

На правах рукописи



КОЛМАЧИХИНА Ольга Борисовна

**КОМБИНИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ
ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД (НА ПРИМЕРЕ СЕРОВСКОГО
МЕСТОРОЖДЕНИЯ)**

05.16.02 – Metallургия чёрных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2018

Диссертация выполнена на кафедре «Металлургия цветных металлов» Института новых материалов и технологий ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РАН
Набойченко Станислав Степанович

Официальные оппоненты: **Лебедь Андрей Борисович**,
доктор технических наук, старший научный сотрудник, Негосударственное частное образовательное учреждение высшего образования «Технический университет УГМК» (г. Верхняя Пышма Свердловской области), заведующий кафедрой металлургии

Нафталь Михаил Нафтольевич
кандидат технических наук, ООО «Научно-производственное предприятие Квалитет» (г. Москва), заместитель директора по металлургии и обогащению

Ведущая организация – ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», г. Иркутск

Защита диссертации состоится «08» июня 2018 г. в 17:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.05 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=277963>

Автореферат разослан «__» апреля 2018 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета

Сулицин Андрей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Уральский федеральный округ располагает значительными запасами окисленных никелевых руд (ОНР), которые являются основным источником никеля на Урале. Предприятия, производящие никель из ОНР – ОАО «Уфалейникель» (Челябинская область) и его филиал «Режникель» (Свердловская область) работают на базе Серовского месторождения, которое дает 90 % сырья, и небольших месторождений: Липовского, Арсинского, Сахаринского и других. По мере выработки месторождений происходит снижение среднего содержания никеля в ОНР, что ведет к увеличению себестоимости товарного никеля; существует тенденция к вовлечению в переработку все более бедных руд. В последние годы были начаты геологоразведочные работы на Куликовской группе месторождений и Гулинском месторождении. Актуальной является разработка новых методов переработки окисленных никелевых руд.

Окисленные никелевые руды уральских месторождений отличаются непостоянством состава по содержанию ценных компонентов и пустой породы. Способов обогащения подобного сырья пока не найдено и на металлургическую переработку поступают руды с крайне низким содержанием никеля - 0,7-1,5 %. Кроме того, руды отличает высокая гигроскопичность – только конституционная влага достигает 10-15 %. Подобные руды за рубежом в основном перерабатывают гидromеталлургическим способом. В России же основным методом переработки окисленных никелевых руд остается пирометаллургический. С учетом имеющихся плавильных мощностей уральских предприятий, интерес представляет комбинация пиро- и гидromеталлургических способов.

Перспективной схемой является переработка основного количества материала пирометаллургическим способом и выщелачивание части руды с последующим выделением никеля из бедных растворов. При этом доработка никелевого осадка будет производиться в пирометаллургической ветви.

Степень разработанности темы исследования

Проблема переработки ОНР уральских месторождений была объектом внимания многих отечественных исследователей (труды Г.Г.Уразова, М.Л.Черноморского, И.Д.Резник, Г.П.Ермакова и др.). Однако в настоящее время нет практически реализованной схемы переработки ОНР гидromеталлургическим, либо комбинированным способом.

Целью работы является разработка технологии выщелачивания ОНР с максимальным переводом в раствор никеля и минимальным – железа, а также изучение влияния параметров предварительной термохимической обработки на показатели извлечения металлов в раствор.

Задачи исследования:

1. Исследование кинетических закономерностей процессов выщелачивания компонентов из исходной окисленной никелевой руды и руды, подвергнутой термохимической обработке.

2. Изучение влияния основных параметров (температура, расход соляной кислоты, продолжительность) на извлечение в раствор никеля, кобальта и железа при прямом солянокислом выщелачивании ОНР и при выщелачивании с предварительной термохимической обработкой руды.

3. Поиск оптимальных условий основных стадий комбинированной технологии переработки ОНР.

4. Разработка технологических основ извлечения никеля и кобальта из окисленной никелевой руды.

Научная новизна и теоретическая значимость работы

1. Рассчитаны термодинамические характеристики и получены численные значения констант равновесия и их зависимость от температуры; определена вероятность протекания химических реакций между компонентами ОНР и HCl. Установлено, что температура процесса выщелачивания оказывает негативное влияние на извлечение в раствор железа: при повышении температуры с 293 до 363 К величина lg K для оксидов железа снижается с 11,8 до 1,6; для соединений никеля и кобальта снижение наблюдается в гораздо меньшей степени – с 16-18 до 10-11.

2. Изучены кинетические закономерности и определен механизм реакций выщелачивания ОНР соляной кислотой при различных условиях. Выявлено, что процесс выщелачивания железа, никеля и кобальта протекает в диффузионном режиме.

3. Установлены оптимальные параметры процесса солянокислого выщелачивания окисленных никелевых руд в интервале температур 293 - 363 К и расходе кислоты от 0,5 до 1,5 г/г руды.

4. Определены константы скорости реакций при температуре 293 К и 363 К, с^{-1} : для никеля – $6,41 \cdot 10^{-3}$ и $6,4 \cdot 10^{-3}$, соответственно; для кобальта – $3,21 \cdot 10^{-3}$ и $3,28 \cdot 10^{-3}$ и железа – $4,14 \cdot 10^{-4}$ и $3,09 \cdot 10^{-3}$. Установлен первый порядок реакций по всем компонентам. Процессы выщелачивания, вероятнее всего, лимитируются диффузией реагентов, что определяет необходимость

организации более интенсивного перемешивания пульпы для ускорения процессов массопереноса. Показано, что компоненты достаточно полно извлекаются в раствор: никель на 93 %, кобальт на 88 %.

5. На основе теоретических данных сформулированы практические рекомендации для последующей реализации процесса в промышленных условиях.

Практическая значимость работы

1. На основании проведенных химического и гранулометрического анализов ОНР выявлено, что никель в руде находится как в составе песковой, так и шламовой фракций, что делает нецелесообразным выводить из переработки песковую фракцию.

2. Изучены закономерности влияния условий термохимической обработки руды – температуры, продолжительности, расхода соляной кислоты - на последующее выщелачивание. Установлено, что этот процесс позволяет перевести никель и кобальт в водорастворимые соединения (хлориды), а железо при этом образует нерастворимый в воде гематит.

3. Оптимизированы режимы термохимической обработки и последующего выщелачивания огарка, позволяющие перевести в раствор 93 % никеля и 88 % кобальта при минимальном (1,1 %) переходе в раствор железа.

4. Полученные модели и количественные характеристики влияния параметров на скорость процесса выщелачивания могут быть использованы в производственных условиях для прогнозирования производительности процесса.

5. Предложена схема переработки ОНР уральского региона по схеме «термохимическая обработка – водное выщелачивание - осаждение гидроксидов», позволяющая получить никелевый концентрат (11 % никеля), пригодный для переработки пирометаллургическим способом, что даст возможность использовать существующие плавильные мощности уральских заводов.

Методология и методы диссертационного исследования

Методологической основой исследования являются работы ведущих отечественных и зарубежных ученых, посвященные гидрометаллургической переработке окисленных никелевых руд. Используются стандартные компьютерные пакеты программ (STATISTICA, HSC), физико-химические методы исследований и анализа продуктов: спектрофотометрический (Specord 250, Analytik Jena) и атомно-абсорбционный анализ (novAA 300, Analytik Jena), рентгенофазовый анализ (Shimadzu XRD-7000C).

Положения и результаты, выносимые на защиту

1. Результаты исследований химического и гранулометрического состава ОНР.
2. Результаты термодинамических расчетов процессов выщелачивания ОНР и продуктов термохимической обработки руды.
3. Кинетические закономерности выщелачивания необработанной ОНР соляной кислотой и водного выщелачивания продуктов термохимической обработки руды.
4. Оптимальные условия термохимической обработки руды, обеспечивающие полный перевод никеля в водорастворимые соединения;
5. Параметры водного выщелачивания огарка после термохимической обработки.
6. Комбинированная технология переработки ОНР.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов обеспечивается их воспроизводимостью при использовании ряда независимых современных средств и методик эксперимента, аттестованных методик выполнения измерений, а также приемами математической статистики при обработке опытных данных.

Апробация работы

Результаты работы представлялись на всероссийских конференциях, в том числе: XII Всероссийская научная конференция «Урал индустриальный. Бакунинские чтения: Индустриальная модернизация Урала в XVIII—XXI вв.» (Екатеринбург, 2014 г); Международная конференция «Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья» (Плаксинские чтения – 2016) (г. Санкт-Петербург, 2016 г.); 13 Международная научная школа молодых ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых» (г. Москва, 2016 г); Всероссийский инженерный конкурс ВИК-2016 Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (г. Санкт-Петербург, 2016 г.).

Личный вклад соискателя

Научно-теоретическое обоснование, формирование цели и направлений исследований, непосредственное участие в проведении лабораторных исследований, анализе и обобщении полученных результатов, поиске закономерностей, подведение итогов работы, подготовка научных публикаций.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 7 научных работ, в том числе 2 статьи в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК, 1 патент РФ на изобретение.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа изложена на 132 страницах машинописного текста, включает 46 рисунков, 32 таблицы и состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 114 источников отечественных и зарубежных авторов и 4 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *введении* обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, представлены основные положения, выносимые на защиту, сформулированы научная новизна, научное и практическое значение работы.

В *первой главе* выполнен анализ литературных данных о современном состоянии металлургии никеля в России и мире. Дана характеристика окисленных никелевых руд и рассмотрены основные технологии их переработки гидрометаллургическими, пирометаллургическими и комбинированными способами. Обсуждены основные недостатки рассмотренных способов. На основе проведенного литературного анализа сформулированы основные направления исследования. Актуальность исследований по поиску новой технологии переработки окисленных никелевых руд Урала обусловлена следующими факторами:

- в последние годы, с одной стороны, наблюдается снижение цен на никель на мировом рынке, с другой стороны – технологии, используемые на предприятиях уральского региона, не удовлетворяют требованиям энергосбережения и экологии, являются убыточными. В то же время, в уральском регионе сосредоточены значительные запасы ОНР как в крупных, так и в небольших месторождениях. Месторождения разрабатываются открытым способом, руда достаточно рыхлая, что делает стоимость добычи относительно невысокой;

- обогащение руд традиционными физико-химическими методами неэффективно, поэтому на металлургическую переработку поступает огромная масса первичной руды. Применение пирометаллургических способов нерентабельно для переработки бедных силикатных никелевых руд.

Гидрометаллургические способы переработки - сернокислотное или аммиачно-карбонатное выщелачивание – практически неприменимы для уральских ОНР из-за повышенного содержания оксидов магния и кремния, а также сложного минералогического состава;

- применение кучного выщелачивания затруднено как химическим и минералогическим составом ОНР, так и их физическими свойствами, которые не позволяют сформировать «кучу» с хорошими фильтрационными свойствами.

Таким образом, поиск оптимальной технологии переработки ОНР уральского региона является на сегодняшний день весьма актуальной задачей. Наиболее рациональным, с нашей точки зрения, является создание комбинированной технологии, с использованием имеющегося оборудования уральских заводов. Применение соляной кислоты позволит вести процесс без повышенных давлений, получать хорошо фильтруемые осадки и вовлечь в переработку руды различного состава.

Во *второй главе* приведены результаты исследований химического, фазового и гранулометрического составов пробы окисленной никелевой руды Серовского месторождения. Химический состав руды, %: 1,44 Ni, 0,031 Co, 21,89 Fe₂O₃, 0,045 MnO, 1,45 CaO, 39,5 SiO₂, 6,45 Al₂O₃, 22,3 MgO, 0,3 Cu. Гранулометрический состав пробы определяли методом мокрого ситового отсева. Полученные фракции анализировали на Ni, Co, MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂ с применением атомно-абсорбционного спектрофотометра AAS vario 6 фирмы «Analytik Jena AG» (таблица 1).

Таблица 1 - Фракционный анализ пробы окисленной никелевой руды

Фракции	+ 6 мм	-6 + 2 мм	-2 +1,25 мм	-1,25+0,2 мм	-0,2 +0,1 мм	-0,1+0,08 мм	-0,08+0,056 мм	- 0,056 мм	Исх. Руда
Масса фракции, г	41,85	28,26	8,61	40,68	13,2	6,945	3,42	7,035	150,0
Выход фракции, %	27,9	18,84	5,74	27,12	8,8	4,63	2,28	4,69	100,0
Ni, %									
Содержание	0,2	0,35	0,47	1,36	2,3	2,34	2,42	2,5	1,44
Распределение	3,88	4,58	1,87	25,61	14,06	7,52	3,83	8,14	69,49
Co, %									
Содержание	0,023	0,028	0,032	0,034	0,039	0,039	0,04	0,041	0,031
Распределение	20,70	17,02	5,93	29,74	11,07	5,82	2,94	6,20	99,43
MgO, %									
Содержание	21,89	17,99	15,8	12,85	11,37	12,3	12,64	12,64	22,3
Распределение	27,39	15,20	4,07	15,63	4,49	2,55	1,29	2,66	73,27
Fe ₂ O ₃ , %									
Содержание	24,7	23,24	23,3	22,07	16,16	16,26	16,14	16,13	21,89
Распределение	31,48	20,00	6,11	27,34	6,50	3,44	1,68	3,46	100,01

Продолжение таблицы 1

Al ₂ O ₃ ,%									
Содержание	4,95	3,73	4,03	4,33	5,09	4,84	5,01	5,03	6,31
Распределение	21,89	11,14	3,67	18,61	7,10	3,55	1,81	3,74	71,498
SiO ₂ ,%									
Содержание	49,34	47,51	46,07	42,3	38,95	33,77	31,75	30,75	39,5
Распределение	34,85	22,66	6,69	29,04	8,68	3,96	1,83	3,65	111,37

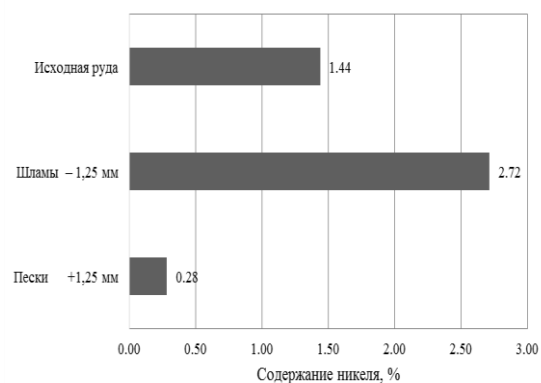
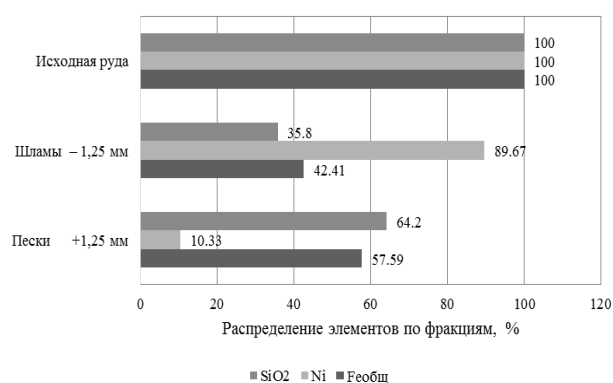


Рисунок 1 - Распределение никеля, железа и кремнезема по фракциям

Рисунок 2 - Содержание никеля во фракциях

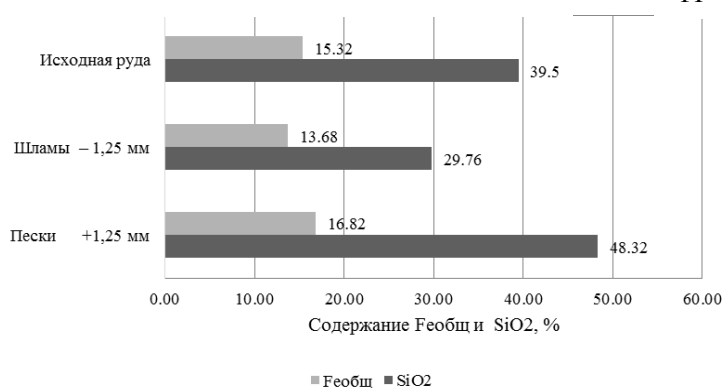


Рисунок 3 - Содержание железа и кремнезема во фракциях

Содержание никеля в шламовых фракциях (2,72 %) практически в два раза превышает содержание никеля в исходной руде (1,44 %) и на порядок выше содержания никеля в песковой фракции (0,28 %). Содержание железа в обеих фракциях примерно одинаково – 13,68 % в шламах и 16,82 % в песковой фракции; содержание SiO₂ в песковой фракции в 1,6 раза выше, чем в шламах (рисунки 2-3). Результаты исследований позволяют сделать вывод о нецелесообразности вывода из переработки песковых фракций – потери никеля в этом случае составят около 10 %, но предварительное разделение по фракциям даст возможность направлять на операцию измельчения только половину исходного материала.

Третья глава посвящена изучению закономерностей прямого солянокислого выщелачивания ОНР. Описана методика проведения экспериментов и результаты исследований кинетики солянокислого выщелачивания ОНР. Для оценки влияния расхода кислоты, температуры и продолжительности процесса на извлечение в раствор никеля применили метод математического планирования эксперимента (таблица 2). Анализ растворов проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре AAS vario 6 фирмы «Analytik Jena AG».

Таблица 2 - Матрица полного факторного эксперимента

номер оп	Кодовый масштаб			Натуральный масштаб			Извлечение Ni в раствор, %
	X1	X2	X3	расход HCl, г/г руды	t выщел, °C	T, час	Ni
1	1	1	1	1.5	90	4	83.3
2	-1	1	1	0.5	90	4	34.6
3	1	-1	1	1.5	20	4	53.8
4	-1	-1	1	0.5	20	4	7.9
5	1	1	-1	1.5	90	1	60.3
6	-1	1	-1	0.5	90	1	21.7
7	1	-1	-1	1.5	20	1	35.7
8	-1	-1	-1	0.5	20	1	4.7
9	0	1	1	1.00	90	4	39.1
10	0	1	-1	1.00	90	1	21.9
11	0	-1	1	1.00	20	4	21.3
12	0	-1	-1	1.00	20	1	12.6
13	1	0	-1	1.5	55	1	39.5
14	-1	0	1	0.5	55	4	33.7
15	-1	0	-1	0.5	55	1	19.8
16	1	0	1	1.5	55	4	69.5
17	-1	-1	0	0.5	20	2.5	5.6
18	1	1	0	1.5	90	2.5	80.7
19	-1	1	0	0.5	90	2.5	26.8
20	1	-1	0	1.5	20	2.5	43.7
21	0	0	0	1.00	55	2.5	34.9
22	0	0	-1	1.00	55	1	21.7
23	0	0	1	1.00	55	4	37.5
24	0	-1	0	1.00	20	2.5	18.9
25	0	1	0	1.00	90	2.5	33.6
26	1	0	0	1.5	55	2.5	53.6
27	-1	0	0	0.5	55	2.5	26.8

Проведенные исследования по оптимизации условий прямого выщелачивания ОНР соляной кислотой позволили определить следующие условия для максимального извлечения никеля в раствор: расход кислоты 1,5 г/г руды, температура 90 °С, продолжительность 4 часа. На втором этапе исследований провели выщелачивание руды в выбранных условиях и получили кинетические кривые извлечения в раствор никеля, железа и кобальта (рисунок 4). На основании полученных зависимостей извлечения от продолжительности процесса τ определили изменение скорости растворения $d\alpha_i/d\tau$ во времени дифференцированием данных, полученных для никеля, кобальта и железа (рисунок 5).

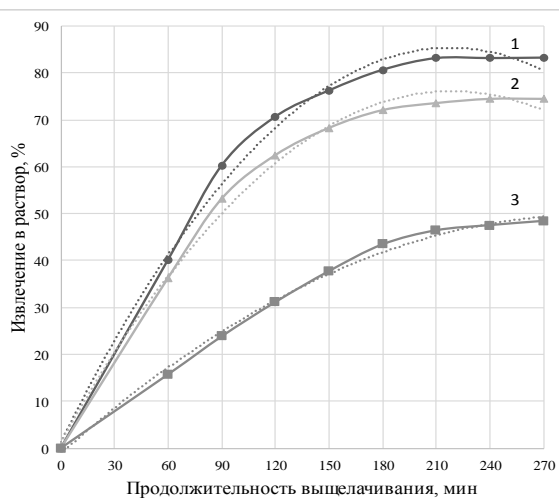


Рисунок 4 - Зависимость извлечения в раствор никеля, кобальта и железа от продолжительности выщелачивания при температуре 90 °С и расходе кислоты 1,5 г/г руды: 1 – Ni; 2 – Co; 3 – Fe

$$\varepsilon_{Ni} = -0.002 \cdot \tau^2 + 0.77 \cdot \tau + 1.21 \quad R^2 = 0.99$$

$$\varepsilon_{Co} = -0.002 \cdot \tau^2 + 0.69 \cdot \tau + 1.19 \quad R^2 = 0.99$$

$$\varepsilon_{Fe} = -0.001 \cdot \tau^2 + 0.34 \cdot \tau - 1.25 \quad R^2 = 0.99$$

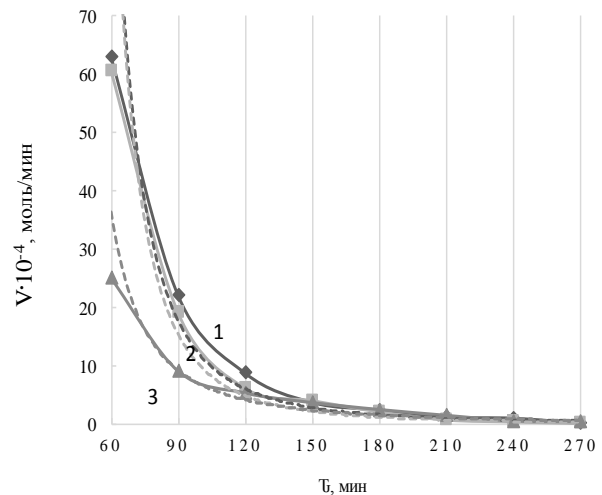


Рисунок 5 - Зависимость скорости растворения никеля, кобальта и железа от времени: 1 – Ni; 2 – Co; 3 – Fe

$$V_{Fe} = 36.27 \cdot \tau^{-1.99}, \text{ моль/мин} \quad R^2 = 0.91$$

$$V_{Ni} = 112.83 \cdot \tau^{-2.69}, \text{ моль/мин} \quad R^2 = 0.88$$

$$V_{Co} = 110.83 \cdot \tau^{-2.63}, \text{ моль/мин} \quad R^2 = 0.86$$

Определен первый порядок реакций выщелачивания по HCl для никеля, кобальта и железа, рассчитаны энергия активации и константы скорости (таблица 3).

Таблица 3 – Энергия активации и константы скорости реакций

	Ni	Co	Fe
E_a , кДж/моль	10,53	8,81	27,21
k , s^{-1} (363 K)	$5,31 \cdot 10^{-3}$	$6,43 \cdot 10^{-3}$	$4,01 \cdot 10^{-3}$

Значения энергии активации процесса выщелачивания для никеля и кобальта характерны для диффузионного режима. Полученное для железа

значение энергии активации дает возможность предположить переходный режим.

За 4,5 часа выщелачивания извлекли в раствор 83 % никеля, 74 % кобальта и 48,4 % железа. Полученные растворы содержали, г/дм³: 3 никеля, 12 железа, 0,06 кобальта. Основное количество никеля, кобальта и железа перешло в раствор за 2,5 часа, в дальнейшем рост извлечения был незначителен и за последующие 2 часа выщелачивания в раствор дополнительно перешло около 6 % никеля и кобальта, 18 % железа. Для нейтрализации кислоты (рН=1) была использована свежая ОНР. Основным нейтрализующим компонентом являлся оксид магния (содержание в руде 22,3 %). Нейтрализацию вели до рН=2,5, чтобы избежать интенсивного гидролиза Fe (III). Для определения диапазона рН начала осаждения гидроксидов на первой стадии (осаждение гидроксида железа) и на второй стадии (осаждение гидроксидов никеля и кобальта) рассчитали значения растворимости и рН начала осаждения гидроксидов (таблица 4).

Таблица 4 - Значения растворимости и рН начала осаждения гидроксидов

Соединение	ПР теоретические	Расчетные значения растворимости S^0 , моль/дм ³	Расчетные значения рН начала осаждения гидроксидов	
			на I стадии	на II стадии
Fe(OH) ₂	$8,0 \cdot 10^{-16}$	$5,85 \cdot 10^{-6}$	5,629	6,134
Fe(OH) ₃	$4 \cdot 10^{-38}$	$2,15 \cdot 10^{-13}$	1,586	2,201
Ni(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-14}$	$1,56 \cdot 10^{-5}$	6,816	6,819
Co(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-15}$	$7,37 \cdot 10^{-6}$	7,213	7,253

На рисунках 6-7 приведены зависимости остаточных концентраций железа, никеля и кобальта в растворе от рН на первой и второй стадии осаждения.

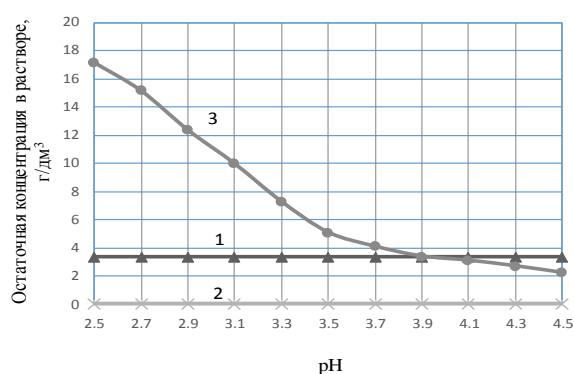


Рисунок 6 – Остаточное содержание ионов никеля, кобальта и железа в растворе в зависимости от рН на первой стадии осаждения: 1 – Ni; 2 – Co; 3 – Fe

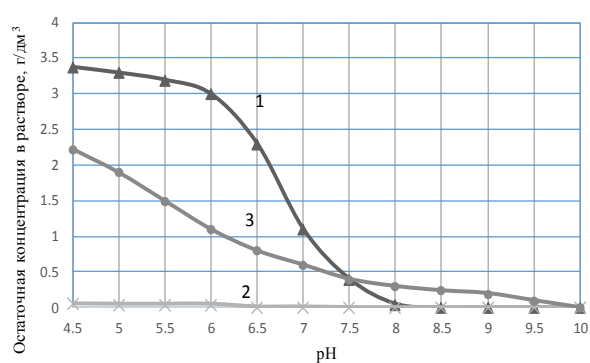


Рисунок 7 – Остаточное содержание ионов никеля, кобальта и железа в растворе в зависимости от рН на второй стадии осаждения: 1 – Ni; 2 – Co; 3 – Fe

Прямое солянокислородное выщелачивание не позволило достичь извлечения никеля в раствор более 83 % даже при температуре процесса 90 °С. Сквозное извлечение никеля по данной технологической схеме составило всего 79 %. Кроме того, при проведении экспериментов по прямому солянокислому выщелачиванию ОНР выявили существенные проблемы процесса - переход в раствор значительного количества железа, образование труднофилльтруемых пульп и потери никеля с осадками при нейтрализации растворов и осаждении железа; образование большого количества промывных вод.

Четвертая глава посвящена исследованию технологии, включающей термохимическую обработку руды и выщелачивание полученного продукта водой. Предварительная обработка руды соляной кислотой и последующая термическая обработка пульпы позволяет перевести никель и кобальт в водорастворимые хлориды, а железо перевести в гематит – нерастворимое в воде соединение. Для оценки возможности протекания химических реакций, идущих при термохимической обработке, рассчитали термодинамические функции реакций. Проведенные расчеты позволили определить температурный интервал (400-650 К) термохимической обработки. В результате проведенных экспериментов с использованием методики планирования эксперимента установили закономерности влияния параметров термохимической обработки (расхода соляной кислоты, температуры процесса и продолжительности) ОНР на извлечение в раствор металлов при последующем выщелачивании (рисунки 8-10).

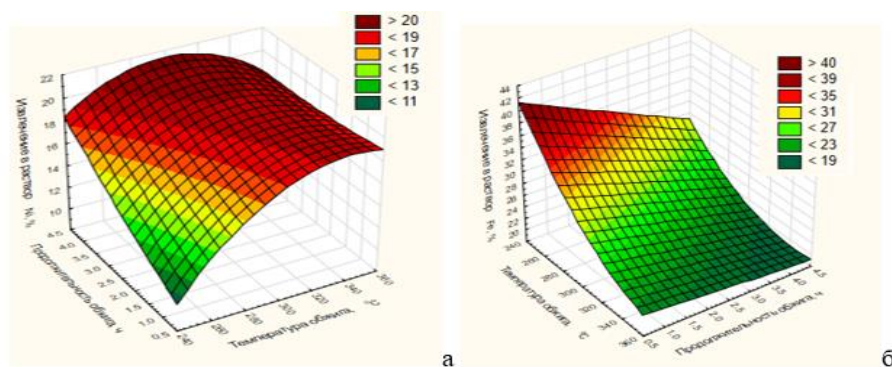


Рисунок 8 - Влияние температуры и продолжительности термохимической обработки (при расходе кислоты 0,5 г/г руды) на извлечение в раствор никеля (а) и железа (б)

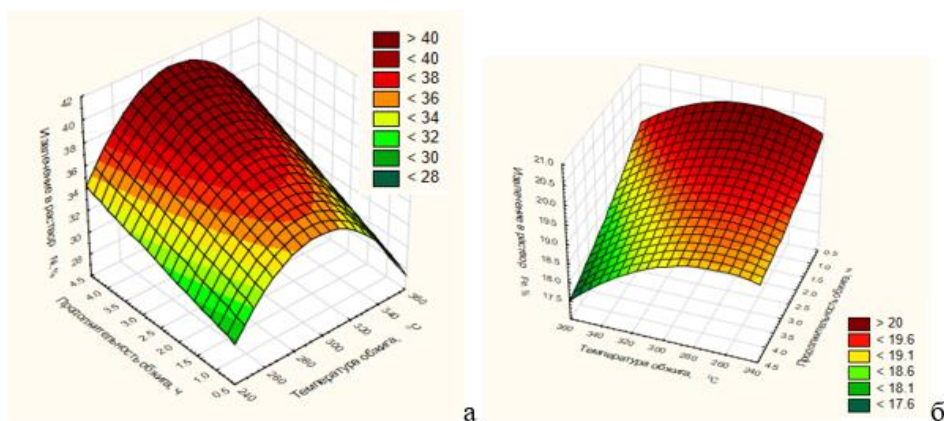


Рисунок 9 - Влияние температуры и продолжительности термохимической обработки (при расходе кислоты 1 г/г руды) на извлечение в раствор никеля (а) и железа (б)

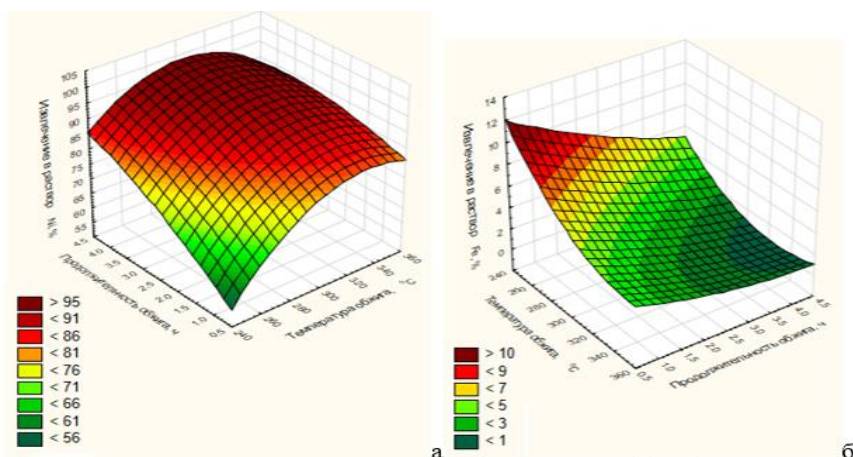


Рисунок 10 - Влияние температуры и продолжительности термохимической обработки (при расходе кислоты 1,5 г/г руды) на извлечение в раствор никеля (а) и железа (б)

Таким образом, для никеля главным фактором максимального перехода в раствор оказывается расход кислоты, для железа главным фактором минимального перехода в раствор - температура и продолжительность термохимической обработки.

Нами предложены условия термохимической обработки, обеспечивающие при последующем выщелачивании максимальный переход в раствор никеля и минимальный железа: температура 300 °С, продолжительность 4 часа, расход кислоты 1,5 г/г руды. После определения оптимальных условий термохимической обработки провели эксперименты по водному выщелачиванию полученного огарка при температурах 20 °С и 90 °С; продолжительность выщелачивания 4,5 часа. Зависимости извлечения металлов в раствор от температуры процесса для никеля, кобальта и железа приведены на рисунке 11.

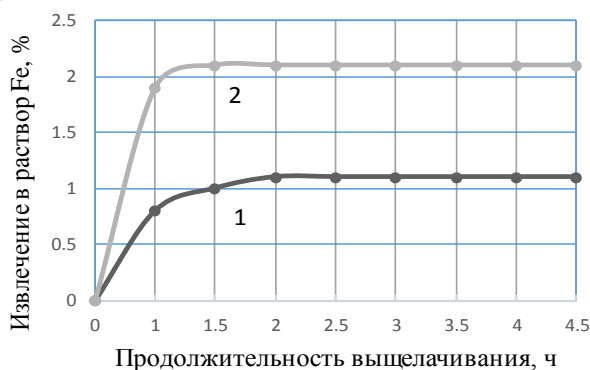
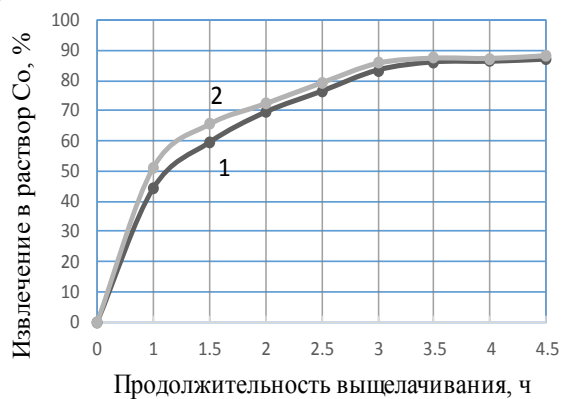
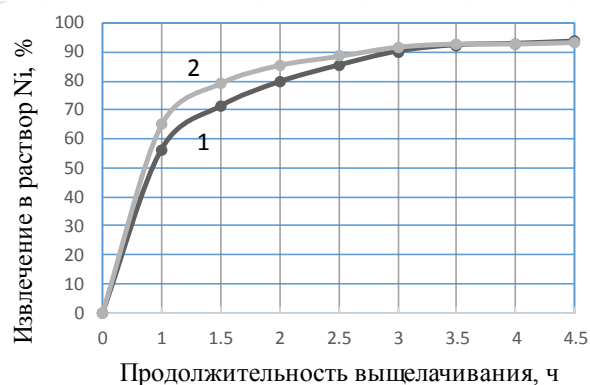


Рисунок 11 - Зависимости извлечения в раствор никеля (а), кобальта (б) и железа (в) при водном выщелачивании: 1 – 20 °С; 2 - 90 °С

Извлечение в раствор никеля составило 93 % как при температуре 20 °С, так и при 90 °С; кобальта – 88 %; извлечение в раствор железа с повышением температуры выщелачивания возрастает в 2 раза (с 1,1 % до 2,1 %), что, в данном случае, является отрицательным фактором. На основании полученных данных выбрали оптимальные параметры выщелачивания: продолжительность 3 ч и температуру 20 °С.

Полученные в результате выщелачивания растворы содержали, г/дм³: 2 никеля, 0,04 кобальта, 0,25 железа и 11,6 кислоты. Для выделения никеля из полученных растворов рассмотрели процессы сорбции никеля на модифицированном коксе и осаждение никеля и кобальта в виде гидроксидов известковым молоком.

Для повышения сорбционной емкости кокса использовали модификаторы - бутиловый ксантогенат калия (БКК) и техническое масло. БКК с никелем образует труднорастворимое устойчивое соединение - ксантогенат никеля $(C_5H_9OCSS)_2Ni$ (ПР $1,35 \cdot 10^{-5}$). Микрограммовые концентрации в растворе ионов ксантогената определяли спектрофотометрией на спектрофотометре SPECORD 250 (спектральный диапазон – 190-1100 нм) в кварцевых кюветах. Применяли метод атомно-абсорбционного анализа на приборе novAA 300, Analytik Jena. Микрофотографии исходного и

модифицированного кокса, выполненные с помощью цифрового микроскопа, приведены на рисунке 12. Результаты опытов по сорбции никеля на коксе, модифицированном ксантогенатом, представлены в таблице 5.

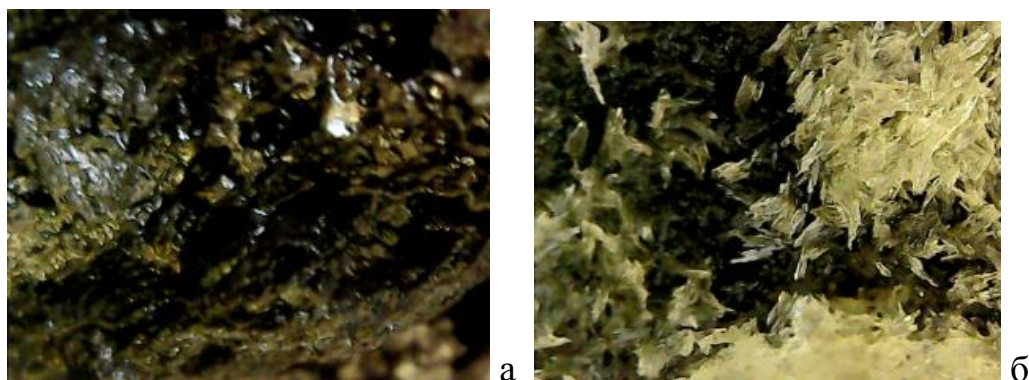


Рисунок 12 – Микрофотографии образцов кокса (увеличение 120-140 раз): а – исходный кокс; б – кокс, модифицированный ксантогенатом

Таблица 5 – Результаты опытов по сорбции никеля модифицированным БКК коксом

τ , мин	C_{Ni} в растворе, г/дм ³	Масса никеля в растворе, г	Доля сорбированного никеля, %
0	2,165	1,083	0
10	2,112	1,056	1,22
20	2,011	1,006	4,67
30	1,756	0,878	11,78

При проведении экспериментов выявили проблему слабого закрепления образовавшегося осадка на поверхности кокса, кроме того, кокс даже в сочетании с БКК оказался слабым собирателем. В качестве дополнения к БКК использовали неионогенный (аполярный) собиратель – техническое масло. Для получения масляной эмульсии ксантогената в масле 75 мл масла смешивали с навеской ксантогената 0,75; 1,125; 1,5 г. После модификации кокс промывали водой, сушили или не подвергали никакой дополнительной обработке перед помещением в никелевый раствор. Подготовленный сорбент заливали 50 мл раствора с концентрацией никеля 2,5 г/дм³. Продолжительность процесса сорбции составляла 20-30 минут. Результаты балансных опытов представлены на рисунке 13.

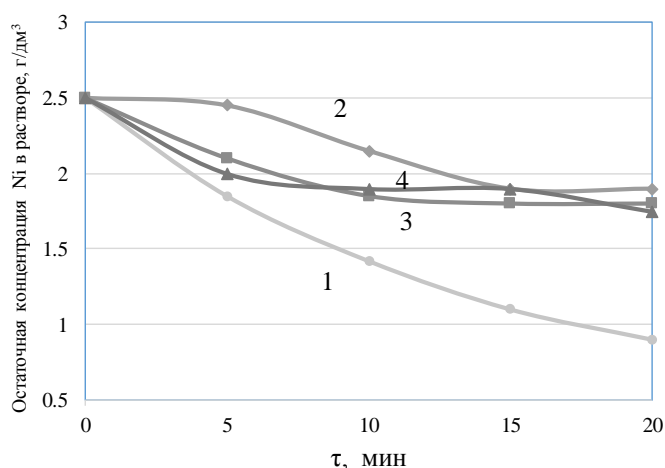


Рисунок 13 - Зависимость изменения содержания никеля в растворе при сорбции модифицированным коксом: 1 образец – выдержан в эмульсии «масло+БКК» в течение 5 ч; 2 образец – выдержан в эмульсии «масло+БКК» 5 ч, сушка– 2 ч; 3 образец – выдержан в масле 5 ч, непосредственно помещен в раствор никеля; 4 образец – выдержан в масле 5 ч, сушка 1 ч

Максимальное извлечение никеля из растворов не превышало 52,5 %, что является неудовлетворительным результатом. Поэтому в качестве способа выделения никеля из растворов был выбран способ осаждения в виде гидроксидов.

В отличие от растворов прямого выщелачивания, после выщелачивания с предварительной термохимической обработкой растворы не требуют нескольких стадий нейтрализации и осаждения, т.к. концентрация кислоты в растворе невысока - 11,6 г/дм³, а концентрация железа (0,25 г/дм³) примерно в 10 раз ниже концентрации никеля (2 г/дм³). Зафиксированы следующие последовательно протекающие стадии – нейтрализация кислоты без видимого изменения концентраций металлов в растворе и осаждение гидроксидов Fe (III); при достижении pH =5 начинается осаждение гидроксидов Ni и Co. Полное осаждение гидроксидов Ni и Co заканчивается при pH=8,1.

Зависимости остаточного содержания ионов никеля, кобальта и железа в растворе от pH осаждения приведены на рисунке 14.

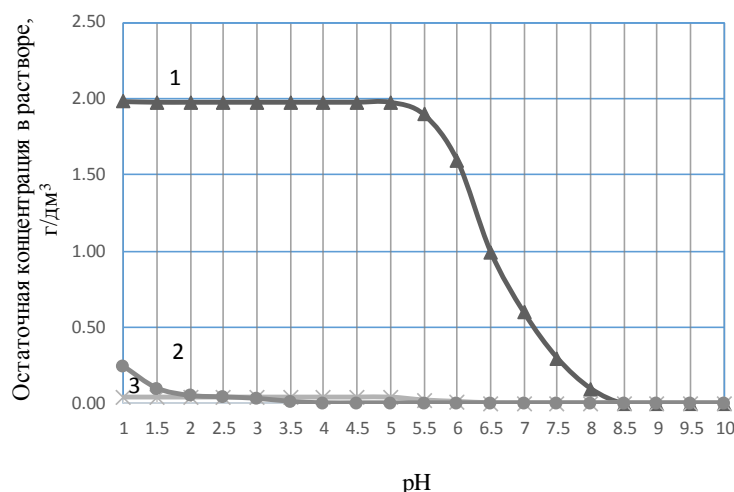


Рисунок 14 - Остаточное содержание ионов никеля, кобальта и железа в растворе в зависимости от pH при осаждении гидроксидов: 1 – Ni; 2 – Co; 3 – Fe

В результате экспериментов по коллективному осаждению гидроксидов металлов получили осадок, в который полностью перешли гидроксиды никеля и кобальта, содержание никеля составило около 11,8 %, что дает возможность рассматривать полученный продукт как никелевый концентрат, который можно переработать пирометаллургическим способом. Предлагаемая схема переработки ОНР приведена на рисунке 15.

На основании полученных данных выполнили предварительную технико-экономическую оценку предлагаемой технологии для предприятия (гидрометаллургического цеха) производительностью по никелевой руде 1000000 т/г. Выпуск товарной продукции – 13000 тонн никеля в концентрате. Расчетный срок реализации проекта – 10 лет. Ожидаемая прибыль 29094,6 рублей на тонну никеля в концентрате. Полученные результаты свидетельствуют, что технология является рентабельной и перспективна для дальнейшего освоения.

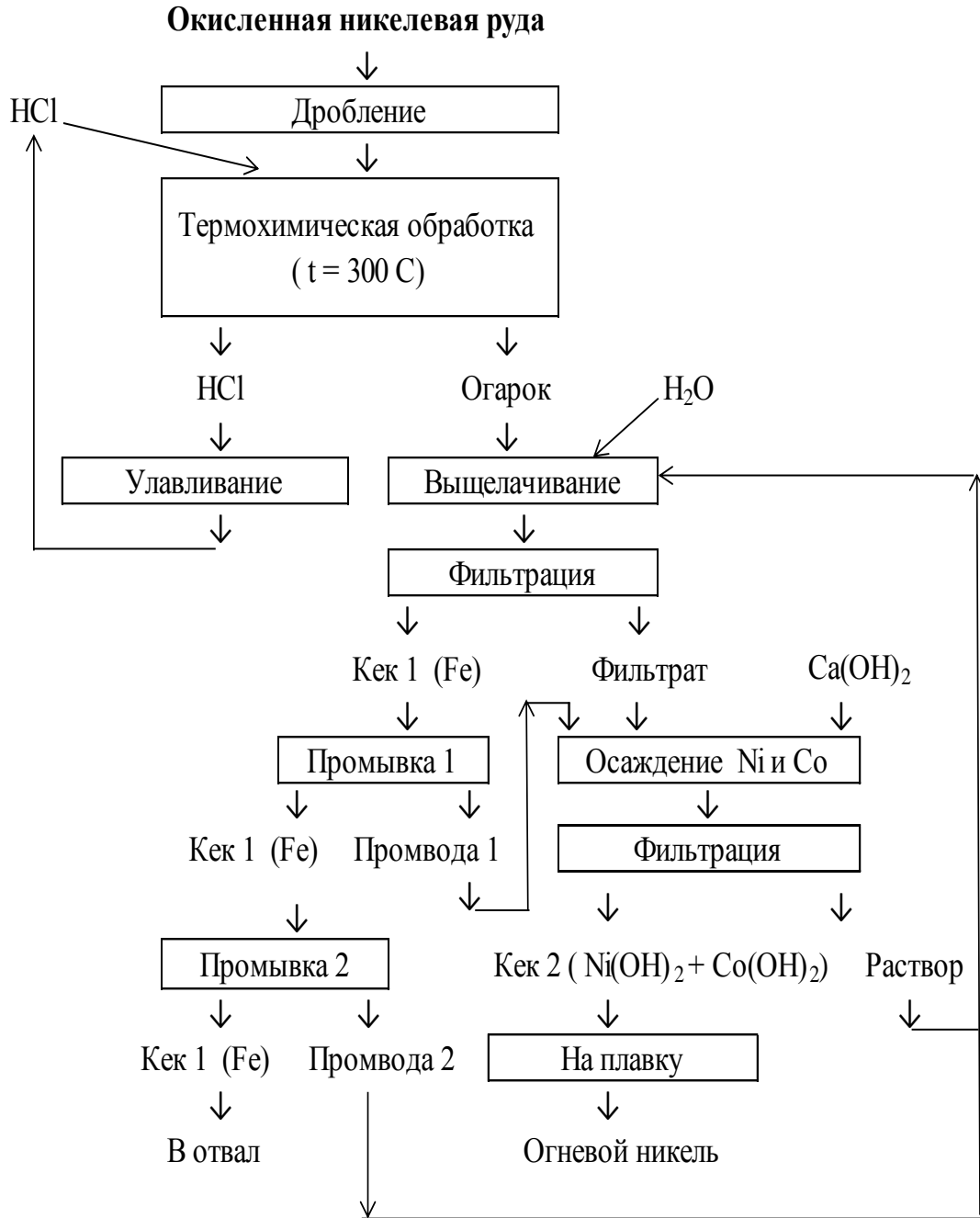


Рисунок 15 - Принципиальная технологическая схема выщелачивания ОНР с предварительной термохимической обработкой

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Анализ литературных источников показал, что в настоящее время отсутствует в промышленности технология переработки ОНР с использованием солянокислых сред. Актуально исследование процессов,

протекающих при прямом солянокислом выщелачивании ОНР и комбинации процессов «термохимическая обработка-водное выщелачивание».

2. Объектом исследований выбрана высокомагнезиальная руда Серовского месторождения – одного из крупнейших рудников на Урале; принято представленное содержание никеля в руде 1,44 %. Основными составляющими в исходной пробе являются кремнезем, оксиды железа и оксид магния. В изученных фракциях содержание кремнезема уменьшается от крупного класса к тонкому. Содержания оксида железа и оксида магния сопоставимы для всех фракций.

3. Основная часть никеля (89,67 %) приходится на шламовые фракции (крупность -1,25 мм), соответственно, содержание никеля в них практически в два раза превышает содержание никеля в исходной руде. Содержание железа в обеих фракциях примерно одинаково – 13,68 % в шламах и 16,82 % в песковых фракциях.

4. Согласно термодинамическим расчетам, температура реакций процесса выщелачивания оказывает негативное влияние на извлечение в раствор железа: при повышении температуры с 293 до 363 К величина $\lg K$ для оксидов железа снижается с 11,8 до 1,6; для соединений никеля и кобальта уменьшение величины $\lg K$ менее заметно – с 16-18 до 10-11.

5. Определены кинетические параметры процесса солянокислого выщелачивания ОНР в интервале температур 20-90 °С. Установлено, что выщелачивание никеля и кобальта проходит в диффузионном режиме, а железа – в переходном, что согласуется с экспериментальными результатами: предположительно, лимитирующей стадией процесса является акт внутридиффузионного торможения.

6. Для прямого солянокислого выщелачивания ОНР предложены следующие условия вскрытия исходного сырья: расход кислоты 1,5 г/г руды; температура 90 °С, продолжительность 3 часа, что позволяет извлечь в раствор до 83 % никеля.

7. Использование предварительной термохимической обработки руды в смеси с соляной кислотой увеличивает селективность выщелачивания никеля и кобальта; железо в этих условиях образует нерастворимый в воде гематит.

8. Исследована кинетика выщелачивания компонентов продукта термохимической обработки. Определены константы скорости реакций при температуре 293 К и 363 К: для никеля – $6,41 \cdot 10^{-3}$ и $6,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ соответственно; для кобальта - $3,21 \cdot 10^{-3}$ и $3,28 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и железа - $4,14 \cdot 10^{-4}$ и $3,09 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Установлен первый порядок реакций по HCl для всех компонентов. Процессы выщелачивания протекают в диффузионной области и, вероятнее всего, лимитируются диффузией реагентов, что определяет необходимость

организации более интенсивного перемешивания пульпы. Методом математического планирования эксперимента определены оптимальные параметры водного выщелачивания продукта термохимической обработки, при которых достигается извлечение в раствор никеля на 93 %, кобальта на 88 %. При этом в раствор переходит не более 1,1 % железа.

9. На основании полученных экспериментальных данных предложена технологическая схема переработки окисленной никелевой руды Серовского месторождения, включающая термохимическую обработку руды, водное выщелачивание и осаждение гидроксидов никеля и кобальта. Технология обеспечивает высокое сквозное извлечение никеля, железо выводится из процесса в виде кека на стадии выщелачивания.

10. Предварительные экономические расчеты показали, что при реализации комбинированной технологии переработки ОНР экономический эффект получения никелевого концентрата составит порядка 29 тыс руб/т никеля. Подготовлен регламент для испытания технологии в укрупненном масштабе.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования

Дальнейшую работу по тематике диссертации целесообразно продолжить в следующих направлениях:

1. Изучение методов вывода кальция из растворов выщелачивания.
2. Изучение поведения магния в условиях солянокислого выщелачивания и поиск путей получения магния в виде товарной продукции.
3. Поиск путей снижения расхода соляной кислоты.
4. Изучение возможности применения технологии «жидкостная экстракция – электроэкстракция» для выделения никеля и кобальта из растворов водного выщелачивания и получения катодного металла.
5. Поиск и опробование альтернативных хлорирующих агентов, в том числе в смеси с соляной кислотой.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определённых ВАК:

1. Колмачихина О.Б. Исследование солянокислого выщелачивания окисленной никелевой руды Серовского месторождения / **О.Б.Колмачихина**, В.Н. Колмачихин, С.С. Набойченко // *Металлург.-2015.-№1-С.91-94 (0,29 п.л. / 0,15 п.л.)*.

Kolmachikhina O.B. Study of serov deposit oxidized nickel ore hydrochloric acid leaching / O.B.Kolmachikhina, V.N.Kolmachikhin, S.S. Naboichenko // Metallurgist.- 2015. - T. 59. № 1-2. -С. 87-89 (0,29 п.л. / 0,15 п.л.).

2. Колмачихина О.Б. Подготовка окисленных никелевых руд к гидрометаллургической переработке / **О.Б.Колмачихина**, А.А.Чунарев, С.С.Набойченко // *Металлург.-2015.- №8 - С.85-88 (0,29 п.л. / 0,15 п.л.)*.

Kolmachikhina O.B. Preparation of oxidized nickel ores for hydrometallurgical processing / O.B.Kolmachikhina, A.A. Chunarev, S.S. Naboichenko / Metallurgist. - 2015. - T. 59. № 7. - С. 727-732 (0,29 п.л. / 0,15 п.л.).

Патент

3. Колмачихина О.Б. Способ измельчения минерального сырья / В.Г.Лобанов, П.А.Замотин, И.С. Абдрахманов, **О.Б.Колмачихина**, А.С.Павченко, В.И. Опошнян // Патент РФ на изобретение № 2641527, опубли. 18.01.2018, Бюл. № 2

Тезисы докладов и материалы конференций:

4. Колмачихина О.Б. Обзор методов переработки окисленных никелевых руд и перспективы развития на Урале никелевого производства / **О.Б.Колмачихина**, А.А.Чунарев, С.С.Набойченко // Урал индустриальный: Бакунинские чтения: тезисы докладов Всероссийской научной конференции. – Екатеринбург: УрФУ, 2014.– С.333-335(0,2 п.л./ 0,1 п.л.).

5. Колмачихина О.Б. Исследование особенностей извлечения никеля из технологических растворов с использованием модифицированного кокса /**О.Б.Колмачихина**, Ю.А.Напольских, В.В.Егоров, В.Г.Лобанов// Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья: материалы Международной конференции «Плаксинские чтения-2016». –Санкт-Петербург, 2016.– С.563-565 (0,2 п.л./0,1 п.л.).

6. Колмачихина О.Б. Исследования по утилизации сернистых газов при переработке окисленных никелевых руд / **О.Б. Колмачихина**, А.А.Загвоздкин, В.Г. Лобанов // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья. Материалы XXII Международной научно-технической конференции. - Екатеринбург: УГГУ, 2017. - С. 249-252 (0,2 п.л. / 0,1 п.л.).

7. Колмачихина О.Б. Применение модифицированного кокса для извлечения никеля из технологических растворов /**О.Б.Колмачихина**, Ю.А.Напольских, В.В. Егоров// Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых. Материалы 13 Международной научной школы молодых ученых и специалистов. 21-25 ноября 2016 г. – Москва, ИПКОН РАН, 2016 - С.257-259 (0,2 п.л. / 0,1 п.л.).