На правах рукописи

Joff

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» (технические науки)

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Работа выполнена в Институте проблем промышленной экологии Севера — обособленном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИППЭС КНЦ РАН)

Научный руководитель:

Макаров Дмитрий Викторович, доктор технических наук, директор ИППЭС КНЦ РАН

Официальные оппоненты:

Шумилова Лидия Владимировна, доктор технических наук, профессор кафедры водного хозяйства, экологической и промышленной безопасности Забайкальского государственного университета

Юшина Татьяна Ивановна, кандидат технических наук, заведующий кафедрой обогащения и переработки полезных ископаемых и техногенного сырья НИТУ «МИСиС»

Ведущая организация — Федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского» (ФГБУ «ВИМС»)

Защита состоится «27» февраля 2024 г. в $14^{\underline{00}}$ на заседании диссертационного совета 24.1.096.01 в Институте проблем комплексного освоения недр им. академика Н. В. Мельникова РАН по адресу: 111020, Москва, Крюковский тупик, 4. Т/факс (095) 360-89-60

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять в адрес совета.

 ${
m C}$ диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПКОН РАН и на сайте www.ipkonran.ru.

www.ipkonran.ru.		
Автореферат разослан «»202_г.		
Ученый секретарь диссертационного совета,	Marly	
доктор технических наук	9.00.0	Матвеева Т.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 850 млн тонн и 90 млн тонн, соответственно. На долю месторождений сульфидных медноникелевых 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.

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. Эффективность физических методов обогащения, таких как флотация, гравитационная и магнитная сепарация, которые являются самыми экономичными, становится ниже при переработке таких руд.

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, уменьшению контрастности поверхностных свойств сульфидов и появлению окисленных форм. При этом в процессе окисления сульфидных минералов тяжелые металлы переходят в состав водорастворимых солей, что становится причиной дальнейшего попадания металлов в поверхностные и подземные воды, почвы, и, как следствие, загрязнения природной среды.

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 и техногенного сырья. 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, С.J. Ptacek, H. Watling и др.

Цель работы: изучение и обоснование механизма взаимодействия сульфата аммония ((NH₄)₂SO₄) с сульфидными минералами и медно-никелевыми рудами в процессе низкотемпературного обжига и разработка технологии обогащения, обеспечивающей извлечение цветных металлов из руды.

Залачи:

- 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 вышелачивания и извлечения пветных 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. В качестве объектов исследования выбраны:

- 1. Синтезированные сульфидные минералы пентландит ($Fe_{4.5}Ni_{4.5}S_8$), халькопирит ($CuFeS_2$), борнит (Cu_5FeS_4), пирротин ($Fe_{1-x}S$).
- 2. Сульфидная медно-никелевая руда техногенного объекта «Отвалы Аллареченского месторождения» с содержанием никеля 5.85% и меди 2.90%.
- 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% мели.

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 чернового концентрата флотации вкрапленной медно-никелевой руды месторождения «Заполярное» (АО «Кольская ГМК», рудник «Северный»), руды техногенного объекта «Отвалы Аллареченского месторождения» (Аллареченское техногенное месторождение) и некондиционной руды месторождения Нюд П. 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 структурнотекстурных 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 никеля, меди и кобальта, минимизацию негативного воздействия газодымовых выбросов на атмосферный воздух. Обоснованы режимы извлечения металлов из продуктивных технологических растворов. Подобрана схема обращения с отработанными растворами и остатками после вышелачивания.

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 ((NH₄)₃Fe(SO₄)₃) и сабиит (NH₄Fe(SO₄)₂). Сульфиды никеля и меди обедняются железом и образуют промежуточные обогащенные цветными металлами вторичные фазы: краунингшилдит ((Ni_{0.9}Fe_{0.1})S), полидимит (Ni₃S₄), борнит (Cu₅FeS₄), фукучилит (Cu₃FeS₈), ковеллин (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 °C воде при постоянном перемешивании в течение 40 мин с интенсивностью 230 мин⁻¹. Остаток характеризуется преобладанием устойчивых при температуре 400 °C оксидов, гидроксидов и силикатов.
- 3. Технологические параметры, приводящие к образованию сульфатов в процессе обжига чернового 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-1, 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. 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 °C, время взаимодействия 15 минут, перемешивание с интенсивностью 250 мин⁻¹. Извлечение никеля и кобальта наиболее интенсивно происходит при температуре 20 °C и перемешивании с интенсивностью 250 мин⁻¹. Образовавшийся после осаждения железа осадок характеризуется преобладанием гипса (CaSO₄ × 2H₂O) и может быть использован в качестве компонента строительных смесей. Выделение оксидов серы и азота, а также аммиака на стадии обжига делает возможным регенерировать сульфат 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). Достоверность полученных 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. По теме диссертации опубликовано 14 статей, из них 3 – в рецензируемых журналах из перечня, рекомендованного ВАК, получен Патент РФ. 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».

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.

Публикации. По теме работы опубликовано 14 печатных трудов, в том числе 3 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК Минобрнауки России, 2 — в рецензируемых журналах, индексируемых WoS, Scopus.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 137 наименований, изложена на 140 страницах машинописного текста, включая 68 рисунков и 4 таблицы.

Глава 1 посвящена обзору перспектив вовлечения в переработку медно-никелевого сырья Мурманской области, рассмотрена минерально-сырьевая база региона, экологическая опасность неполного извлечения цветных металлов и опасность складирования сульфидсодержащих отходов обогащения, описаны технологические проблемы переработки медно-никелевого сырья и нетрадиционные технологии переработки сульфидного медноникелевого сырья.

В Главе 2 представлена краткая характеристика объектов и методов исследования.

В Главе 3 представлены результаты исследования преобразования синтезированных сульфидных минералов в процессе низкотемпературного обжига. Рассмотрены фазовые превращения, происходящие с минералами при их обжиге в статической воздушной атмосфере в смеси с сульфатом аммония.

Глава 4 посвящена разработке технологии обогащения чернового флотационного концентрата, руд Аллареченского техногенного месторождения и месторождения Нюд II с извлечением цветных металлов в продуктивный раствор.

В Главе 5 предложены способы извлечения цветных металлов из продуктивных растворов. Приведена технологическая схема переработки сульфидного медно-никелевого сырья с получением товарных продуктов, выполнена экономическая оценка использования технологии низкотемпературного обжига.

Благодарности. 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 чернового 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. Семушину 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 Чикирёву И.В., сотрудникам ЦКП ИППЭС КЦН РАН и ОТСМ ИХТРЭМС КНЦ РАН.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Состояние сырьевой базы меди и никеля и возможности переработки медно-никелевых рул

Ресурсная ценность медно-никелевого сырья Мурманской области

В Российской Федерации активно разрабатываются сульфидные медно-никелевые месторождения, на долю которых приходится около 37% мировых запасов никеля. Значительное число месторождений медно-никелевых руд связано с Мурманской областью. Подавляющая часть сульфидных медно-никелевых месторождений и рудопроявлений расположена в западной части региона, значительно меньшая – в центральной, а в обширной восточной части известны лишь проявления бедной медно-никелевой минерализации. 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. По содержанию металлов в сульфидной массе руд западной части Мурманской области наиболее богатыми являются руды Аллареченского района, самыми бедными – Ловноозерского района. В рудах всех типов никель преобладает над медью. По содержанию и соотношению главных металлов – никеля, меди и кобальта руды северо-западной части Мурманской области заметно отличаются от руд Мончегорского плутона и Центрально-Кольского района, которые в целом обладают более высоким содержанием меди и кобальта.

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. м³.

Мончегорский район расположен в центральной части Мурманской области. 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. В Мончегорском плутоне преобладает сингенетическое оруденение — вкрапленное и гнездово-вкрапленное.

В результате интенсивной горно-обогатительной деятельности также накоплен значительный объем тонкодисперсных хвостов обогащения медно-никелевых руд. Предприятие АО «Кольская ГМК» эксплуатирует одно действующее хвостохранилище при обогатительной фабрике в г. Заполярный. 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 м³) 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 (FeO×Fe₂O₃), пирротин, пентландит, халькопирит. Суммарное содержание сульфидных минералов составляет 1—3%. Содержание металлов в хвостах, %: Ni — 0.20, Cu — 0.07, Fe — 14.1. Второе хранилище хвостов обогащения медно-никелевых руд расположено рядом с поселком Африканда. Хвостохранилище сформировано в процессе деятельности опытной обогатительной фабрики. 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.

Несмотря на интенсивную горно-обогатительную деятельность в течение практически ста лет, некоторые месторождения по-прежнему представляют промышленный интерес. Многие объекты расположены в районах с развитой инфраструктурой и характеризуются близостью к потребителю, что указывает на перспективность вовлечения медно-никелевого сырья в переработку и целесообразность разработки экономически эффективной и экологически безопасной технологии обогащении медно-никелевых руд.

Воздействие обогатительных предприятий и сульфидных техногенных образований на состояние окружающей среды

В результате деятельности металлургических предприятий происходит интенсивное воздействие загрязняющих веществ на атмосферный воздух, поверхностные водоемы и почвенный покров. Производство медно-никелевых файнштейнов связано со значительным объемом выбросов в атмосферный воздух соединений серы, углерода, азота и пылевых частиц, содержащих цветные металлы. Для медно-никелевого производства характерен большой выход промышленных отходов на единицу продукции. 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. Последствия такого воздействия наглядно проявились в районе г. Мончегорск (Мурманская область), где вследствие огромного объема выбросов диоксида серы произошла необратимая утрата наземных экосистем и сформировалась техногенная пустошь.

При обогащении медно-никелевых руд образуется значительный объем сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов. Это выражается в интенсивном загрязнении поверхностных водоемов, расположенных в зоне влияния предприятий. 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. Установлено, что токсификации водоемов ионами тяжелых металлов возникает даже тогда, когда концентрации тяжелых металлов в воде не превышают установленных нормативов предельно-допустимых концентраций. Процесс закисления также оказывает воздействие на почвенный покров, проявляющийся в угнетении развития растительности – снижение видового состава, темпов роста и развития.

Особенно негативно воздействие горнопромышленной деятельности проявляется в климатических условиях Крайнего Севера. Арктические экосистемы отличаются своей

хрупкостью, а природные водоемы Мурманской области характеризуются низкой минерализацией и высокой уязвимостью 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.

Традиционные методы переработки медно-никелевого сырья

Определяющим фактором эффективности традиционных процессов обогащения 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 являются химический, минералогический состав, физико-химические свойства, структура, текстура и гранулометрический состав руды. С технологической точки зрения сульфидные медноникелевые 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%.

вкрапленных обогащения медно-никелевых двухстадиальным измельчением и широким фронтом флотации, включающим межцикловую, основную, контрольную, перечистные операции и дофлотацию промпродуктов. 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. При этом 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 пирротином составляют в среднем ~10%, но они значительно увеличиваются за счет включений пентландита в пирротине. В сложившихся условиях актуальной представляется разработка технологии химического обогащения руды с использованием реагентов, обладающих высокой реакционной способностью, в частности – сульфата аммония.

Перспективы использования сульфата аммония в процессе обогащения

Процесс термического разложения сульфата аммония происходит в диапазоне температур 155-450 °C. При температуре 326 °C начинается образование гидросульфата аммония с высвобождением молекулы аммиака по уравнению 1:

$$(NH4)2SO4 = NH4HSO4 + NH3↑.$$
(1)

В процессе разложения сульфата аммония с образованием гидросульфата помимо аммиака происходит выделение в газовую фазу воды, диоксида серы, триоксида серы, водорода и азота. При повышении температуры гидросульфат аммония начинает разлагаться.

Первой стадией разложения является дегидратация и образование в незначительном количестве сульфаминовой кислоты в соответствии с уравнением 2:

$$NH_4HSO_4 \rightleftarrows NH_2SO_3H + H_2O\uparrow.$$
 (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 уравнению 3:

$$NH_2SO_3H + NH_4HSO_4 \rightleftharpoons (NH_4)_2S_2O_7.$$
 (3)

Сульфат аммония разлагается с образованием расплава на основе гидросульфата NH4HSO4 и обогащенной аммиаком газовой фазы. Технология низкотемпературного обжига сульфидного сырья с сульфатом аммония успешно применялась для различного вида сырья, например — латеритных и сульфидных никелевых руд, бокситовых, окисленных цинковых, марганцевых руд и др. В основном, работы проведены в лабораторном или полупромышленном масштабах.

Обжиг синтезированных минералов с сульфатом аммония 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. В участках с дефицитом атмосферного кислорода формируется обогащенный никелем сульфид. Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению доли сульфида никеля и трансформации магнетита в гематит (Fe₂O₃). Таким образом, в результате окисления зерна пентландита происходит образование зерна минерала, имеющего ядро из сульфида никеля (краунингшилдит) и оболочку из оксидов железа (магнетит и гематит). Сера также активно взаимодействует с кислородом воздуха, образуя диоксид (SO₂). 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 °C (рисунок 1 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 изменяют свой вид. Потеря массы образцом начинается при температуре 300 °C, что связано с разложением сульфата аммония (рисунок 1 б), сопровождающаяся образованием названных выше аммонийных соединений. Поэтому при достижении температуры 400 °С минерал вступает во взаимодействие сразу с несколькими соединениями.

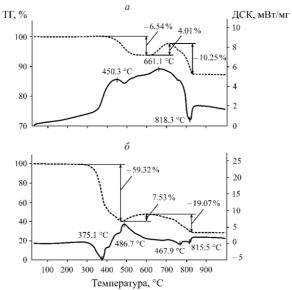


Рисунок 1 — $T\Gamma/Д$ СК-кривые синтезированного пентландита (a) и смеси пентландита с сульфатом аммония (1:2) (δ)

После обжига синтезированного пентландита в статической атмосфере воздуха без сульфата аммония в образце были зафиксированы рефлексы пирротина, пирита (FeS₂), краунингшилдита, а также магнетита. После обжига смеси пентландита с сульфатом аммония (природный аналог – минерал масканьит) при соотношении 1:2 зафиксированы рефлексы следующих минералов – сабиит (NH₄Fe(SO₄)₂), полимидит (Ni₃S₄), краунингшилдит, магнетит. Отмечено появление рефлексов сульфата никеля (NiSO₄), в обожженной смеси не были зафиксированы 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 обнаружен виоларит (FeNi₂S₄), помимо этого диагностированы аммониоярозит $((NH_4)(Fe^{3+})_3(SO_4)_2(OH)_6)$ и магнетит. 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 ((NH₄)₃Fe(SO₄)₃) и сульфата никеля. В остатке, как и при меньшем расходе сульфата аммония, проявлялись рефлексы виоларита и краунингшиллита. 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.

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. Поведению халькопирита в процессе обжига посвящено значительное количество работ, исходя из которых следует, что видимых изменений при нагреве халькопирита до температуры 350 °C не происходит. В диапазоне температур 350 – 450 °C халькопирит окисляется с образованием сульфатов железа (FeSO₄) и меди (халькоцианит – CuSO₄), 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 °C борнит разлагается с образованием пирита и пирротина. Халькоцианит устойчив при этой температуре и начинает окисляться при температуре >600 °C до оксида (CuO). По мере увеличения температуры оксид меди реагирует с гематитом с образованием феррита (CuFe₂O₄). Указанные окислительные процессы подтверждаются результатами ДТА, а именно наличием экзотермических пиков, среди которых особенно выражен пик при 481.8 °C (рисунок 2 а). На кривой ДСК смеси халькопирита и сульфата аммония при массовом соотношении 1:2 появляется эндотермический эффект при 357.5 °C (рисунок 2 δ), связанный с разложением сульфата аммония.

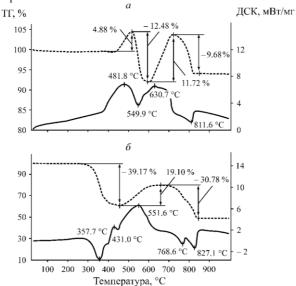


Рисунок 2 — $T\Gamma/Д$ СК-кривые синтезированного халькопирита (a) и смеси халькопирита с сульфатом аммония (1:2) (δ)

Как и в эксперименте с пентландитом, халькопирит нагревали в атмосфере воздуха, поэтому кислород свободно поступал к поверхности минеральных частиц. В процессе обжига при $400\,^{\circ}$ С методом РФА зафиксировано образование как минералов, характерных для окислительной обстановки — мелантерит (FeSO₄ × 7H₂O), так и фаз, образованных в участках

с затрудненным доступом кислорода — борнит. Помимо этих двух минералов после обжига зафиксированы рефлексы халькопирита. В обожженной смеси халькопирита с сульфатом аммония зафиксированы рефлексы мелантерита, появилась гидроксидно-железистая фаза — гетит ((α-FeO(OH)), обнаружен исходный халькопирит. В остатке после выщелачивания смеси проявлялись рефлексы халькопирита, гетита, пирита и ковеллина (CuS). Обнаружение сульфидов в остатке, как и в случае пентландита, а также отсутствие рефлексов сульфатов меди указало 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 ((NH4)2Fe(SO4)2 × 6H2O), гетиту и сульфату меди — халькоцианиту. В остатке после выщелачивания обожженной смеси при данном расходе сульфата аммония обнаружены рефлексы других сульфидов — фукучилита (Cu₃FeS₈) и нукундамита (Cu_{3.4}Fe_{0.6}S₈), в незначительном количестве присутствовал халькопирит.

Обжиг синтезированного борнита

После обжига борнита при температуре 400 °C в течение 240 минут зафиксированы рефлексы собственно борнита, дигенита (Cu₉S₅), халькопирита и гетита. После обжига смеси борнита с сульфатом аммония при соотношении 1:2 среди сульфидных минералов отмечены рефлексы исходного борнита. Помимо этого, обнаружены рефлексы гетита, а также сульфатов – мелантерита и халькантина (CuSO₄ × 5H₂O).

В остатке после выщелачивания определены рефлексы сульфидных минералов — борнита, дигенита, нукундамита, а также анилита (Cu_7S_4). Увеличение расхода сульфата аммония привело к образованию сабиита ((NH_4)Fe(SO_4)2) и пуатвенита ((Cu_7F_9)SO $_4 \times H_2O$). Остаток по-прежнему характеризовался наличием сульфидных минералов, что указывает на необходимость повышения температуры обжига для интенсивного формирования сульфатов меди.

Обжиг синтезированного пирротина

Для пирротина характерно несколько политипов, большинство из которых устойчивы при температурах свыше 300-350 °C. По этой причине в работе исследованы фазовые превращения пирротина различной сингонии — моноклинной и гексагональной. В процессе обжига моноклинного пирротина происходило образование новой фазы — марказита (FeS2). После обжига пирротина в смеси с сульфатом аммония при соотношении 1:2 кроме исходного пирротина были зафиксированы рефлексы сабиита. Остаток после выщелачивания характеризовался наличием непрореагировавших сульфидов — пирротина и пирита, а также некоторым количеством рефлексов элементарной серы. После обжига гексагонального пирротина помимо исходного минерала зафиксированы рефлексы пирита и магтемита (γ-Fe₃O₄). В процессе обжига моноклинного пирротина рефлексы магтемита не фиксировались. В обожженной смеси пирротина с сульфатом аммония зафиксированы рефлексы исходного пирротина, а также сабиита. В остатке после выщелачивания отмечены рефлексы пирротина, пирита, а также элементарная сера.

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 реагента до соотношения 1:7. Последующее выщелачивание сульфатов в подогретой воде приводит к их растворению. В остатке

обнаруживались, главным образом, оксиды, гидроксиды и небольшая часть непрореагировавших сульфидов.

Таким образом, взаимодействие сульфидов никеля и меди сопровождается образованием аммоний содержащих сульфатов железа и вторичных сульфидов цветных металлов. Упрощенные схемы суммарных реакций для пентландита и халькопирита, являющихся основными концентраторами никеля и меди в рудах, можно представить следующими уравнениями:

$$8(Ni,Fe)_9S_8 + 112(NH_4)_2SO_4 + 93O_2 = 36NiSO_4 + 36(NH_4)_3Fe(SO_4)_3 + 58NH_3 + 29H_2O_4$$
 (4)

$$4\text{CuFeS}_2 + 22(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 17\text{O}_2 = 4(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 + 4\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}.$$
 (5)

Низкотемпературный обжиг медно-никелевого сырья

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 снижения качества получаемых концентратов.

Низкотемпературный обжиг руды Аллареченского техногенного месторождения

В исходном образце руды Аллареченского техногенного месторождения были отмечены следующие фазы: халькопирит, пирротин, пентландит, кристобалит (SiO₂), аваруит (Ni₂Fe). Исследование влияния температуры обжига на интенсивность формирования сульфатов подтвердило результаты, полученные при обжиге синтезированных сульфидов. Количество рефлексов сульфатов цветных металлов значительно увеличивалось после обжига смеси руды и сульфата аммония при температуре $400\,^{\circ}$ C. После обжига смеси руды и сульфата аммония в соотношении 1:7 при температуре $400\,^{\circ}$ C в пробе на дифрактограмме были зафиксированы рефлексы сульфатов меди и никеля, сабиита, пиракмонита, а также небольшое количество рефлексов сульфидов — пентландита, пирротина и халькопирита (рисунок 3 a). Масканьит полностью расходовался, и рефлексы данного минерала в пробе не были зафиксированы. В остатке после водного выщелачивания обожженной смеси наблюдалось преобладание аммониоярозита, отмечено наличие магнетита, а также некоторое количество рефлексов сульфидных минералов — пирита, халькопирита, марказита и фукучилита (рисунок 3 δ).

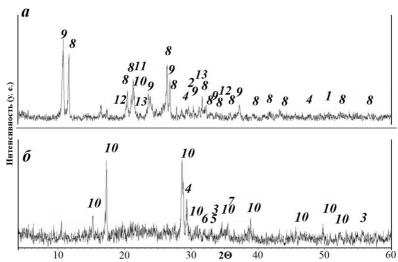


Рисунок 3 — Дифрактограмма смеси руды Аллареченского техногенного месторождения и сульфата аммония (1:7) после обжига при температуре $400\,^{\circ}\mathrm{C}$ (a) и остатка после выщелачивания обожженной смеси (δ). Рефлексы: 1 — пентландит, 2 — пирротин, 3 — пирит, 4 — халькопирит, 5 — марказит, 6 — фукучилит, 7 — магнетит, 8 — пиракмонит, 9 — сабиит, 10 — аммониоярозит, 11 — гетит, 12 — халькоцианит, 13 — сульфат никеля.

На рисунке 4 показана внешняя форма частиц исходной руды Аллареченского техногенного месторождения, смеси с сульфатом аммония, обожженной при температуре 400 °C смеси и остатка после выщелачивания. Частицы руды после измельчения характеризовались оскольчатой формой, что создает наилучший контакт с реагентом в процессе смешивания и последующего обжига (рисунок 4 a). На рисунке 4 b даны изображения поверхности минеральных зерен в смеси с сульфатом аммония. Измельчение руды в шаровой мельнице позволяет раскрыть зерна и сростки минералов, обеспечивая их контакт с реагентом. На рисунке a представлена поверхность частиц после обжига руды с сульфатом аммония при соотношении a a0. На рисунков обожженной смеси позволяет говорить о высокой интенсивности взаимодействия частиц руды с сульфатом аммония, так как практически все исходные частицы покрыты сульфатной коркой после обжига. На частицах остатка после выщелачивания сульфатная корка отсутствовала, для поверхности частиц остатка характерно появление трещиноватости (рисунок a2).

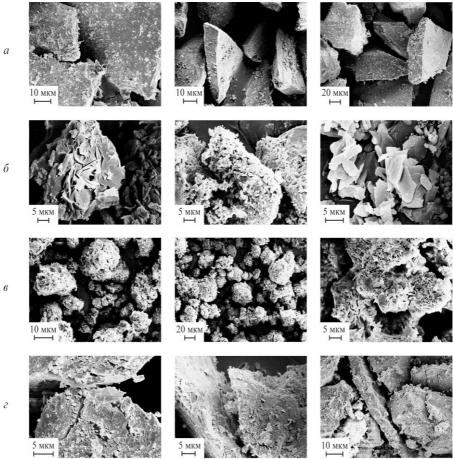


Рисунок 4 — СЭМ-изображения поверхности частиц: a — руды Аллареченского техногенного месторождения; δ — смеси руды с сульфатом аммония; δ — обожженной смеси руды и сульфата аммония; ϵ — остатка после вышелачивания смеси.

При крупности исходной руды -100 мкм и небольшом расходе сульфата аммония (1:2) из руды после обжига при температуре 400 °C в раствор в процессе водного выщелачивания извлечено 27.5% никеля и 24.6% меди (рисунки 5~a и 5~б). Увеличение расхода сульфата аммония до соотношения 1:7 позволило извлечь в раствор в процессе выщелачивания 45.3% никеля и 42.4% меди (рисунки 5~a и 5~c). Исходя из сравнительно невысокого уровня извлечения металлов, целесообразным являлось более тонкое измельчение сырья до крупности -40 мкм. Так, при соотношении 1:7 и крупности -40 мкм подаваемой на обжиг смеси к концу эксперимента было извлечено 88.1% никеля и 87.2%

меди. Для увеличения извлечения металлов было произведено совместное измельчение руды с сульфатом аммония. При соотношении руда:сульфат — 1:7 и крупности подаваемой на обжиг смеси —40 мкм из руды к концу эксперимента извлечено 91.5% никеля и 94.8% меди.

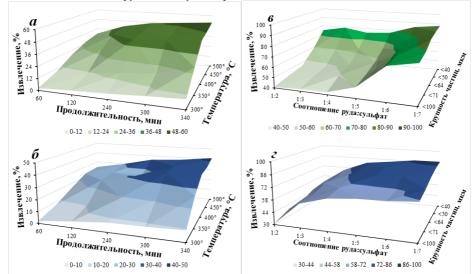


Рисунок 5 — Извлечение никеля (a) и меди (δ) в раствор при различной продолжительности и температуре обжига, извлечение никеля (s) и меди (z) при различном расходе сульфата аммония и крупности частиц смеси руды Аллареченского техногенного месторождения и реагента.

Результаты химического анализа смеси после обжига позволили выявить, что вместе с медью и никелем из руды в раствор активно извлекается кобальт. Извлечение кобальта составило 82.3%. Для остатка после выщелачивания характерно преобладание кремнезема в его составе, так как силикатные минералы инертны при низких температурах обжига (например, клинохлор ((Mg,Fe)sAl(Si,Al)O10(OH)s)) теряет структуру лишь при 825 °C). Для достижения извлечения меди и никеля в раствор свыше 90% из медно-никелевых руд целесообразно совместное их измельчение с сульфатом аммония.

Низкотемпературный обжиг чернового медно-никелевого концентрата

Концентрат был получен флотацией из руды месторождения «Заполярное» 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 T:K-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 T:K-1:2.5. Необходимое значение pH среды создавали добавлением кальцинированной соды (Na_2CO_3). В качестве собирателей использовали бутиловый ксантогенат калия (Kx), подаваемый в измельчение, и бутиловый аэрофлот натрия (Af), для активации сульфидных минералов — медный купорос ($CuSO_4$). 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 Выход,		Содержание, %		Извлечение, %		Расход реагентов, г/т
продукта	%	Ni	Cu	Ni	Cu	
Пенный основной	14.03	3.41	1.61	66.17	77.28	Основная флотация: Na ₂ CO ₃ – 3000, Kx (ксантогенат) – 100, Af (аэрофлот) – 60, CuSO ₄ – 15 Контрольная флотация: Kx – 35, Af – 35, CuSO ₄ – 15
Пенный контрольный	15.77	0.883	0.234	19.26	12.63	
Черновой концентрат	29.80	2.07	0.881	85.44	89.91	
Хвосты	70.20	0.150	0.042	14.56	10.09	
Исходный	100.0	0.723	0.292	100.0	100.0	

В черновом медно-никелевом концентрате методом РФА установлены три нерудных минерала — тальк ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), лизардит ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$), клинохлор и три рудных минерала — халькопирит, пентландит и пирротин, зафиксированы рефлексы магнетита. При добавлении к медно-никелевому концентрату сульфата аммония на рентгенограмме смеси не был зафиксирован клинохлор, вероятно, за счет снижения его относительного содержания в пробе при добавлении масканьита. Остальные минералы исходного концентрата — тальк, лизардит, пирротин, пентландит, халькопирит и магнетит были диагностированы.

На примере чернового концентрата было проведено детальное определение влияния температуры обжига на фазовые минералов, входящих в его состав. Концентрат смешивали с сульфатом в массовом соотношении 1:2. После обжига смеси при температуре 300 °C в пробе была зафиксирована новая фаза — пиракмонит. В процессе обжига при данной температуре сульфиды частично переходили в сульфатную форму, в пробе были зафиксированы сульфаты никеля (NiSO4) и меди — халькоцианит. Поскольку силикатные минералы стабильны при высоких температурах, то их рефлексы также были зафиксированы в обожженной смеси. При водном выщелачивании обожженной при 300 °C смеси сульфаты металлов растворялись и в пробе оставались силикатные минералы — тальк и лизардит. В остатке также были зафиксированы рефлексы сульфидов. Наличие рефлексов масканьита в обожженной смеси, а также сульфидных минералов в остатке после выщелачивания означает, что при обжиге взаимодействие происходило не до конца и часть сульфидов не переходила в сульфатную форму.

При температуре обжига 350 °C кроме пиракмонита образовывался аммониоярозит, а также гидроксидно-железистая фаза — гетит. Формирование этих минералов связано с удалением железа из кристаллической решетки халькопирита, рефлексы которого не были зафиксированы после обжига. В процессе водного выщелачивания обожженной смеси сульфаты металлов растворялись, в результате в пробе оставались силикатные минералы. В незначительном количестве фиксировались рефлексы пирротина и пентландита. Практически все рудное вещество при температуре 350 °C прореагировало с масканьитом.

После обжига концентрата с масканьитом при температуре 400 °C в пробе обнаружены другие виды сульфатных минералов – морит и кокимбит ((Fe,Al)₂[SO₄]₃ × 9H₂O). Отмечено, что после обжига при температуре 400 °C значительно интенсивнее проявлялись рефлексы сульфата никеля. Таким образом, как и в случае с синтезированными сульфидными минералами и рудой Аллареченского техногенного месторождения взаимодействие сульфата аммония и сульфидных минералов, входящих в состав чернового концентрата, значительно возрастало при достижении температуры 400 °C. Минералогическим анализом подтверждено наличие смеси сульфатных минералов в образце после обжига. Сульфаты никеля были представлены моренозитом (NiSO₄ × 7H₂O), дворникитом ((Ni,Fe²⁺)SO₄ × H₂O) и ретгерситом (NiSO₄ × 6H₂O). Из сульфатов никеля первые два из перечисленных составляли около 90% от их суммарного количества. Часть металлов сульфатных минералов в процессе выщелачивания переходила в раствор – морит полностью исчезал, в пробе фиксировался невыщелоченный кокимбит. Образованные в процессе обжига сульфаты цветных металлов также растворялись в процессе водного выщелачивания. В остатке зафиксировано незначительное количество пентландита и пирротина.

По данным РФА пробы, обожженной при 450 °C, фиксировались морит и кокимбит, а также тальк. Обнаруживались рефлексы сульфидов, неполностью прореагировавших с масканьитом. В пробе после выщелачивания обнаруживались сульфатные минералы — кокимбит и морит, при этом морит выщелачивался лучше кокимбита, был зафиксирован тальк.

После обжига при температуре 500 °C присутствовали первичные нерудные минералы исходного концентрата — тальк и лизардит. 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. В пробе остатка выщелачивания обнаруживались тальк и лизардит, а также кварц, который устойчив к данной температуре и фиксировался в остатке за счет исходных силикатных минералов.

Результаты рентгенофазового анализа позволили 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, извлекая цветные металлы в раствор.

Результаты экспериментов с варьированием температуры обжига показали, что существует возможность добиться приемлемого уровня извлечения металлов уже при температуре 400 °C. Поэтому влияние соотношения концентрат:сульфат аммония на извлечение металлов в раствор исследовано при этой температуре. При использовании различного соотношения концентрата и сульфата аммония наибольшее извлечение никеля было достигнуто при соотношении 1:7, в раствор было извлечено 77.3%. Извлечение меди

также имело тенденцию повышаться с увеличением доли сульфата аммония в обжигаемой смеси. Так, при соотношении 1:2 удалось извлечь 43.1% меди, тогда как при соотношении 1:7 — 72.0%. С целью повышения извлечения цветных металлов в раствор было проанализировано влияние крупности частиц обжигаемой смеси. 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.

Низкотемпературный обжиг руды месторождения Нюд II

В исходном образце руды месторождения Нюд II методом РФА обнаружено значительное количество нерудных минералов – полевые шпаты, амфиболы, серпентины, тальк, кварц. Помимо нерудных минералов были зафиксированы сульфиды – пентландит, пирротин и халькопирит, а также магнетит. Для исследованного образца руды характерно значительное количество зерен, представляющих собой сростки практически всех минералов, определенных методом РФА 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 встречаются редко, в противоположность халькопириту, вкрапленность которого обычно мономинеральная. 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.

После добавления сульфата аммония из-за снижения относительного содержания не зафиксированы рефлексы халькопирита и магнетита, так как относительное их содержание снизилось вследствие добавления сульфата аммония. Остальные минералы, входящие в состав исходной руды, главным образом — нерудные, были дешифрированы.

После обжига смеси руды с сульфатом аммония при соотношении 1:7 и температуре 300 °C на дифрактограмме были диагностированы рефлексы масканьита, что указывает на его неполное разложение при данной температуре. В обожженной смеси также отмечены рефлексы всех исходных сульфидов. После обжига появляются фазы сульфатов железа, в частности — сабиита. В остатке после выщелачивания из исходных сульфидов остаются рефлексы пирротина. Остаток характеризуется преобладанием рефлексов талька.

После обжига смеси при температуре 350 °С отмечены рефлексы сульфата никеля. Из исходных сульфидов были зафиксированы рефлексы пирротина. Остаток после выщелачивания характеризовался значительным количеством рефлексов гетита. Пирротин также был обнаружен в остатке.

После обжига смеси руды с сульфатом аммония при 400 °C были зафиксированы рефлексы сульфатов никеля и меди. Количество и интенсивность пиков существенно ниже по сравнению с рудой Аллареченского техногенного месторождения, что связано со сравнительно невысоким исходным содержанием этих металлов в руде. Зафиксировано наличие гетита. Остаток после выщелачивания характеризовался наличием силикатных минералов и магнетита, отмечены некоторые непрореагировавшие сульфидные минералы.

После обжига при температуре 450 °C не отмечено рефлексов исходных сульфидных минералов. Обожженная смесь характеризовалась преобладанием рефлексов серпентина, полевого шпата и амфибола. Зафиксировано интенсивное формирование сульфатов цветных металлов. Образованные в процессе обжига сульфаты железа и цветных металлов полностью растворялись при выщелачивании. Остаток характеризовался увеличением относительного содержания магнетита. После обжига при температуре 500 °C отмечено более интенсивное

формирование сульфата меди – халькоцианита. Зафиксированы пики железосодержащих фаз – гетита, сабиита, аммониоярозита и магнетита. В остатке после выщелачивания в значительном количестве оставались инертные минералы – полевой шпат, амфибол, серпентин, увеличивалась доля магнетита.

В процессе обжига смеси руды крупностью -100 мкм с сульфатом аммония при соотношении 1:2 установлено, что с увеличением температуры извлечение металлов при последующем выщелачивании возрастало. Существенное увеличение извлечения никеля отмечено при температуре $400~^{\circ}\text{C}-33.6\%$. Максимальный уровень извлечения металлов отмечен при температуре $500~^{\circ}\text{C}$, однако отличия от извлечений после обжига при температуре 400 °C незначительны. Увеличение расхода сульфата аммония привело к более интенсивному извлечению металлов в раствор при температуре обжига 400 °C. При соотношении 1:7 к концу эксперимента извлечено 56.7% никеля и 52.1% меди. Для более значительного повышения извлечения металлов смесь перед обжигом измельчали до более тонких фракций. Извлечения обоих металлов возрастали по мере увеличения степени измельчения сырья, подаваемого на обжиг. Из фракции –40 мкм извлечено 73.5% никеля и 72.1%. Увеличение продолжительности обжига до 300 минут позволило извлечь 79.1% никеля и 75.8% меди. Извлечения металлов, полученные при переработке руды месторождения Нюд II, ниже по сравнению с извлечениями из чернового медно-никелевого концентрата и руды Аллареченского техногенного месторождения. Это связано как со значительным преобладанием инертных минералов в исходной руде, что затрудняет контакт сульфата аммония с сульфидными зернами в процессе обжига, так и с низким исходным содержанием цветных металлов. Повышение извлечения металлов из руды достигается за счет увеличения продолжительности обжига.

Извлечение меди, никеля и кобальта из продуктивных растворов, утилизация осадка

Для переработки продуктивных растворов подобрана и оптимизирована схема, состоящая из трех стадий (рисунок 6). Первая стадия заключается в извлечении меди из продуктивного раствора методом цементации на железе. В общем виде суммарный процесс контактного способа восстановления ионов меди на железных стружках можно отобразить следующей реакцией:

$$Cu^{2+} + Fe \rightarrow Cu + Fe^{2+}$$
. (6)

Исследована различная температура осуществления процесса (20, 40, 60, 80 °C), продолжительность (5 — 30 мин с шагом 5 мин), а также интенсивность перемешивания раствора (250 и 500 мин⁻¹). Для проведения опытов был взят раствор, полученный после водного выщелачивания обожженной смеси чернового концентрата и сульфата аммония. Исходная концентрация меди составляла 138.8 мг/л, соотношение стружки и раствора — 1:50. Результаты показали, что при отсутствии перемешивания и температуре 20 °C концентрация меди после 30 минут взаимодействия с железной стружкой составила 94.7 мг/л, извлечение — 31.8%. Повышение температуры до 80 °C приводило к снижению концентрации меди в растворе до 2.4 мг/л, извлечение достигало 98.3%. Перемешивание раствора с интенсивностью 250 мин⁻¹ способствовало снижению концентрации меди до 2.0 мг/л за 30 минут взаимодействия при температуре 20 °C, извлечение составляло 98.6%. Нагрев раствора до 60 °C приводил к снижению концентрации меди до 1.2 мг/л уже за 15 минут взаимодействия, извлечение составляло 99.1%. При перемешивании с интенсивностью 500 мин⁻¹ показатели были схожими. По этой причине оптимальными параметрами цементации

выбраны: температура -60 °C, время взаимодействия -15 минут, перемешивание с интенсивностью 250 мин $^{-1}$.

На второй стадии выполняли осаждение сульфатов железа (II) и (III) из раствора после цементации. После цементации среднее значение рН раствора составляло 1.38, поэтому в раствор для удаления железа добавляли негашеную известь, способствуя повышению значения рН. Подобран оптимальный режим: температура — 40 °С, продолжительность — 25 мин, перемешивание с интенсивностью 500 мин⁻¹. Расход извести по отношению к раствору составлял 10 г на 1 л. Повышение температуры в данном процессе нецелесообразно, так как при нагревании соли железа склонны подвергаться гидролизу. При указанных параметрах рН раствора достигает значения 2.7, что способствует выпадению железа в осадок в виде гидроксида, при этом происходят следующие реакции:

$$Ca(OH)_2 + 2H_2SO_4 = CaSO_4 + 2H_2O,$$
 (7)

$$Ca(OH)_2 + FeSO_4 = Fe(OH)_2 + CaSO_4, \tag{8}$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3. (9)$$

После осаждения железо-гипсовый кек отфильтровывали.

На третьей стадии извлечение никеля и кобальта осуществляли с помощью брусита (гидроксид магния). Осаждение гидроксида никеля начинается при рН — 6.7, гидроксида кобальта — при значении 6.8. Рассмотрено влияние температуры процесса и интенсивности перемешивания на извлечение этих металлов из продуктивного раствора. При температуре 20 °C без перемешивания раствора извлечения никеля и кобальта составили 98.0 и 92.5%, соответственно. Повышение температуры взаимодействия до 80 °C и перемешивание с интенсивностью 250 мин⁻¹ приводило к извлечению более 99%.

$$NiSO_4 + Mg(OH)_2 = Ni(OH)_2 + MgSO_4,$$
 (10)
 $CoSO_4 + Mg(OH)_2 = Co(OH)_2 + MgSO_4.$ (11)

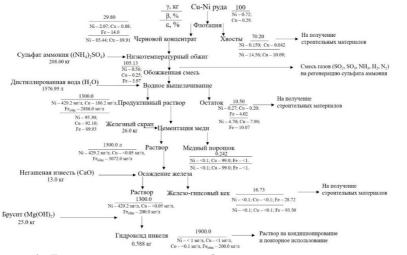


Рисунок 6 — Технологическая схема переработки чернового концентрата методом низкотемпературного обжига с сульфатом аммония.

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 вращающего диска серная кислота будет приходить в соприкосновение с газообразным аммиаком. За счет теплоты реакции температура будет повышаться до ~200 °C, 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.

Отработанный раствор может быть возвращен на стадию водного выщелачивания. Остаток после водного выщелачивания обожженной смеси характеризуется преобладанием силикатных минералов. По этой причине остаток может рассматриваться в качестве силикатной добавки в цементную композицию, несмотря на присутствие некоторого количества железа. Основная часть железа приходится на железо-гипсовый кек, образующийся на стадии осаждения железа из раствора после цементации. В состав кека входят следующие основные фазы — гипс (CaSO₄ × 2H₂O), кальцит (CaCO₃), портландит (Ca(OH)₂), что также указывает на возможности его использования в качестве компонента строительных смесей.

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.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

- 1. Исследован механизм взаимодействия сульфидных минералов пентландита, халькопирита, борнита и пирротина сульфатом аммония. Диагностированы промежуточные и конечные новообразованные минеральные фазы. Установлено, что пирротин взаимодействует с реагентом собразованием различных аммоний содержащих сульфатов железа, таких как пиракмонит (NH4) $_3$ Fe(SO4) $_3$ и сабиит NH4Fe(SO4) $_2$. Сульфиды никеля и меди обедняются железом и образуют промежуточные обогащенные цветными металлами фазы: виоларит (FeNi $_2$ S4), краунингшилдит ((Ni $_2$ 9FeO $_2$ 10)S), полимидит (Ni $_3$ S4), борнит (Cu $_3$ FeS4), фукучилит (Cu $_3$ FeS8), ковеллин (CuS). Конечным продуктом взаимодействия являются сульфаты никеля и меди.
- 2. Эксперименты с черновым медно-никелевым концентратом позволили установить в качестве оптимальных следующие технологические параметры: крупность частиц обжигаемой смеси –40 мкм, соотношение концентрат: сульфат аммония 1:7, температура обжига 400 °C, продолжительность обжига 240 мин. При указанных параметрах в процессе последующего водного выщелачивания в раствор было извлечено 95.3% никеля и 92.1% меди. Сквозное извлечение никеля в продуктивный раствор с применением комбинированного обогатительного и химико-металлургического метода составило 81.42%, меди 82.81%.
- 3. Установлено, что переработка медно-никелевых руд с высоким содержанием цветных металлов требует совместного измельчения руды в смеси с сульфатом аммония. В случае бедных руд требуется увеличение продолжительности обжига до 300 мин. При данных параметрах низкотемпературного обжига извлечение цветных металлов из руды Аллареченского техногенного месторождения: 91.5% никеля и 94.8% меди, из руды месторождения Нюд II 79.1% никеля и 75.8% меди.
- 4. Подобрана схема, позволяющая извлекать медь, никель и кобальт из продуктивных растворов. При условии подогрева растворов и перемешивания с интенсивностью 250 мин⁻¹ из раствора возможно извлекать ~99% цветных металлов. Рассмотрена возможность улавливания отходящих газов и регенерации сульфата аммония, утилизации отработанных растворов и осадков после выщелачивания. Растворы могут быть возвращены на стадию водного выщелачивания, осадки, характеризующиеся преобладанием силикатов, могут быть использованы в качестве добавки при производстве строительных материалов.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах: Научные статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

- 1. Горячев А. А., Беляевский А. Т., Макаров Д. В., Потапов С. С., Цветов Н. С. Переработка медно-никелевых руд посредством низкотемпературного обжига в смеси с сульфатом аммония // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. -2022. № 3. С. 116-125.
- 2. Горячев А. А., Макаров Д. В., Потапов С. С., Беляевский А. Т., Семушин В. В., Компанченко А. А. Переработка руды месторождения Нюд-II методом низкотемпературного обжига с сульфатом аммония // Вестник Мурманского государственного технического университета. 2023. Т. 26. №. 2. С. 137-149.
- 3. Латюк Е. С., Горячев А. А., Компанченко А. А. Извлечение цветных металлов из сульфидных руд с помощью биовыщелачивания на примере Аллареченского техногенного

месторождения // Вестник Мурманского государственного технического университета. — 2023. — Т. 26. — №, 2. — С. 150-159.

Рецензируемые издания (Scopus и Web of Science):

- 1. Goryachev A. A., Chernousenko E. V., Potapov S. S., Tsvetov N. S., Makarov D. V. A Study of the Feasibility of Using Ammonium Sulfate in Copper—Nickel Ore Processing // Metals. 2021. Vol. 11 (3). P. 422.
- 2. Latyuk E., Goryachev A., Makarov D. Processing of Alluvial Deposit Sands with a High Content of Copper and Nickel Using Combined Enrichment Technology // Metals. 2023. Vol. 13 (8). P. 1493.

Публикации в иных изданиях (РИНЦ и материалы конференций):

- 1. Горячев А. А., Красавцева Е. А., Макаров Д. В. Соединения аммония в технологиях комплексной переработки некондиционного медно-никелевого сырья // Минералогия техногенеза. -2019. № 20. С. 121-129.
- 2. Goryachev A. A., Krasavtseva E. A., Makarov D. V. Ammonium compounds in the technologies of complex processing of low-grade copper-nickel raw materials in the Arctic conditions // XIII International Mineral Processing and Recycling Conference (IMPRC 2019). 2019. P. 365-370.
- 3. Горячев А. А., Макаров Д. В., Беляевский А. Т. Низкотемпературный обжиг медноникелевых руд с сульфатом аммония как перспективный способ переработки такого сырья // Минералогия техногенеза. -2020. № .21. С. .144-.151.
- 4. Горячев А. А., Макаров Д. В. Переработка сульфидного медно-никелевого сырья путем низкотемпературного обжига с сульфатом аммония // Инновационные процессы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения 2020). 2020. С. 241-242.
- 5. Горячев А. А., Макаров Д. В., Черноусенко Е. В., Переработка сульфидных медноникелевых руд Мурманской области с использованием сульфата аммония // Проблемы комплексной и экологически безопасной переработки природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения 2021). 2021. С. 88-92.
- 6. Goryachev A. Processing of sulfide copper nickel raw materials by low-temperature roasting with ammonium sulfate// XIV International Mineral Processing and Recycling Conference (IMPRC 2021). 2021. P. 223-228.
- 7. Горячев А. А. Светлов А. В., Макаров Д. В. Способы переработки медно-никелевого сырья в условиях Арктики // Минералогия техногенеза. 2022. № 23. С. 117-130.
- 8. Горячев А. А., Макаров Д. В., Светлов А. В. Способы переработки медноникелевого сырья природного и техногенного происхождения в условиях Арктики // Проблемы комплексной и экологически безопасной переработки природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения 2022). 2022. С. 82-85.
- 9. Goryachev A., Makarov D. Methods for processing natural and anthropogenic coppernickel raw materials in the Arctic // XV International Mineral Processing and Recycling Conference (IMPRC 2023). 2023. P. 275-282.

Патент на изобретение:

1. 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.