит) при соотношении 1:2 зафиксированы рефлексы следующих минералов – сабиит ( $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ), полимидит ( $\text{Ni}_3\text{S}_4$ ), краунингшиллит, магнетит (рисунок 10 в). Отмечено появление рефлексов сульфата никеля ( $\text{NiSO}_4$ ), в обожженной смеси не фиксировались рефлексы масканьита. Вероятно, при таком соотношении пентландита и сульфата аммония реагент полностью вступил во взаимодействие. В остатке после выщелачивания обожженной смеси по-прежнему проявлялись рефлексы упомянутых сульфидов, среди сульфидов также был обнаружен виоларит, помимо этого диагностированы аммониярозит  $((\text{NH}_4)(\text{Fe}^{3+})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6)$  и магнетит (рисунок 10 г). Значительное количество рефлексов сульфидов в остатке указывает на необходимость увеличения расхода сульфата аммония. При

увеличении соотношения пентландит : сульфат аммония до 1:7 в обожженной смеси возрастала интенсивность рефлексов сульфатных минералов – пиракмонита  $((\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3)$  и сульфата никеля. В остатке, как и при меньшем расходе сульфата аммония, проявлялись рефлексы виоларита и краунингшилдита. Рефлексы пентландита и пирита при данном соотношении в остатке не обнаруживались. Состав природных пентландитов варьирует в широких пределах и отличается от стехиометрического по соотношению металлов и серы, поэтому для выбора наиболее эффективных параметров обжига следует учитывать особенности природных минералов.

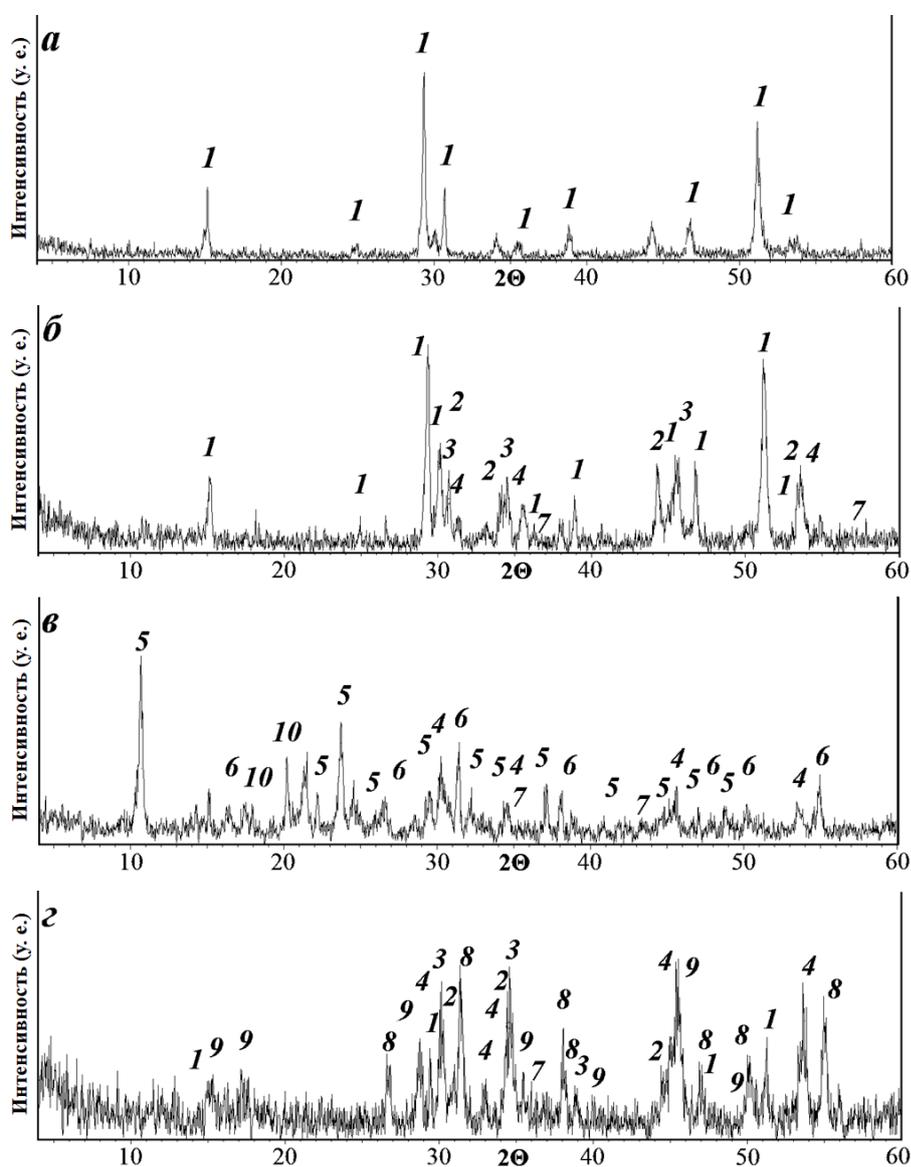


Рисунок 10 – Дифрактограммы пентландита. (а) – синтезированный пентландит, (б) – пентландит, обожженный при 400 °С; (в) – обожженная смесь пентландита и сульфата аммония, (з) – остаток после выщелачивания смеси. Рефлексы: 1 –

пентландит, 2 – пирротин, 3 – пирит, 4 – краунингшилдит, 5 – сабиит, 6 – полидимит, 7 – магнетит, 8 – виоларит, 9 – аммонийорозит, 10 – сульфат никеля.

На рисунке 11 а представлены СЭМ-изображения поверхности частиц синтезированного пентландита. При температуре 400 °С пентландит реагирует с сульфатом аммония, что приводило к образованию частиц игольчатой формы, характерной для сульфатов (рисунок 11 б). Морфология частиц остатка свидетельствует о полном растворении сульфатов в процессе водного выщелачивания (рисунок 11 в).

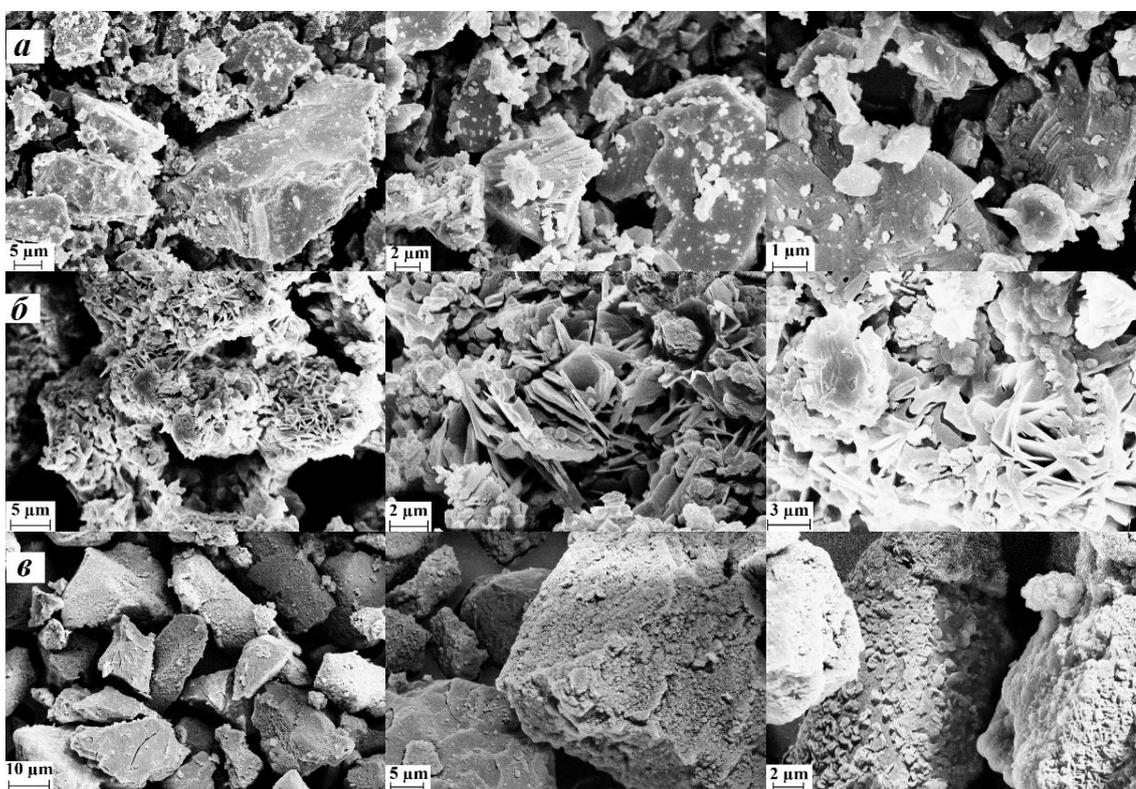


Рисунок 11 – СЭМ-изображения габитуса частиц (а) синтезированного пентландита, (б) обожженной смеси пентландита и сульфата аммония, (в) остатка после выщелачивания смеси.

### 3.2. Обжиг синтезированного халькопирита

Поведение халькопирита при низкотемпературном обжиге требует особого изучения. Это связано с тем, что данный минерал, будучи главным концентратором меди в рудах, достаточно инертен при контакте с различными реагентами.

Процессам трансформации халькопирита в процессе обжига посвящено значительное количество работ, исходя из которых следует, что видимых изменений при нагреве халькопирита до температуры 350 °С не происходит [103, 110, 134, 127]. В диапазоне температур 350 – 450 °С халькопирит окисляется с образованием сульфатов железа ( $\text{FeSO}_4$ ) и меди (халькоцианит –  $\text{CuSO}_4$ ), а также гематита. В том же температурном диапазоне на участках с затрудненной диффузией кислорода халькопирит разлагается с образованием более устойчивого минерала – борнита. При достижении температуры 450 °С борнит разлагается с образованием пирита и пирротина. Халькоцианит устойчив при этой температуре и начинает окисляться при температуре  $>600$  °С до оксида ( $\text{CuO}$ ). По мере увеличения температуры оксид меди реагирует с гематитом с образованием феррита ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ). Указанные окислительные процессы подтверждаются результатами ДТА, а именно наличием экзотермических пиков, среди которых особенно выражен пик при 481.8 °С (рисунок 12 а). На кривой ДСК смеси халькопирита и сульфата аммония при массовом соотношении 1:2 появляется эндотермический эффект при 357.5 °С (рисунок 12 б), связанный с разложением сульфата аммония.

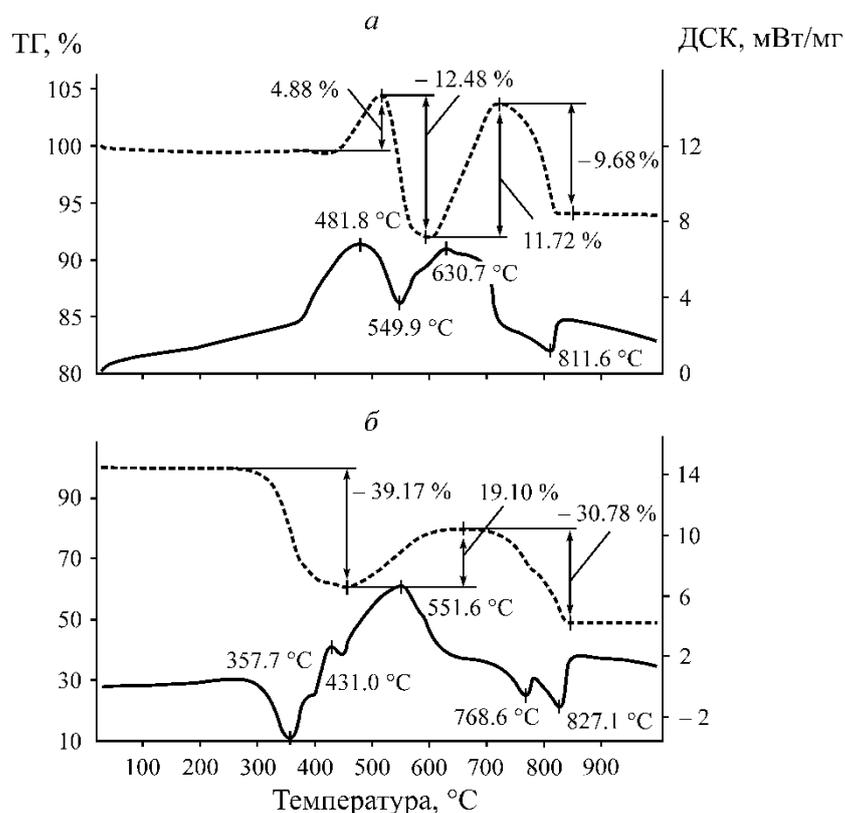
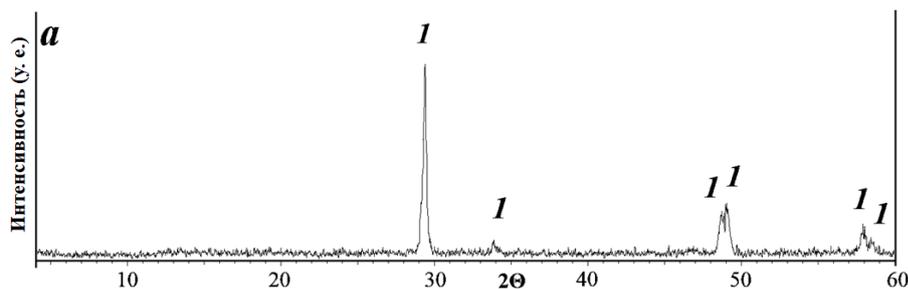


Рисунок 12 – ТГ/ДСК-кривые синтезированного халькопирита (а) и смеси халькопирита с сульфатом аммония (1:2) (б).

Как и в эксперименте с пентландитом, халькопирит (рисунок 13 а) нагревали в атмосфере воздуха, поэтому кислород свободно поступал к поверхности минеральных частиц. В процессе обжига при 400 °С методом РФА зафиксировано образование как минералов, характерных для окислительной обстановки – мелантерит ( $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ), так и фаз, образованных в участках с затрудненным доступом кислорода – борнит (рисунок 13 б). Помимо этих двух минералов после обжига зафиксированы рефлексы халькопирита. В обожженной смеси халькопирита с сульфатом аммония зафиксированы рефлексы мелантерита, появляется гидроксидно-железистая фаза – гетит ( $(\alpha\text{-FeO}(\text{OH}))$ ) и обнаружен исходный халькопирит (рисунок 13 в). В остатке после выщелачивания смеси проявлялись рефлексы халькопирита, гетита, пирита и ковеллина (рисунок 13 г). Обнаружение сульфидов в остатке, как и в случае пентландита, а также отсутствие рефлексов сульфатов меди указывало на необходимость увеличения расхода реагента.

Увеличение расхода сульфата аммония до соотношения 1:7 привело к тому, что в обожженной смеси не было зафиксировано рефлексов сульфидных минералов. Обнаруженные фазы принадлежали пиракмониту, мориту, гетиту и сульфату меди – халькоцианиту. В остатке после выщелачивания обожженной смеси при данном расходе сульфата аммония обнаружены рефлексы других сульфидов – фукучилита ( $\text{Cu}_3\text{FeS}_8$ ) и нукундамита ( $\text{Cu}_{3,4}\text{Fe}_{0,6}\text{S}_8$ ), в незначительном количестве присутствовал халькопирит.



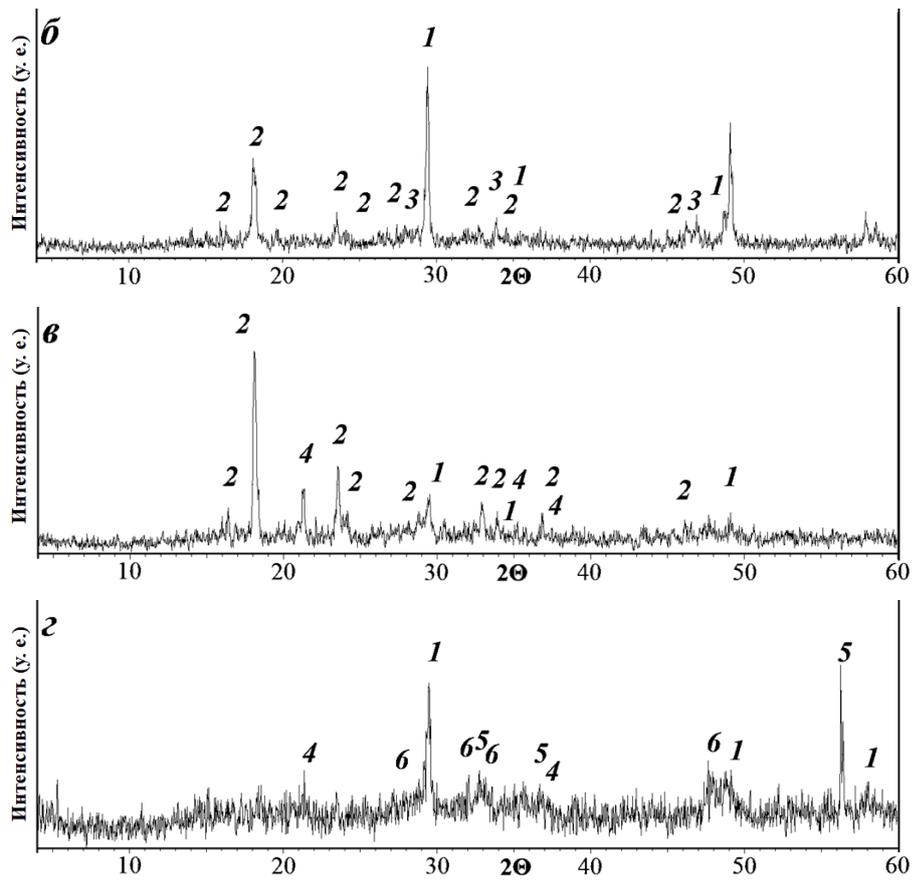


Рисунок 13 – Дифрактограммы халькопирита. (а) – синтезированный халькопирит, (б) – халькопирит, обожженный при 400 °С; (в) – обожженная смесь халькопирита и сульфата аммония (1:2); (г) – остаток после выщелачивания смеси. Рефлексы: 1 – халькопирит; 2 – мелантерит; 3 – борнит; 4 – гетит; 5 – пирит; 6 – ковеллин.

Как и в случае пентландита, микроснимки частиц халькопирита свидетельствуют об интенсивном формировании сульфатов в процессе обжига (рисунки 14 а и 14 б). В процессе водного выщелачивания сульфаты растворялись, и морфология частиц становилась схожей с частицами исходного минерала (рисунок 14 в).

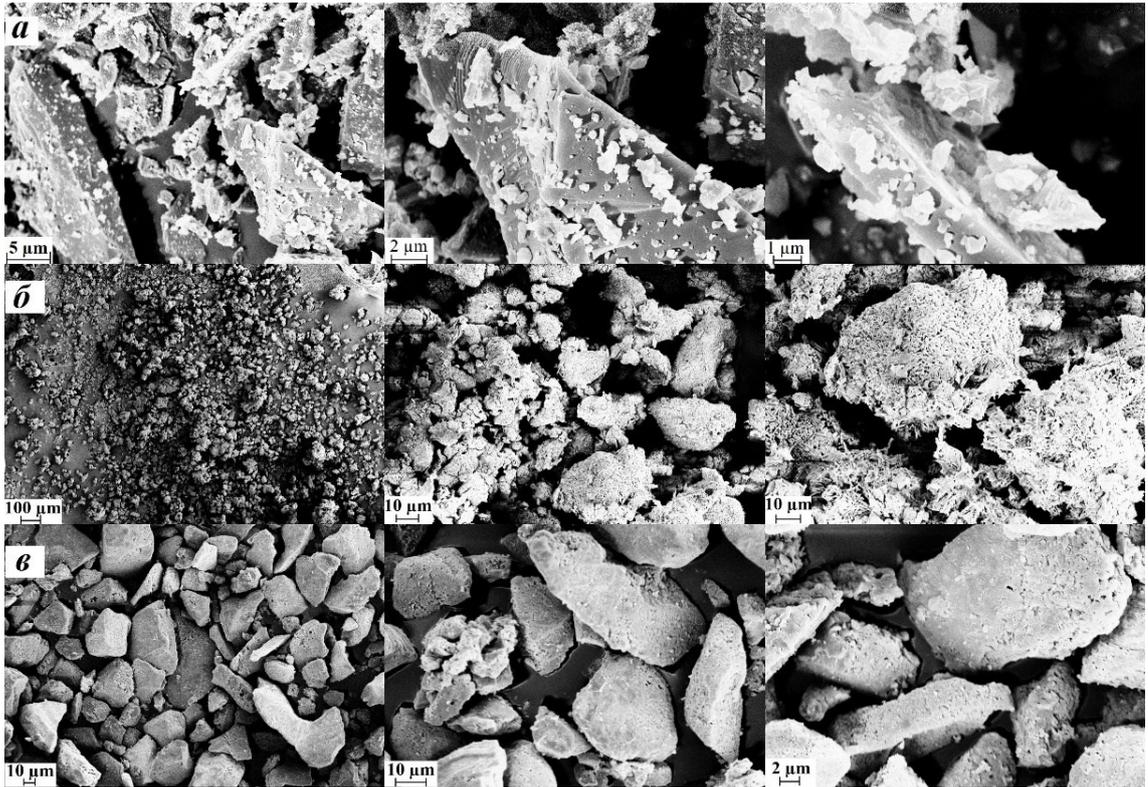
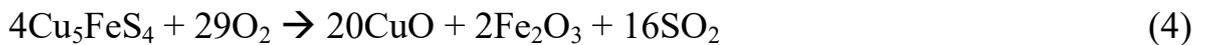


Рисунок 14 – СЭМ-изображения габитуса частиц (а) синтезированного халькопирита, (б) обожженной смеси халькопирита и сульфата аммония, (в) остатка после выщелачивания смеси.

### 3.3. Обжиг синтезированного борнита

Из опубликованных ранее исследований следует, что, начиная с температуры  $\sim 500$  °С, борнит разлагается с образованием оксидов железа и меди по формуле (4) [109, 134].



После обжига борнита (рисунок 15 а) при температуре 400 °С в течение 240 минут зафиксированы рефлексы собственно борнита, дигенита, халькопирита и гетита (рисунок 15 б). После обжига смеси борнита с сульфатом аммония при соотношении 1:2 среди сульфидных минералов отмечены рефлексы исходного борнита (рисунок 15 в). Помимо этого, обнаружены рефлексы гетита, а также сульфатов – мелантерита и халькантина ( $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ). В остатке после выщелачивания определены рефлексы сульфидных минералов – борнита, дигенита, нукундамита, а также анилита ( $\text{Cu}_7\text{S}_4$ ) (рисунок 15 г). Увеличение

расхода сульфата аммония привело к образованию сабиита  $((\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2)$  и пуатвенита  $((\text{Cu},\text{Fe})\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O})$ .

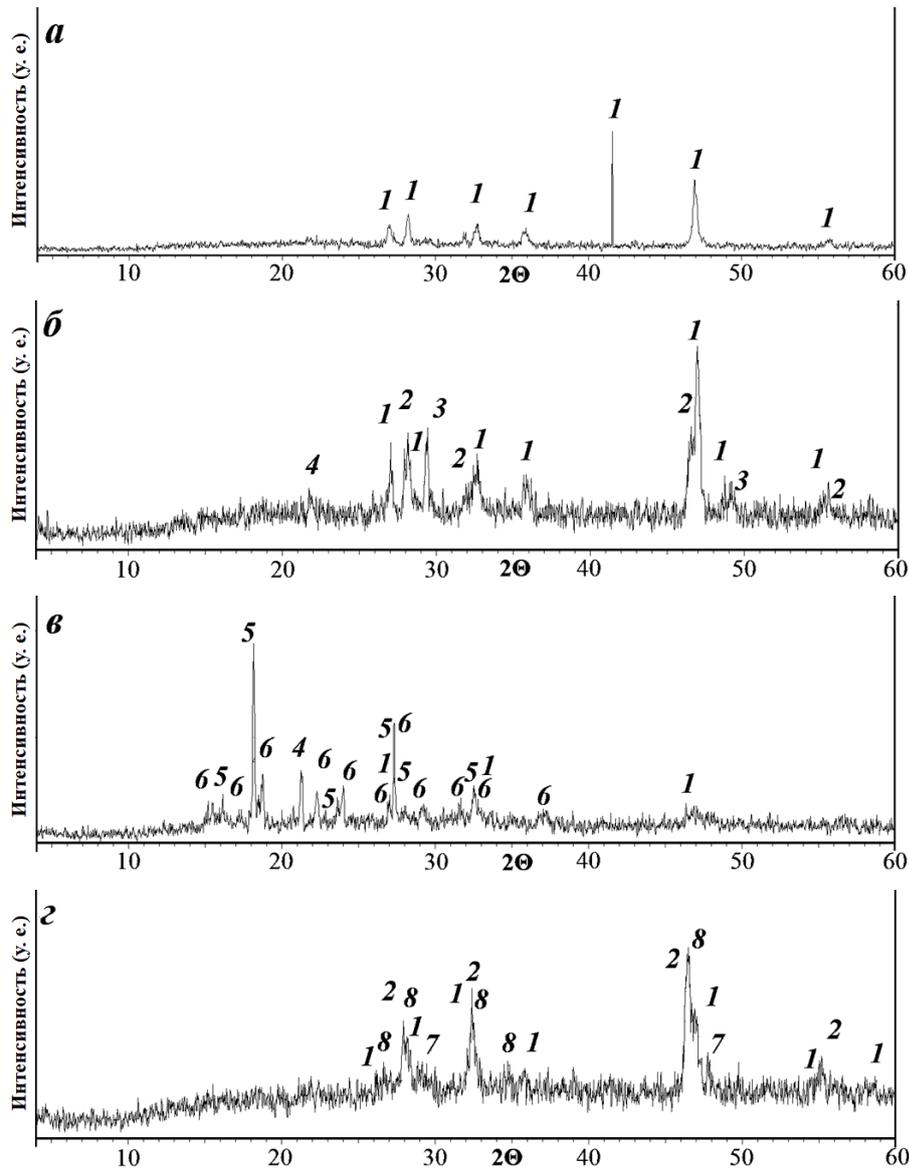


Рисунок 15 – Дифрактограммы борнита. (*a*) – синтезированный борнит, (*б*) – борнит, обожженный при 400 °С; (*в*) – обожженная смесь борнита и сульфата аммония (1:2); (*г*) – остаток после выщелачивания смеси. Рефлексы: 1 – борнит; 2 – дигенит; 3 – халькопирит; 4 – гетит; 5 – мелантерит; 6 – халькантин; 7 – нукундамит; 8 – анилит.

На рисунке 16 а представлена поверхность частиц синтезированного борнита, измельченного до фракции -40 мкм. После измельчения для зерен борнита характерно наличие скольных форм. В процессе обжига смеси синтезированного

борнита с сульфатом аммония при соотношении 1:2 методом СЭМ установлено интенсивное взаимодействие частиц исходного борнита с сульфатом аммония (рисунок 16 б). Микроснимки частиц остатка представлены на рисунке 16 в. Для поверхности частиц характерна трещиноватость, не отмеченная для частиц исходного борнита.

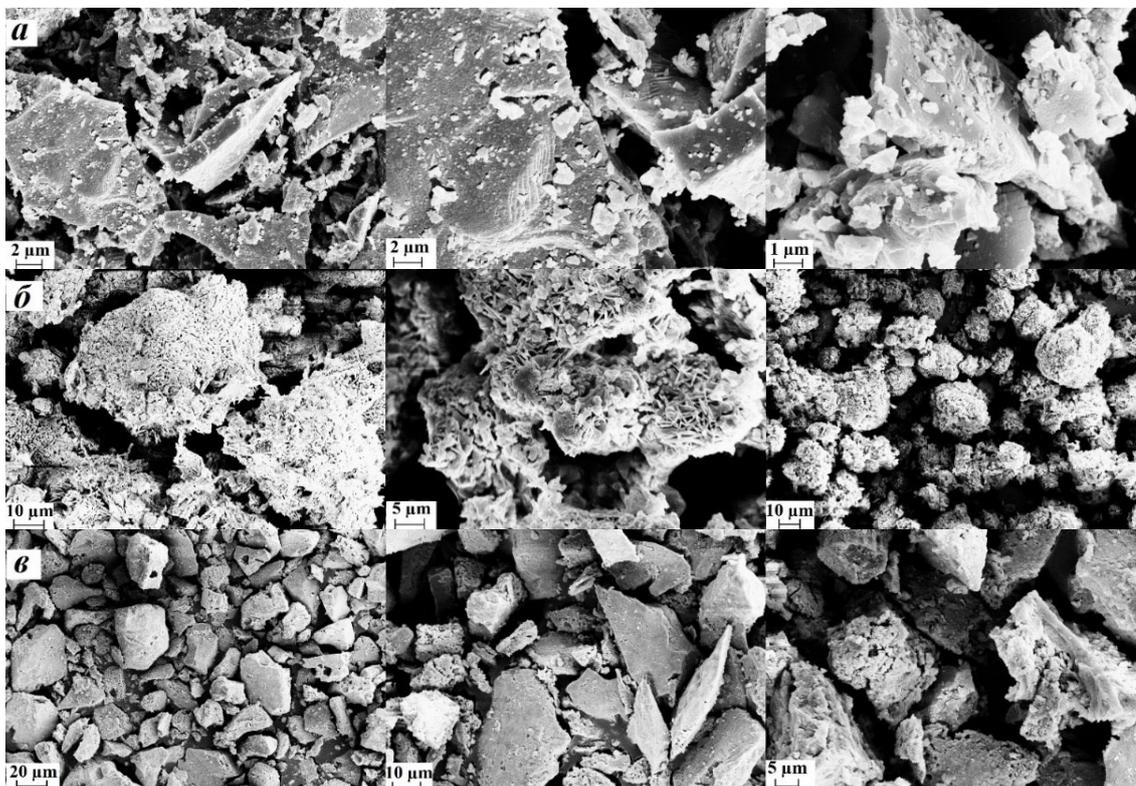


Рисунок 16 – СЭМ-изображения габитуса частиц (а) синтезированного борнита, (б) обожженной смеси борнита и сульфата аммония, (в) остатка после выщелачивания обожженной смеси.

### 3.4. Обжиг синтезированного пирротина

Термическому разложению пирротина посвящено значительное число работ [113, 104, 53, 55, 102]. Для пирротина характерно несколько политипов, большинство из которых устойчивы при температурах свыше 300-350 °С. По этой причине в работе исследованы фазовые превращения пирротина различной сингонии – моноклинной и гексагональной.

На рисунке 17 а представлена дифрактограмма синтезированного моноклинного пирротина. В процессе обжига моноклинного пирротина

происходило образование новой фазы – марказита ( $\text{FeS}_2$ ) (рисунок 17 б). После обжига пирротина в смеси с сульфатом аммония при соотношении 1:2 кроме исходного пирротина фиксировались рефлексы сабиита (рисунок 17 в). Остаток после выщелачивания характеризовался наличием непрореагировавших сульфидов – пирротина и пирита, а также значительным количеством рефлексов элементарной серы (рисунок 17 г).

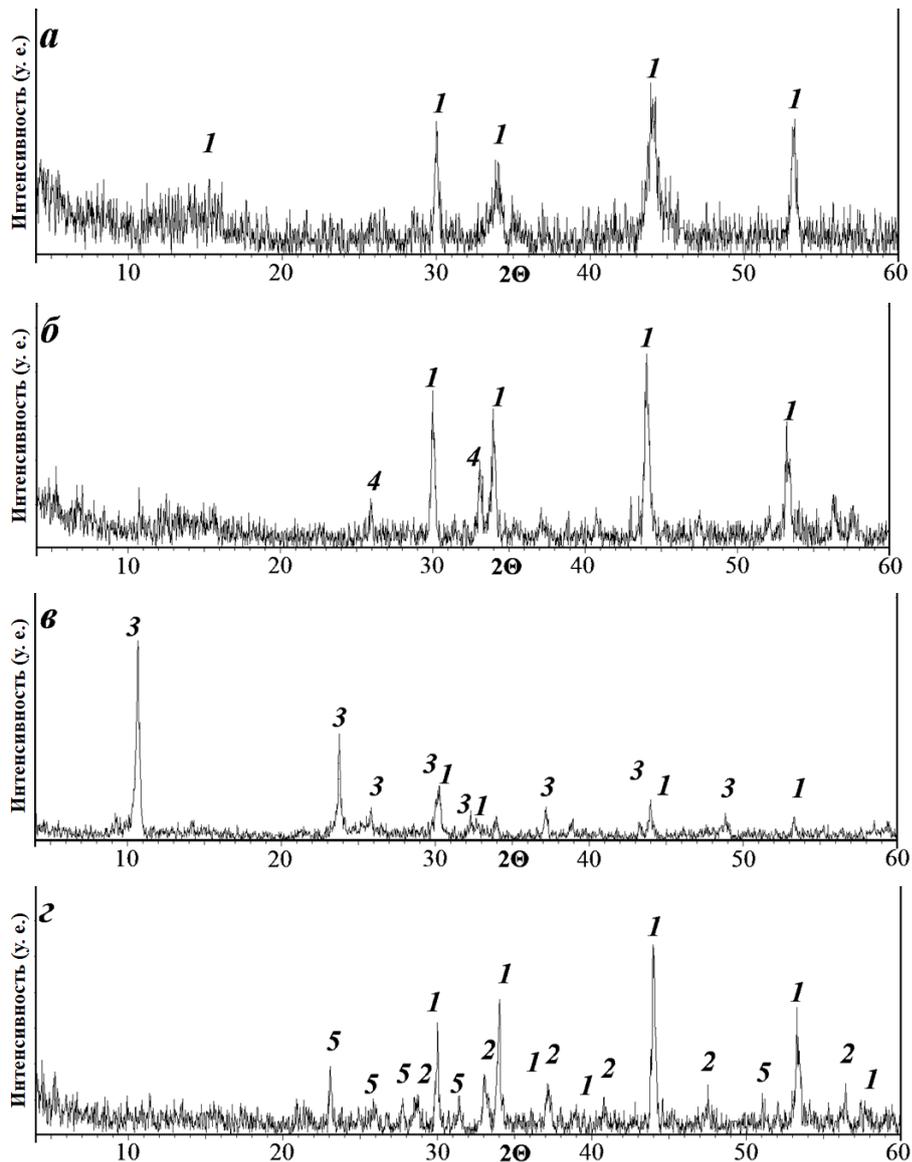


Рисунок 17 – Дифрактограммы моноклинного пирротина. (а) – Синтезированный пирротин, (б) – пирротин, обожженный при 400 °C; (в) – обожженная смесь пирротина и сульфата аммония (1:2); (г) – остаток после выщелачивания смеси.

Рефлексы: 1 – пирротин; 2 – пирит; 3 – сабиит; 4 – марказит; 5 – сера.

На рисунке 18 а представлена поверхность частиц синтезированного моноклинного пирротина. Зерна пирротина характеризовались скольной поверхностью, что благоприятствует интенсивному взаимодействию с сульфатом аммония в процессе обжига. Результаты микроскопического анализа подтвердили наличие сульфатов в обожженной смеси, так как частицы характеризовались игольчатой формой (рисунок 18 б). Микроснимки остатка после выщелачивания обожженной смеси указывали на полное растворение образованных в процессе обжига сульфатных форм (рисунок 18 в).

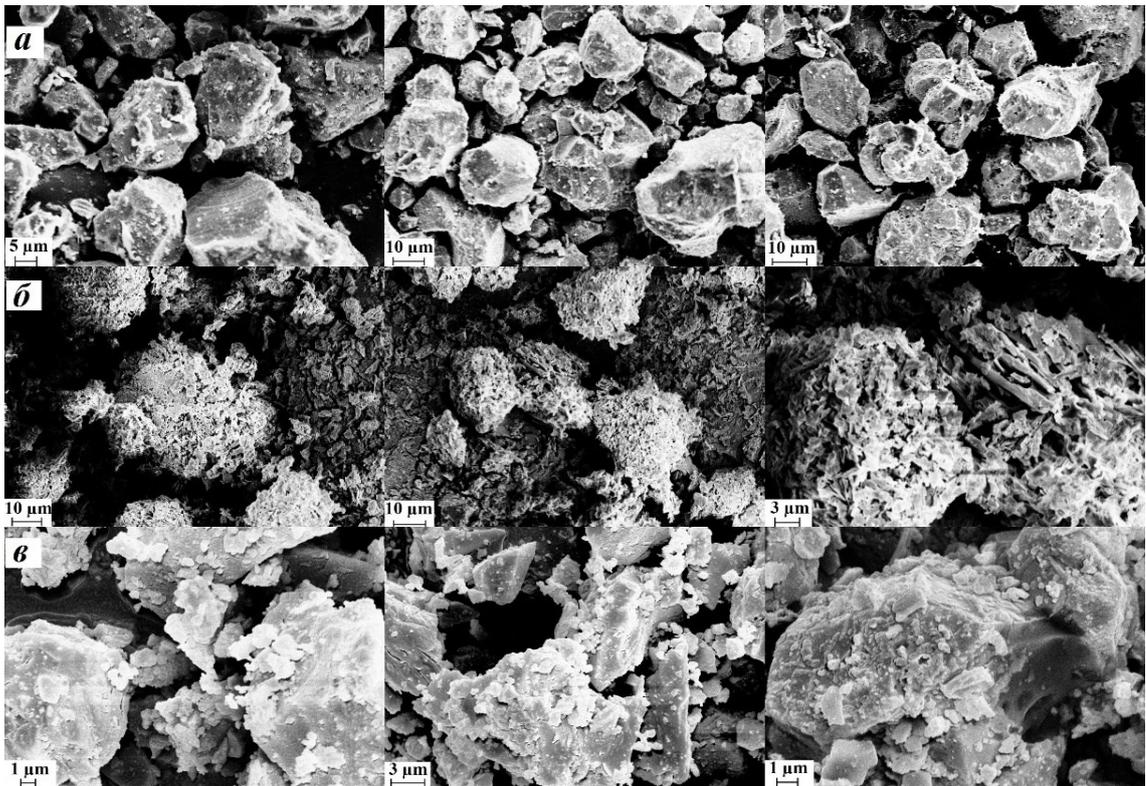


Рисунок 18 – СЭМ-изображения поверхности частиц (а) синтезированного моноклинного пирротина, (б) обожженной смеси пирротина и сульфата аммония, (в) остатка после выщелачивания смеси.

На рисунке 19 а представлена дифрактограмма синтезированного гексагонального пирротина. После обжига пирротина помимо исходного минерала зафиксированы рефлексы пирита и маггемита ( $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ) (рисунок 19 б), тогда как в процессе обжига моноклинного пирротина рефлексы маггемита не фиксировались. В обожженной смеси пирротина с сульфатом аммония зафиксированы рефлексы исходного пирротина, а также сабиита (рисунок 19 в). В остатке после

выщелачивания отмечены рефлексы пирротина, пирита, а также элементарная сера (рисунок 19 г).

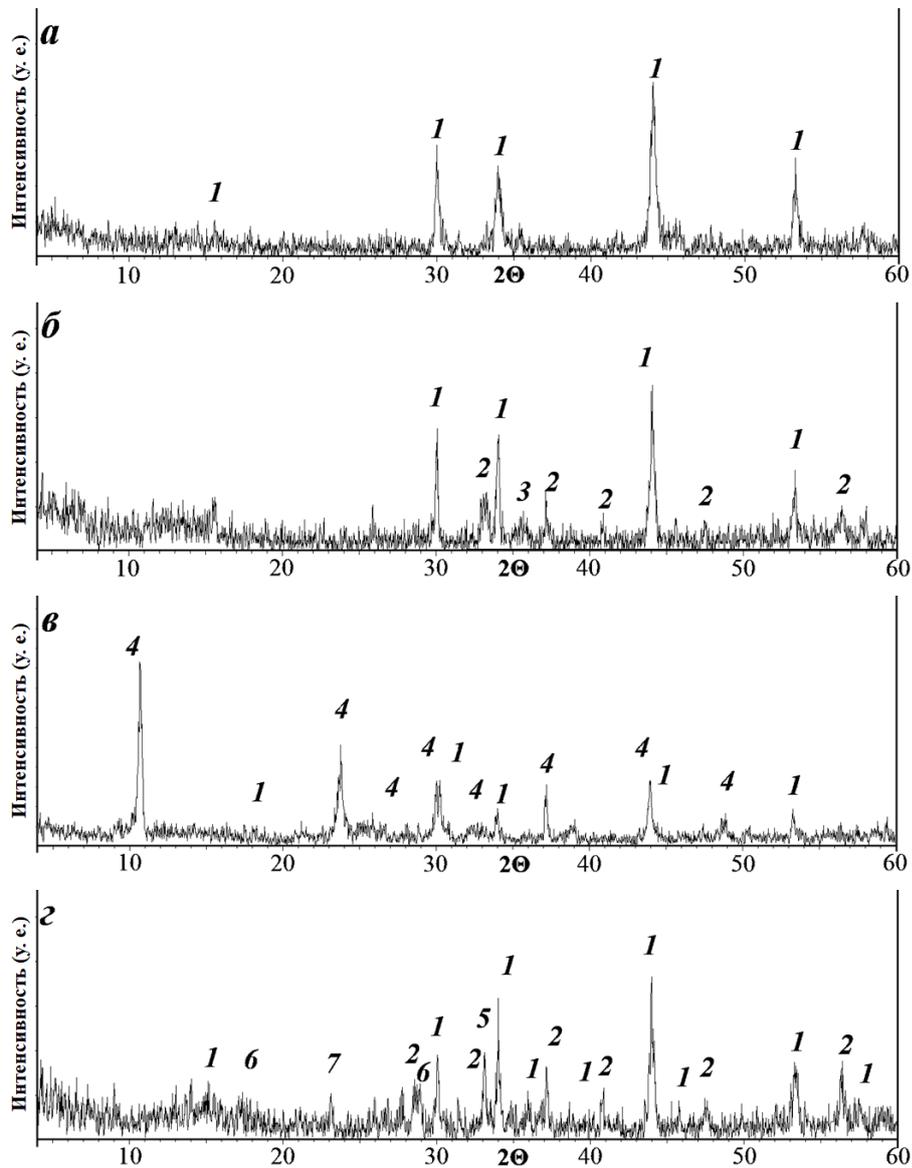


Рисунок – 19 Дифрактограмма гексагонального пирротина. (а) – синтезированный пирротин, (б) – пирротин, обожженный при 400 °С; (в) – обожженная смесь пирротина и сульфата аммония (1:2); (г) – остаток после выщелачивания смеси. Рефлексы: 1 – пирротин; 2 – пирит; 3 – маггемит; 4 – сабиит; 5 – марказит; 6 – гидрониозит; 7 – сера.

На рисунке 20 а представлена поверхность частиц синтезированного гексагонального пирротина. Визуальных различий поверхности частиц минералов после измельчения пирротина различной сингонии не обнаружено. Микроснимки

подтверждают высокую интенсивность взаимодействия сульфида с сульфатом аммония (рисунок 20 б). В процессе водного выщелачивания сульфатный нарост, образованный в процессе обжига, полностью растворился (рисунок 20 в).

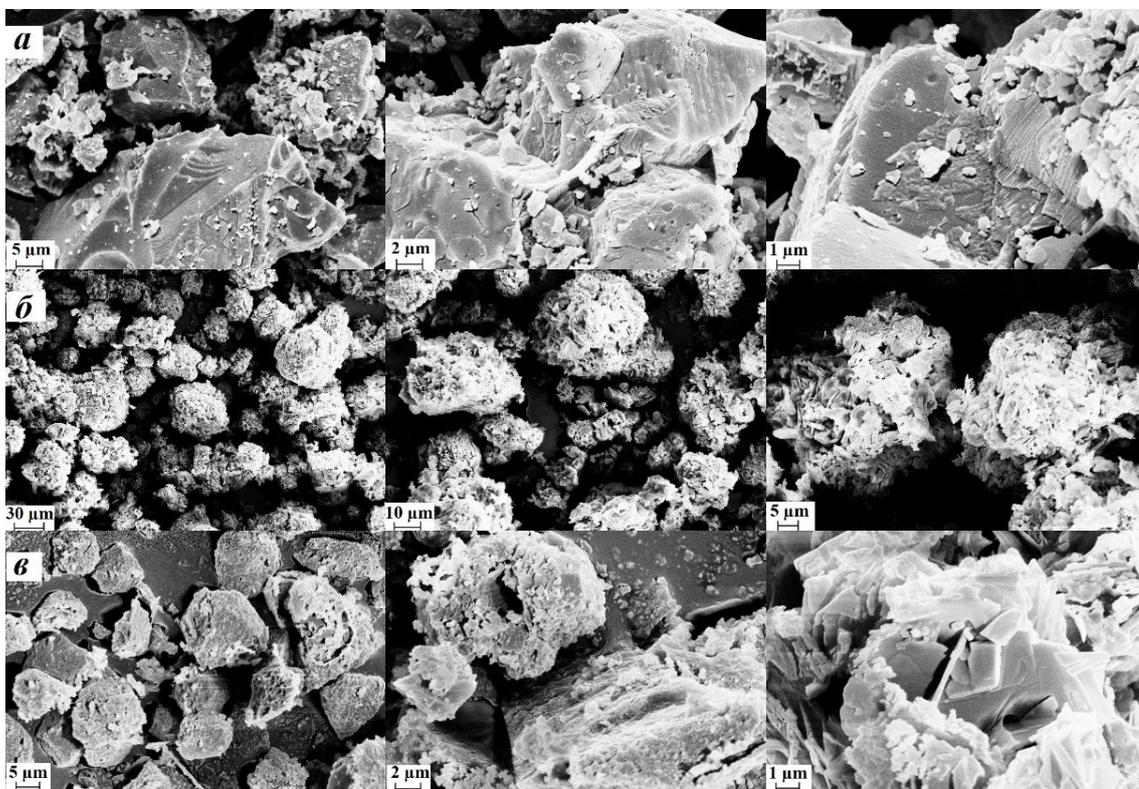
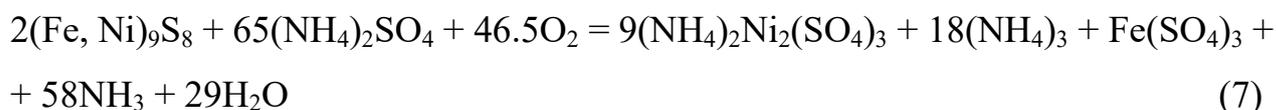
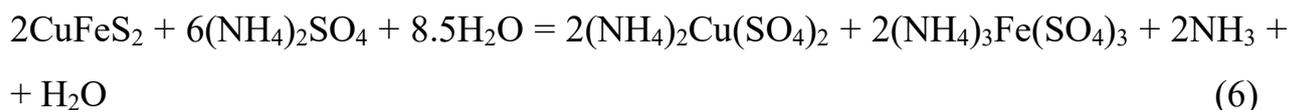


Рисунок 20 – СЭМ-изображения габитуса частиц (а) синтезированного гексагонального пирротина, (в) обожженной смеси пирротина и сульфата аммония, (г) остатка после выщелачивания смеси.

Эксперименты с синтезированными минералами показали, что добавление сульфата аммония приводит к образованию сульфатов цветных металлов уже при температуре 400 °С. Для обеспечения полноты взаимодействия сульфидных минералов меди и никеля целесообразно увеличивать расход сульфата аммония до соотношения 1:7. Последующее выщелачивание сульфатов в подогретой воде приводит к их растворению. В остатке остаются, главным образом, гидроксиды и небольшая часть непрореагировавших сульфидов.

Обобщая полученные результаты, можно упрощенно выразить происходящие в процессе обжига процессы формулами (5), (6) и (7):





### Выводы по главе 3

1. Выявлен механизм взаимодействия сульфидов медно-никелевых руд с сульфатом аммония в процессе обжига. Пирротин взаимодействует с реагентом с образованием различных аммоний содержащих сульфатов железа, таких как пиракмонит  $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$  и сабиит  $(\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2)$ . Сульфиды никеля и меди обедняются железом и образуют промежуточные обогащенные цветными металлами вторичные фазы: краунингшилдит  $(\text{NiS})$ , полидимит  $(\text{Ni}_3\text{S}_4)$ , борнит  $(\text{Cu}_5\text{FeS}_4)$ , фукучилит  $(\text{Cu}_3\text{FeS}_8)$ , ковеллин  $(\text{CuS})$ . Конечным продуктом взаимодействия являются водорастворимые сульфаты никеля и меди.
2. В процессе водного выщелачивания обожженной смеси сульфидных минералов и сульфата аммония образованные при обжиге сульфаты цветных металлов полностью растворяются. Остаток характеризуется преобладанием оксидов – гетита  $(\text{FeO}(\text{OH}))$  и магнетита  $(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ .
3. Для интенсивного формирования сульфатов цветных металлов целесообразно увеличивать соотношение сульфида и сульфата аммония до 1:7. При данном соотношении и обжиге при  $400\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 240 минут доля сульфатов в обожженной смеси значительно возрастает.
4. В процессе обжига смеси сульфидных минералов и сульфата аммония происходит выделение в газовую фазу соединений серы, азота, а также воды. Состав отходящих газов указывает на возможность регенерации сульфата аммония за счет их улавливания. Регенерация реагента позволит снизить затраты на его закупку, а также минимизирует воздействие на атмосферный воздух.

## ГЛАВА 4. Низкотемпературный обжиг медно-никелевого сырья

### 4.1. Низкотемпературный обжиг руды Аллареченского техногенного месторождения

Использование технологии низкотемпературного обжига предлагается, главным образом, для переработки техногенного сульфидсодержащего сырья. Это связано с тем, что наибольший эколого-экономический эффект может быть достигнут в том случае, когда применение традиционных способов переработки сырья приводит к существенному снижению качества получаемых концентратов. Тем не менее, для проведения лабораторных экспериментов использована руда Аллареченского техногенного месторождения (далее – Аллареченское ТМ) с высоким содержанием металлов, что связано с необходимостью достоверно понять механизм протекающих реакций, приводящих к образованию сульфатов целевых металлов.

В исходном образце руды Аллареченского ТМ методом рентгенофазового анализа зафиксированы следующие минералы – халькопирит, пирротин, пентландит, кристобалит ( $\text{SiO}_2$ ), аваруит ( $\text{Ni}_2\text{Fe}$ ) (рисунок 21 а).

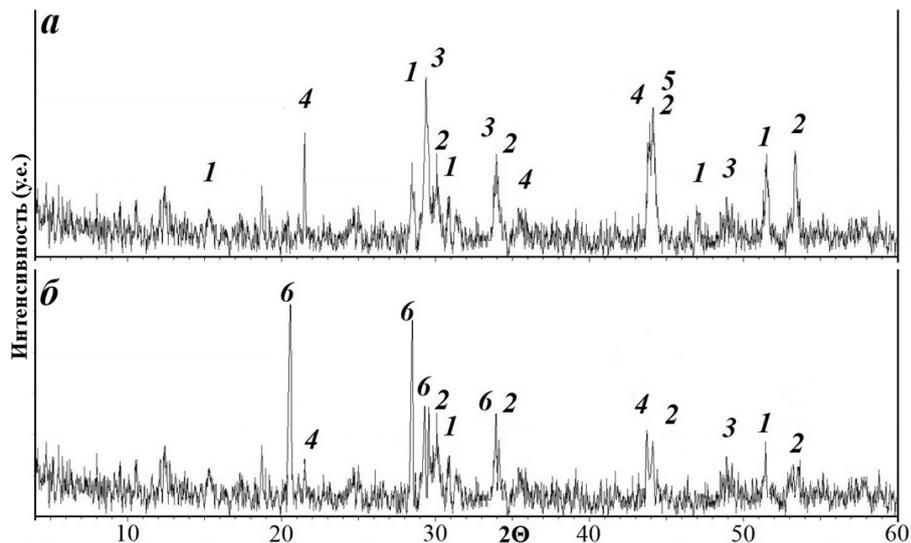


Рисунок 21 – Дифрактограмма руды Аллареченского ТМ (а) и смеси руды Аллареченского ТМ с сульфатом аммония (б). Рефлексы: 1 – пентландит, 2 – пирротин, 3 – халькопирит, 4 – кристобалит, 5 – аваруит, 6 – масканьит.

Представленный фазовый состав подтверждается ЭДС-спектром частиц руды Аллареченского ТМ (рисунок 22). На спектре проявлялся кремний, указывающий на значительную долю силикатных минералов в некоторых участках зерен. В каждом спектре присутствовало железо, что указывает, главным образом, на значительную долю пирротина среди сульфидных минералов. Присутствие на некоторых участках кислорода указывало на наличие оксидов. Учитывая постоянное присутствие железа эти участки отвечали магнетиту.

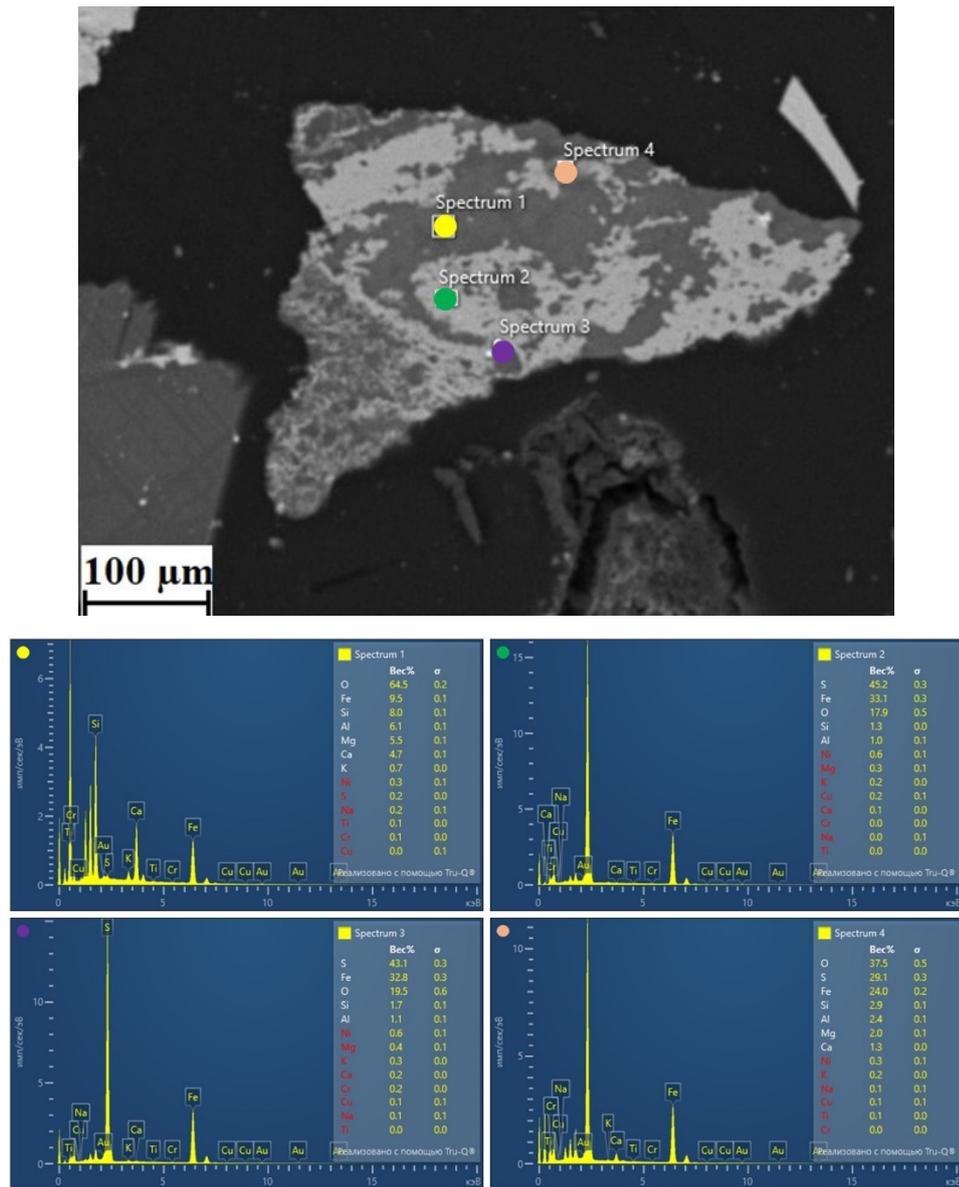


Рисунок 22 – ЭДС-спектр исходного образца руды Аллареченского ТМ.

На рисунке 23 представлены изображения частиц руды Аллареченского ТМ. Главными рудными минералами вкрапленных руд являются пирротин и

пентландит, менее распространен – халькопирит. Второстепенные минералы – магнетит, ильменит ( $\text{FeTiO}_3$ ), титаномагнетит и виоларит.

Вкрапленники в данном случае представляют собой сростки сульфидов, к которым в небольшом количестве примешивается магнетит, развиваясь по трещинам или образуя оторочки зерен. Доминирующим минералом вкрапленников является пирротин, внутри которого развивается пентландит, образуя крупные неправильной или округлой формы зерна с грубой отдельностью по спайности. Самостоятельные вкрапления пентландита в породах встречаются редко, в противоположность халькопириту, вкрапленность которого обычно мономинеральная. В сульфидных сростках халькопирит встречается редко в виде линзовидных и прожилковых зерен. Характерной особенностью вкрапленных руд является постоянное присутствие в довольно больших количествах магнетита, титаномагнетита и ильменита в виде самостоятельной вкрапленности.

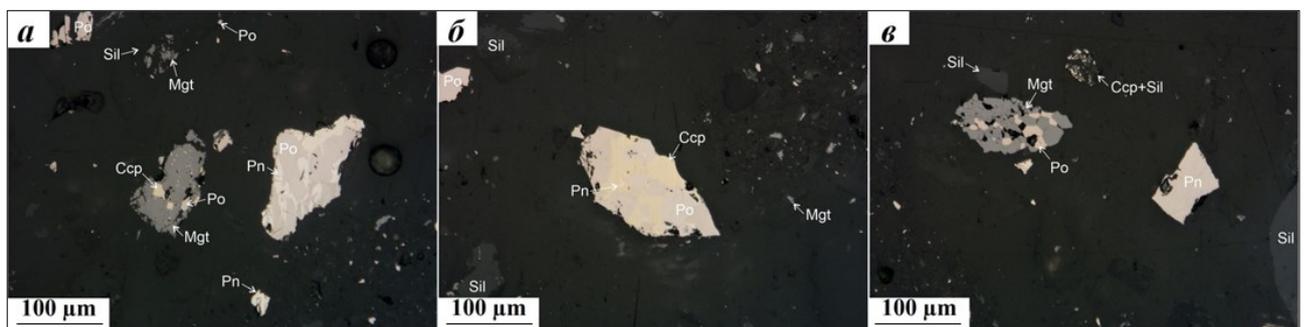


Рисунок 23 – Изображения поверхности частиц руды Аллареченского ТМ.

После перемешивания с сульфатом аммония в соотношении 1:7 на дифрактограмме появлялись рефлексы масканьита (рисунок 21 б). Некоторые рефлексы пентландита исчезают вследствие снижения относительного содержания после перемешивания с сульфатом аммония.

После обжига смеси руды и сульфата аммония при соотношении 1:2 и температуре 300 °С в течение 240 минут в обожженной смеси были зафиксированы рефлексы масканьита, что указывает на его неполное разложение при указанных параметрах обжига (рисунок 24 а). Среди сульфидов отмечены рефлексы марказита и фукучилита, не фиксировавшиеся в исходном образце. Наличие данные

минералов свидетельствует об удалении железа из кристаллической решетки и, следовательно, обогащении сульфида. Зафиксировано также наличие рефлексов магнетита. После обжига в незначительном количестве отмечены пики сульфата никеля, тогда как медные сульфаты при данной температуре отмечены не были.

В остатке после выщелачивания было отмечено значительное количество рефлексов аммониярозита (рисунок 24 б). Среди сульфидов фиксировались исходные пентландит, пирротин и халькопирит, появлялись рефлексы пирита. Образованные в процессе сульфаты железа и никеля в остатке зафиксированы не были, что связано с их полным растворением в подогретой дистиллированной воде.

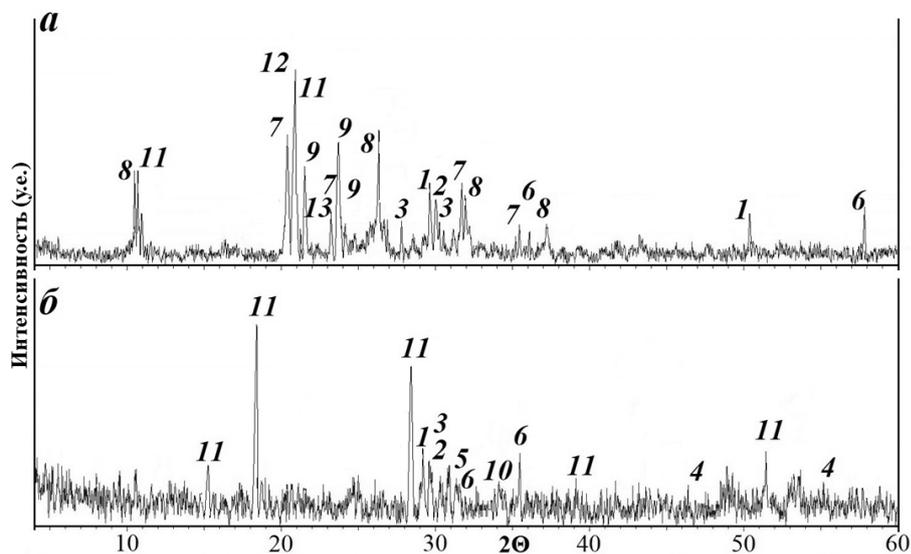


Рисунок 24 – Дифрактограмма смеси руды Аллареченского ТМ и сульфата аммония (1:7) после обжига при температуре 300 °С (а) и остатка после выщелачивания обожженной смеси (б). Рефлексы: 1 – пентландит, 2 – пирротин, 3 – халькопирит, 4 – пирит, 5 – марказит, 6 – магнетит, 7 – пиракмонит, 8 – сабиит, 9 – масканьит, 10 – фукучилит, 11 – аммониярозит, 12 – гетит, 13 – сульфат никеля.

Увеличение температуры обжига до 350 °С привело к появлению в обожженной смеси рефлексов сульфата меди – халькоцианита (рисунок 25 а). Были отмечены рефлексы гетита. Относительное содержание масканьита в обожженной смеси было значительно ниже по сравнению с образцом, обожженным при температуре 300 °С.

В остатке после выщелачивания среди сульфидных минералов фиксировались рефлексы пентландита, пирротина и пирита (рисунок 25 б). Характерно значительное количество рефлексов магнетита. Наличие рефлексов сульфидных минералов в остатке после выщелачивания указывало на необходимость повышения температуры обжига смеси руды и сульфата аммония.

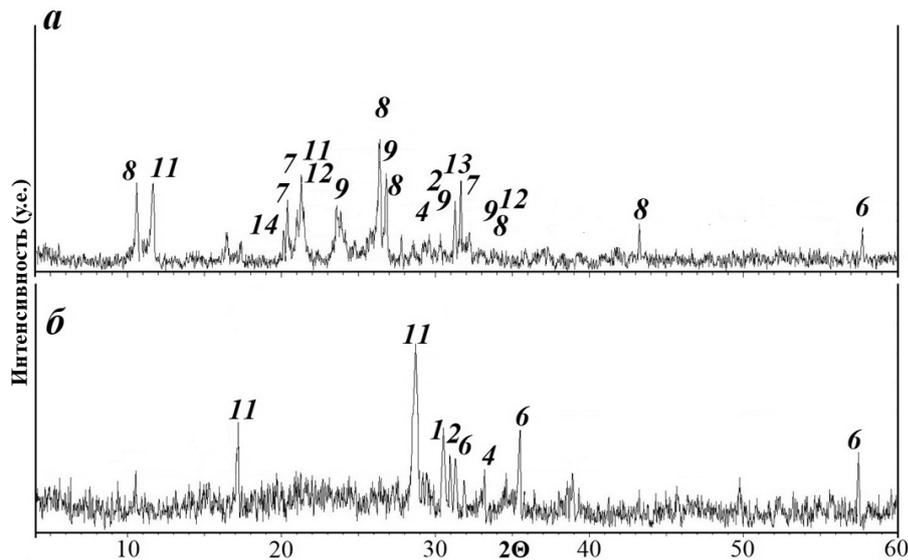


Рисунок 25 – Дифрактограмма смеси руды Аллареченского ТМ и сульфата аммония (1:7) после обжига при температуре 350 °С (а) и остатка после выщелачивания обожженной смеси (б). Рефлексы: 1 – пентландит, 2 – пирротин, 3 – халькопирит, 4 – пирит, 5 – марказит, 6 – магнетит, 7 – пиракмонит, 8 – сабиит, 9 – масканьит, 10 – фукучилит, 11 – аммониярозит, 12 – гетит, 13 – сульфат никеля, 14 – халькоцианит.

Повышение температуры обжига до 400 °С приводило к увеличению рефлексов сульфатов цветных металлов в обожженной смеси (рисунок 26 а). Кроме того, после обжига было отмечено значительное количество рефлексов пиракмонита. При данной температуре в обожженной смеси не зафиксирован масканьит. Это свидетельствует о том, что в процессе обжига сульфат аммония полностью прореагировал с рудными минералами.

В остатке после водного выщелачивания обожженной смеси наблюдалось преобладание аммониярозита, отмечено наличие магнетита, а также некоторое

количество рефлексов сульфидных минералов – пирита, халькопирита, марказита и фукучилита (рисунок 26 б).

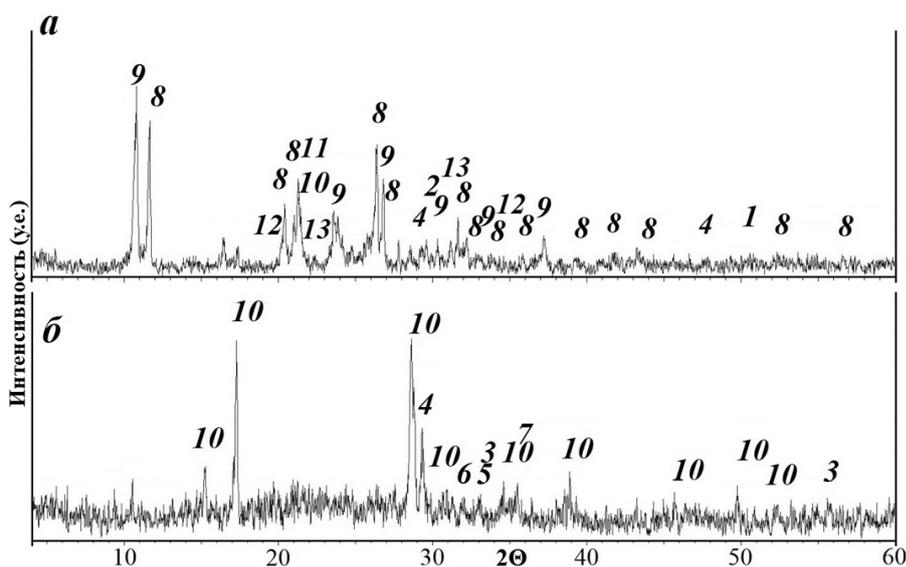
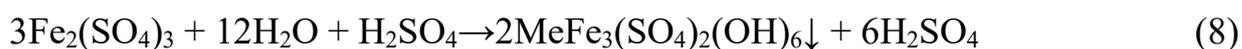


Рисунок 26 – Диффрактограмма смеси руды Аллареченского ТМ и сульфата аммония (1:7) после обжига при температуре 400 °С (а) и остатка после выщелачивания обожженной смеси (б). Рефлексы: 1 – пентландит, 2 – пирротин, 3 – пирит, 4 – халькопирит, 5 – марказит, 6 – фукучилит, 7 – магнетит, 8 – пиракмонит, 9 – сабиит, 10 – аммониярозит, 11 – гетит, 12 – халькоцианит, 13 – сульфат никеля.

При повышении температуры обжига до 450 °С в обожженной смеси были зафиксированы рефлексы сульфатов никеля и меди (рисунок 27 а). Однако их относительное содержание сопоставимо с образцом после обжига при 400 °С.

В остатке после выщелачивания были отмечены рефлексы исходных пирротина и пентландита, а также появились рефлексы пирита (рисунок 27 б). Остаток характеризовался преобладанием аммониярозита, отмечено также значительное количество рефлексов магнетита. В целом, образование ярозита и аммониярозита, в частности, напрямую связано с высокой концентрацией железа и низким значением рН продуктивного раствора. Это приводит к осаждению по следующей реакции:



где Me – ионы  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $NH_4^+$ .

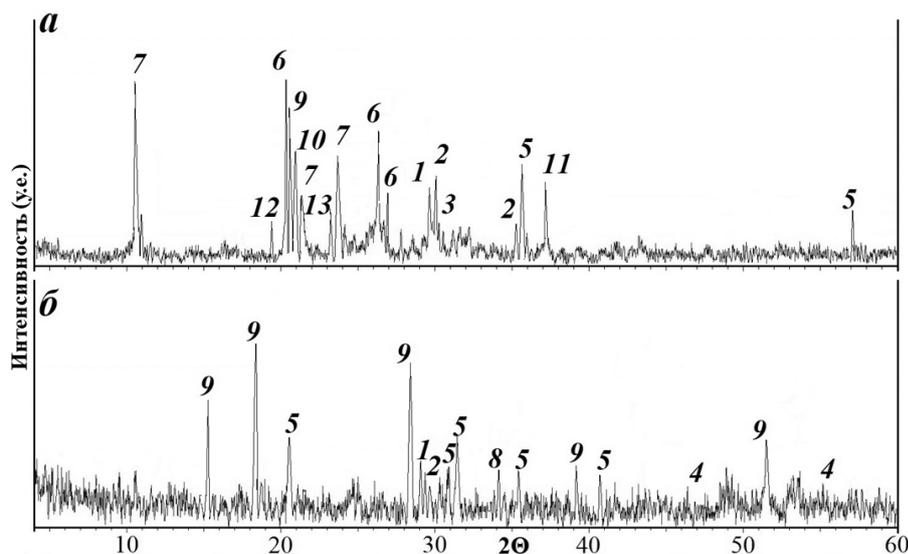


Рисунок 27 – Дифрактограмма смеси руды Аллареченского ТМ и сульфата аммония (1:7) после обжига при температуре 450 °С (а) и остатка после выщелачивания обожженной смеси (б). Рефлексы: 1 – пентландит, 2 – пирротин, 3 – халькопирит, 4 – пирит, 5 – магнетит, 6 – пиракмонит, 7 – сабиит, 8 – фукучилит, 9 – аммониярозит, 10 – гетит, 11 – кристобалит, 12 – халькоцианит, 13 – сульфат никеля.

Повышение температуры обжига до 500 °С привело к увеличению относительного содержания железосодержащих сульфатов в обожженной смеси (рисунок 28 а). Рефлексы сульфатов цветных металлов отмечены в незначительном количестве. Вероятно, при такой температуре обжига масканьит активно разлагается, что снижает количество реагента, участвующего в реакции. Причиной не столь значительного количества сульфатов в обожженной смеси также может быть их окисление при указанной температуре.

Остаток после выщелачивания характеризовался преобладанием аммониярозита (рисунок 28 б). Отмечено значительное количество оксида железа, представленного магнетитом.

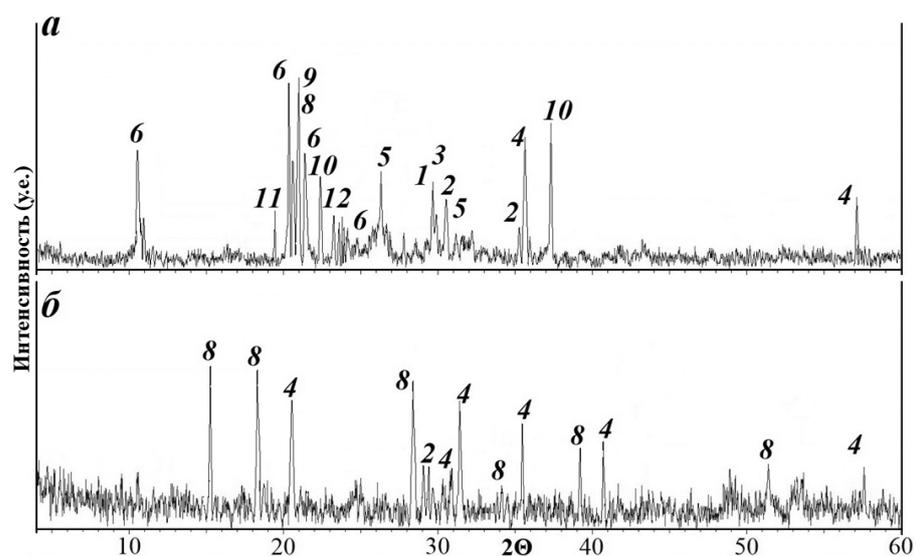


Рисунок 28 – Дифрактограмма смеси руды Аллареченского ТМ и сульфата аммония (1:7) после обжига при температуре 500 °С (а) и остатка после выщелачивания обожженной смеси (б). Рефлексы: 1 – пентландит, 2 – пирротин, 3 – халькопирит, 4 – магнетит, 5 – пиракмонит, 6 – сабиит, 7 – фукучилит, 8 – аммониярозит, 9 – гетит, 10 – кристобалит, 11 – халькоцианит, 12 – сульфат никеля.

На рисунке 29 а показана внешняя форма частиц исходной руды Аллареченского ТМ, смеси с сульфатом аммония, обожженной при 400 °С смеси руды и сульфата аммония и остатка после выщелачивания обожженной смеси. Частицы руды после измельчения характеризуются скольной формой (рисунок 30 а), что обеспечивает наилучший контакт с реагентом в процессе смешивания и последующего обжига. На рисунке 29 б показаны изображения поверхности минеральных зерен в смеси с сульфатом аммония. Измельчение до фракции <100 мкм позволяет раскрыть зерна и сростки минералов и, как следствие, обеспечить их контакт с реагентом. На рисунке 29 в представлена поверхность частиц после обжига руды с сульфатом аммония при температуре 400 ° и соотношении 1:2 в течение 240 минут. Анализ микроснимков обожженной смеси позволяет говорить о высокой интенсивности взаимодействия частиц руды с сульфатом аммония, так как практически все исходные частицы были покрыты сульфатной коркой после обжига. На частицах остатка после выщелачивания сульфатная корка отсутствует.

Для поверхности частиц осадка после выщелачивания характерно появление трещиноватости (рисунок 29 г). Среди одной из основных причин изменения морфологии поверхности также следует выделить разложение сложных аммоний содержащих сульфатов железа.

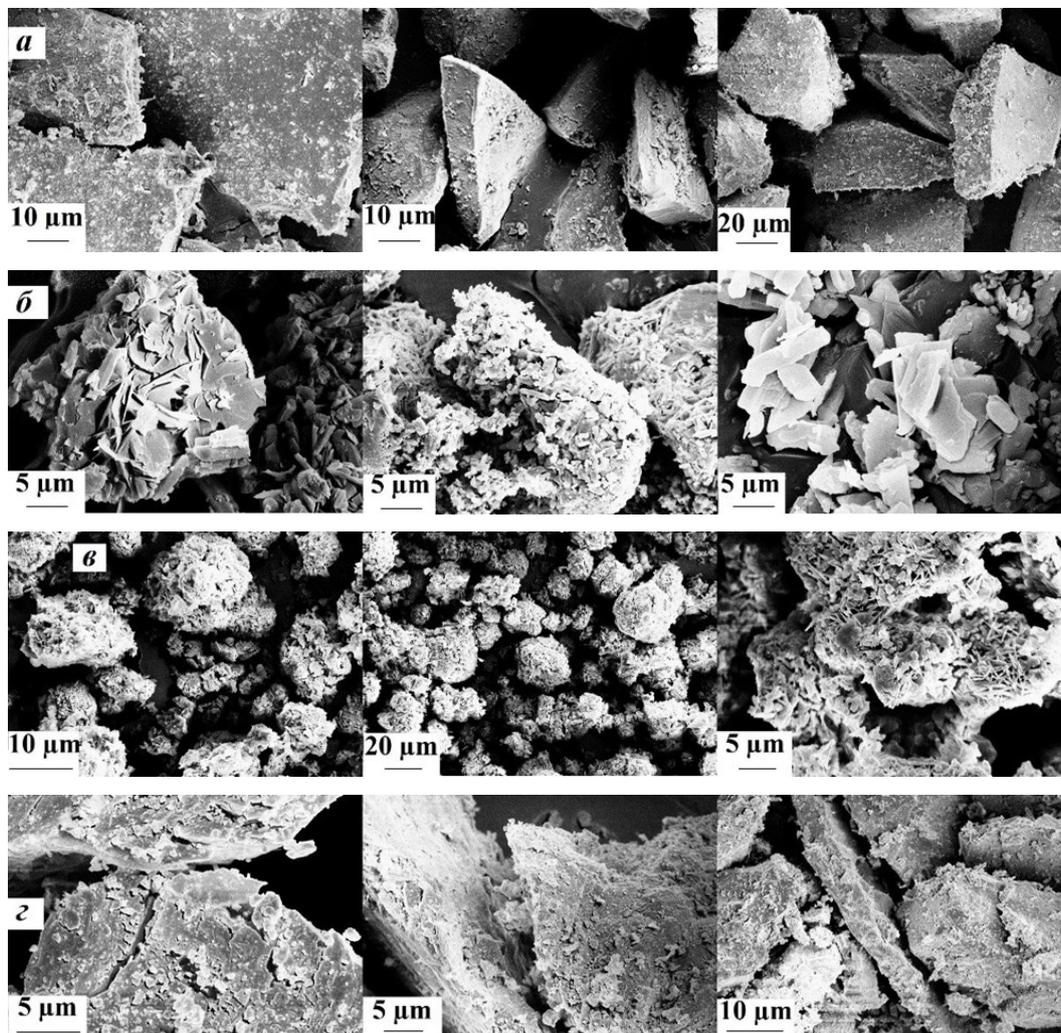


Рисунок 29 – СЭМ-изображения габитуса частиц (а) руды Аллареченского ТМ, (б) смеси руды с сульфатом аммония, (в) обожженной при 400 °С смеси руды и сульфата аммония, (г) остатка после водного выщелачивания обожженной смеси.

Результаты выщелачивания цветных металлов из руды в зависимости от соотношения руда:сульфат аммония и крупности частиц смеси представлены на рисунке 30 а. При крупности исходной руды -100 мкм и небольшом расходе сульфата аммония (1:2) из руды после обжига при температуре 400 °С в раствор в

процессе водного выщелачивания извлечено 40.9% никеля и 31.0% меди (рисунки 30 а и 30 б).

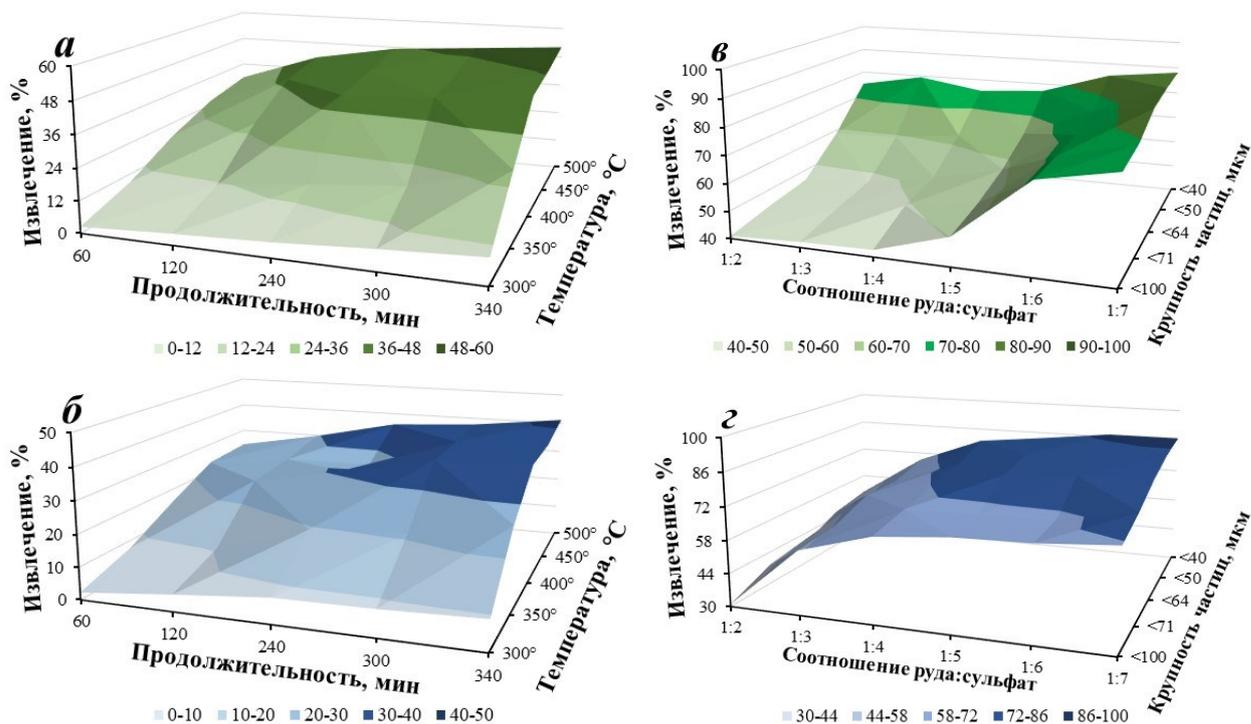


Рисунок 30 – Извлечение никеля (а) и меди (б) в раствор при различной продолжительности и температуре обжига, извлечение никеля (в) и меди (г) при различном расходе сульфата аммония и крупности частиц смеси.

Учитывая невысокое извлечение металлов к концу эксперимента, целесообразно было увеличить расход сульфата аммония. При соотношении 1:7, которое было определено как оптимальное при обжиге синтезированных минералов, в раствор в ходе выщелачивания извлечено 45.3% никеля и 42.4% меди. Целесообразным являлось более тонкое совместное измельчение сырья до крупности -40 мкм. Так, при соотношении 1:7 и крупности -40 мкм подаваемой на обжиг смеси из руды к концу эксперимента было извлечено 91.5% никеля и 94.8% меди (рисунки 30 в и 30 г).

Результаты химического анализа смеси после обжига позволили выявить, что вместе с медью и никелем из руды в раствор активно извлекается кобальт (таблица 2). Извлечение кобальта составило 82.3%. Для остатка после выщелачивания

характерно преобладание кремнезема в его составе, как компонента силикатных минералов, стабильных при низких температурах обжига.

Таблица 2. Результаты химического состава образцов руды Аллареченского ТМ.

п/п	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Feоб.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	Ni	Cu	Co	S
1	17,04	0,34	1,05	27,52	39,62	31,09	0,096	1,29	13,64	6,42	5,12	0,10	18,35
2	8,09	0,15	0,52	12,00	17,28	4,28	0,043	0,74	6,06	2,79	2,34	0,037	23,48
3	33,03	0,60	0,96	19,56	28,16	11,02	0,093	1,39	12,10	2,58	1,35	0,051	6,01

Примечание. 1 – исходная руда, 2 – обожженная при 400 °С смесь руды и сульфата, 3 – остаток после водного выщелачивания обожженной смеси.

На руде Аллареченского техногенного месторождения показана возможность высокого извлечения металлов в раствор. В случае данного объекта следует принимать во внимание, что основная доля рудного материала сконцентрирована во фракции -150 +10 мм. Кроме того, начиная с классов крупностью менее 40 мм содержание никеля в них значительно снижается: от 0.53% в классе -40 + 25 мм до 0.16-0.18% в классах менее 100 мкм. Содержание меди в зависимости от класса крупности практически не изменяется и колеблется в пределах 0.28-0.65%. Выход фракции -0.1 мм составляет 3.72%. Эти данные необходимо принимать во внимание при оценке экономического эффекта, достигаемого за счет имеющихся тонкодисперсных частиц, не требующих измельчения.

#### 4.2. Низкотемпературный обжиг черного медно-никелевого концентрата

В черновом медно-никелевом концентрате методом РФА были установлены три нерудных минерала – тальк ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ), лизардит ( $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ), клинохлор ( $(Mg,Fe)_5Al(Si,Al)O_{10}(OH)_8$ ) и три рудных минерала – халькопирит, пенландит и пирротин. Также были зафиксированы рефлексy магнетита (рисунок 31 а). При добавлении к медно-никелевому концентрату сульфата аммония на рентгенограмме смеси не был зафиксирован клинохлор. Вероятно, за счет снижения относительного содержания его в пробе при добавлении масканьита.

Остальные минералы исходного концентрата – тальк, лизардит, пирротин, пентландит, халькопирит и магнетит надежно диагностировались (рисунок 31 б).

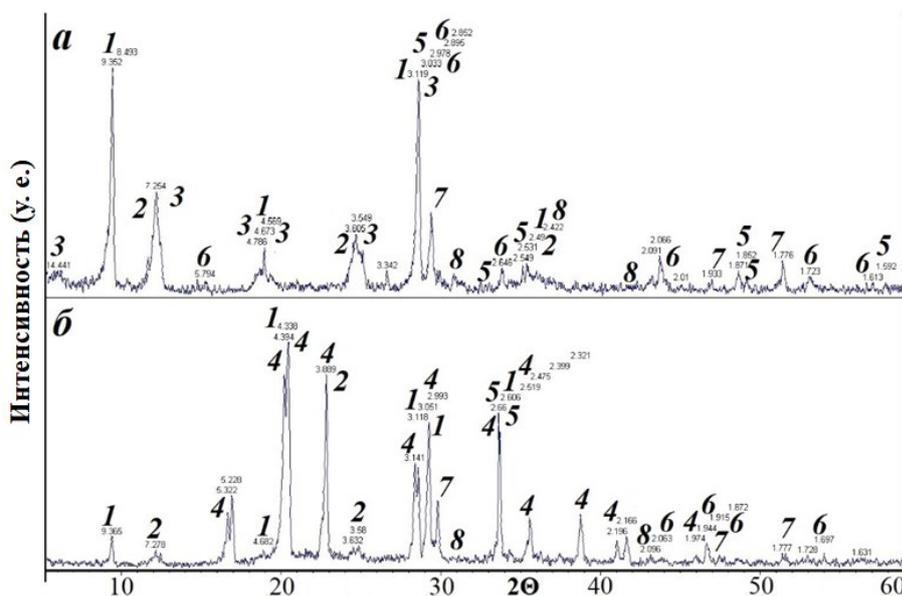


Рисунок 31 – Дифрактограмма исходного концентрата (а) и смеси концентрата с сульфатом аммония (б). Рефлексы: 1 – тальк, 2 – лизардит, 3 – клинохлор, 4 – масканьит, 5 – халькопирит, 6 – пирротин, 7 – пентландит, 8 – магнетит.

На рисунке 32 представлены ЭДС-спектры образца исходного черного медно-никелевого концентрата. Спектр 1 характеризуется большим содержанием кислорода и кремния и указывает на наличие силикатных фаз в исходном образце, вероятно – кварца. Большинство спектров отличаются высоким содержанием железа и серы и отвечают фазе пирротина. Зафиксированы также участки с высоким содержанием железа и кислорода, что подтверждает присутствие магнетита в исходном концентрате.

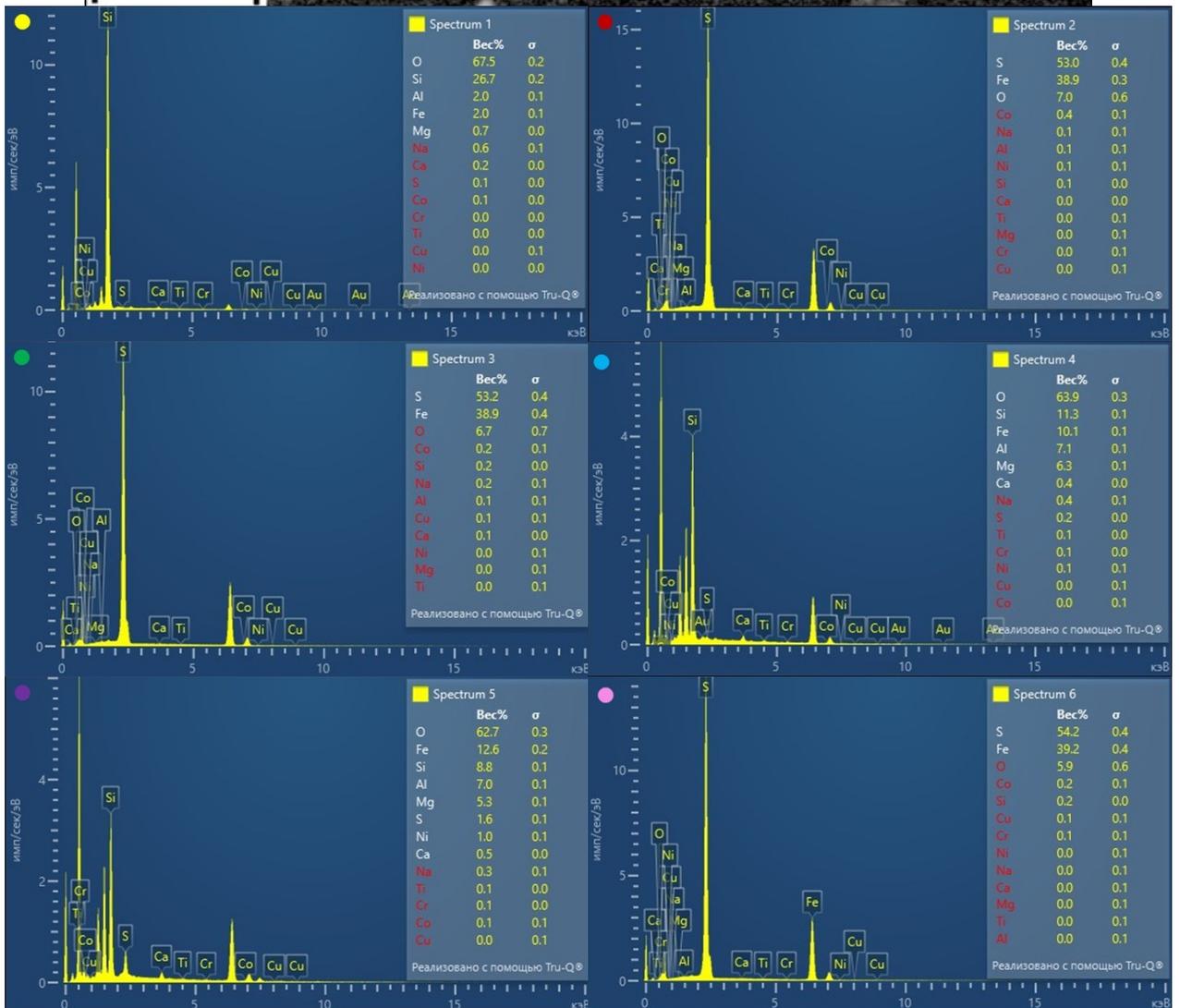
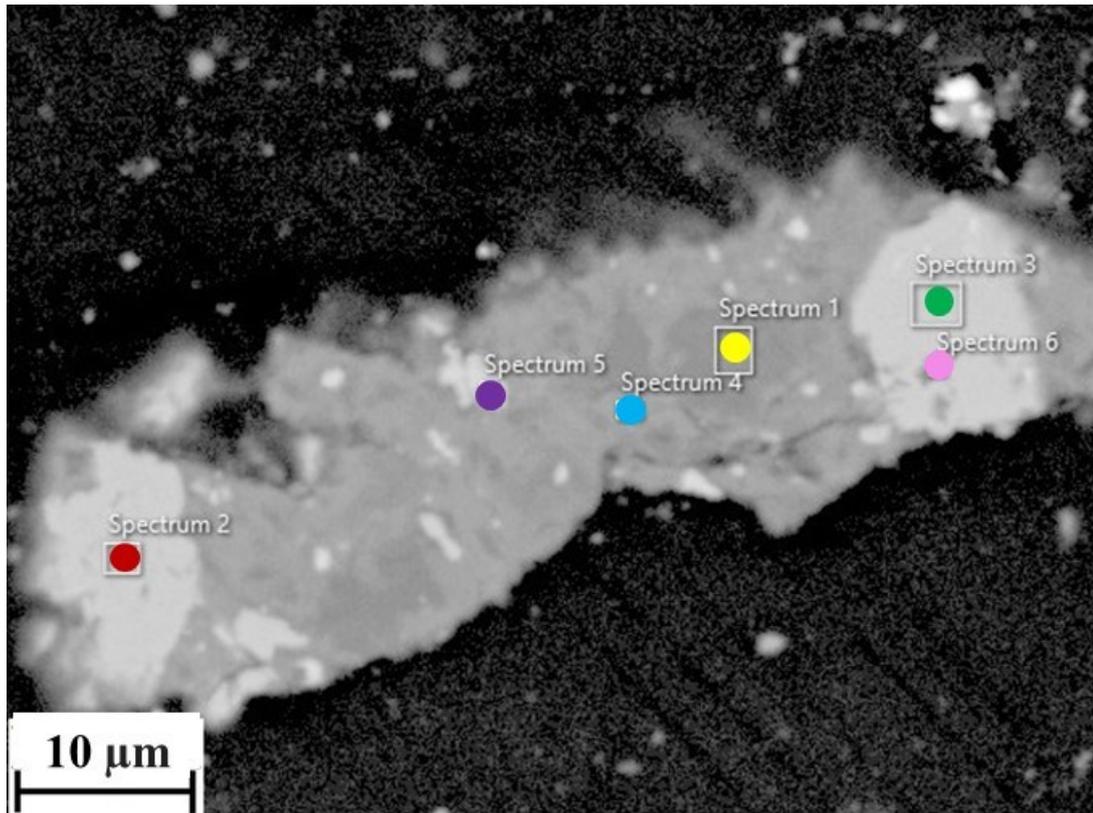


Рисунок 32 – ЭДС-спектры исходного образца черного медно-никелевого концентрата.

Наличие сульфидных минералов в значительном количестве также подтверждается методом электронной микроскопии (рисунок 33). Основными сульфидными минералами проб являются пентландит, халькопирит и пирротин. На пентландит приходится около 55-60% частиц, на халькопирит – 25-30%. Минералы встречаются как в раскрытом виде, так и в сростках. Доля сростков сравнительно невелика – до 8-10%. Среди сростков отмечены как срастания сульфидов (пентландит с халькопиритом, халькопирит с пирротинном, пирротин с пентландитом), так и срастания сульфидов с оксидами (пирротин с магнетитом) и породообразующими минералами (халькопирит с серпентином, вкрапленность пентландита и халькопирита в силикатах).

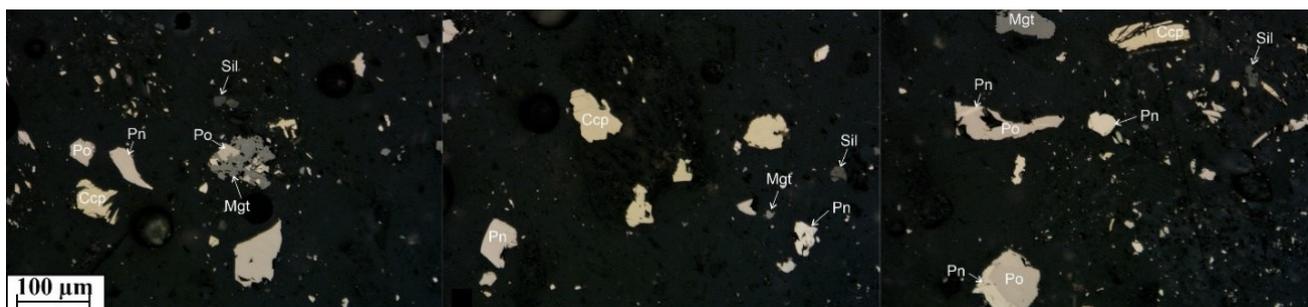


Рисунок 33 – Микроснимки частиц исходного медно-никелевого концентрата. Pn – пентландит; Ccp – халькопирит; Po – пирротин; Sil – силикаты; Mgt – магнетит.

Для проведения исследования влияния температуры обжига на фазовые превращения вследствие сравнительно невысокого по сравнению с рудой Аллареченского ТМ исходного содержания металлов смесь готовили при соотношении концентрат:сульфат аммония = 1:2. После обжига смеси при температуре 300 °С в пробе зафиксирован новообразованный минерал – пиракмонит. Сульфиды частично переходили в сульфатную форму, в пробе зафиксированы сульфат никеля и меди – халькоцианит. Масканьит расходовался не полностью и оставался в пробе (рисунок 34 а).

При водном выщелачивании смеси, обожженной при 300 °С, образованные на стадии обжига сульфаты металлов растворялись в подогретой воде. В пробе

остались силикатные минералы – тальк и лизардит. Проявлялись и исходные сульфиды (рисунок 34 б). Это означает, что при обжиге взаимодействие происходило не полностью и часть сульфидов не переходила в сульфатную форму.

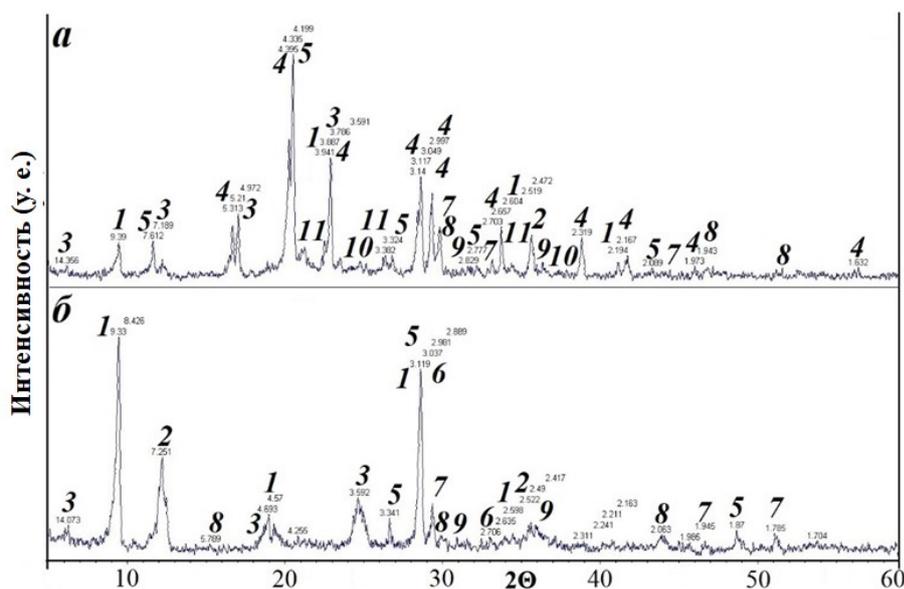


Рисунок 34 – Дифрактограмма смеси после обжига при температуре 300 °С (а) и остатка после выщелачивания обожженной смеси (б). Рефлексы: 1 – тальк; 2 – лизардит, 3 – клинохлор; 4 – масканьит; 5 – пиракмонит; 6 – халькопирит; 7 – пирротин; 8 – пентландит; 9 – магнетит; 10 – сульфат никеля; 11 – халькоцианит.

Результаты процесса обжига концентрата с масканьитом при температуре 350 °С по данным РФА представлены на рисунке 35 а. При данной температуре обжига кроме пиракмонита образуется аммонийорозит, а также гидроксидно-железистый гетит. Формирование этих минералов, вероятно, связано с удалением железа из кристаллической решетки халькопирита, рефлексы которого не были зафиксированы после обжига.

В процессе водного выщелачивания обожженной смеси сульфаты металлов переходили в раствор, в результате чего в пробе оставались силикатные минералы – тальк и лизардит (рисунок 35 б). В незначительном количестве были зафиксированы рефлексы пирротина и пентландита. Практически все рудное вещество при температуре 350 °С прореагировало с масканьитом.

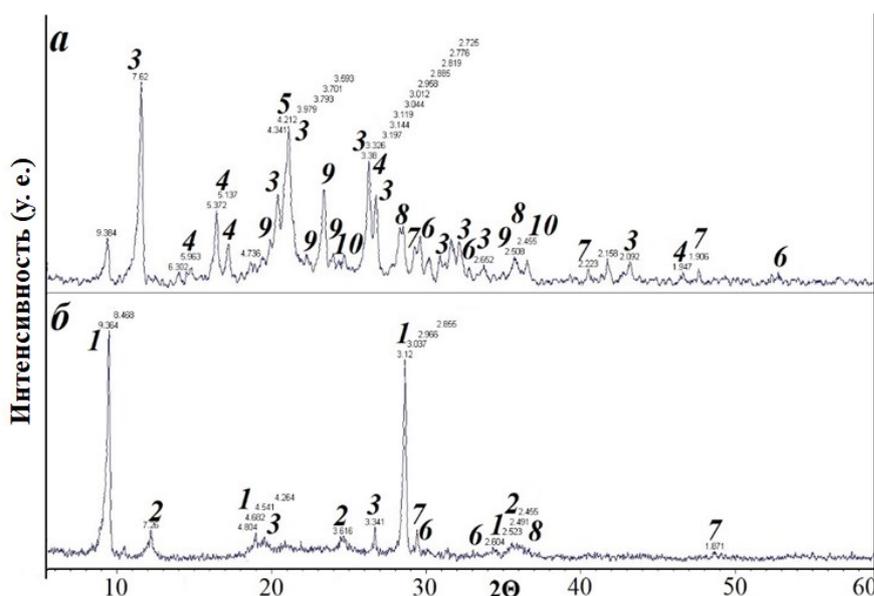


Рисунок 35 – Дифрактограмма смеси после обжига при температуре 350 °С (а) и остатка после выщелачивания смеси (б). Рефлексы: 1 – тальк; 2 – лизардит; 3 – пиракмонит, 4 – аммониярозит, 5 – гетит, 6 – пирротин; 7 – пентландит; 8 – магнетит; 9 – сульфат никеля; 10 – халькоцианит

После обжига концентрата с масканьитом при температуре 400 °С в пробе обнаружены другие виды сульфатных минералов – морит  $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O})$  и кокимбит  $((\text{Fe}, \text{Al})_2[\text{SO}_4]_3 \times 9\text{H}_2\text{O})$  (рисунок 36 а), был зафиксирован тальк. Отмечено, что после обжига при температуре 400 °С значительно интенсивнее проявляются рефлексы сульфата никеля. Таким образом, как и в случае с синтезированными сульфидными минералами и рудой Аллареченского ТМ, интенсивность взаимодействия сульфата аммония и сульфидных минералов, входящих в состав черного концентрата, значительно возрастала при достижении температуры 400 °С.

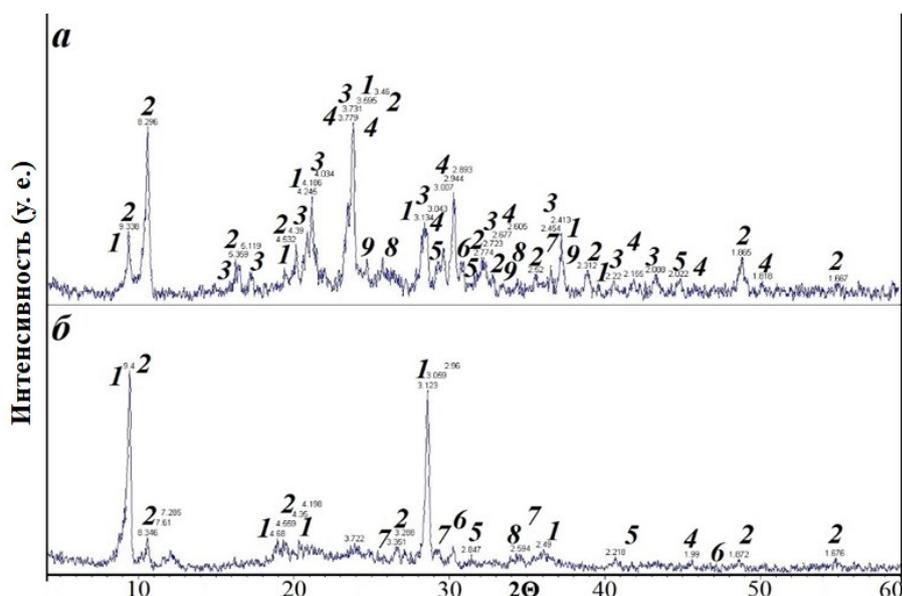


Рисунок 36 – Дифрактограмма смеси после обжига при температуре 400 °С (а) и остатка после выщелачивания смеси (б). Рефлексы:

1 – тальк; 2 – кокимбит; 3 – морит; 4 – кристобалит; 5 – пирротин; 6 – пентландит; 7 – магнетит; 8 – сульфат никеля; 9 – халькоцианит.

На рисунке 37 представлены изображения поверхности частиц обожженной при температуре 400 °С смеси концентрата и сульфата аммония. Минералогическим анализом подтверждено наличие смеси сульфатных минералов в образце после обжига. Сульфаты никеля представлены моренозитом ( $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ), дворникитом ( $(\text{Ni}, \text{Fe}^{2+})\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ) и ретгерситом ( $\text{NiSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ). Из сульфатов никеля первые два из перечисленных составляли около 90% от их суммарного количества.

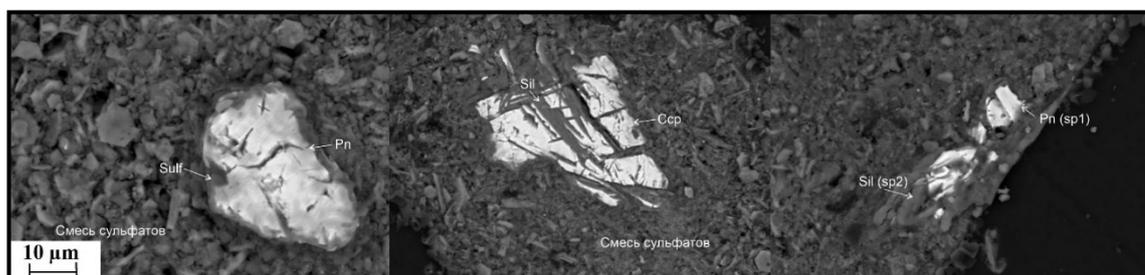


Рисунок 37 – СЭМ-изображения смеси концентрата и сульфата аммония (1:2) после обжига при температуре 400 °С.

На рисунке 38 представлен ЭДС-спектр обожженной смеси, указывающий на наличие значительного количества оксидов. Часть из них, очевидно, принадлежит магнетиту. Помимо сульфатов цветных металлов можно предполагать наличие непрореагировавших сульфидов и оксидов никеля.

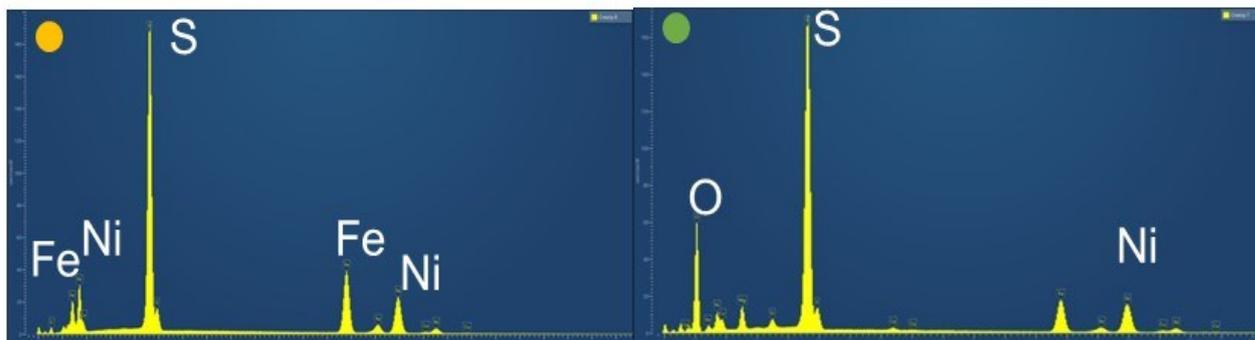
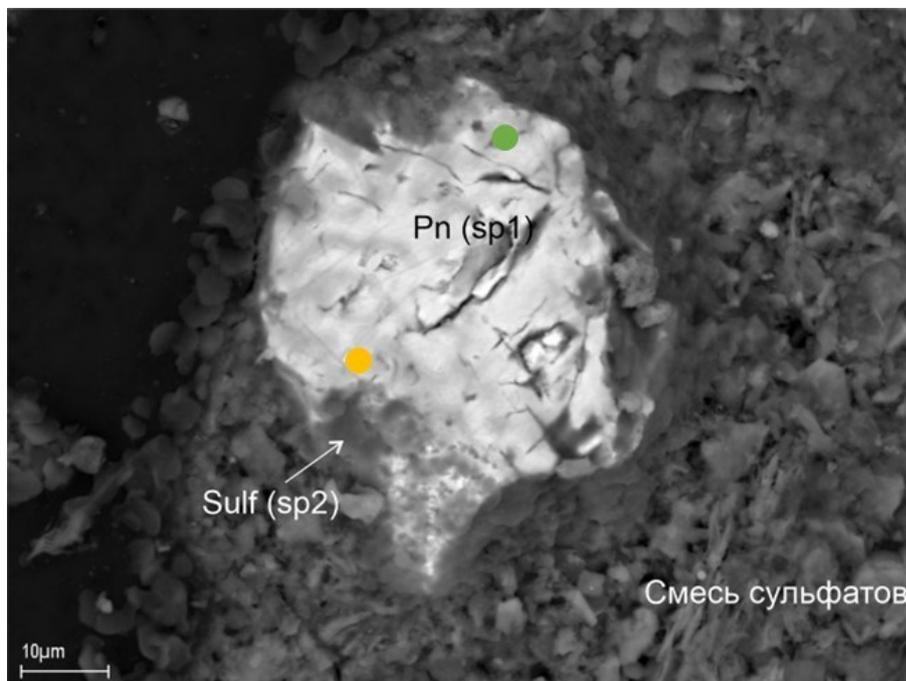


Рисунок 38 – ЭДС-спектр обожженной при температуре 400 °С смеси.

Дифрактограмма остатка после выщелачивания обожженной при 400 °С пробы представлена на рисунке 37 б. Часть металлов сульфатных минералов переходила в раствор – морит полностью исчезал, в пробе фиксировался невыщелоченный до конца кокимбит. Сульфаты цветных металлов полностью растворялись в процессе водного выщелачивания. Зафиксировано незначительное количество пиков пентландита и пирротина.

На дифрактограмме пробы, обожженной при 450 °С, были зафиксированы морит и кокимбит, а также тальк (рисунок 39 а). Обнаруживались рефлексы сульфидов, неполностью прореагировавших с масканьбитом.

В пробе после выщелачивания осталась некоторая часть сульфатных минералов – морит и кокимбит. При этом морит выщелачивался лучше кокимбита. Также зафиксирован тальк (рисунок 39 б).

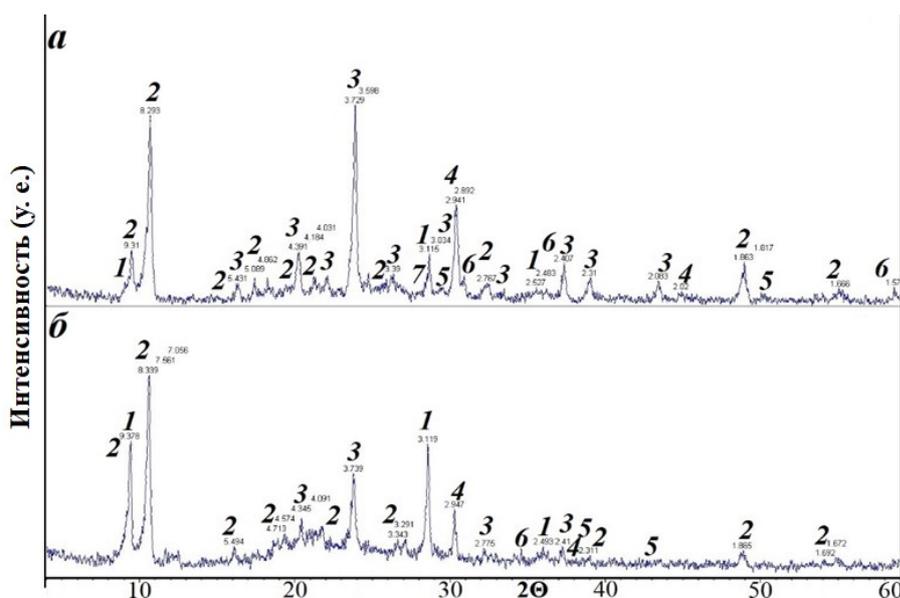


Рисунок 39 – Дифрактограмма смеси после обжига при температуре 450 °С (а) и остатка после выщелачивания смеси (б). Рефлексы: 1 – тальк; 2 – кокимбит; 3 – морит; 4 – пирротин; 5 – пентландит; 6 – магнетит; 7 – сульфат никеля; 8 – халькоцианит.

Дифрактограмма обожженной при температуре 500 °С смеси представлена на рисунке 40 а. Присутствуют первичные нерудные минералы исходного концентрата – тальк и лизардит. Фиксируются рефлексы сульфатов меди и никеля.

В пробе остатка выщелачивания обнаруживаются тальк и лизардит. Можно предполагать наличие кварца, образование которого возможно за счет исходных силикатных минералов (рисунок 40 б).

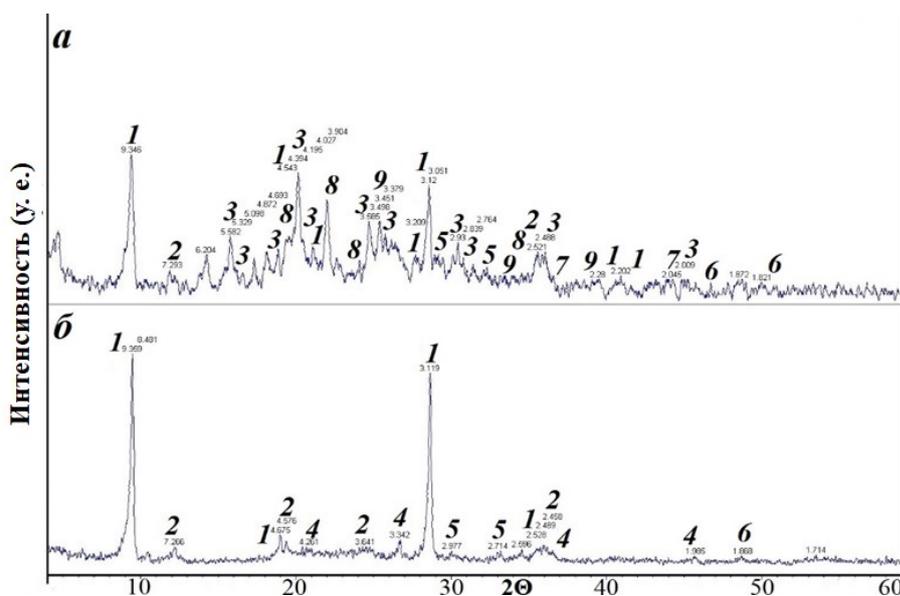


Рисунок 40 – Дифрактограмма смеси после обжига при температуре 500 °С (а) и остатка после выщелачивания (б), рефлексы:

1 – тальк; 2 – лизардит; 3 – гексагидрит; 4 – кварц, 5 – пирротин; 6 – пентландит; 7 – магнетит; 8 – сульфат никеля; 9 – халькоцианит.

Результаты рентгенофазового анализа позволяют заключить, что в процессе обжига при 400 °С в течение 240 минут происходит интенсивное взаимодействие компонентов медно-никелевого концентрата с сульфатом аммония. В результате обжига образуются сульфаты цветных металлов. Дальнейшая стадия водного выщелачивания позволяет растворить образованные в процессе обжига сульфаты, переводя цветные металлы в раствор.

Поведению сульфидов, силикатов и концентратов при нагревании как в воздушной атмосфере, так и в других условиях, посвящено значительное количество публикаций. В данном исследовании процесс сопровождается взаимодействием минералов с сульфатом аммония. Типичные кривые ТГ/ДСК анализа смеси концентрата с сульфатом аммония в соотношении 1:2 представлены на рисунке 41. В низкотемпературной области до 300 °С потери массы смеси практически не наблюдалось, хотя при нагревании присутствующего талька может происходить удаление сорбционной воды при 200 °С. Яркие выраженные эндотермические эффекты с минимумами при 332 и 436.3 °С обусловлены термическим разложением не полностью вступившего во взаимодействие с

минералами концентрата расплавленного сульфата аммония. При дальнейшем нагревании наблюдается серия эндотермических эффектов с минимумами при 439, 469.4, 495.8 и 549.1 °С, сопровождающиеся потерей массы образца. Их сложно однозначно интерпретировать. Вероятно, они связаны с разложением сложных аммоний содержащих сульфатов железа. Следует отметить, что в этом температурном интервале происходят экзотермические процессы окисления сульфидных минералов концентрата с увеличением массы. Последующие эндотермические эффекты при 694.7 и 886.6 °С, сопровождающиеся снижением массы образца, обусловлены дегидратацией лизардита и талька.

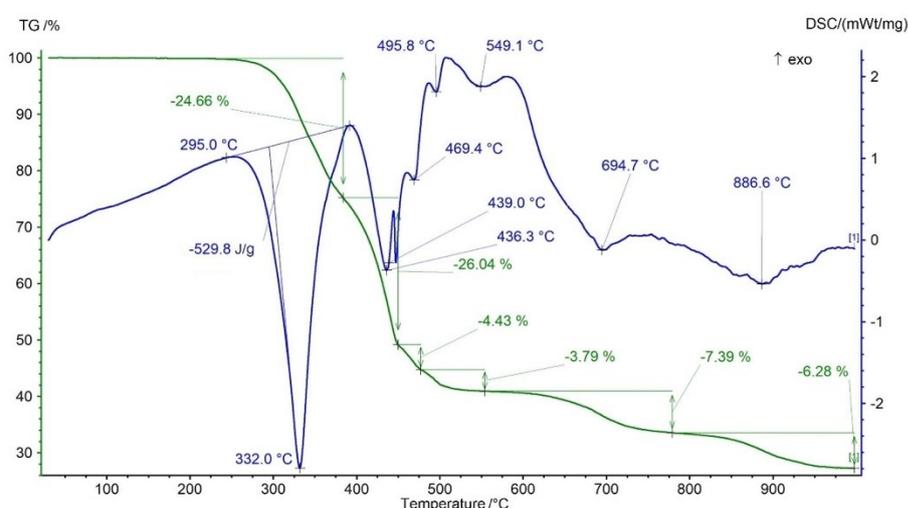


Рисунок 41 – ТГ/ДСК кривые смеси концентрата с сульфатом при соотношении компонентов 1:2.

По результатам экспериментов с варьированием температуры обжига было установлено, что при температуре 300 °С происходит минимальное извлечение металлов в раствор в исследуемом диапазоне температур. Извлечение никеля при данной температуре составило 12.0%, меди – 15.9%. Рост температуры обжига до 350 и 400 °С приводит к увеличению извлечения металлов. Из рисунка 42 видно, что наибольшее извлечение никеля было достигнуто при температуре обжига 500 °С, в раствор при этом перешло почти 47.3%. Увеличение продолжительности обжига до 340 минут привело к росту извлечения никеля до 63.6% (рисунки 42 а и 42 б).

Значительный рост извлечения металлов в раствор наблюдался после обжига смеси при 400 °С в течение 240 минут. Повышение температуры и продолжительности обжига смеси не приводило к значительному увеличению извлечения металлов в раствор. Причины не столь интенсивного извлечения металлов при повышении температуры и продолжительности обжига можно объяснить уменьшением количества реагента, участвующего в реакции, из-за разложения сульфата аммония и гидросульфата аммония с образованием  $\text{SO}_2$  и  $\text{NH}_3$ .

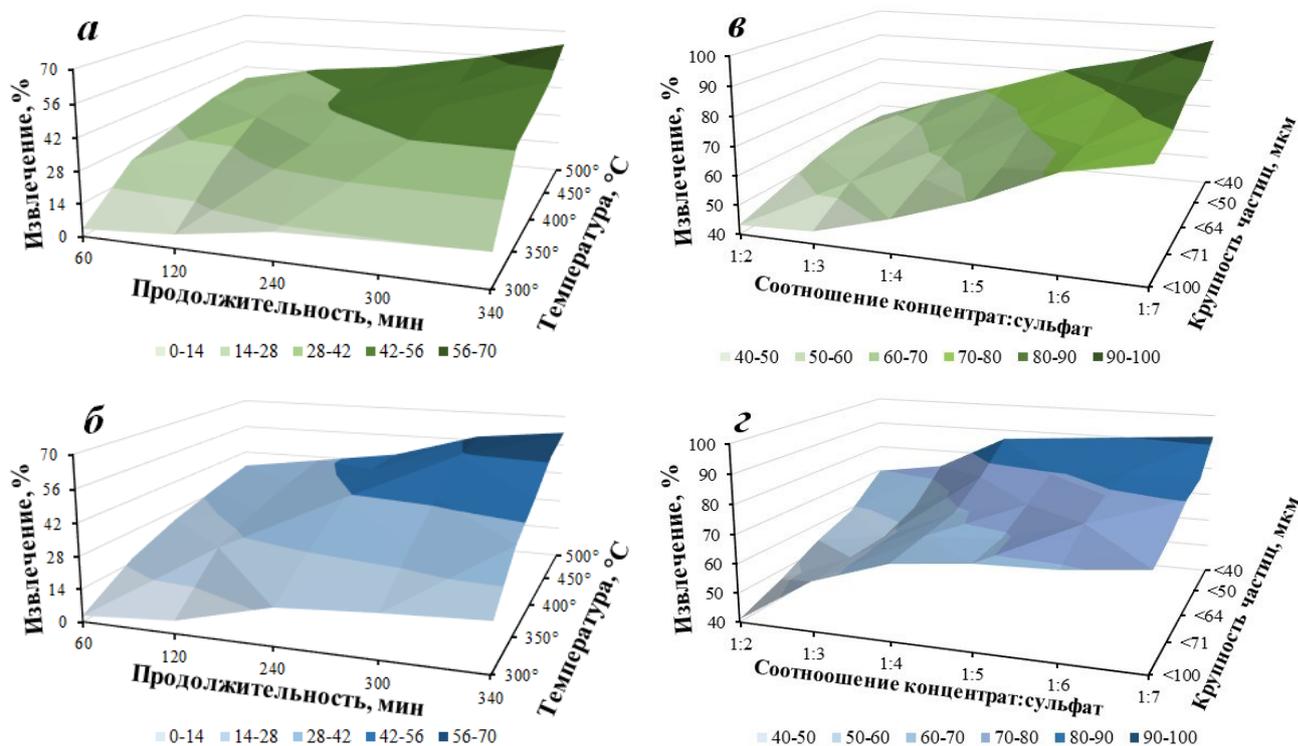


Рисунок 42 – Извлечение никеля (а) и меди (б) в раствор при различной продолжительности и температуре обжига, извлечение никеля (в) и меди (г) при различном расходе сульфата аммония и крупности частиц смеси.

Результаты экспериментов с варьированием температуры обжига показали, что существует возможность добиться высокого уровня извлечения металлов уже при температуре 400 °С и продолжительности 240 минут, извлечение никеля составило 43.2%, меди – 41.0%. Влияние соотношения концентрат:сульфат аммония на извлечение металлов в раствор исследовано при этой температуре.

Анализ извлечений металлов при использовании различного соотношения концентрата и сульфата аммония показал, что наибольшее извлечение никеля было достигнуто при соотношении 1:7, в раствор было извлечено 77.3% (рисунок 42 а). Извлечение меди также имело тенденцию повышаться с увеличением доли сульфата аммония в обжигаемой смеси. Так, при соотношении 1:2 удалось извлечь 41.0% меди, тогда как при соотношении 1:7 – 72.0% (рисунок 42 б). С целью повышения извлечения цветных металлов в раствор было проанализировано влияние степени измельчения частиц обжигаемой смеси. Опыты выполнены при оптимальной температуре 400 °С и соотношении концентрат:сульфат аммония 1:7. При измельчении смеси до -50 мкм было извлечено 87.1% никеля и 81.4% меди. Более тонкое измельчение позволило увеличить извлечение цветных металлов. В раствор извлечено 95.3% никеля и 92.1% меди (рисунки 42 в и 42 г).

После обжига при 400 °С в смеси зафиксировано высокое содержание элементарной серы (23.17%). В остатке после выщелачивания практически не остается цветных металлов, что указывает на высокую интенсивность процесса формирования водорастворимых сульфатов в процессе обжига (таблица 3). Твердая фаза после выщелачивания характеризуется высоким содержанием кремнезема. Это связано с высокой стабильностью силикатных минералов и инертностью при температуре 400 °С, которые преобладают в остатке.

Таблица 3. Химический состав образцов медно-никелевого концентрата.

п/п	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Feоб.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	Ni	Cu	Co	S
1	33,82	0,70	3,04	17,83	25,67	19,55	0,098	1,92	19,30	2,56	1,20	0,066	7,72
2	7,49	0,15	0,79	3,83	5,51	0,60	0,020	0,69	4,30	0,56	0,25	0,016	23,17
3	66,88	0,20	1,64	4,02	5,79	3,86	0,032	1,17	14,71	0,28	0,046	0,0069	1,38

Примечание: 1 – исходный концентрат; 2 – обожженная смесь концентрата с сульфатом аммония; 3 – остаток после выщелачивания смеси.

### 4.3. Низкотемпературный обжиг руды месторождения Нюд II

В исходном образце руды месторождения Нюд II с помощью метода РФА обнаружено значительное количество рефлексов нерудных минералов: полевые шпаты, амфиболы, серпентины, тальк, кварц. Помимо нерудных минералов выявлены сульфиды: пентландит, пирротин и халькопирит (рисунок 43 а); зафиксированы рефлексы магнетита. После перемешивания руды с сульфатом аммония на дифрактограмме отмечены рефлексы масканьита (рисунок 43 б). После добавления сульфата аммония не зафиксированы рефлексы халькопирита и магнетита из-за снижения их относительного содержания в смеси. Остальные минералы, входящие в состав исходной руды, главным образом нерудные, диагностируются.

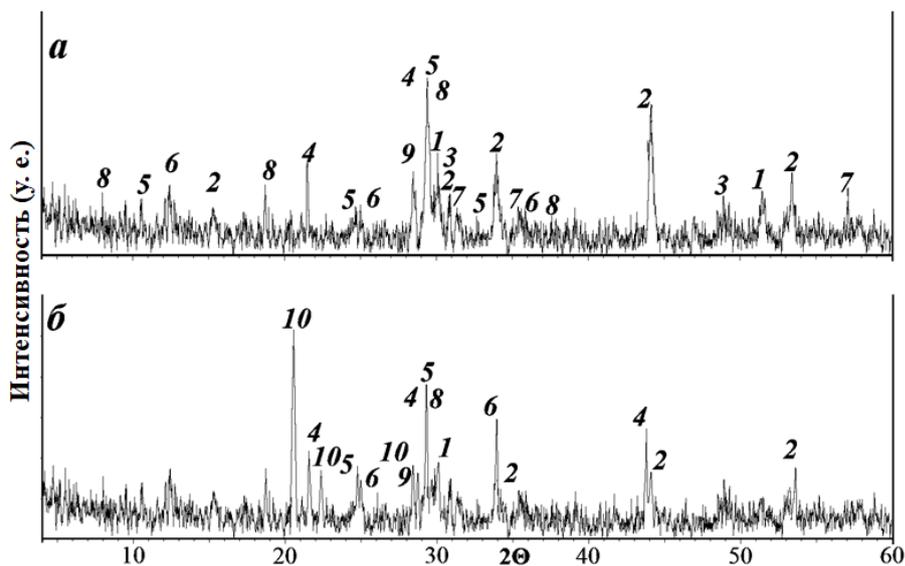
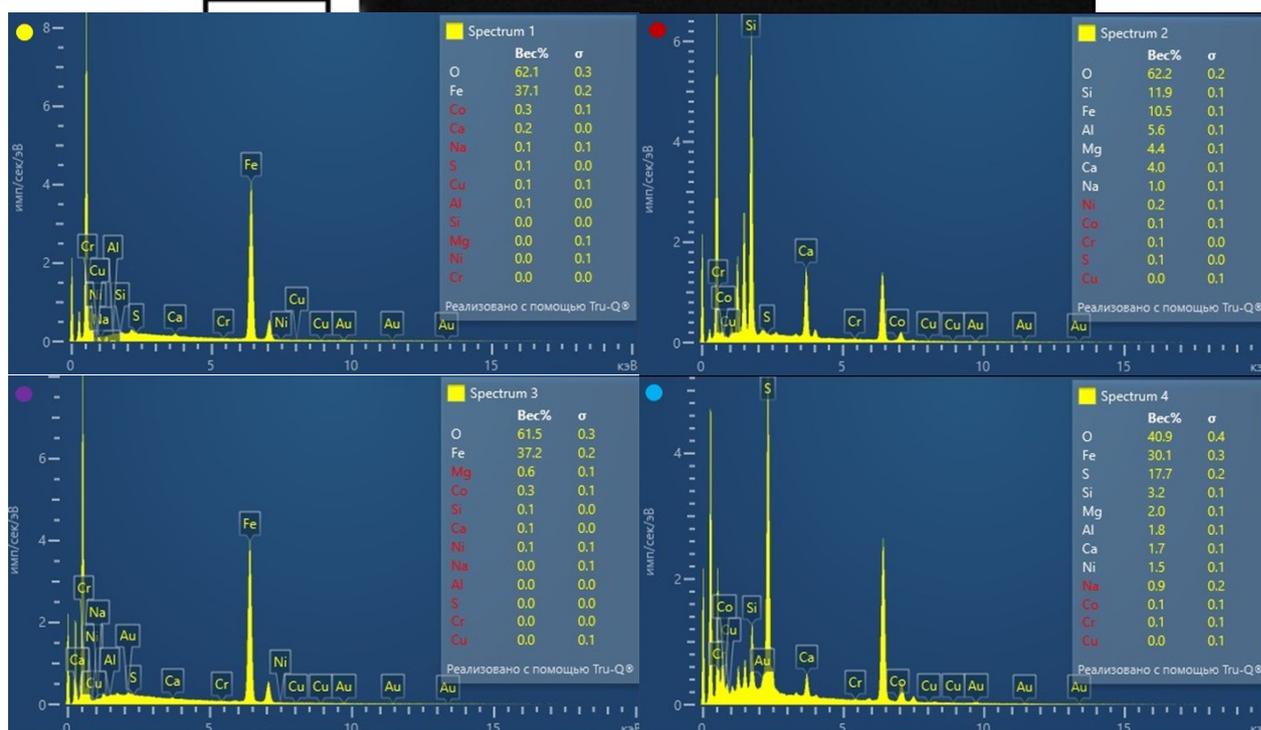
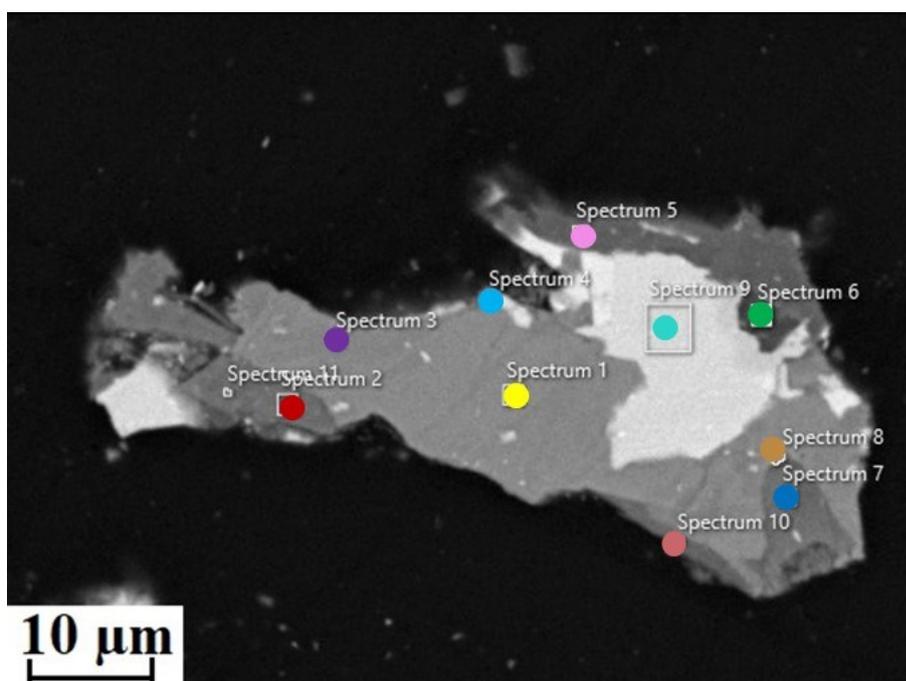


Рисунок 43 – Дифрактограмма руды месторождения Нюд II (а) и смеси руды с сульфатом аммония (б). Рефлексы: 1 – пентландит, 2 – пирротин, 3 – халькопирит, 4 – полевой шпат, 5 – амфибол, 6 – серпентин, 7 – магнетит, 8 – тальк, 9 – кварц, 10 – масканьит.

Электронный снимок и ЭДС-спектры образца исходной вкрапленной руды месторождения Нюд II представлены на рисунке 44, где отмечены зерна, представляющие собой сростки практически всех минералов, определенных методом рентгенофазового анализа исходного образца руды. Вкрапленники представляют собой сростки сульфидов, содержащих в небольшом количестве

примеси магнетита, который развивается по трещинам. Доминирующим минералом вкрапленников является пирротин, внутри которого развивается пентландит, образуя крупные зерна неправильной или округлой формы. Самостоятельные вкрапления пентландита, как и в случае руды Аллареченского ТМ встречались редко. В сульфидных сростках халькопирит встречается редко в виде линзовидных и прожилковых зерен. Размер вкрапленников варьирует от 0.15 до 1.5 мм, но могут встречаться и более мелкие эмульсионные вкрапления в виде каплевидных и мелкоточечных зерен.



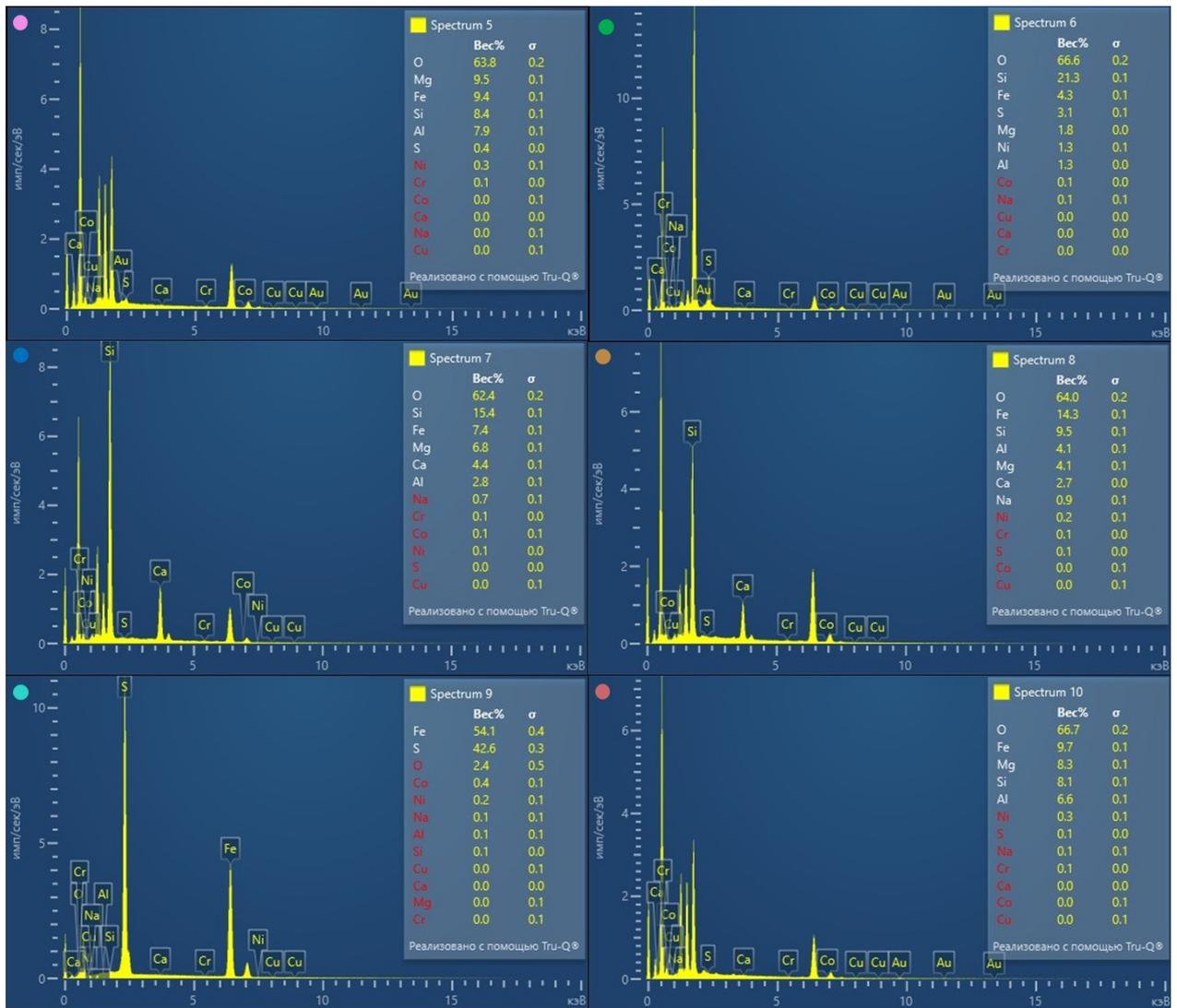


Рисунок 44 – ЭДС-спектры исходного образца руды месторождения Ньюд II. Mgt – магнетит, Pyr – пирротин, Sil – силикаты.

После обжига смеси руды с сульфатом аммония при соотношении 1:7 и температуре 300 °С на дифрактограмме фиксировались рефлексы масканьита, что указывает на его неполное разложение при данной температуре (рисунок 45 а). В обожженной смеси также отмечены рефлексы всех исходных сульфидов. После обжига появлялись фазы сульфата железа – сабиита, зафиксированы гетит и аммониярозит. В остатке после выщелачивания из исходных сульфидов оставались рефлексы пирротина (рисунок 45 б). Остаток характеризовался преобладанием рефлексов талька.

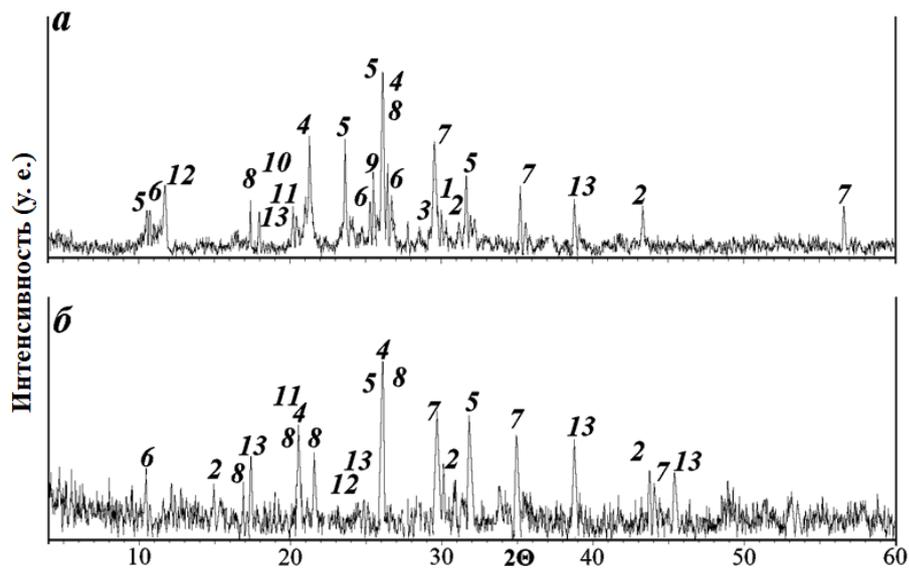


Рисунок 45 – Дифрактограмма смеси руды месторождения Нюд II и сульфата аммония (1:7) после обжига при температуре 300 °С (а) и остатка после выщелачивания смеси (б). Рефлексы: 1 – пентландит, 2 – пирротин, 3 – халькопирит, 4 – полевой шпат, 5 – амфибол, 6 – серпентин, 7 – магнетит, 8 – тальк, 9 – кварц, 10 – масканьит, 11 – гетит, 12 – сабиит, 13 – аммонийорозит.

После обжига при температуре 350 °С в смеси отмечены рефлексы сульфата никеля (рисунок 46 а). Масканьит при данной температуре полностью расходовался в отличие от экспериментов с рудой Аллареченского техногенного месторождения. Из исходных сульфидов были зафиксированы рефлексы пирротина. Остаток после выщелачивания характеризовался значительным количеством рефлексов гетита (рисунок 46 б). В остатке обнаружено некоторое количество рефлексов пирротина.

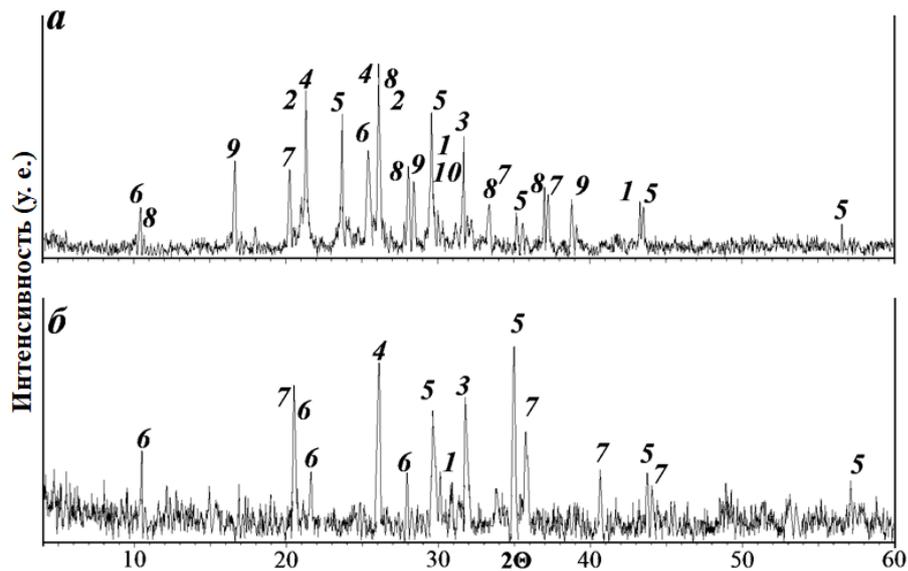


Рисунок 46 – Дифрактограмма смеси руды месторождения Нюд II и сульфата аммония (1:7) после обжига при температуре 350 °С (а) и остатка после выщелачивания смеси (б). Рефлексы: 1 – пирротин, 2 – полевопшпат, 3 – амфибол, 4 – серпентин, 5 – магнетит, 6 – тальк, 7 – гетит, 8 – сабиит, 9 – аммониярозит, 10 – сульфат никеля.

После обжига смеси руды с сульфатом аммония при 400 °С в обожженной смеси помимо сульфата никеля, были обнаружены рефлексы медного сульфата (рисунок 47 а). Повышение температуры обжига до 400 °С приводило к увеличению интенсивности пиков сульфатных минералов. Остаток после выщелачивания характеризовался наличием силикатных минералов и магнетита, отмечена некоторая часть непрореагировавших сульфидов (рисунок 47 б). Сульфаты, образованные в процессе обжига, полностью растворялись на стадии водного выщелачивания.

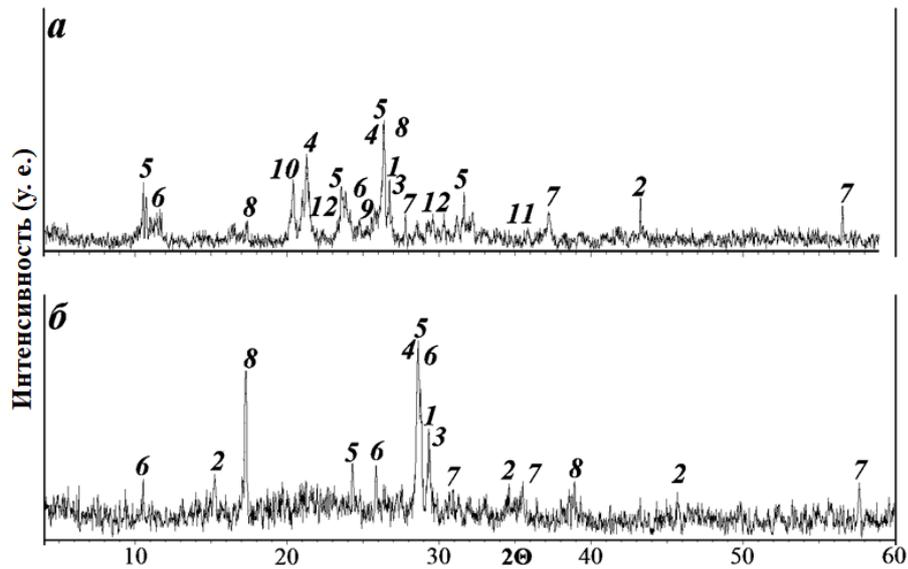


Рисунок 47 – Дифрактограмма смеси руды месторождения Нюд II и сульфата аммония (1:7) после обжига при температуре 400 °С (а) и остатка после выщелачивания смеси (б). Рефлексы: 1 – пентландит, 2 – пирротин, 3 – халькопирит, 4 – полевои шпат, 5 – амфибол, 6 – серпентин, 7 – магнетит, 8 – тальк, 9 – кварц, 10 – гетит, 11 – халькоцианит, 12 – сульфат никеля.

После обжига при температуре 450 °С не отмечено рефлексов исходных сульфидных минералов. Обоженная смесь характеризовалась преобладанием рефлексов серпентина, полевого шпата и амфибола. Зафиксировано интенсивное формирование сульфатов цветных металлов (рисунок 48 а). Образованные в процессе обжига сульфаты железа и цветных металлов полностью растворились и остаток характеризовался увеличением относительного содержания магнетита (рисунок 48 б).

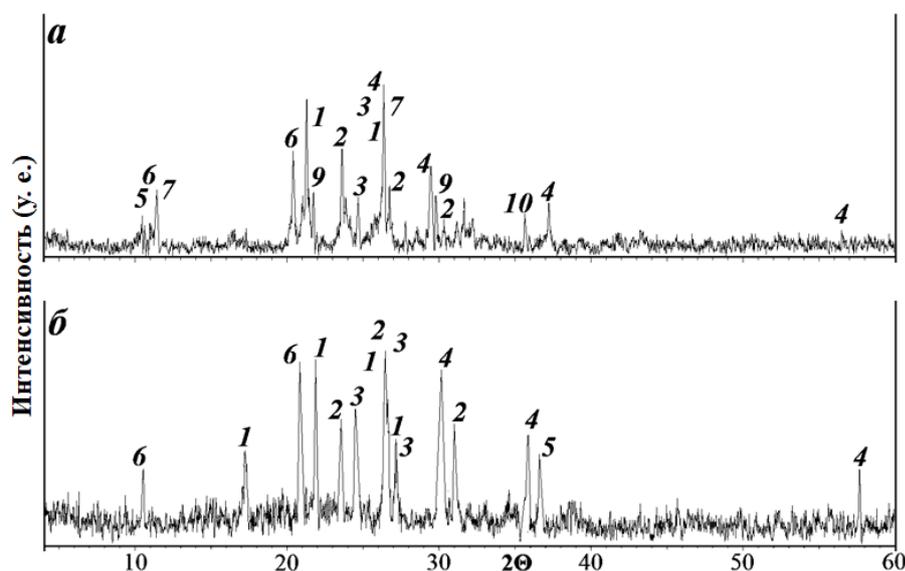


Рисунок 48 – Дифрактограмма смеси руды месторождения Нюд II и сульфата аммония (1:7) после обжига при температуре 450 °С (а) и остатка после выщелачивания обожженной смеси (б). Рефлексы: 1 – полевошпат, 2 – амфибол, 3 – серпентин, 4 – магнетит, 5 – тальк, 6 – гетит, 7 – сабиит, 8 – аммонийорозит, 9 – сульфат никеля, 10 – халькоцианит.

После обжига при температуре 500 °С отмечено более интенсивное формирование сульфата меди – халькоцианита (рисунок 49 а). Зафиксированы пики железосодержащих фаз – гетита, сабиита, аммонийорозита и магнетита. В остатке после выщелачивания в значительном количестве оставались инертные минералы – полевошпат, амфибол, серпентин, увеличивалась доля магнетита (рисунок 49 б).

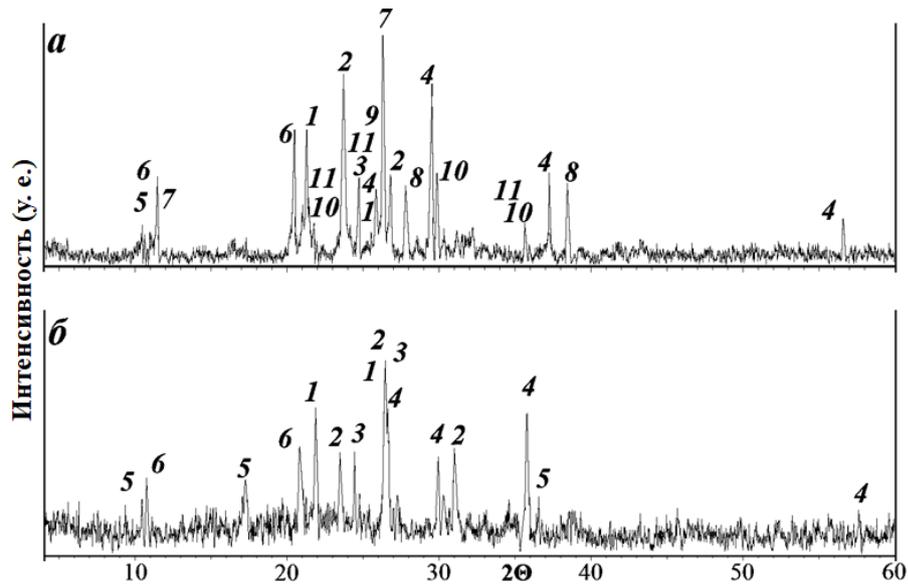


Рисунок 49 – Дифрактограмма смеси руды месторождения Нюд II и сульфата аммония (1:7) после обжига при температуре 500 °С (а) и остатка после выщелачивания обожженной смеси (б). Рефлексы: 1 – полевошпат, 2 – амфибол, 3 – серпентин, 4 – магнетит, 5 – тальк, 6 – гетит, 7 – сабиит, 8 – аммониярозит, 9 – кварц, 10 – сульфат никеля, 11 – халькоцианит.

На рисунке 50 показана морфология частиц исходной руды месторождения Нюд II, смеси руды с сульфатом аммония, обожженной смеси и остатка после выщелачивания. Частицы руды после измельчения характеризовались оскольчатой формой (рисунок 50 а), что обеспечивает наилучший контакт с реагентом в процессе смешивания и последующего обжига. На рисунке 50 б показаны изображения поверхности минеральных зерен в смеси с сульфатом аммония. Измельчение в шаровой мельнице позволяло раскрыть зерна и сростки минералов и, как следствие, обеспечить их контакт с реагентом. На рисунке 50 в представлена поверхность частиц после обжига руды с сульфатом аммония при соотношении 1:7. Анализ микроснимков обожженной смеси позволяет говорить о высокой интенсивности взаимодействия частиц руды с сульфатом аммония, так как практически все исходные частицы были покрыты сульфатной коркой после обжига. На частицах остатка после выщелачивания сульфатная корка отсутствует. Для поверхности частиц остатка после выщелачивания характерно появление трещиноватости (рисунок 50 г). Таким образом, морфологии как смеси, так и

остатка после выщелачивания не отличалась в значительной степени от экспериментальных образцов руды Аллареченского ТМ.

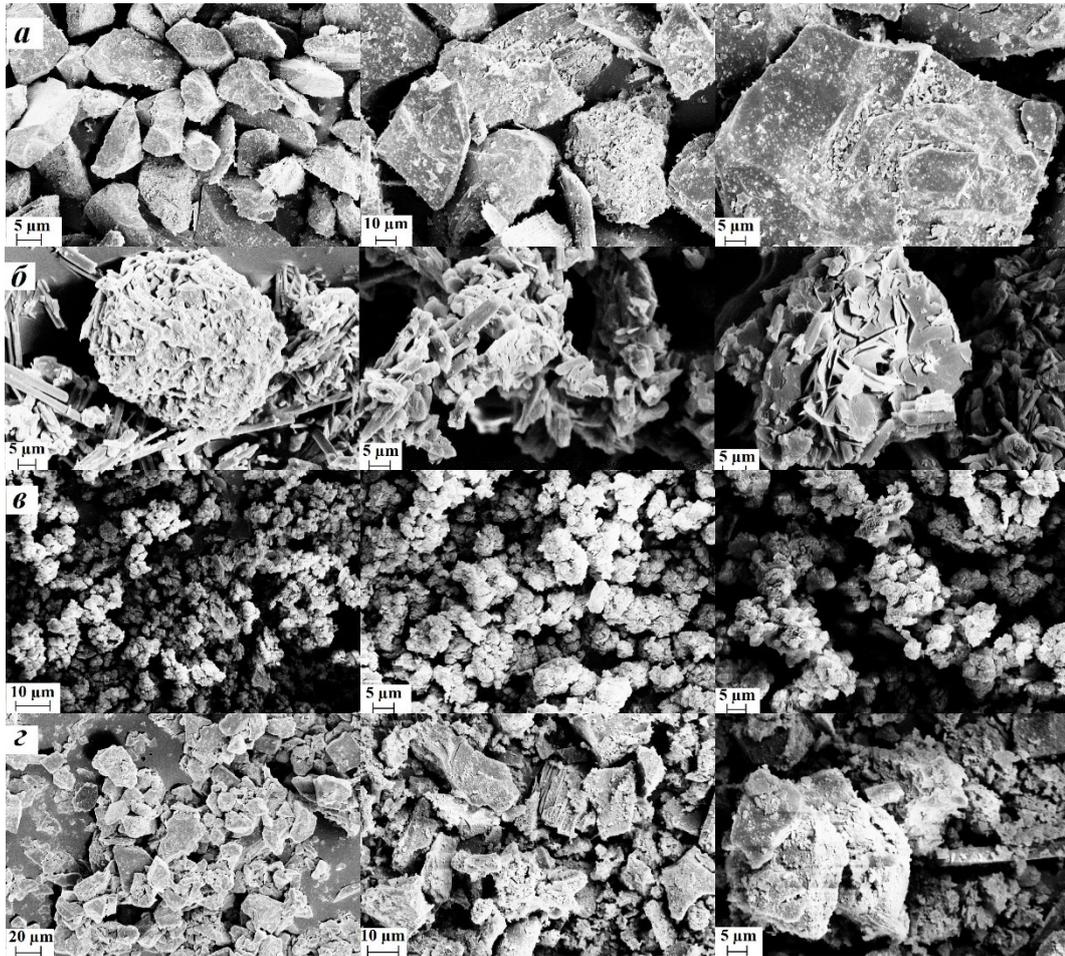


Рисунок 50 – СЭМ-изображения габитуса частиц (а) руды Нюд II, (б) смеси руды с сульфатом аммония, (в) обожженной смеси после обжига смеси руды и сульфата аммония, (г) остатка после выщелачивания обожженной смеси.

В процессе обжига смеси руды крупностью -100 мм с сульфатом аммония при соотношении 1:2 установлено, что с увеличением температуры и продолжительности обжига извлечение металлов при последующем выщелачивании возрастало (рисунок 51 а и 51 б). Наименьшее извлечение металлов отмечено при температуре обжига 300 °С и продолжительности 60 минут, никеля извлечено 3.6%, меди – 3.5%. Существенное увеличение извлечения никеля отмечено при температуре 400 °С и продолжительности 240 мин – 33.6%. Максимальный уровень извлечения металлов отмечен при температуре 500 °С, однако отличия от извлечений при температуре 400 °С незначительны.

Учитывая резкий рост извлечений после обжига смеси при 400 °С, целесообразно рассмотреть способы интенсификации перехода металлов в водорастворимую форму при данной температуре и продолжительности 240 мин. Увеличение расхода сульфата аммония привело к более интенсивному извлечению металлов в раствор (рисунки 51 в и 51 г). При соотношении 1:7 к концу эксперимента извлечено 52.1% меди и 56.7% никеля. Для еще более значительного повышения извлечения металлов смесь перед обжигом измельчали до более тонких классов. Извлечения обоих металлов возрастали по мере увеличения степени измельчения сырья, подаваемого на обжиг. Из класса <40 мкм извлечено 73.5% никеля и 72.1% меди. Для повышения извлечения металлов увеличили продолжительность обжига. После обжига при температуре 400 °С в течение 300 минут в раствор удалось извлечь 79.1% никеля и 75.8% меди, дальнейшее увеличение времени обжига не приводило к увеличению извлечения металлов при данной крупности частиц и расходе реагента.

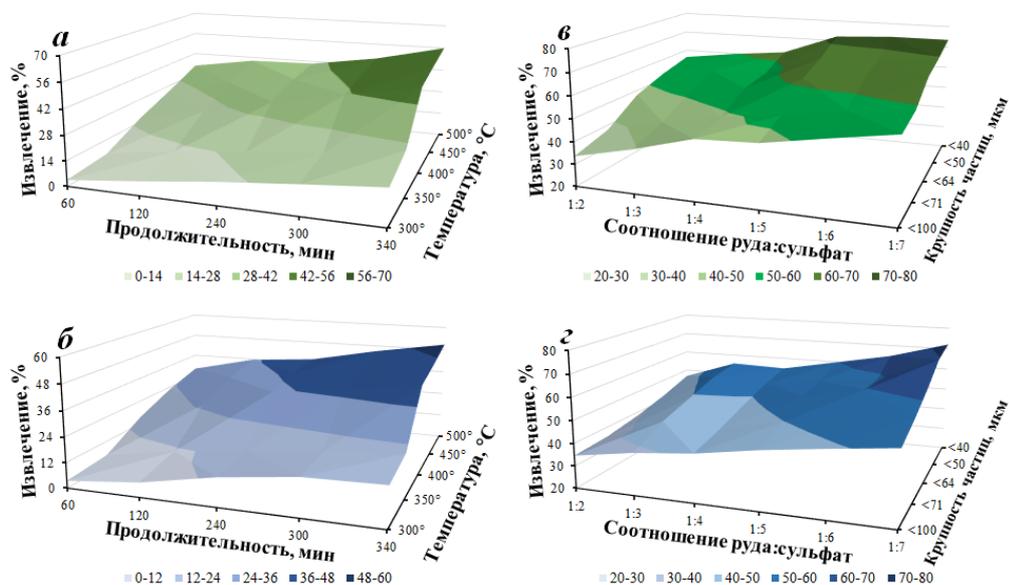


Рисунок 51 – Извлечение никеля (а) и меди (б) в раствор при различной продолжительности и температуре обжига, извлечение никеля (в) и меди (г) при различном расходе сульфата аммония и крупности частиц смеси.

#### **4.4. Исследование влияния способа измельчения сырья на извлечение металлов в раствор.**

Рудное сырье можно разрушать и измельчать до частиц требуемого размера различными способами, такими как раздавливание, раскалывание, резание, распиливание, истирание, удар, а также различные комбинации перечисленных способов. Для дробления руды в промышленности применяются различные дробилки: щековые – работающие по принципу раздавливания, конусные – подразумевающие раздавливание и истирание. Для измельчения чаще всего используют мельницы, в частности – шаровые, работающие по принципу стесненного удара, когда руда измельчается между двумя рабочими органами аппарата [85]. Эффективность измельчения в таком случае зависит от кинетической энергии ударяющего тела.

Проведена серия опытов, направленная на определение эффективного способа измельчения руды месторождения Нюд II перед последующим процессом обжига. Измельчение производили до фракции -100 мкм. Измельчение прекращалось при достижении в продукте массовой доли частиц с размером меньшим размера отверстия сита, равной 90%.

При вращающемся барабане шаровой мельницы находятся в постоянном взаимодействии. По мнению авторов [96], профиль и геометрические размеры футеровки влияют на механику измельчения материалов. При этом физико-механические свойства дробящей среды определяют морфометрический механизм разрушения футеровки. Выбор рациональных параметров футеровки и режима движения барабана существенно влияют на основные технико-экономические показатели работы мельницы: производительность по готовому классу ( $\text{т/ч}\cdot\text{м}^3$ ), удельный расход электроэнергии ( $\text{кВт/т}$ ), расход футеровки ( $\text{г/т}$ ), срок службы футеровки.

Микроснимки поверхности частиц руды месторождения Нюд II после измельчения с использованием шаровой мельницы характеризовались оскольчатой формой. Такая морфология поверхности частиц благоприятна для обеспечения контакта с сульфатом аммония в процессе низкотемпературного обжига (рисунок

52). После измельчения с применением дискового истирателя отмечено появление частиц иррегулярной формы. Подобная морфология поверхности может снизить площадь поверхности, вступающей в контакт с сульфатом аммония в процессе низкотемпературного обжига. После обработки руды в вибрационном истирателе частицы имели, в основном, осколочную форму. Однако незначительное количество частиц имело иррегулярные очертания.

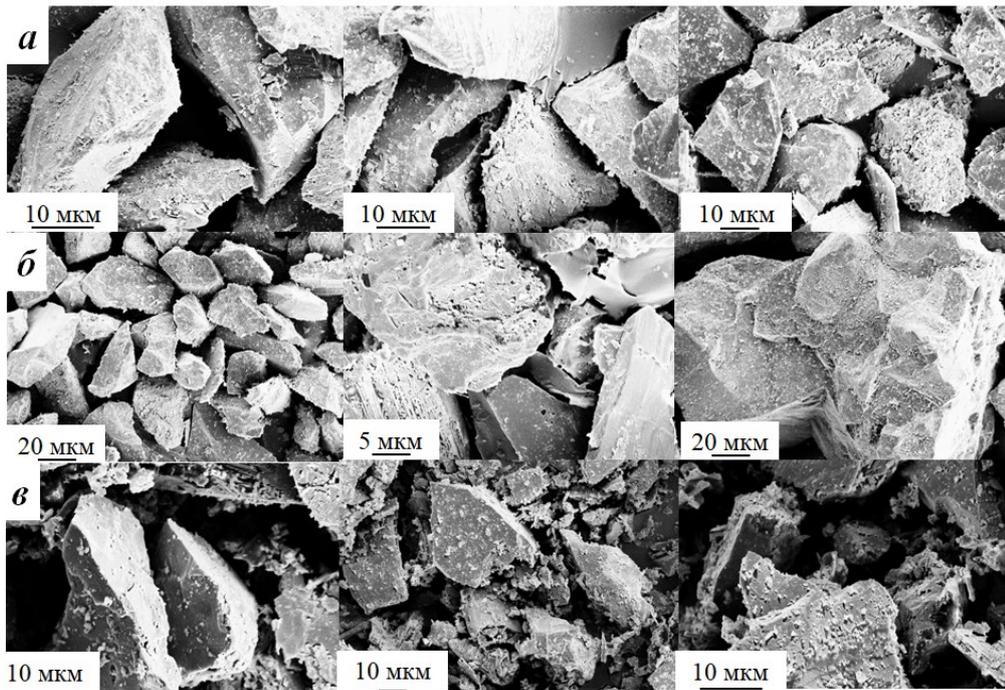


Рисунок 52 – Морфология поверхности частиц руды месторождения Ньюд II после измельчения в шаровой мельнице (а), дисковом истирателе (б), вибрационном истирателе (в).

Была исследована величина удельной поверхности пяти фракций руды месторождения Ньюд II. Измерение величины удельной поверхности показало, что с увеличением степени измельчения удельная поверхность порошковых материалов также возрастала (рисунок 53). Зафиксировано резкое повышение удельной поверхности при измельчении руды до крупности -50 мкм. При тонком измельчении величина удельной поверхности была выше у частиц, измельченных с использованием шаровой мельницы. Так, величина удельной поверхности частиц при измельчении до класса -40 мкм у руды, измельченной с использованием

вибрационного истирателя составила 3.79 м<sup>2</sup>/г, тогда как с использованием шаровой мельницы – 3.87 м<sup>2</sup>/г.

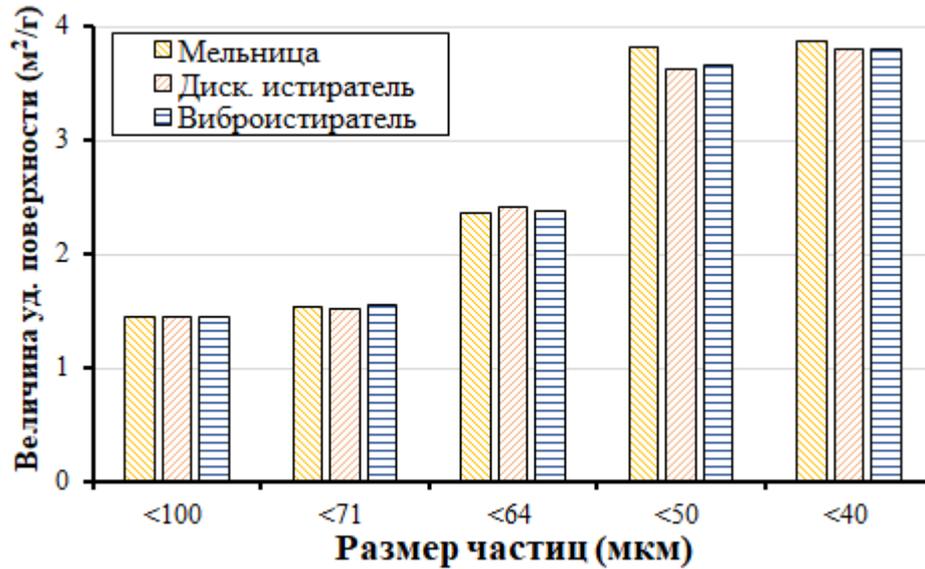


Рисунок 53 – Величина удельной поверхности порошковых фракций после измельчения руды на вибрационном истирателе.

После измельчения смеси в вибрационном истирателе показатели извлечения цветных металлов в раствор при водном выщелачивании были несколько выше из всех фракций, за исключением фракции -40 мкм. Из смеси крупностью -40 мкм на стадии водного выщелачивания с применением дискового истирателя извлечение никеля составили 74.2% (рисунок 54 а), меди – 73.5%, с применением вибрационного истирателя никеля извлечено 75.9%, меди – 74.2% (рисунок 54 б). С применением шаровой мельницы, как было сказано в п. 4.3, удалось извлечь 79.1% никеля и 75.8% меди.

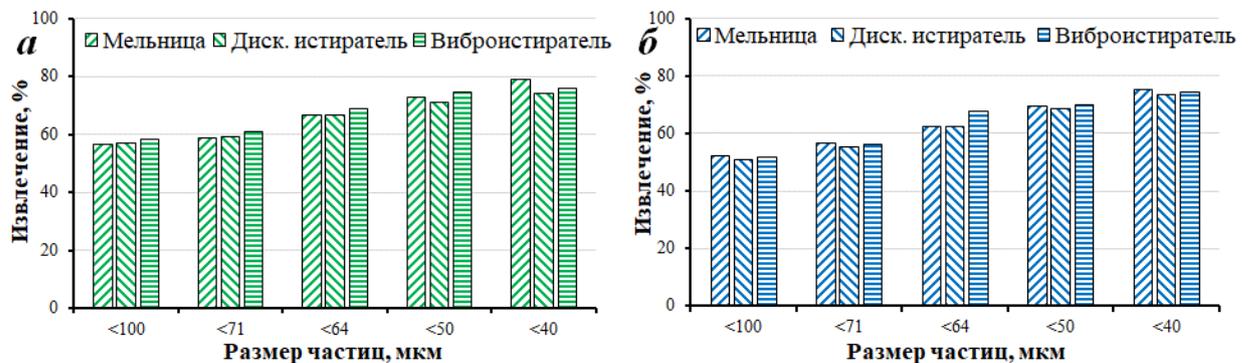


Рисунок 54 – Извлечение никеля (а) и меди (б) в раствор при различном способе измельчения сырья.

#### Выводы по главе 4

1. В процессе обжига медно-никелевого сырья при температуре 400 °С в течение 240 минут в смеси с сульфатом аммония сульфидные минералы меди и никеля, входящие в состав сырья, активно взаимодействуют с сульфатом аммония, образуя водорастворимые сульфаты. В процессе водного выщелачивания обожженной смеси сульфаты полностью растворяются. Остаток характеризуется наличием силикатов и оксидов.
2. Эксперименты с черновым медно-никелевым концентратом позволили установить в качестве оптимальных следующие технологические параметры: фракция -40 мкм, соотношение концентрат : сульфат аммония 1:7, температура обжига 400 °С, время обжига 240 мин. При указанных параметрах в процессе последующего водного выщелачивания в раствор было извлечено свыше 90% цветных металлов.
3. Для достижения высокого уровня извлечения металлов в случае руды Аллареченского ГМ требовалась дополнительная подготовка сырья, так как при выбранных оптимальных параметрах извлечение металлов было ~70%. Извлечения металлов свыше 90% удалось достичь при совместном измельчении руды и сульфата аммония. В случае бедной по содержанию металлов руды месторождения Нюд II требовалось увеличение продолжительности обжига до 300 минут.
4. Исследования на медно-никелевых рудах показали перспективность метода низкотемпературного обжига в смеси с сульфатом аммония. Особенно эффективен данный подход при обогащении техногенных продуктов, а именно – отвалов горных пород, так как рентабельность переработки может быть существенно повышена вследствие отсутствия затрат на добычу.

## ГЛАВА 5. Осаждение металлов из продуктивных растворов и способы утилизации осадка

Для проведения исследования по извлечению металлов из продуктивных растворов использован раствор, полученный после водного выщелачивания обожженной смеси концентрата и сульфата аммония. Исходный раствор характеризовался низким значением pH (~1.0). После водного выщелачивания обожженной смеси и отделения остатка целесообразно извлекать металлы из раствора в три этапа. На первом этапе рассмотрена кинетика извлечения меди из раствора методом цементации на железе. После извлечения меди из раствора удаляли железо, повышая значение pH раствора с использованием негашеной извести (CaO). На заключительном этапе с помощью брусита ( $Mg(OH)_2$ ) из раствора извлекали никель и кобальт. Перед извлечением металлов продуктивный раствор должен быть освобожден от взвесей. В существующих технологических схемах для этого вводится этап их осаждения в прудке-отстойнике.

### 5.1 Извлечение меди из раствора методом цементации

Выделение свободной меди из растворов возможно двумя способами – электрохимическим и химическим. Однако, как показывает анализ имеющейся литературы, электрохимическое осаждение меди из растворов с концентрацией менее 15 г/л нерентабельно. В этом случае целесообразно использовать цементацию меди железом.

Цементация – самопроизвольный электрохимический процесс, заключающийся в восстановлении металла (окислителя), имеющего более положительный электродный потенциал, металлом с отрицательным потенциалом [77]. По данным Б.Д. Халезова [87], цементация на железе – самый распространенный способ извлечения меди при небольших масштабах производства из слабо концентрированных сульфатных растворов, что актуально при переработке отходов и руд маломощных месторождений. Термодинамическая

возможность протекания процесса цементации определяется соотношением величин электродных потенциалов.

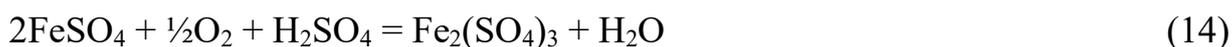
Основной реакцией цементации меди является процесс (формула (9)):



Также возможны следующие электрохимические реакции (формулы (10) и (11)):



Вероятны нежелательные реакции с участием металлической меди, когда в роли окислителей выступают ионы трехвалентного железа и растворенный кислород (формулы (12), (13), (14)):



В случае цементации меди на металлическом железе на поверхности одновременно происходит два процесса – восстановление катионов на катодных участках и окисление цементирующего агента на анодных участках. Процессы (4, 5) снижают показатели восстановления меди. Необходимо также учитывать реакцию диспропорционирования с образованием ионов одновалентной меди, коррозию железа под действием кислорода, образование оксидов и гидроксидов железа с пассивацией поверхности металла и др. Исходя из вышесказанного, важнейшими параметрами процесса можно считать концентрацию серной кислоты, активность растворенного кислорода и ионов трехвалентного железа.

Согласно авторам [77], теоретический расход железа на цементацию меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ) составляет 0.867 весовых единицы на единицу меди. В действительности, расход железа становится выше за счет указанных выше реакций и достигает 5 единиц, так как в процессе цементации площадь активной поверхности осадителя сокращается.

В лабораторных условиях проведены эксперименты по цементации меди на железе из продуктивных растворов после выщелачивания обожженной смеси. Концентрация меди в исходном растворе составляла 138.8 мг/л. В ходе опытов

варьировали время и температуру взаимодействия, а также интенсивность перемешивания раствора. На рисунке 55 а представлена динамика концентрации меди в растворе на протяжении эксперимента при различной температуре без перемешивания раствора. Концентрация меди после 30 минут взаимодействия с железной стружкой при температуре 20 °С составила 94.7 мг/л. Таким образом, извлечение меди из раствора составило 31.8%. Увеличение температуры до 40 °С привело к повышению извлечения меди до 68.8%. При температуре 60 °С уже после 15 минут взаимодействия концентрация меди в растворе снизилась на 89.0%. В ходе эксперимента при температуре 80 °С к концу эксперимента извлечено 98.34% меди.

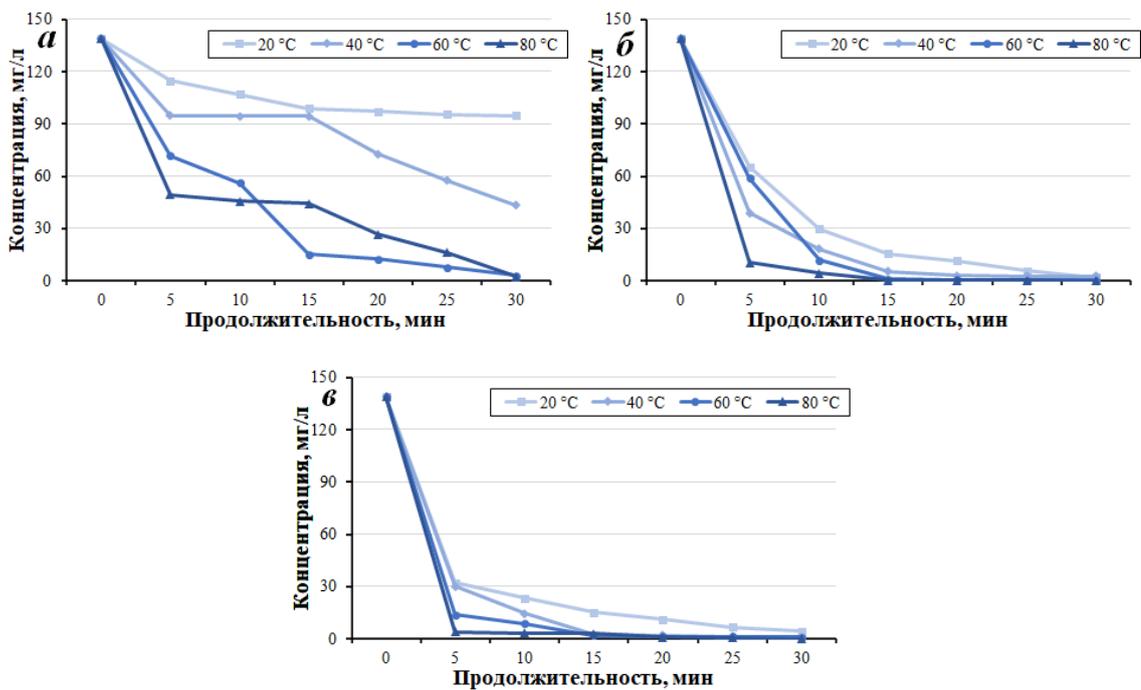


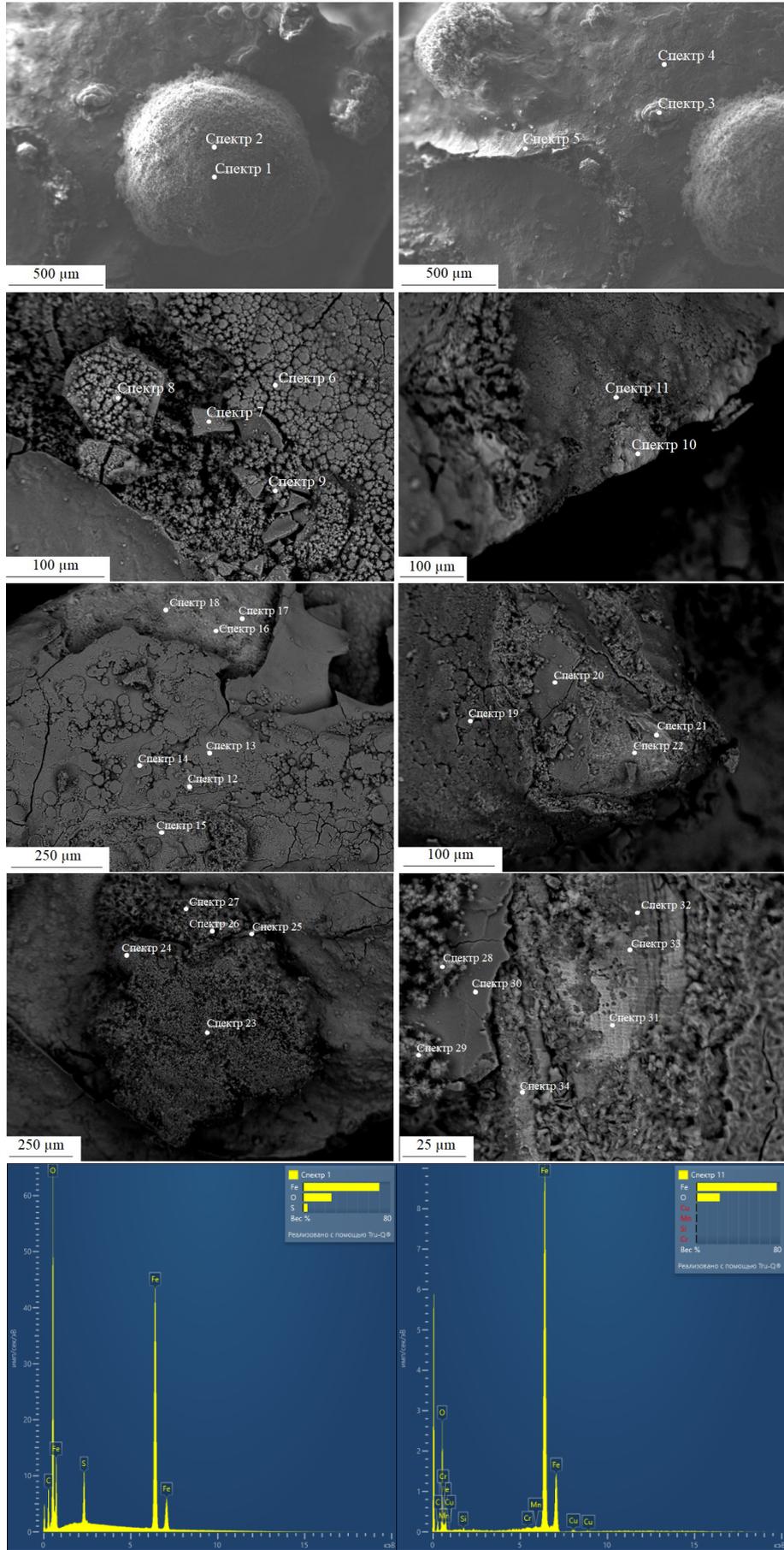
Рисунок 55 – Извлечение меди из продуктивного раствора без перемешивания (а), при перемешивании с интенсивностью 250 мин<sup>-1</sup> (б) и 500 мин<sup>-1</sup> (в).

Использование перемешивания в процессе извлечения меди цементацией позволило достичь следующих результатов. При температуре 20 °С и перемешивании с интенсивностью 250 мин<sup>-1</sup> за 30 минут извлечено 97.61% меди. При повышении температуры до 40 °С уже после пяти минут взаимодействия раствора с железной стружкой из раствора было извлечено >70% меди (рисунок 55 б). При повышении температуры до 60 °С в раствор к концу эксперимента

концентрация меди в растворе составляет 0.3 мг/л. Взаимодействие раствора с железной стружкой при температуре 80 °С приводит к тому, что уже через пять минут из раствора извлекается 92.4% меди. К концу эксперимента концентрация меди в растворе составляла 0.2 мг/л.

При увеличении интенсивности перемешивания раствора получены следующие результаты. После пяти минут взаимодействия при температуре 20 °С и интенсивности перемешивания 500 мин<sup>-1</sup> из раствора извлечено более половины от исходной концентрации меди (рисунок 55 в). Повышение температуры до 40 °С приводит к тому, что концентрация меди в растворе после 15 минут взаимодействия составляет 5.5 мг/л, за это время в раствор извлекается 96.0% меди. При температуре 60 °С к концу эксперимента было извлечено 99.1% меди. Последующее увеличение температуры приводит к снижению требуемого времени взаимодействия до 5 минут, за это время концентрация меди в растворе снижается до 4.2 мг/л. Таким образом, перемешивание с интенсивностью 250 мин<sup>-1</sup> при температуре 60 °С в течение 15 минут позволяет извлекать из раствора >99 % меди.

На рисунке 56 представлены снимки и ЭДС-спектры поверхности железной стружки после цементации меди. Железная стружка была взята с избытком (Т:Ж = 1:10), что привело к формированию корок сульфата железа. Медь формировалась на поверхности сульфатов, где также обнаруживались примесь марганца и хрома. Избыток железной стружки нежелателен не только по экономическим причинам, но также и вследствие технологических трудностей, которые могут возникнуть при получении медного скрапа.



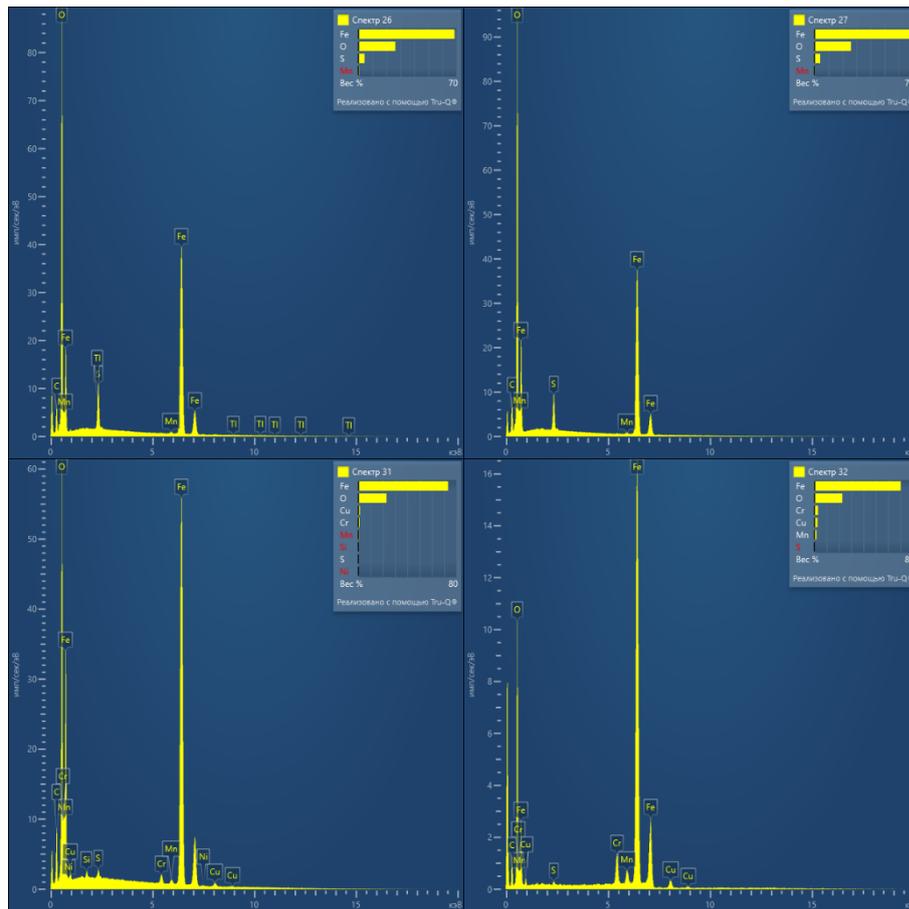
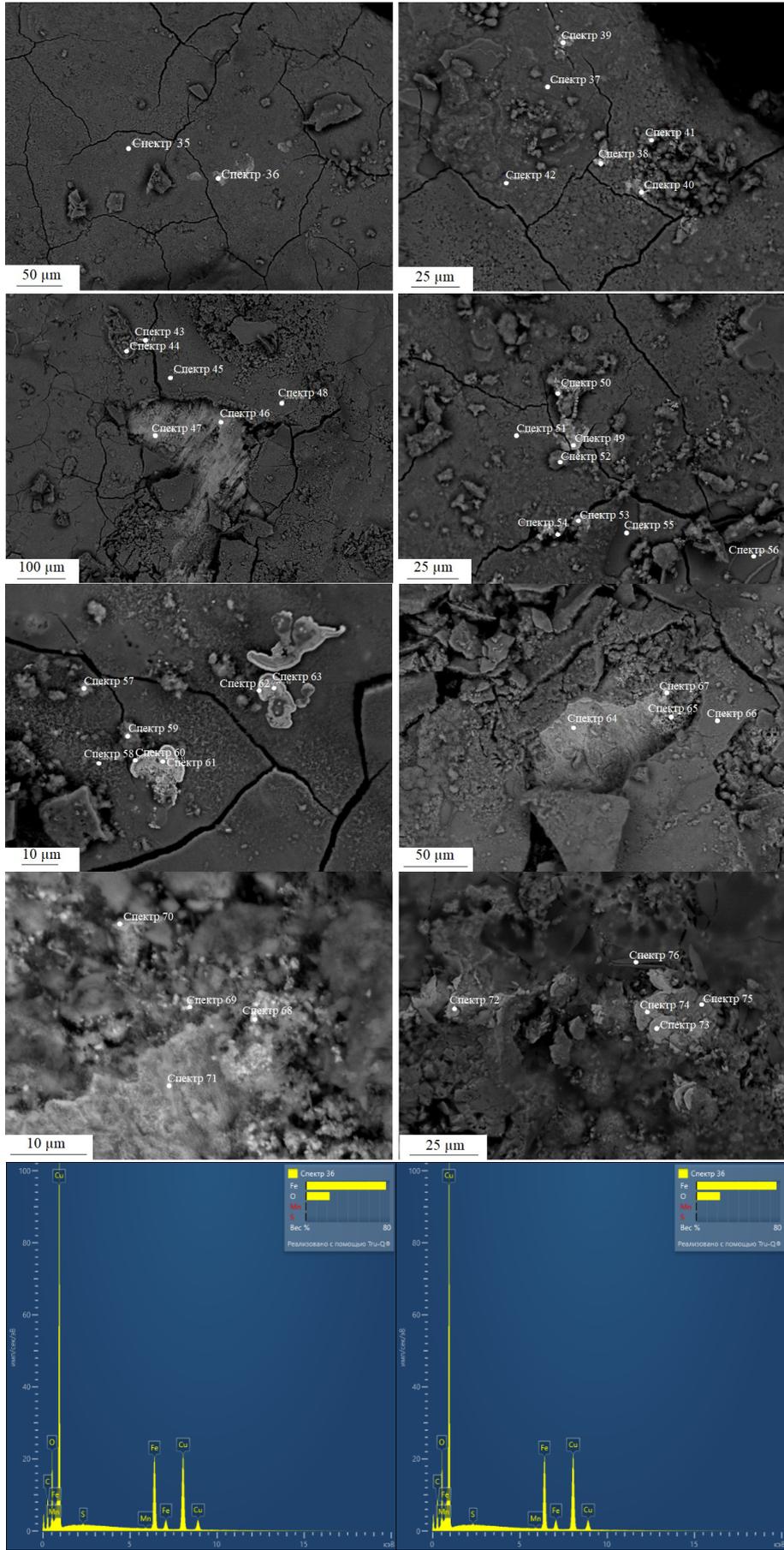


Рисунок 56 – Микроснимки и ЭДС-спектры поверхности железной стружки после цементации меди.

При оптимальном расходе железа медь оседает на его поверхности более плотно, поверхность становится пригодной для дальнейшей механической переработки и получения чистой меди. На рисунке 57 представлены и ЭДС-спектры железной стружки после цементации при экспериментально установленном оптимальном расходе железа. На поверхности сульфатных корок присутствует тонкая сыпь медных минералов, примесь которой весьма существенная (рисунок 58).



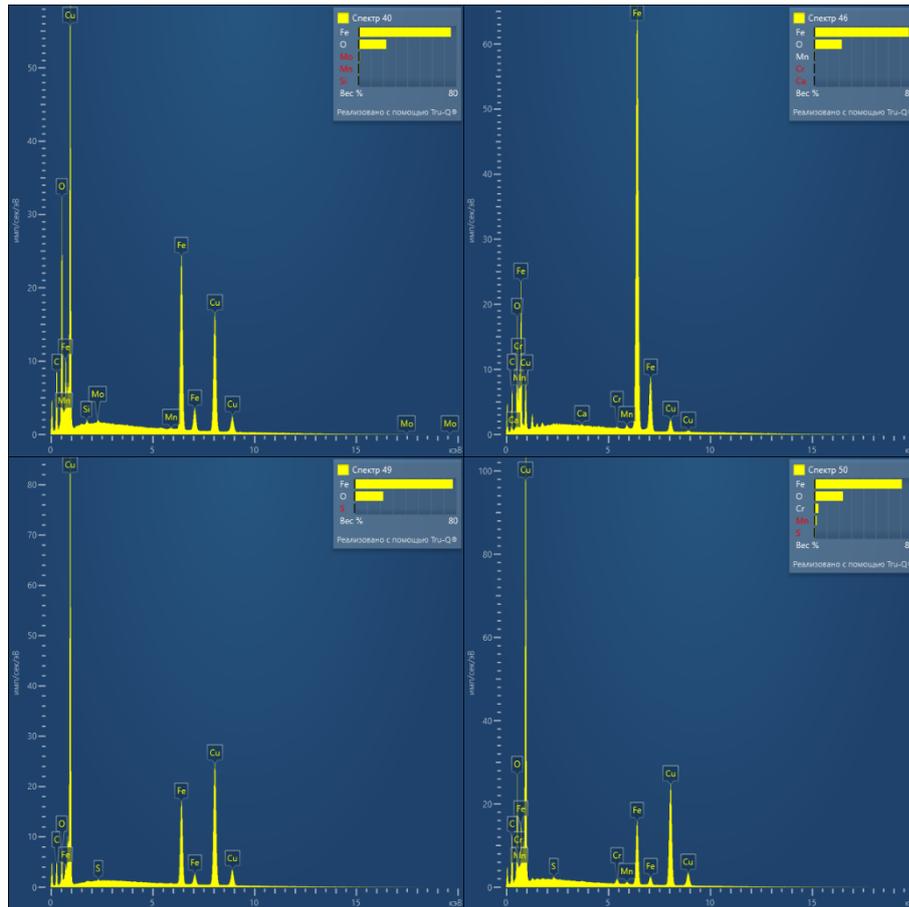


Рисунок 57 – Микроснимки и ЭДС-спектры поверхности железной стружки после цементации меди.



Рисунок 58 – Внешний вид экспериментальных образцов цементной меди.

Для недопущения замедления процесса осаждения меди требуется ее удаление с поверхности осадителя с помощью скребка. Применение данного метода особенно актуально при небольших масштабах производства (до 5 тыс.

т/год), когда применение экстракционных способов концентрирования растворов экономически нецелесообразно.

На практике для цементации используют железный лом, обездуженную консервную жесть, жестяную обрезь, губчатое железо. Тяжелый скрап (рельсы, плиты, трубы, отливки и другое), несмотря на низкую стоимость, практически не применяется в связи с малой реакционной поверхностью. В современной практике для цементации меди широко используется следующее оборудование: желоба, вращающиеся барабаны, конусные аппараты, ванны и чаны с механическим перемешиванием.

Наиболее эффективным устройством для осаждения меди из растворов являются конусные аппараты. Конусный аппарат и режим его работы позволяют получить высокие показатели при цементации меди. За счет высокой скорости раствора достигаются снижение расхода железа, непрерывная регенерация поверхности осадителя, хороший контакт его с раствором. В результате цементная медь получается более чистой с плотной структурой и округленной формой частиц. Компактность установки существенно облегчает управление, механизацию и автоматический контроль процесса [47].

При полной механизации цементационной установки раствор отправляется на дальнейшую обработку, а цементную медь направляют на вакуум-фильтр или фильтр-пресс. В этом случае окончательная продукция получается в виде порошка цементной меди.

Авторы [97] обращают внимание, что около 85 % цементной меди извлекается вместе с тонкими частицами в класс -71 мкм. Из них более половины составляет класс -40 мкм. Микроскопический анализ цементационного осадка показал, что элементная медь образуется в виде тонких пластинок, частично склеенных глинистыми железосодержащими материалами. Эти конгломераты легко разрушаются при небольшом механическом воздействии. Поэтому целесообразно обратить внимание на альтернативные методы извлечения меди и продуктивных растворов.

Находит применение экстракционная технология получения меди. Она является более сложной по сравнению с цементацией меди железным скрапом, но в результате ее применения получается сразу чистая медь, к тому же в оборотных растворах не накапливается железо [49].

Отдельно следует выделить метод гальванокоагуляции. Авторами [57] исследована перспективность использования метода гальванокоагуляции для извлечения меди из раствора. В своей работе авторы использовали гальванопару «железо-углерод». Носителями элементов гальванопары являлись вороненая стальная стружка или окатыши и кокс в соотношении 3:1. Методом гальванокоагуляции авторам удалось за две минуты взаимодействия извлечь 92% меди из однокомпонентных сульфатных растворов с исходной концентрацией меди от 50 до 500 мг/л. Был сделан вывод о применимости данного метода для очистки подотвальных вод, что указывает на применимость данной технологии и для технологических растворов.

На рисунке 59 представлена кинетика повышения концентрации ионов железа в растворе в процессе цементации меди. При температуре 20 °С без перемешивания концентрация железа за 30 минут достигает 2042 мг/л (рисунок 59 а). Повышение температуры раствора при цементации до 60 и 80 °С приводит к тому, что концентрация железа в растворе превышает 8000 мг/л после взаимодействия в течение 30 минут.

Перемешивание раствора в процессе цементации приводит к его значительному насыщению ионами железа (рисунок 59 б и 59 в). Резкий рост концентрации железа в растворе также отмечается при температуре 60 °С. После взаимодействия при перемешивании с интенсивностью 250 мин<sup>-1</sup> при температуре 80 °С в течение 30 минут концентрация железа в растворе превышает 11000 мг/л.

Увеличение интенсивности перемешивания не приводит к повышению концентрации железа в растворе. При температуре 20 °С после 30 минут взаимодействия концентрация железа составляла 3764 мг/л. При температуре 40 °С эффект перемешивания был более выражен, за 30 минут концентрация железа в

растворе достигла 7629 мг/л. При повышении температуры концентрации железа в растворе превышают 7000 мг/л уже после 15 минут взаимодействия.

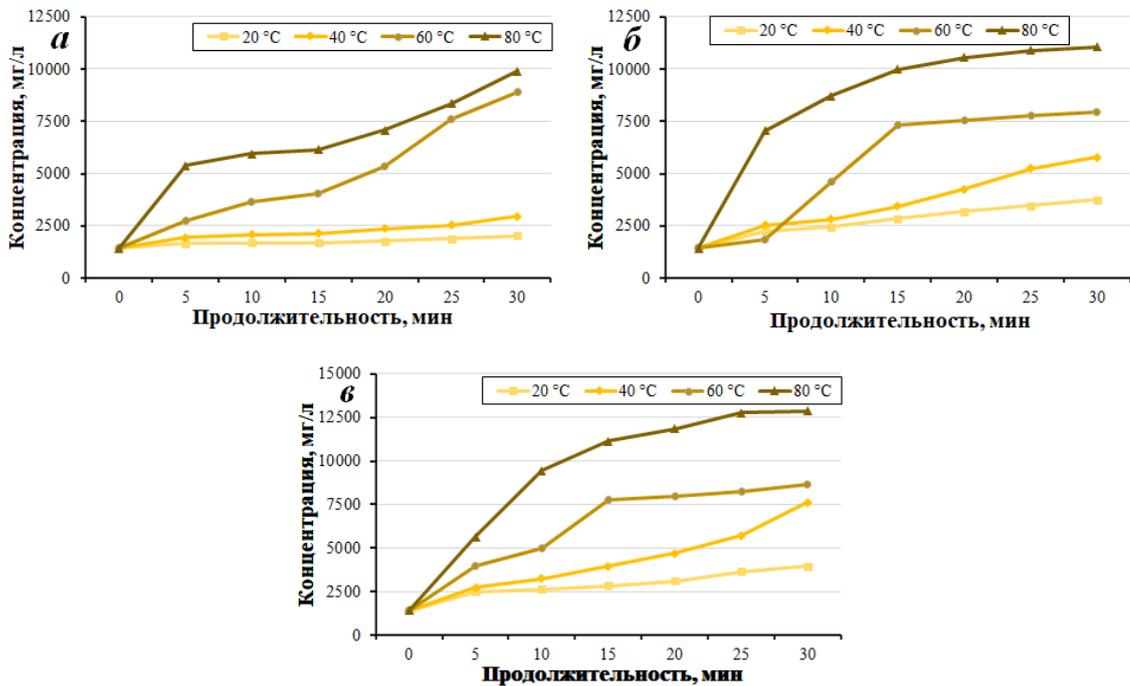


Рисунок 59 – Выделение железа в раствор в процессе цементации меди без перемешивания (а), при перемешивании с интенсивностью 250 мин<sup>-1</sup> (б) и 500 мин<sup>-1</sup> (в).

## 5.2. Осаждение железа из раствора

Поскольку после цементации меди концентрация железа в растворе повышается, то целесообразно проводить на втором этапе его осаждение из раствора посредством повышения рН раствора с использованием негашеной извести. На рисунке 60 представлена кинетика осаждения железа в процессе повышения рН. Без перемешивания в растворе после 30 минут взаимодействия остается 3309 мг/л железа (рисунок 60 а). Перемешивая раствор, удастся достичь более высокой интенсивности осаждения железа. При интенсивности перемешивания 250 мин<sup>-1</sup> за 30 минут удастся снизить концентрацию железа в растворе до 651 мг/л (рисунок 60 б). При более интенсивном перемешивании концентрация железа в растворе за тот же промежуток времени снижается до 142 мг/л (рисунок 60 в). Повышение температуры в данном процессе нецелесообразно,

так как при нагревании соли железа склонны подвергаться гидролизу, поэтому оптимальной является температура 40 °С.

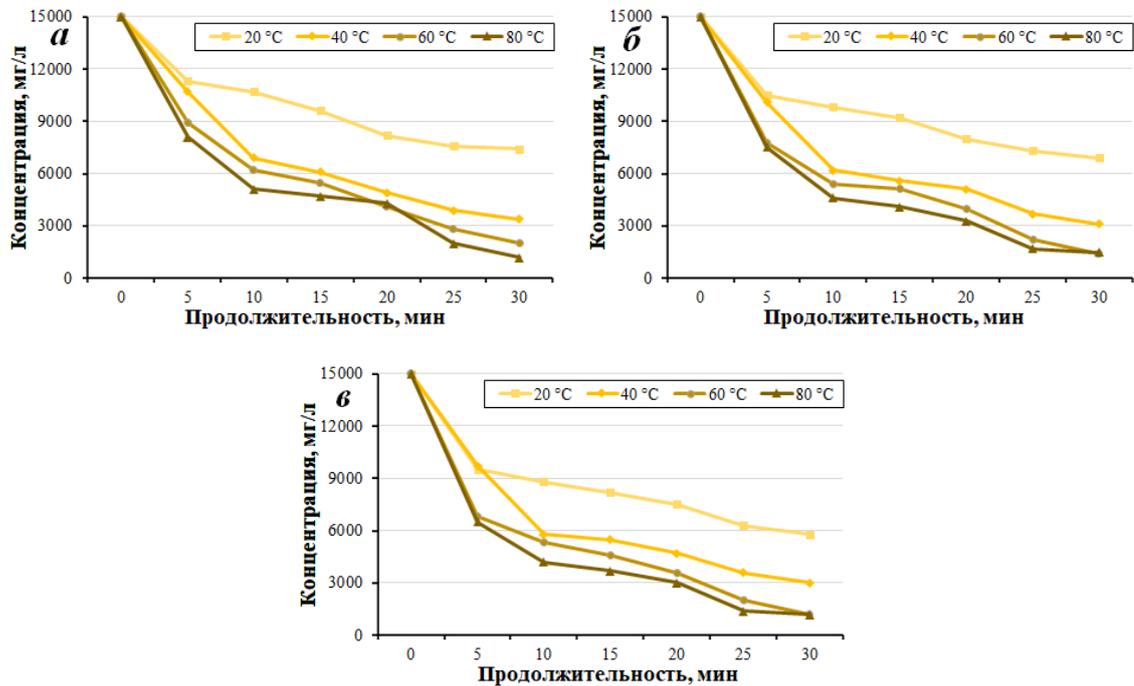


Рисунок 60 – Кинетика осаждения железа из раствора при повышении рН без перемешивания (*а*), при перемешивании с интенсивностью 250 мин<sup>-1</sup> (*б*) и 500 мин<sup>-1</sup> (*в*).

После осаждения железа образуется осадок (рисунок 61). Осадок представляет собой непрочно сцементированные агломераты, которые легко разрушаются при надавливании и распадаются на тонкие частицы размером -74 мкм, что связано с крупностью исходной негашеной извести.



Рисунок 61 – Внешний вид осадка после осаждения железа из раствора.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что в состав осадка входят такие фазы как гипс ( $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ), портландит ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), кальцит (рисунок 62). Фазовый состав указывает на возможность использования данного материала в качестве компонента при производстве строительных смесей (рисунок 63).

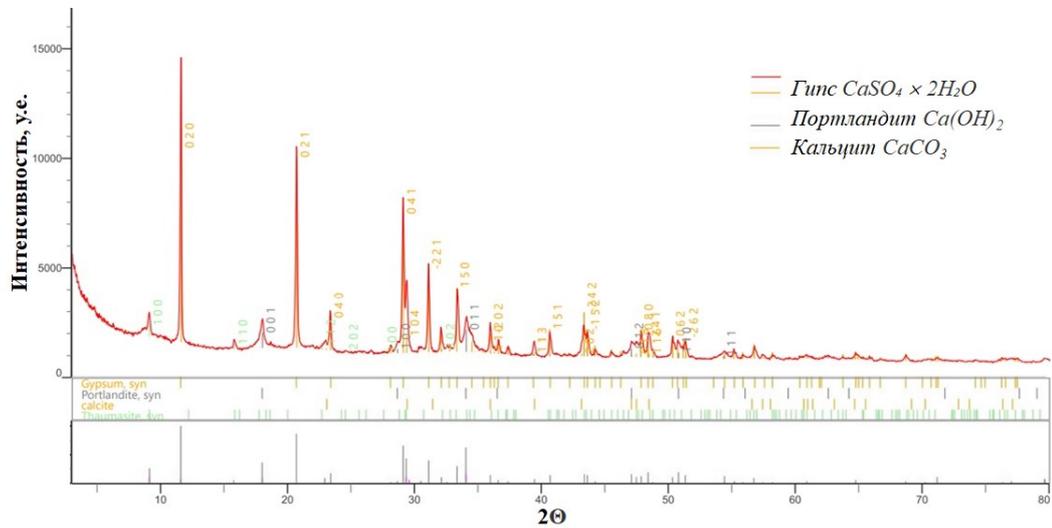
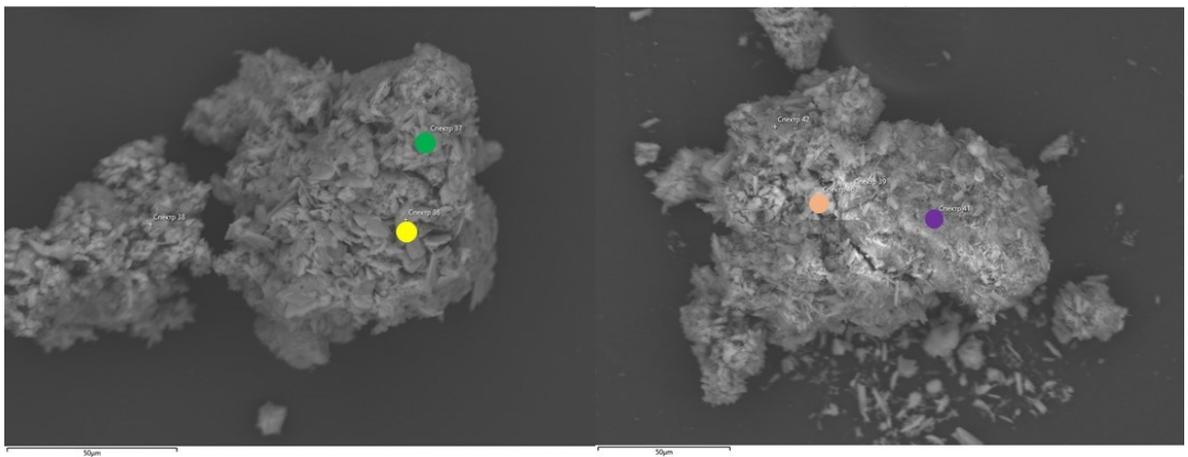


Рисунок 62 – Дифрактограмма осадка после осаждения ионов железа с применением негашеной извести.



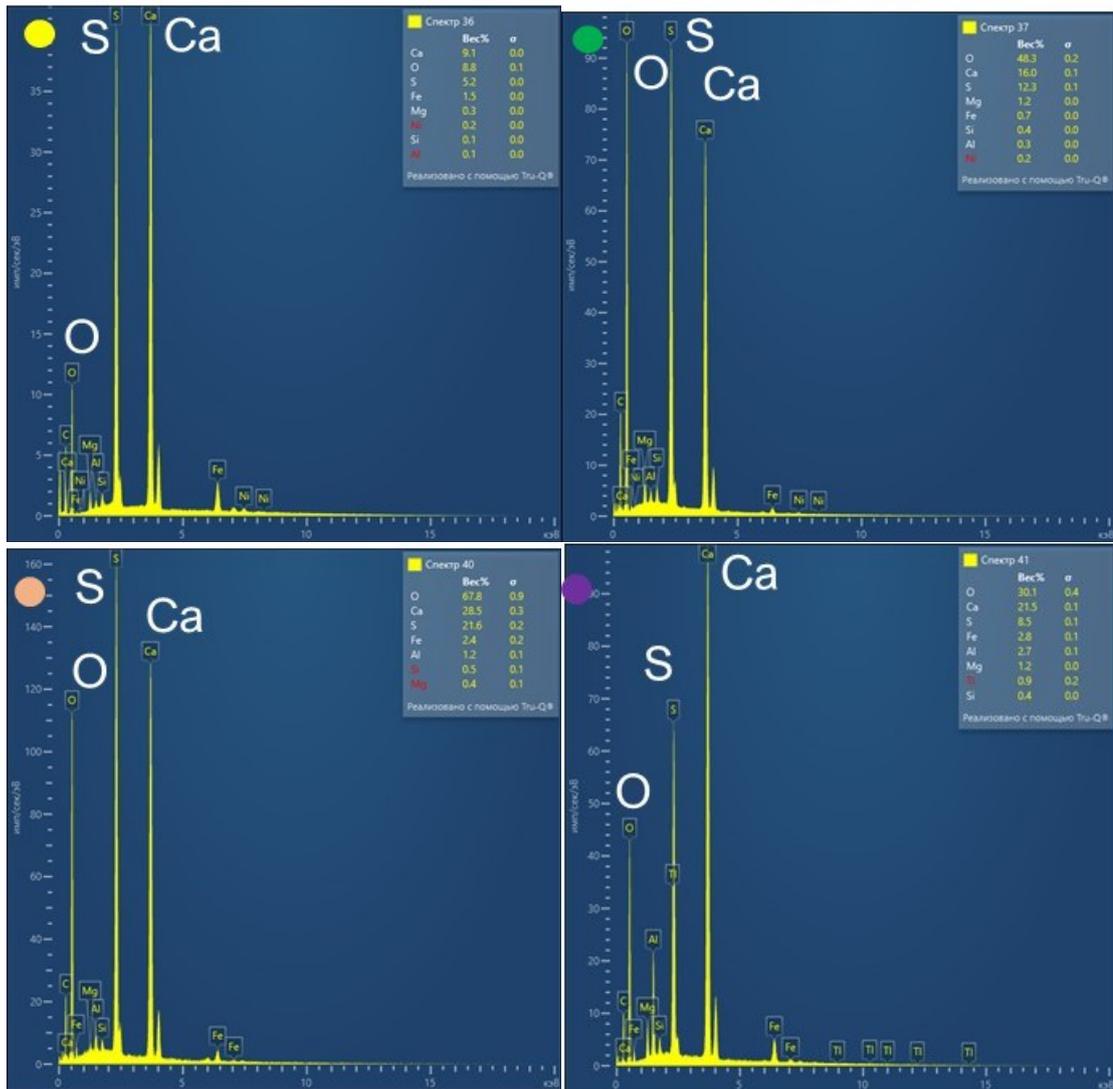


Рисунок 63 – ЭДС спектры осадка после осаждения ионов железа.

### 5.3. Извлечение никеля и кобальта с помощью брусита

Исследована кинетика извлечения никеля при различной температуре и интенсивности перемешивания, соотношение раствора и оксида магния 1:10. Результаты представлены на рисунке 62. При температуре 20 °С после 30 минут эксперимента в растворе остается 543 мг/л никеля, извлечение составило 63.8% (рисунок 64 а). Повышение температуры до 40 °С приводит к снижению концентрации никеля по окончании эксперимента до 523 мг/л, извлечение составило 65.1%. При температуре 60 °С концентрация никеля в растворе снижается до 118 мг/л, извлечение составляло 92.1%. Повышение температуры до 80 °С поспособствовало снижению концентрации никеля к концу эксперимента до 43 мг/л, извлечено 97.5%.

Перемешивание продуктивного раствора с интенсивностью  $250 \text{ мин}^{-1}$  позволило достичь следующих результатов. При температуре  $20^\circ\text{C}$  перемешивание приводит к снижению концентрации никеля в растворе до  $119 \text{ мг/л}$  к концу эксперимента извлечено  $92.0\%$  (рисунок 64 б). Повышение температуры до  $40^\circ\text{C}$  приводит к снижению концентрации никеля в растворе  $<100 \text{ мг/л}$  за 30 минут эксперимента. Извлечение к концу эксперимента составило  $93.5\%$ . При повышении температуры до  $60^\circ\text{C}$  способствовало снижению концентрации никеля в растворе до  $301 \text{ мг/л}$  уже за первые 20 мин опыта. Извлечения к концу эксперимента составили  $96.6\%$ . При температуре  $80^\circ\text{C}$  было извлечено  $97.1\%$  никеля.

Повышение интенсивности перемешивания до  $500 \text{ мин}^{-1}$  привело к еще более значительному извлечению металлов из раствора. При температуре  $20^\circ\text{C}$  концентрация никеля в растворе за 30 минут снизилась до  $12 \text{ мг/л}$ , извлечено  $99.2\%$ . При повышении температуры до  $40^\circ\text{C}$  концентрация никеля в растворе после 30 минут взаимодействия составила  $11 \text{ мг/л}$ , извлечено  $99.2\%$  (рисунок 64 в). При температурах  $60$  и  $80^\circ\text{C}$  после 60 минут взаимодействия в растворе остается менее  $7 \text{ мг/л}$  никеля.

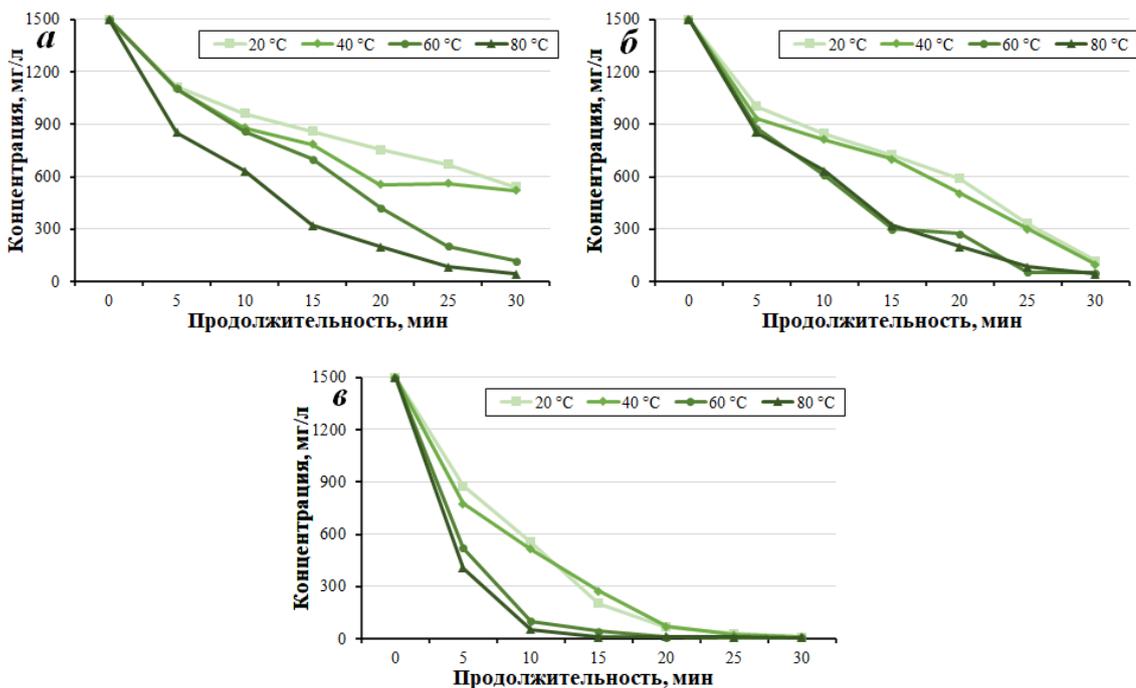
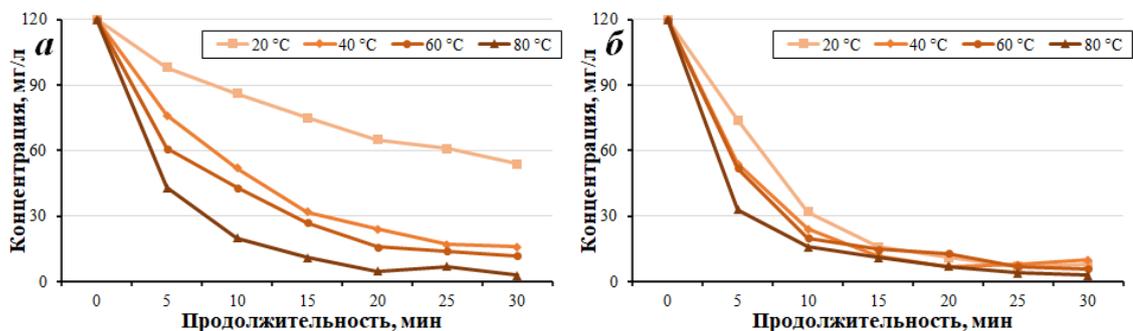


Рисунок 64 – Извлечение никеля из продуктивного раствора без перемешивания (а), при перемешивании с интенсивностью  $250 \text{ мин}^{-1}$  (б) и  $500 \text{ мин}^{-1}$  (в).

На рисунке 63 представлена концентрация кобальта в растворе после взаимодействия с оксидом магния. За 30 минут эксперимента при температуре 20 °С концентрация кобальта снизилась со 120 до 54 мг/л, извлечение составило 55.0% (рисунок 65 а). Повышение температуры процесса до 40 °С привело к снижению концентрации кобальта в растворе до 16 мг/л к концу эксперимента, извлечение было выше – 86.7%. Повышение температуры до 60 и 80 °С позволило снизить концентрацию кобальта в растворе до уровня <15 мг/л и извлечь за 30 минут >90% от исходного значения в растворе.

На рисунке 65 б представлено извлечение кобальта при перемешивании с интенсивностью 250 мин<sup>-1</sup>. При температуре 20 °С концентрация кобальта в конце опыта составляла 8 мг/л, извлечено 93.3%. Повышение температуры до 40 °С привело к тому, что с применением гидроксида магния за пять минут концентрация кобальта в продуктивном растворе концентрация кобальта снизилась со 120 до 54 мг/л. К концу эксперимента извлечено 91.7%. При более высоких температурах извлечения были выше, и составляли при 60 °С 95.0%, при 80 °С – 97.5%.

Извлечение кобальта при температуре 20 °С и перемешивании 500 мин<sup>-1</sup> к концу эксперимента составило 95.0%, концентрация в растворе – 6 мг/л (рисунок 65 в). Увеличение температуры раствора приводит к тому, что концентрация кобальта в растворах к концу эксперимента составляет <1 мг/л. При температурах 60 и 80 °С концентрация кобальта в растворе снижается до 10 мг/л за 10 минут взаимодействия.



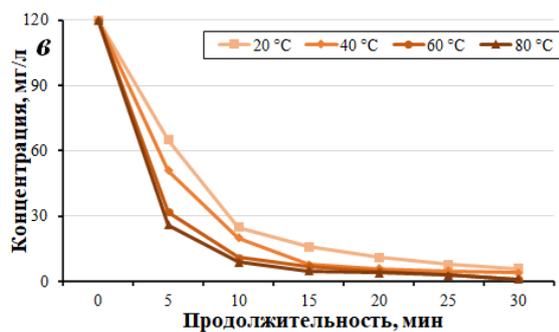


Рисунок 65 – Извлечение кобальта из продуктивного раствора меди без перемешивания (а), при перемешивании с интенсивностью  $250 \text{ мин}^{-1}$  (б) и  $500 \text{ мин}^{-1}$  (в).

В результате повышения рН никель осаждается в виде гидроксида (рисунок 66). На рисунке 67 представлены ЭДС-спектры осадка после осаждения никеля и кобальта. На многих спектрах отмечено высокое содержание никеля, что подтверждает его эффективное осаждение с применением гидроксида магния.



Рисунок 66. Внешний вид осадка после извлечения никеля из продуктивного раствора.

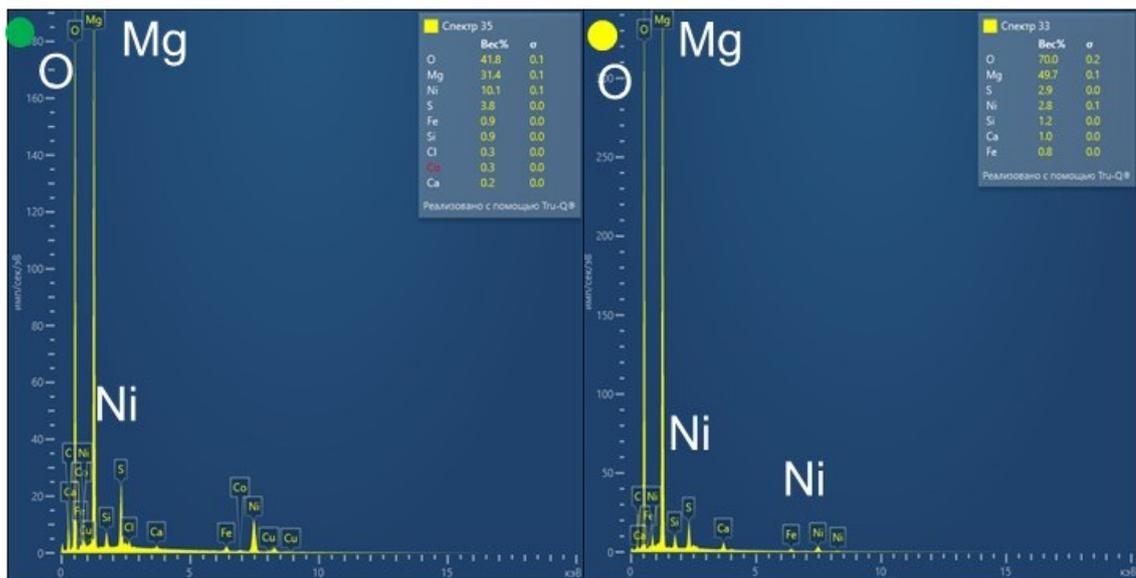
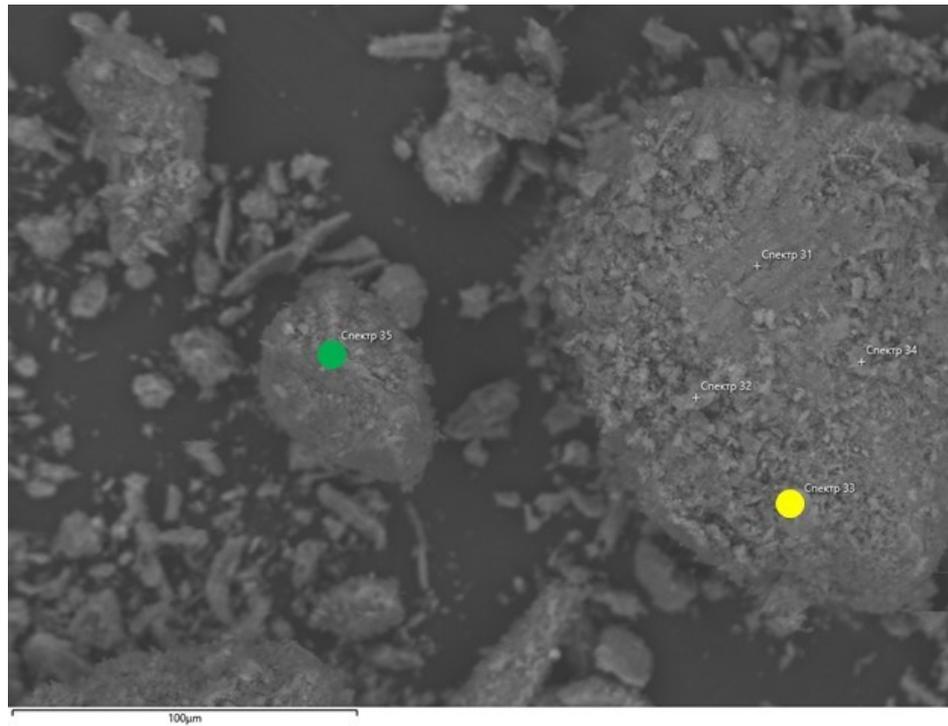


Рисунок 67 – ЭДС-спектры осадка после осаждения никеля и кобальта.

#### 5.4. Способы утилизации растворов и осадков технологической схемы.

На рисунке 68 представлена технологическая схема обогащения медно-никелевых руд методом низкотемпературного обжига. За основу схемы взять результаты исследования по черновому медно-никелевому концентрату. Осуществление технологии низкотемпературного обжига приводит к образованию отходов различного агрегатного состояния. В процессе низкотемпературного обжига выделяются оксиды серы, азота, а также аммиак. Очистка от газов на

современных предприятиях является дорогостоящей стадией. Однако состав отходящих газов в технологии низкотемпературного обжига с сульфатом аммония указывает на возможность их улавливания не только с целью снижения негативного воздействия на состояние окружающей среды, но также и регенерации сульфата аммония. Это позволяет значительно снизить негативное воздействие на атмосферный воздух, а затраты на очистку воздуха будут частично компенсированы за счет повторного использования реагента. Регенерацию сульфата аммония целесообразно осуществлять по схеме, включающей производство серной кислоты из диоксида серы и последующее ее использование для взаимодействия с газообразным аммиаком. Процесс может быть осуществлен в камере, где распыленная с помощью вращающегося диска серная кислота будет приходить в соприкосновение с газообразным аммиаком. За счет теплоты реакции температура будет повышаться до  $\sim 200$  °С, поэтому почти вся вносимая с кислотой влага испарится, и в камере будет образовываться готовый продукт в виде сухого мелкокристаллического порошка. Осевший на дно камеры сульфат аммония может быть собран механическим способом.

После стадии водного выщелачивания образуется остаток, состоящий главным образом, из силикатных минералов. Присутствие силикатов в остатке обусловлена их устойчивостью при выбранных режимах обжига. Например, клинохлор теряет свою структуру лишь при 825 °С. Кроме того, после осаждения железа формируется железо-гипсовый кек. Оба этих продукта могут быть использованы в качестве добавок при производстве строительных смесей, несмотря на высокое содержание железа в случае железо-гипсового кека.

Наиболее радикальным мероприятием по обезвреживанию раствора после выщелачивания является повторное его использование на стадии водного выщелачивания. Но в этом случае необходима его очистка, так как без кондиционирования может нарушиться режим извлечения металлов в раствор в процессе выщелачивания. Раствор, не содержащий железа и цветных металлов, может быть безопасно утилизирован в окружающую среду.

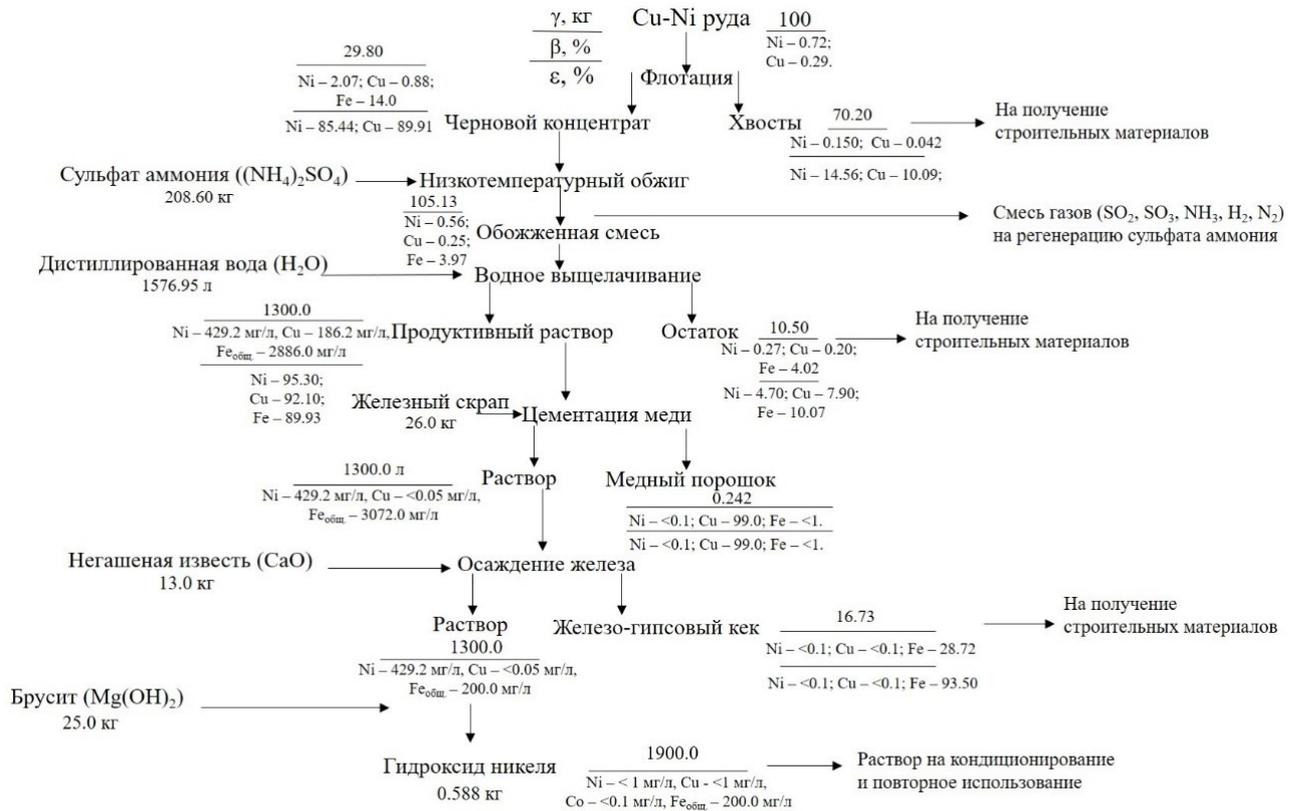


Рисунок 68. Технологическая схема переработки черного концентрата методом низкотемпературного обжига с сульфатом аммония.

### 5.5. Ожидаемый экономический эффект от внедрения технологии низкотемпературного обжига.

Производственная цепочка цветных металлов состоит из трех переделов – добыча и обогащение руды и выплавка металлов [84]. Плавка сульфидного сырья – важнейший и наиболее энергоемкий передел в технологической схеме производства меди и никеля. До половины всех затрат производства, включая стадию рудоподготовки, приходится на процесс плавки [30].

Обобщая данные различных авторов, можно утверждать, что существующие процессы плавки характеризуются энергозатратами, составляющими порядка 750 кВт\*ч/т [29, 76, 50]. Данное значение связано, главным образом, с температурой и продолжительностью плавки. В существующих схемах плавка производится при температуре 1250 °С в течение 30 минут. На поддержание такой температуры требуется затратить 600-770 Гкал тепла. При этом мощность электропечи должна составлять порядка 30-35 тыс. кВт.

Расчет затрат на электроэнергию при осуществлении процесса низкотемпературного обжига медно-никелевого сырья с сульфатом аммония в упрощенном виде может быть представлен следующим образом (формула (15)):

$$Р_{эл.} = n * M * T * K_з * K_в \quad (15)$$

Где  $n$  – количество оборудования,  $M$  – потребляемая мощность данного оборудования (кВт),  $T$  – действительный фонд времени (час),  $K_з$  – коэффициент загрузки оборудования по мощности,  $K_в$  – коэффициент загрузки по времени.

Уровень себестоимости на этапе обогащения зависит, главным образом, от степени извлечения металла из руды и энергетических затрат. Проведенные по указанной формуле расчеты указывают, что обжиг смеси медно-никелевого сырья при температуре 400 °С в течение 4 часов будет требовать 480 кВт\*ч для переработки 1 тонны Cu-Ni сырья. Снижение затрат на электроэнергию, а также более высокое извлечение металлов по сравнению с пирометаллургическими технологиями при переработке руды Аллареченского техногенного месторождения будет давать ожидаемый эффект, который может быть рассчитан по формуле 16:

$$З_{об.} = K(Ni) * З_{ОФ} * p(Ni) + K(Cu) * З_{ОФ} * p(Cu) \quad (16)$$

Где  $K(Ni)$  – коэффициент распределения расходов на никелевый концентрат (в представленных расчетах  $K(Ni) = 1/2$ );  $K(Cu)$  – коэффициент распределения расходов на медный концентрат (в представленных расчетах  $K(Ni) = 1/2$ ;  $З_{ОФ}$  – затраты всей обогатительной фабрики;  $p(Ni)$  – доля расходов, относимая на металл в никелевом концентрате;  $p(Cu)$  – доля расходов, относимая на металл в медном концентрате.

При использовании процесса низкотемпературного обжига сокращение расхода электроэнергии позволит предприятию получать экономический эффект за счет сравнительно низкой температуры обжига. Стоимость 1 кВт\*ч в настоящее время составляет приблизительно 3.5 руб. Внедрение технологии обжига будет требовать 1 680 руб. для переработки 1 т сырья, тогда как при существующих технологиях затраты составляют 2 625 руб. Таким образом, для руды с содержанием никеля 5.85% себестоимость производства 1 т никеля при внедрении

схемы обжига может быть снижена на 18.6 тыс. руб. при рыночной цене на 1 т никеля 2.02 млн руб.

Кроме того, предприятие получит значительный экономический эффект от увеличения объема выпускаемой продукции, что связано с меньшими потерями цветных металлов в процессе обогащения. Например, Кольская ГМК вовлекает в переработку руды с содержанием никеля 0.57%, меди – 0.25%. Извлечение металлов в обогатительном цикле составляет 67.7% для никеля и 76.8% для меди. Объем выпускаемой продукции в 2021 году составил 145 817 т никеля и 21 609 т меди. Учитывая снижение потери цветных металлов с хвостами обогащения, применение технологии низкотемпературного обжига позволит дополнительно производить 33 319 тонн никеля и 1 688 т меди ежегодно. При текущих ценах на никель (2.02 млн руб. за 1 т) и медь (811 тыс. руб. за 1 т) прибыль предприятия может быть суммарно увеличена на 66 638 млн руб. вследствие увеличения объема никеля и на 1 368 млн руб. за счет дополнительного объема производимой меди.

#### Выводы по главе 5

1. Переработку продуктивных растворов целесообразно производить в три стадии. Первая стадия включает осаждение меди методом цементации с помощью железной стружки. При расходе стружки 1:10 (Ж:Т), перемешивании с интенсивностью 250 мин<sup>-1</sup> и температуре 80 °С из раствора удастся извлечь >99% меди за 30 минут взаимодействия.
2. В процессе цементации меди раствор насыщается ионами железа, концентрация которого превышает 10 г/л. Удаление железа из раствора с помощью негашеной извести приводит к снижению его концентрации в растворе до 142 мг/л. Утилизация формирующего железо-гипсового кека может быть осуществлена с учетом существующих регламентов, дополнительным направлением является его использование в качестве компонента при производстве строительных смесей.
3. Осаждение никеля позволяет получить товарный гидроксид никеля. При расходе 1:10 (Ж:Т), перемешивании с интенсивностью 250 мин<sup>-1</sup> и температуре 80 °С из раствора удастся извлечь >99% меди за 30 минут взаимодействия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мурманская область обладает значительными запасами медно-никелевого сырья, однако основная часть богатых руд к настоящему моменту отработана. В регионе сосредоточены значительные запасы вкрапленных сульфидных медно-никелевых руд, а также складировается значительный объем отходов обогащения медно-никелевых руд. Традиционные способы обогащения не обеспечивают получения требуемого качества концентратов, увеличиваются потери цветных металлов в хвосты обогащения. Рассмотренные альтернативные обогатительные подходы даже при достижении требуемого уровня извлечения характеризуются высокой себестоимостью, сложностью технологических схем, высокой негативной нагрузкой на состояние окружающей среды.

Проведенные исследования позволили установить особенности преобразования синтезированных сульфидных минералов, сульфата аммония, а также их смеси в процессе низкотемпературного обжига. Установлено, что процессы трансформации кристаллической решетки исследованных сульфидов активно происходят при температуре 400 °С. В процессе взаимодействия сульфидных минералов с сульфатом аммония при температуре 400 °С в течение 240 минут образуются сульфаты цветных металлов. В остатке после выщелачивания остаются оксиды и некоторая часть непрореагировавших сульфидов.

В ходе исследования взаимодействия черного медно-никелевого концентрата с сульфатом аммония определены оптимальные с технологической точки зрения параметры процесса – температура обжига 400 °С, соотношение концентрат : сульфат аммония 1:7, крупность обжигаемого сырья -40 мкм. При указанных параметрах извлечения цветных металлов составили: 95.3% (никель) и 92.1% (медь).

Опытным путем на руде отвала Аллареченского месторождения показана перспективность технологии обжига тонкодисперсных фракций сульфидных руд с сульфатом аммония. Однако при технологических параметрах, выбранных в качестве оптимальных для переработки черного концентрата, извлечение

металлов из руды было ниже. Для повышения уровня извлечения металлов был изменен способ рудоподготовки. Совместное измельчение руды с сульфатом аммония в шаровой мельнице позволило извлечь в раствор 91.5% никеля и 94.5% меди. При переработке бедной руды месторождения Нюд II было установлено, что для достижения приемлемого уровня извлечения металлов на стадии водного выщелачивания требуется увеличить продолжительность обжига до 300 минут.

Процесс низкотемпературного обжига медно-никелевого сырья с сульфатом аммония перспективен для переработки вкрапленных труднообогатимых руд и техногенного сырья. Экономическая привлекательность обусловлена высоким уровнем извлечения металлов при температуре обжига 400 °С, которая значительно ниже по сравнению с температурой традиционных пирометаллургических процессов. Отличительной особенностью технологии является возможность регенерации реагента. Состав отходящих в процессе обжига газов позволит осуществлять регенерацию сульфата аммония, не только снижая затраты на покупку реагента, но и минимизируя негативное воздействие на состояние окружающей природной среды. Улавливание газов позволит существенно сократить объем выбросов ядовитых газов в атмосферный воздух. Широкое использование технологии низкотемпературного обжига позволит расширить минерально-сырьевую базы меди и никеля, а также снизить негативное воздействие на функционирование экосистем, что особенно актуально для регионов, характеризующихся суровыми климатическими условиями.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Алгебраистова Н.К. Технология обогащения руд цветных металлов [Электронный ресурс]: конспект лекций / Н.К. Алгебраистова, А.А. Кондратьева. – Красноярск: ИПКСФУ, 2009.
2. Ананьева С.И., Белова Е.А., Булычев А.Г., Булычева И.А., Заколдаева А.А., Зацаринный И.В., Исаева Л.Г., Косякова А.Ю., Ларькова М.С., Лукина Н.В., Мерщев А.В., Поликарпова Н.В., Трущицына О.С., Собчук И.С., Сухарева Т.А., Хлебосолова О.А. Кольская горно-металлургическая компания (промышленные площадки «Никель» и «Заполярный»): влияние на наземные экосистемы / под ред. О. А. Хлебосоловой. Рязань: Голос губернии, 2012. – 9 с.
3. Бакушкин Е. М. Метаморфизм равнинских массивов бронзитит-гарцбургитов северного обрамления Печенги. - В КН.: Базит-гипербазитовый магматизм Кольского полуострова. Апатиты, Изд-во Кольск. филиала АН СССР, 1978, с. 144-161.
4. Бартенев И. С., Климентьев В. Н., Тельнов В. А. Геологическое строение и сульфидная медно-никелевая минерализация рудопроявления Ластьявр // Геология и структура рудных месторождений Кольского полуострова. Апатиты. – 1980. – С. 75-81.
5. Блатов, И.А. Обогащение медно-никелевых руд. – М.: Руда и металлы, 1998. – 220 с.
6. Болтыров В. Б., Селезнев С. Г., Стороженко Л. А. Оптимальное сочетание способов обогащения сульфидных медно-никелевых руд техногенного объекта «Отвалы Аллареченского месторождения» // Международный научно-исследовательский журнал. – 2015. – Т. 42. – №. 11-3. – С. 113-117.
7. Болтыров В. Б., Селезнев С. Г., Стороженко Л. А. Экологические последствия длительного хранения техногенных объектов типа «Отвалы Аллареченского месторождения» (Печенгский район Мурманской области) // Известия Уральского государственного горного университета. – 2015. – Т. 40. – №. 4. – С. 27-34.

8. Бортникова С. Б., Гаськова О. Л., Айриянц А. А. Техногенные озера: формирование, развитие и влияние на окружающую среду. – М.: Изд-во СО РАН, 2003. – 120 с.
9. Вигдергауз В. Е., Макаров Д. В., Маслобоев В. А., Белогуб Е. В., Шрадер Э. А., Бочарова И. В., Кузнецова И.Н., Саркисова Л.М., Меньшиков Ю. П. Исследование закономерностей окисления и изменения технологических свойств уральских медно-цинковых руд // Минералогия техногенеза. – 2011. – №. 12. – С. 138-160.
10. Гавриленко Б.В. Кладовые недр Кольского края. – Апатиты: Изд-во ГИ КНЦ РАН, 2004. – 92 с.
11. Гальнбек А.А., Белоглазов И.Н., Голубев В.О., Калюкина Е.В. Электроплавка брикетированного сульфидного медно-никелевого сырья. – СПб.: ГУП Издательский дом «Руда и металлы», 2002. – 93 с.
12. Горбунов Г. И. Минералогия медно-никелевых месторождений Кольского полуострова. – СПб.: Наука, 1981. – 345 с.
13. Горбунов Г. И., Астафьев Ю. А., Гончаров Ю. В. и др. Медно-никелевые месторождения Печенги. – М.: ГЕОС, 1999. – 234 с.
14. Горелов В. А., Тельнов В. А., Рыбин В. К. Типы сульфидных руд Федоровотундровского массива // Основные и ультраосновные породы Кольского полуострова и их металлогения. Апатиты. – 1975. – С. 201-208.
15. Горно-металлургическая компания «Норильский никель» (влияние на окружающую среду и здоровье людей) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://bellona.ru/publication/nikel-report>
16. Горячев А. А., Светлов А. В. Исследование необходимости использования метода кучного выщелачивания для переработки некондиционных медно-никелевых руд Мурманской области // Минералогия техногенеза – 2018. – №. 19. – С. 217-224.
17. Горячев А. А., Макаров Д. В., Беляевский А. Т. Низкотемпературный обжиг медно-никелевых руд с сульфатом аммония как перспективный способ переработки такого сырья // Минералогия техногенеза – 2020. – №. 21. – С. 144-151.

18. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2012 год» / Гл. ред. Д. Г. Хромов. – М.: ИАЦ «Минерал», 2014. – 300 с.
19. Даувальтер В. А., Кашулин Н. А. Эколого-экономическая оценка необходимости извлечения донных отложений оз. Нюдъявр Мончегорского района Мурманской области // Вестник Мурманского государственного технического университета. – 2011. – Т. 14. – №. 4. – С. 884-891.
20. Дьяченко А. Н., Крайденко Р.И., Чегринцев С.Н., Порывай Е.Б. Вскрытие медеплавильных шлаков хлоридом аммония // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2015. – №. 5. – С. 9-12.
21. Евдокимова Г. А., Зенкова И. В. Влияние выбросов алюминиевого завода на биоту почв Кольского полуострова // Почвоведение. – 2003. – Т. 100. – №. 8. – С. 973-979.
22. Захаров Ю. А., Колмыков Р. П. Получение наноразмерных порошков никеля и кобальта для современной промышленности // Ползуновский вестник. – 2008. – №. 3. – С. 137-140.
23. Зубарева Г. И., Гуринович А. В., Дёгтев М. И. Способы очистки сточных вод от катиона тяжелых металлов // Экология и промышленность России. – 2008. – №. 1. – С. 18-20.
24. Игревская Л. В. Особенности развития мировой никелевой промышленности на современном этапе // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2006. – №. 1. – С. 96-99.
25. Имидеев В. А. Исследование и разработка комбинированного способа переработки сульфидных никелевых концентратов с получением гидроксида никеля. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва. 2015. – С. 28 – 29.
26. Калабин Г. В., Моисеенко Т. И. Эмиссия, перенос и выпадение кислотных осадков в арктических регионах // Известия Российской академии наук. Серия географическая. – 2011. – №. 5. – С. 50-61

27. Калинин В. Т., Макаров В. Н., Мазухина С. И., Макаров Д. В., Маслобоев В. А. Исследование гипергенных процессов в хвостах обогащения сульфидных медно-никелевых руд // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13. – №. 4. – С. 515-519.
28. Калинин В. Т., Макаров В. Н., Кременецкая И. П. Классификация горнопромышленных отходов по степени их экологической опасности // Химия в интересах устойчивого развития. – 1997. – Т.5. – № 2. – С. 169-178.
29. Калюкина Е. В. Оценка энергетических показателей электроплавки медно-никелевого сырья при переходе на новый вид исходных материалов // Записки Горного института. – 2002. – Т. 152. – С. 202-204.
30. Каплунов Д. Р., Юков В. А. Энергосбережение в процессах подземной добычи медных руд // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2016. – №. 4. – С. 5-17.
31. Касиков А. Г., Кременецкая И. П. К проблеме загрязнения комбинатом Североникель природной воды тяжелыми металлами // Экология промышленного производства. – 2004. – №. 3. – С. 9-13.
32. Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://amurinform.ru/wp-content/uploads/2015/10/met.rek.-glinistye-porody1.pdf>
33. Козлов Е.К. Естественные ряды пород никеленосных интрузий и их металлогения. – Л.: Наука, 1973. – 288 с.
34. Козырев А. А., Жабин С. В., Чуркин О. Е. Состояние и потенциал горнопромышленного комплекса Мурманской области // Вестник Мурманского государственного технического университета. – 2009. – Т. 12. – №. 4. – С. 591-595.
35. Кондратьев В. Б., Попов В. В., Кедрова Г. В. Глобальный рынок меди // Горная промышленность. – 2019. – Т. 145. – №. 3. – С. 80-87.
36. Кондратьев В. Б., Попов В. В., Кедрова Г. В. Глобальный рынок меди (продолжение) // Горная промышленность. – 2019. – №. 4. – С. 100-101.

37. Косова Д. А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ и фазовые равновесия в системах на основе серосодержащих солей аммония. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Москва. 2017. – С. 12-14.
38. Липатов Г. Я., Адриановский В. И. Выбросы вредных веществ от металлургических корпусов медеплавильных заводов // Санитарный врач. – 2013. – №. 8. – С. 41-43.
39. Лихачева С. В., Нерадовский Ю. Н. Снижение потерь никеля с хвостами флотации медно-никелевых руд Печенги // Цветные металлы. – 2013. – №. 10. – С. 37-40.
40. Макаров Д. В., Янишевская Е. С., Горячев А. А. Моделирование кучного биовыщелачивания никеля и меди из медно-никелевой руды техногенного месторождения, расположенного в Мурманской области: влияние температуры // Всероссийские научные чтения памяти ильменского минералога В.О. Полякова. – №. 22. – С. 50-54
41. Макаров В. Н., Дрогобужская С. В., Алкацева А. А., Фарвазова Е. Р., Тунина М. В. Содержания Ni, Cu, Co, Fe, MgO в поровых растворах хвостов обогащения медно-никелевых руд после их длительного хранения // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2006. – №. 2. – С. 135-142.
42. Макаров Д. В., Мазухина С. И., Нестерова А. А., Нестеров Д. П., Маслобоев, В. А. Экспериментальное исследование и термодинамическое моделирование гипергенных процессов в хвостах обогащения медно-никелевых руд // Минералогия техногенеза. – 2007. – №. 8. – С. 146-164.
43. Макаров Д. В., Макаров В. Н., Васильева Т. Н., Фарвазова Е. Р. Изменение содержания Ni, Cu, Fe, Mg в хвостах обогащения медно-никелевых руд в процессе их хранения // Инженерная экология. – 2004. – №. 1. – С. 18-28.
44. Макаров В.Н., Макаров Д.В. Геотехнологии для утилизации сульфидсодержащих отходов и снижения их экологической опасности // Современные проблемы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения – 2005), Санкт-Петербург, С. 274-275.

45. Макаров Д. В. Теоретическое и экспериментальное обоснование химических превращений сульфидов в техногенных отходах и изучение влияния продуктов окисления минералов на их технологические свойства и окружающую среду. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. М. – 2006. – С. 15-18.
46. Макаров, Д. В., Павлов, В. В. Исследование окисления сульфидных минералов и изменения состава твердых фаз и растворимых новообразований в условиях, моделирующих хранение техногенного сырья // Минералогия техногенеза. – 2003. – Т. 4. – С. 67-84.
47. Максимов В. В., Логинова А. Ю. Обзор основных химических методов извлечения в гидрометаллургии меди // Приоритетные научные направления: от теории к практике. – 2013. – №. 7. – С. 123-129.
48. Манцевич М. И., Малинский Р. А., Херсонский М. И., Лапшина Г. А. Поиск путей повышения качества концентратов при обогащении медно-никелевых руд // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2008. – №. 7. – С. 359-363.
49. Мартиросян В. А., Лисовская Ю. О., Сасунцян М. Э. Извлечение меди из растворов серноокислотного выщелачивания золото-медных сульфидных концентратов дробона методом экстракции // Вестник Государственного инженерного университета Армении. Серия «Химические и природоохранные технологии. – 2014. – №. 1. – С. 1-7.
50. Марченко Н. В. Металлургия тяжелых цветных металлов: учеб. пособие // Красноярск: ИПК СФУ. 2009. 354 с.
51. Маслобоев В.А., Макаров Д.В., Светлов А.В., Фокина Н.В., Янишевская Е.С., Горячев А.А. // Труды Кольского научного центра РАН. – 2018. – Т. 9. – №. 2-1. – С. 58-64.
52. Маслобоев В.А., Селезнев С.Г., Макаров Д.В., Светлов А.В. Оценка экологической опасности хранения отходов добычи и переработки медно-никелевых руд // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2014. – №. 3. – С. 138-153.

53. Михлин Ю. Л., Варнек В. А., Мажара А. П., Жижаев А. М., Куклинский А. В. Термическое разложение неравновесного нестехиометрического слоя на пирротине // Журнал неорганической химии. – 2003. – Т. 48. – №. 6. – С. 997-1001.
54. Модестова С. А. Исследование вскрытия необезмеженных электролитных шламов медного производства // Записки Горного института. – 2010. – Т. 186. – №. 2. – С. 191.
55. Мухленов И.П., Горштейн А.Е., Азатьян А.А., Хутгер Т., Сиклаи Ф. О процессе обжига пирротина // Записки горного института. – 1970. – Т. 50. - №. 3. – С. 64-69.
56. Мушкатин Л. М., Рябко А. Г., Абрамов Н. П. Об оптимизации работы обогатительно-металлургического комплекса Норильского комбината // Цветные металлы. – 2000. – №. 2. – С. 20-25.
57. Орехова Н. Н. Исследование метода гальванокоагуляции для селективного извлечения меди и цинка из растворов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2009. – Т. 14. – №. 12. – С. 202-209.
58. Орсов Д. А. Медно-никелевые месторождения Кольской никеленосной провинции (Мурманская область, Россия) // Науки о Земле и недропользование. – 2011. – Т. 38. – №. 1. – С. 47-56.
59. Основные тенденции на рынке никеля [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ar2021.nornickel.ru/commodity-market-overview/nickel>
60. Паршина М. В. Эколого-геохимические особенности трансформации шлаковых отвалов в зоне ацидификации // Записки Горного института. – 2006. – Т. 167. – №. 1. – С. 90-93.
61. Петров О.В., Гурская Л.И., Феоктистов В.П. Металлогения никеля и перспективы развития его сырьевой базы в России // Региональная геология и металлогения. – 2013. – №. 54. – С. 64–74.
62. Пономарев В.Д., Маргулис Е.В. К вопросу о поведении халькопирита при окислительном обжиге // Вестник АН КазССР. – 1959. – Т. 176. – №. 11. – С. 47-52.
63. Сабитова З.Ш. Оценка и способ снижения техногенного воздействия подотвальных вод отработанного месторождения сульфидных руд на окружающую

среду. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Уфа, 2010, 160 с.

64. Светлов А.В., Кравченко Е.А., Селиванова Е.А., Селезнев С.Г., Макаров Д.В., Маслобоев В.А. Исследование возможности кучного выщелачивания цветных металлов из сульфидного сырья природных и техногенных объектов Мурманской области // Экология промышленного производства. – 2015. – №. 3. – С. 65-70.

65. Светлов А.В., Кравченко Е.А., Селиванова Е.А., Макаров Д.В. Моделирование кучного выщелачивания некондиционных медно-никелевых руд и техногенного сырья // Минералогия техногенеза. – 2015. – №. 16. – С. 80-94.

66. Светлов А.В., Красавцева Е.А., Горячев А.А., Поторочин, Е.О. Проблема переработки бедных руд и техногенных отходов, снижение негативного влияния на окружающую среду от деятельности предприятий горнопромышленного комплекса // Вестник Кольского научного центра РАН. – 2020. – №. 3. – С. 21-33.

67. Светлов А.В. Научное и экспериментальное обоснование методов повышения извлечения цветных металлов из некондиционных медно-никелевых руд и техногенного сырья. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва, 2018. 164 с.

68. Светлов А.В., Макаров Д.В., Горячев А.А. Направления интенсификации выщелачивания цветных металлов на примере месторождений бедных медно-никелевых руд Мурманской области // Минералогия техногенеза. – 2017. – №. 18. – С. 154-162.

69. Светлов А.В., Макаров Д.В., Маслобоев В.А. Интенсификация выщелачивания цветных металлов из некондиционных медно-никелевых руд // Геоэкологические проблемы переработки природного и техногенного сырья. – 2017. – С. 92-100.

70. Селезнев С.Г., Светлов А.В., Меньшиков Ю.П., Нестеров Д.П., Макаров Д.В. Гипергенез минералов отвалов Аллареченского месторождения медно-никелевых руд и оценка экологической опасности техногенного объекта // Минералогия техногенеза. – 2013. – №. 14. – С. 177-190.

71. Селезнев С.Г. Отвалы Аллареченского месторождения сульфидных медно-никелевых руд-специфика и проблемы освоения. Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук, 2013. С. 58-61.
72. Селезнев С.Г., Болтыров В.Б. Экология техногенного объекта «Отвалы Аллареченского месторождения» // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. – 2013. – №. 7. – С. 57-64.
73. Селезнев С.Г., Болтыров В.Б. Экология техногенного объекта «Отвалы Аллареченского месторождения» // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. – 2013. – №. 7. – С. 57-64.
74. Селезнев С.Г., Светлов А.В., Меньшиков Ю.П., Нестеров Д.П., Макаров Д.В. Гипергенез минералов отвалов Аллареченского месторождения медно-никелевых руд и оценка экологической опасности техногенного объекта // Минералогия техногенеза. – 2013. – №. 14. – С. 177-190.
75. Семячков А.И. Оценка и прогноз геохимического загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами под воздействием шлаковых отвалов // Известия Уральского государственного горного университета. – 1998. – №. 8. – С. 199-204.
76. Серебряный Я.Л. Электроплавка медно-никелевых руд и концентратов. – М.: Металлургия, 1974. – 248 с.
77. Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. Л.: Химия, 1973. 264 с.
78. Соболев Д. С., Фишман М. А. Практика обогащения руд цветных и редких металлов. Москва : Госгортехиздат. 1960. 588 с.
79. Справка о состоянии и перспективах использования минерально-сырьевой базы Мурманской области на 15.03.2021 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.rosnedra.gov.ru/data/Fast/Files/202104/f963731955a21b21b9efdfbfbcde79c75.pdf>
80. Старицына Г. Н. Массив основных и ультраосновных пород Федоровой тундры // Вопросы геологии и минералогии Кольского полуострова. – 1958. – №. 3. – С. 50-71.

81. Сухарева Т.А. Элементный состав листьев древесных растений в условиях техногенного загрязнения // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – №. 3. – С. 369–376.
82. Таймасов Д.В. Распределение рудных элементов в рудных телах месторождения Заполярное (Кольский полуостров) // Известия Уральского государственного горного университета. – 2017. – Т. 48. – №. 4. – С. 23-28.
83. Таймасов Д.В., Бурмако П.Л. Условия размещения и минеральный состав руд месторождения Заполярное (Кольский полуостров) // Известия Уральского государственного горного университета. – 2014. – Т. 34. – №. 2. – С. 25-30.
84. Тихонова А. А. Себестоимость продукции и финансовая результативность: что первично? // Финансы: теория и практика. – 2007. – №. 1. – С. 132-141.
85. Толибов Б.И., Хасанов А.С., Нурмуродов М.Н., Сирожов Т.Т. Переработка медных шлаков с извлечением цветных и черных металлов // Материалы научно-технической конференции 8-9 апреля 2016 года, г. Карши
86. Фокина Н.В., Янишевская Е.С., Светлов А.В., Горячев, А.А. Функциональная активность микроорганизмов в процессах добычи и переработки медно-никелевых руд Мурманской области // Вестник Мурманского государственного технического университета. – 2018. – Т. 21. – №. 1. – С. 109-116.
87. Халезов Б.Д., Ватолин Н.А., Макурин Ю.Н., Быков, Н.А. Исследование извлечения меди в барабанном цементаторе // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2005. – №. 5. – С. 302-311.
88. Халезов Б.Д., Ватолин Н.А., Неживых В.А., Тверяков А.Ю. Сырьевая база подземного и кучного выщелачивания // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2002. – №. 5. – С. 142-147.
89. Чантурия В.А., Макаров В.Н., Макаров Д.В. Классификация горнопромышленных отходов по типу минеральных ассоциаций и характеру процессов окисления сульфидов // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2000. – №. 2. – С. 136-143.

90. Чантурия В.А., Макаров В.Н., Макаров Д.В. Экологические и технологические проблемы переработки техногенного сульфидсодержащего сырья. – Апатиты: КНЦ РАН. – 2005. – 218 с.
91. Чантурия В.А., Макаров В.Н., Макаров Д.В., Васильева Т.Н. Формы нахождения никеля в лежалых хвостах обогащения медно-никелевых руд // Доклады Академии наук. – 2004. – Т. 399. – №. 1. – С. 104-106.
92. Чантурия В.А., Макаров В.Н., Макаров Д.В., Васильева Т.Н., Павлов В.В., Трофименко Т.А. Влияние условий хранения на изменение свойств медно-никелевых техногенных продуктов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2002. – №. 6. – С. 96-102.
93. Чащин В.В., Петров С.В., Киселева Д.В., Савченко Е.Э. Платиноносность и условия образования сульфидного ЭПГ-Cu-Ni месторождения НЮД-II Мончегорского плутона, Кольский полуостров, Россия // Геология рудных месторождений. – 2021. – Т. 63. – №. 2. – С. 99-131.
94. Черемисина О.В. Технологические аспекты защиты гидросферы от ионов тяжелых металлов в зоне влияния объектов цветной металлургии // Записки Горного института. – 2013. – Т. 203. – С. 116-119.
95. Черноусенко Е.В., Нерадовский Ю.Н., Каменева Ю.С., Вишнякова И.Н., Митрофанова Г.В. Повышение эффективности флотационного обогащения труднообогатимых сульфидных медно-никелевых руд Печенгского рудного поля // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2018. – №. 6. – С. 173-179.
96. Чижик Е.Ф., Соколов В.И. Концепция измельчения руд в шаровых барабанных мельницах // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2005. – №. 4. – С. 326-330.
97. Шадрунова И.В., Рыльникова М.В., Емельяненко Е.А., Старостина Н.Н., Сизиков А.В. Совершенствование технологии извлечения меди из медьсодержащих промышленных растворов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2001. – №. 9. – С. 43-47.

98. Шайбакова Л.Ф. Мировые и российские тенденции инновационного развития производства меди // Региональная экономика и управление: электронный научный журнал. – 2018. – Т. 55. – №. 3. – С. 1-11.
99. Электронный каталог геологических документов – Российский федеральный геологический фонд [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://rfgf.ru/catalog/docview.php?did=fdad764aa479a383d97a29068ef17a47>
100. Яковлев Ю.Н., Яковлева А.К., Нерадовский Ю.Н. Минералогия сульфидных медно-никелевых месторождений Кольского п-ова. Л.: Наука, 1981. 352 с.
101. Янишевская Е.С., Горячев А.А. Биогидрометаллургические методы переработки бедных сульфидных руд объектов Мурманской области // VI Международная конференция молодых ученых: биофизиков, биотехнологов, молекулярных биологов и вирусологов. – 2019. – С. 243-246.
102. Alksnis A., Li B., Elliott R., Barati M. Kinetics of oxidation of pyrrhotite // Extraction 2018: Proceedings of the First Global Conference on Extractive Metallurgy. – Springer International Publishing. 2018. P. 403-413.
103. Aneesuddin M., Char P.N., Hussain M.R., Saxena E.R. Studies on thermal oxidation of chalcopyrite from Chitradurga, Karnataka State, India // Journal of thermal analysis. 1983. Vol. 26 (2). P. 205-215.
104. Bommannavar A.S., Montano P.A. Mössbauer study of the thermal decomposition of FeS<sub>2</sub> in coal // Fuel. 1982. Vol. 61 (6). P. 523-528.
105. Copper alliance. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://copperalliance.org/about-copper/long-term-availability/>
106. Dixon P. Formation of sulphamic acid during the thermal decomposition of ammonium sulphate // Nature. 1944. Vol. 154. P. 706.
107. Doyle F.M. Acid mine drainage from sulphide ore deposits // Sulphide deposits – their origin and processing. – Springer, Dordrecht. 1990. P. 301-310.
108. Dunn J. G., Kelly C. E. A TG/MS and DTA study of the oxidation of pentlandite // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 1980. Vol. 18 (1). P. 147-154.
109. Grace J., Putnis A. Thermal decomposition and cation mobility in bornite // Economic Geology. 1976. Vol. 71 (6). P. 1058-1059.

110. Habashi F. Chalcopyrite: Its chemistry and metallurgy // New York: McGraw-Hill. 1978. P. 165.
111. Halstead W.D. Thermal decomposition of ammonium sulphate // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 1970. Vol. 20 (4). P. 129 – 132.
112. Henckens M., Worrell E. Reviewing the availability of copper and nickel for future generations. The balance between production growth, sustainability and recycling rates // Journal of Cleaner Production. 2020. Vol. 264. P. 121460.
113. Hong Y., Fegley Jr. B. The kinetics and mechanism of pyrite thermal decomposition // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. – 1997. – Vol. 101 (12). P. 1870-1881.
114. Huihui Z., Chen J., Deng J. Oxidation Behavior and Mechanism of Pentlandite at 973K in Air // Metallurgical and Materials Transactions. 2012. Vol. 43B. P. 494 – 502.
115. Jariwala M., Crawford J., LeCaptain D.J. In situ Raman spectroscopic analysis of the regeneration of ammonium hydrogen sulfate from ammonium sulfate // Industrial & engineering chemistry research. 2007. Vol. 46 (14). P. 4900 – 4905.
116. Kiyoura R., Urano K. Mechanism, kinetics, and equilibrium of thermal decomposition of ammonium sulfate // Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development. 1970. Vol. 9 (4). P. 489 – 494.
117. Latyuk E. S., Makarov D. V., Goryachev A. A. Simulated heap bioleaching of sulfide copper-nickel technogenic waste in the Arctic // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing. 2022. Vol. 1112 (1). P. 012119
118. Li D.F., Wang C.Y., Yin F., Chen Y.Q., Jie X.W., Yang Y.Q., Wang J. Leaching of valuable metals from roasted residue of spent lithium-ion batteries with ammonium sulfate // Chinese Journal of Process Engineering. 2009. Vol. 9 (2). P. 264.
119. Li G., Xiong X., Wang L., Che L., Wei L., Cheng H., Zou X., Xu Q., Zhou Z., Li S. Sulfation roasting of nickel oxide–sulfide mixed ore concentrate in the presence of ammonium sulfate: Experimental and DFT studies // Metals. 2019. Vol. 9. P. 1256.
120. Lv W., Yu D., Wu J., Yu X., Du Y., Xu M. A mechanistic study of the effects of CO<sub>2</sub> on pyrrhotite oxidation // Proceedings of the Combustion Institute. 2017. Vol. 36 (3). P. 3925-3931.

121. Meshram P. Recovery of Rare Earth Elements from Metallurgical Wastes // Sustainable and Economic Waste Management. 2019. Vol. 1. P. 247-262.
122. Mu W., Cui, F., Huang, Z., Zhai, Y., Xu, Q., Luo, S. Synchronous extraction of nickel and copper from a mixed oxide-sulfide nickel ore in a low-temperature roasting system // Journal of Cleaner Production. 2018. Vol.177. P. 371–377.
123. Nesbitt, H.W., Legrand, D., Bancroft, G.M. Interpretation of Ni2p XPS spectra of Ni conductors and Ni insulators. Physics and Chemistry of Minerals. 2005. Vol. 27 (5). P. 357-366.
124. Ollaka H., Ruuska J., Taskila S. The application of principal component analysis for bioheapleaching process – Case study: Talvivaara mine // Minerals Engineering. 2016. Vol. 95. P. 48–58.
125. Prasad S., Pandey B.D. Alternative processes for treatment of chalcopyrite – A review // Minerals Engineering. 1998. Vol. 11 (8). P. 763-781.
126. Ritcey, G.M. Tailings management: Problems and Solutions in the Mining Industry. Elsevier: New York, NY, USA. 1989. P 28-32.
127. Sahyoun C., Kingman S.W., Rowson N.A. The effect of heat treatment on chalcopyrite // Physical Separation in Science and Engineering. 2003. Vol. 12 (1). P. 23-30.
128. Shaw S.C., Groat L.A., Jambor J.L., Blowes D.W., Hanton-Fong C.J., Stuparyk R.A. Mineralogical study of base metal tailings with various sulfide contents, oxidized in laboratory columns and field lysimeters // Environmental Geology. 1998. Vol. 33 (2-3). P.209-217.
129. Sukla L.B., Panda S.C., Jena P.K. Recovery of cobalt, nickel and copper from converter slag through roasting with ammonium sulphate and sulphuric acid // Hydrometallurgy. 1986. Vol. 16 (2). P. 153-165.
130. Thege I.K. DSC studies of binary inorganic ammonium compound systems // Journal of thermal analysis. 1983. Vol. 27 (2). P. 275 – 286.
131. Thornhill P. G., Pidgeon L.M. Micrographic study of sulfide roasting // JOM. 1957. Vol. 9 (7). P. 989-995.

132. Tuomela P., Törmänen T., Michaux S. Strategic Roadmap for the Development of Finnish Battery Mineral Resources. Technical Report; Geological Survey of Finland: Espoo, Finland, 2021. 78 p.
133. Warner T.E., Rice N.M., Taylor N. An electrochemical study of the oxidative dissolution of synthetic pentlandite in aqueous media // *Hydrometallurgy*. 1992. Vol. 31. P. 55-90.
134. Wilkomirsky I., Parra R., Parada F., Balladares E., Seguel E., Etcheverry J., Díaz R. Thermodynamic and kinetic mechanisms of bornite/chalcopyrite/magnetite formation during partial roasting of high-arsenic copper concentrates // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2020. Vol. 51 (4). P. 1540-1551.
135. Yang Z.P., Jin X.Z., Zhu G.C. Process of techniques researches on low-grade manganese ore by roasting with ammonium salt // *China Manganese Industry*. 2006. Vol.24 (3). P.12.
136. Zhang G., Luo D., Deng C., Lv L., Liang B., Li C. Simultaneous extraction of vanadium and titanium from vanadium slag using ammonium sulfate roasting-leaching process // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 742. P. 504-511.
137. Zhu, G.C., Li, F.P., Xiao, M.G. Process of enriching and recovering Mn by roasting the low-grade manganese carbonate ore with ammonium sulfate // *Journal of Guilin University of Technology*. 2005. Vol. 25 (4). P.534.