

УДК 665.343:622.234.42(470.5)

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД УРАЛЬСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

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

Институт горного дела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург

E-mail: kl-anton-mih@yandex.ru

Изучены закономерности перколяционного выщелачивания никеля из различных типов окисленных руд Урала. Показана возможность отработки данных руд методом кучного выщелачивания растворами серной кислоты 50...100 кг·м⁻³. Предложена технологическая схема переработки полученных продуктивных растворов, предполагающая осаждение концентрата гидроокиси никеля из растворов, предварительно очищенных от примесей методом гидролитического осаждения. Установлено, что реализация данной технологии позволит получать концентрат с содержанием никеля 26...30 % при извлечении никеля из раствора в концентрат на уровне 92...98 %.

Ключевые слова:

Серная кислота, кучное выщелачивание, никель, окисленные руды, осаждение.

Key words:

Sulfuric acid, heap leaching, nickel, oxidized ores, precipitation.

Конъюнктура мирового рынка никеля, определяемая в первую очередь спросом на нержавеющие и легированные стали, представляется в перспективе благоприятной, поэтому многие компании в настоящее время расширяют действующие предприятия и стремятся к освоению новых никелевых месторождений. Наиболее высок интерес к месторождениям так называемых окисленных никелевых руд.

В России месторождения руд данного типа сосредоточены на Урале: в Челябинской, Свердловской и Оренбургской областях. Ресурсная база уральских предприятий достаточно велика, но качество руд является невысоким — среднее содержание никеля составляет менее 1 %. Используемая металлургическая технология их переработки (шахтная плавка) морально устареваает, поскольку является весьма дорогостоящей [1].

Аналогично практике получения других цветных металлов многие исследователи различных стран пытаются найти экономически выгодные гидрометаллургические методы переработки окисленных никелевых руд, основанные на сернокислотном выщелачивании.

Из литературных источников России известно, что в ряде экспериментов по сернокислотному выщелачиванию никеля из окисленных руд достигалось приемлемое извлечение (70 %), но процесс протекал весьма медленно [2, 4]. Таким образом, для уральских руд не исключена возможность отработки их методом кучного или подземного выщелачивания с последующей гидрометаллургической переработкой продуктивных растворов.

Поэтому в данной работе было проведено исследование влияния природы минерализации окисленных никелевых руд Урала на технологические показатели их сернокислотного выщелачивания применительно к процессам кучного выщелачивания. Исследования проводились на трех технологических типах руд одного из месторождений Урала,

т. е. на так называемых окисленных, полуокисленных и слабоокисленных рудах [2].

Разделение руд на данные типы соответствует следующим характеристикам. Окисленные руды характеризуют преимущественно верхнюю часть разреза месторождения, обогащаясь, таким образом, в большей степени минералами железа с незначительным содержанием минералов магния (серпентиниты). Полуокисленные руды характеризуют в основном среднюю часть разреза и содержат в своем составе примерно равные количества магния и железа. Неокисленные (слабоокисленные) руды залегают в нижних частях разреза, обогащаясь в результате процессов выветривания в большей степени соединениями магния.

В работе использовались окисленные руды следующего состава, %: 0,81 Ni, 0,021 Co, 27,1 Fe, 3,10 Mg, 0,80 Al, 0,61 Mn, 28,5 Si. Слабоокисленные руды, использованные в экспериментах, имели следующий состав, %: 1,02 Ni, 0,015 Co, 6,58 Fe, 12,60 Mg, 0,77 Al, 0,20 Mn, 27,0 Si. В то же время состав используемой пробы полуокисленных руд был следующим, %: 1,01 Ni, 0,017 Co, 10,95 Fe, 8,59 Mg, 1,27 Al, 0,28 Mn, 25,4 Si. Очевидно, что данные руды являются типичными для месторождений Урала [2].

Эксперименты по моделированию перколяционного выщелачивания проводились с растворами серной кислоты 50 и 100 кг·м⁻³, поскольку данные режимы позволяют существенно ускорить достижение максимальной кислотоемкости пород, необходимой для выработки никеля [3, 4].

Эксперименты по моделированию подземного и кучного выщелачивания проводились в вертикальных полиэтиленовых перколяторах, вмещающих навески руды по 20 кг. Подача выщелачивающего раствора осуществлялась сверху вниз со скоростью 0,05 Ж: Т/сут, имитируя, таким образом, условия кучного выщелачивания. Выходящие из нижней части перколяторов растворы анализи-

ровались на содержание никеля и серной кислоты, в результате чего рассчитывалось извлечение никеля в раствор, а также удельный расход серной кислоты.

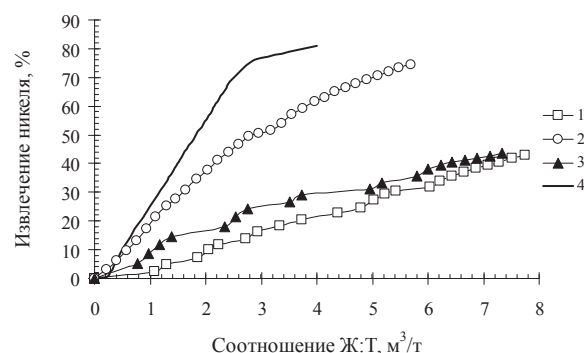


Рис. 1. Кинетические кривые выщелачивания никеля в перколяционном режиме из окисленной (1), слабоокисленной (2) и полуокисленной (3) руд раствором серной кислоты $50 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, а также из полуокисленной руды раствором $100 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ (4)

Как видно из рис. 1, наилучшие показатели демонстрирует эксперимент с полуокисленной рудой. Выход никеля в раствор происходил практически с постоянной скоростью до достижения извлечения на уровне около 75 %. При этом получаемые продуктивные растворы практически не содержали избыточной серной кислоты. Значения pH растворов колебались на уровне 2,0...2,6, что соответствовало концентрации серной кислоты на уровне 0,5...2,0 $\text{кг} \cdot \text{дм}^{-3}$. Последнее чрезвычайно важно, т. к. отсутствие необходимости поддерживать высокое значение концентрации серной кислоты в продуктивных растворах благоприятно сказывается на снижении ее расхода на выщелачивание (в соответствии с рис. 1). Кроме того, в этом случае снижается расход осадителя при дальнейшей переработке растворов.

Поставленный на полуокисленной руде дополнительный эксперимент с выщелачивающим раствором, содержащим $100 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ серной кислоты, также характеризуется благоприятными значениями pH продуктивных растворов (на уровне 2,0...2,5), в то время как скорость извлечения никеля повышается практически вдвое.

Для слабоокисленных руд также характерно получение продуктивных растворов с незначительной избыточной кислотностью (pH 2,0...2,2) в течение всего времени работы перколятора, в то время как извлечение никеля протекает более медленно.

Наихудшие показатели кинетики извлечения получены в эксперименте с сильноокисленной рудой. В последнем случае наблюдались более высокие концентрации серной кислоты в продуктивных растворах. Так, до достижения соотношения Ж:Т=4 по пропущенным растворам концентрация серной кислоты в продуктивных растворах поддерживалась устойчиво на уровне 8...10 $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Затем начал наблюдаться подъем содержания серной ки-

слоты с 10 до 15 $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$, и далее до 20...25 $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ при Ж:Т=7...8. Очевидно, что отработку окисленных руд методом кучного или подземного выщелачивания целесообразно проводить с многократной циркуляцией растворов с целью минимизации значения остаточной кислотности в продуктивных растворах, чего не требуется при отработке остальных типов руд.

Попытка провести выщелачивание слабоокисленной руды раствором с содержанием серной кислоты на уровне $100 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ привела к полному прекращению фильтрации растворов через колонку. По-видимому, это является результатом коагуляции межрудного пространства вследствие выпадения осадка гипса. Таким образом, использование в процессах перколяционного выщелачивания слабоокисленных руд растворов с содержанием серной кислоты выше $50 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ нецелесообразно.

В целом, все изученные типы руд пригодны к отработке перколяционными методами. Выявленные закономерности их выщелачивания позволяют оптимизировать данный процесс путем регулирования состава выщелачивающих растворов и режимов их подачи в зависимости от типа руд.

Поскольку основным типом руд никелевых месторождений являются полуокисленные руды, а также ввиду высоких показателей, достигнутых при их выщелачивании, было принято решение об укрупненных испытаниях на пилотной установке кучного выщелачивания при режиме подачи растворов с концентрацией кислоты $100 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Продуктивные растворы, полученные при работе данной установки (по достижению извлечения никеля на уровне 74 %), далее объединялись и использовались для разработки технологической схемы их переработки.

Полученный раствор характеризовался следующим составом по основным компонентам, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$: Ni — 1,564; Fe — 8,18; Al — 0,83; Mg — 13,3; H_2SO_4 — 5. Данный состав раствора является типичным для процессов сернокислотного выщелачивания большинства никелевых руд уральских месторождений [3, 4].

Исходя из химического состава продуктивных растворов нами принят наиболее простой и дешевый вариант схемы переработки растворов, предполагающий их очистку от железа и алюминия известковым молоком с выделением гидратного осадка и осаждение концентрата гидроокиси никеля щелочным реагентом. Заключительным этапом целесообразно осуществлять осаждение гидроокиси магния из маточных растворов осаждения никеля с целью предотвращения накопления солей магния в оборотных растворах.

Из технологии нейтрализации и очистки растворов суспензией известкового молока известно, что наиболее целесообразно проводить эту операцию при повышенных температурах: в данных случаях реакция протекает быстро и полно. Вместе с тем, известно также, что в зависимости от значения pH, при котором проводится железо- и алюми-

очистка, изменяется как количество примесей (а значит, и состав получаемого концентрата), так и степень извлечения никеля в черновой концентрат. Исходя из этих соображений раствор после выщелачивания нейтрализовывался известковым молоком при различных температурах до значений pH в интервале 2,5...6,5. В каждом случае фиксировалось время установления pH. Температура процесса варьировалась при каждом значении pH, составляя следующие значения, °C: 6, 20, 60, 80. Значение температуры в 6 °C выбрано с целью проверки возможности проведения процесса в зимнее время в условиях открытого участка кучного выщелачивания. Полученные нейтрализованные пульпы, в свою очередь, подвергались фильтрации, после чего отфильтрованный осадок промывался водой при массовом соотношении промывной воды к маточной влаге осадка на уровне 3:1. Фильтрат и маточный раствор промывки объединялись, после чего производился химический анализ элементов в объединенном растворе. На основании анализов раствора рассчитывались потери элементов с осадком. Результаты эксперимента представлены на рис. 2.

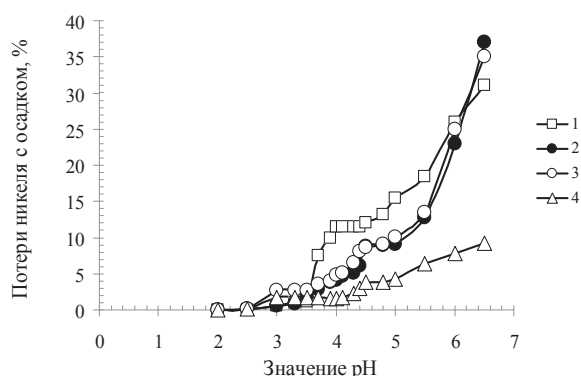


Рис. 2. Зависимость величины потерь никеля с осадком от pH на операции железоалюмоочистки при различных температурах процесса, °C: 6 (1), 20 (2), 60 (3), 80 (4)

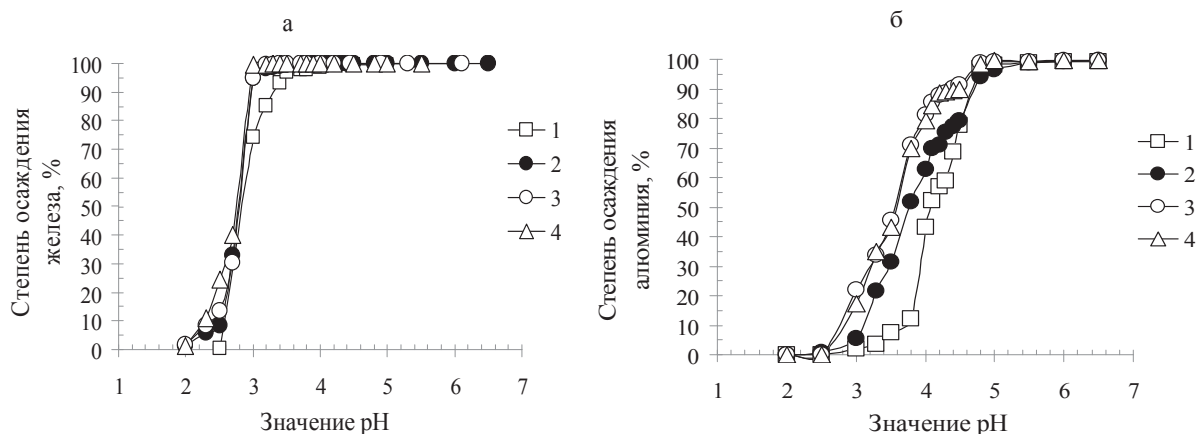


Рис. 3. Зависимость степени осаждения железа (а) и алюминия (б) от pH на операции железоалюмоочистки при различных температурах процесса, °C: 6 (1), 20 (2), 60 (3), 80 (4)

По данным рисунка, иллюстрирующего зависимость потерь элементов с осадком от pH операции при различных температурах, очевидно, что рост температуры при условии постоянства значения pH приводит к резкому сокращению остаточного содержания примесей железа в растворе. В частности, при повышенных температурах полнота очистки от железа обеспечивается уже при pH=3,0, в то время как достижение аналогичных показателей при низких температурах требует повышения значения pH до 4,0...4,5. При этом начало осаждения железа наблюдается уже при pH=2,8...3,0 даже в условиях низких температур процесса. В то же время показатели очистки раствора от алюминия при равных значениях pH улучшаются незначительно с повышением температуры.

Показатели потерь никеля с осадком, напротив, значительно уменьшаются с повышением температуры процесса. Очевидно, что минимизировать потери можно при условии проведения процесса железоочистки при pH 3,0...3,5. В данной области pH для всех значений температур потери никеля практически не изменяются в зависимости от значения pH, не превышая 5 %.

Наименьшие значения потерь фиксируются при максимальной температуре 80 °C. При данной температуре процесса значения потерь никеля с осадком стабилизируются в более широком интервале pH, составляющем 3,0...4,0, и составляют не более 1...2 %.

Кроме того, проведение осаждения при высоких температурах (60...80 °C) приводит к сокращению времени взаимодействия с 2,5...2,8 до 1 ч сравнительно с экспериментами, проведенными при температурах 6...20 °C, что указывает на эффективность применения повышенных температур с целью снижения капитальных затрат на емкостное оборудование. Кроме того, выявлено, что применение повышенных температур позволяет снизить расход осадителя на 13...18 % в условиях достижения равновесного значения pH, что также экономически выгодно. Все это указывает на

необходимость максимального повышения температуры операции железоалюмоочистки.

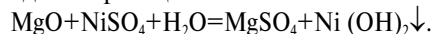
Из изложенного выше очевидна также целесообразность ограничения интервала pH операции железоалюмоочистки на уровне 3,0...4,5. Поэтому изучение процессов осаждения никелевого концентрата проводилось из фильтратов, полученных при железоалюмоочистке в области значений pH=3,0...4,5 с интервалом изменения pH на уровне 0,5. Температура варьировалась на уровнях, указанных выше.

Полученные образцы растворов с операции железоалюмоочистки, в свою очередь, подвергались нейтрализации при различных значениях pH и температуры с целью выявления оптимальных условий осаждения никелевого концентрата. Значения температуры задавались на уровне 20 и 60 °С. На основании рекомендаций литературных источников [1] можно предположить, что нижним пределом осаждения гидроокиси никеля является pH=7,0, в то время как верхний предел значений pH ограничен значением 9,0, при котором начинается осаждение гидроокиси марганца и магния, в результате чего возможно сильное разубоживание никелевого концентрата. Поэтому значения pH операции осаждения гидроокиси никеля варьировались в интервале 7,0...8,8.

Определенные трудности представлял собой выбор осадителя для проведения операции получения никелевого концентрата. Очевидно, что применение в качестве осадителей таких традиционных реагентов, как гидроокись натрия или сода, невозможно, т. к. это приводит к накоплению в схеме солей натрия, вывод которых из технологических вод чрезвычайно затруднен. Поэтому выбор был остановлен на суспензии жженой магнезии.

Выбор в качестве осадителя суспензии окиси магния обусловлен тем, что в схеме изначально должен быть предусмотрен узел очистки растворов от примесей магния. Таким образом, в условиях применения магнезимального молока отсутствует риск накопления магния в оборотных технологических растворах, что чрезвычайно важно в условиях технологической схемы, реализуемой на гидрометаллургическом заводе с небольшой производительностью.

Предполагается, что осаждение концентрата происходит по реакции



Результаты изучения процессов осаждения никелевого концентрата из растворов, очищенных от железа, приведены в таблице.

По результатам экспериментов выявлено, что проведение осаждения концентрата при 20 °С является неэффективным. В данных условиях приемлемой полнотой извлечения никеля в концентрат (свыше 90 %) можно добиться только в узком интервале pH, составляющем 8,5...8,7, что является технологически неприемлемым. В то же время, содержание никеля в концентрате не превышает 15 %, поскольку для достижения полноты осаждения при

низких температурах необходимо введение большого избытка осадителя, что приводит к падению качества концентрата за счет разбавления его магнезией.

Все это указывает на необходимость проведения процесса осаждения концентрата при повышенных температурах.

Осаждение химконцентрата при повышенной температуре протекает более эффективно, с достижением лучших показателей полноты осаждения, а также при резком повышении качества концентрата. При этом время взаимодействия изменяется незначительно – с 2,5 часов при 20 °С до 2 часов при 60 °С, что, вероятно, говорит о кинетических трудностях твердофазного взаимодействия.

Кроме того, выявлено, что для обеспечения стабильных показателей получения концентрата необходимо вести осаждение из растворов, которые подвергли предварительной железоалюмоочистке при повышенных температурах.

Так, при проведении процесса железоалюмоочистки при pH=3,5...4,0 и температуре 60 °С с последующим осаждением концентрата в интервале pH=8,0...8,5 при температуре 60 °С удастся стабильно получать продукт с содержанием никеля не менее 26 %. При этом выход никеля в концентрат из очищенного от железа и алюминия раствора составляет не менее 97 %. С учетом выявленных ранее потерь никеля на первой стадии осаждения на уровне от 1,5 до 5,0 % сквозное извлечение никеля из продуктивного раствора в концентрат будет колебаться от 95 до 92 % при изменении значений pH железоалюмоочистки от 3,5 до 4,0 соответственно.

Снижение в данных условиях pH железоалюмоочистки до 3,0 нецелесообразно, поскольку приводит как к резкому снижению показателей полноты осаждения никеля на стадии выделения химконцентрата (до 81...87 %), так и к значительному снижению качества концентрата, вероятно, по причине высокого содержания алюминия в маточнике первой стадии осаждения.

В то же время проведение обеих стадий осаждения при максимальной температуре (таблица), равной 80 °С, позволяет улучшить качество концентрата, по-видимому, в результате обеспечения максимальной полноты осаждения алюминия на первой стадии осаждения.

Таблица. Показатели операции осаждения товарного концентрата при температуре 60 °С в зависимости от pH операции и условий железоалюмоочистки, проведенной при 80 °С

Значения pH операции осаждения товарного концентрата	Степень перехода никеля в концентрат/содержание полезного компонента в полученном продукте (в мас. %) при различных значениях pH предварительной операции осаждения алюминия и железа			
	3,0	3,5	4,0	4,5
7,0	60,12/28,10	63,19/29,10	84,66/31,50	84,11/26,81
7,5	66,16/28,41	97,54/28,90	97,54/30,82	94,36/25,10
8,0	86,81/26,11	99,05/26,41	99,08/28,51	98,77/21,20
8,5	97,24/25,04	99,38/26,15	99,69/27,82	99,51/20,51

