

УДК 622.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ СЕРНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ
ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД УРАЛА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДОБАВОК СУЛЬФИТА И ФТОРИДА НАТРИЯ**

А. М. Ключников

*Научно-исследовательский и проектный институт обогащения и механической обработки
полезных ископаемых “Уралмеханобр”, E-mail: kl-anton-mih@yandex.ru,
ул. Хохрякова, 87, 620144, г. Екатеринбург, Россия*

Представлены результаты исследований по выщелачиванию окисленных никелевых руд в сернокислой среде с помощью добавок фторида и сульфита натрия. На руде Точильногорского месторождения (Свердловская область) экспериментально и теоретически подтверждена эффективность применения фторидов для вскрытия минералов никеля (нонтронита и гарниерита) в окисленных никелевых рудах. Показано, что при расходе NaF 10 кг/т можно повысить максимальное извлечение никеля в раствор с 82.3–86.9 до 96.0–98.7% при остаточной концентрации серной кислоты в рабочем растворе 10–20 г/л. Установлено, что энергия активации процесса при использовании добавок фторида натрия снижается с 22.8 до 12.9 кДж/моль. Это свидетельствует о протекании реакции сернокислотного выщелачивания в смешанном диффузионно-кинетическом режиме и о возможности применения фторида натрия в качестве катализатора процесса выщелачивания.

Окисленные никелевые руды, нонтронит, гарниерит, сернокислотное выщелачивание, фторид и сульфит натрия

DOI: 10.15372/FTPRPI20180118

Окисленные никелевые руды (ОНР) Уральского региона — важный сырьевой источник никеля. Традиционная технология их переработки, основанная на плавке руд на штейн или ферроникель, характеризуется низкой рентабельностью [1, 2]. Это предопределяет целесообразность поиска гидрометаллургических схем переработки в качестве альтернативы традиционным металлургическим схемам. Перспективным направлением являются технологии гидрометаллургической переработки ОНР [3, 4]. Основопологающей операцией, определяющей экономику всего гидрометаллургического передела, служит выщелачивание, однако выщелачивание ОНР протекает достаточно медленно [3, 4]. В данной работе проведены исследования по тестированию выщелачивания ОНР с помощью активирующих добавок, в качестве которых использованы сульфит и фторид натрия.

Минеральный и химический состав ОНР зависит от степени гипергенного преобразования пород, их исходного состава и условий формирования. По условиям формирования выделено два природных типа (на примере изучения руд Кунгурского, Сахаревского, Точильногорского и Серовского месторождений Уральского региона). Это руды, локализованные в коре выветривания серпентинитов и частично в близких им по составу породах (амфиболовых, тальк-амфиболовых, амфибол-хлоритовых), и руды в породах, заполняющие карстовые пустоты в известняках. Наибольший интерес представляют руды первого типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тестирование выщелачиваемости проводили на окисленных рудах Точильногорского месторождения, которое типично для окисленных никелевых руд Урала. Минералами-носителями никеля являются нонтронит и гарниерит. По данным микроэлектроннографического анализа, проведенного на электронном микроскопе Zeiss EVO MA 15, в комбинации с рентгеноструктурным анализом, выполненным на дифрактометре Shimadzu XRD 7000, выявлено, что никель распределен примерно поровну между данными минералами. Главные породообразующие минералы в пробе — гидратированный серпентинит, тальк, гидроксиды железа, нонтронит, гарниерит, гидрохлорит.

Особенность ОНР заключается в присутствии в значительных количествах магния и трехвалентного железа. Используемая в экспериментах проба характеризовалась следующим химическим составом, %: Ni — 1.14, Co — 0.012, Fe — 10.72, Mg — 8.73, Al — 1.36, Mn — 0.209.

Ранее было определено, что выщелачивание ОНР целесообразно вести с поддержанием остаточной концентрации кислоты 10–20 г/л [5], поэтому начальная концентрация кислоты в выщелачивающем составляла 10 г/л (Ж:Т = 20) и 20 г/л (Ж:Т задавалось на уровне 20). Таким образом, начальный расход серной кислоты составлял 200 кг/т. Исходный раствор также модифицировался введением добавок сульфата натрия и фторида натрия в виде сухих солей при расходе 10 кг/т руды (введение реагентов проводилось только в начале эксперимента). После приготовления рабочего раствора замерялся показатель pH, далее в раствор вводилась навеска руды. Выщелачивание осуществлялось при перемешивании во встряхивателе в одинаковых условиях (согласно методике, применяемой при тестировании пригодности руд к технологии кучного и подземного выщелачивания [6]). Периодически отбирались пробы для химического анализа основных компонентов руды (общая убыль раствора на пробоотбор не превышала 1%). Ежедневно по показаниям pH-метра выполнялась корректировка среды в пульпе введением концентрированной серной кислоты для поддержания pH исходного раствора. Во всех опытах в процессе выщелачивания поддерживался избыток кислоты на уровне 200 кг/т, что позволяло сравнивать между собой результаты экспериментов. Крупность исходной руды составляла 1 мм. Температура среды в процессе эксперимента поддерживалась на уровне 20 °С.

Результаты извлечения в раствор полезных компонентов во времени представлены на рис. 1. Путем сложения нарастающим итогом количества вводимой в пульпу серной кислоты рассчитана кислотоемкость руды, выражаемая в количестве затраченной на взаимодействие кислоты (в кг) на 1 т руды. Подача кислоты продолжалась до полного прекращения ее расходования, определяемого по значимому отсутствию изменения pH пульпы во времени. Зависимость достигнутой кислотоемкости от продолжительности эксперимента приведена на рис. 2.

Как следует из анализа данных рис. 1а, б, за 64 сут взаимодействия наивысшее извлечение никеля достигнуто в присутствии фторидов. Так, при концентрации серной кислоты 10 г/л добавка фторида привела к повышению извлечения с 82.3 до 96.0%, а ввод сульфата натрия, напротив, снизил извлечение до 79.0%.

Аналогично при рабочей концентрации серной кислоты 20 г/л введение фторида натрия увеличило извлечение с 86.9 до 98.7%. Использование сульфата натрия оказалось малоэффективным, так как обеспечило извлечение 85.1%, а введение фторида натрия ускорило выщелачивание в 1.5–2 раза на начальном этапе опыта. В то же время применение фторидов повысило извлечение в раствор железа и особенно алюминия (рис. 1в–е).

При рабочей концентрации кислоты 10 г/л использование фторида натрия привело к росту извлечения железа в раствор с 31.3 до 34.0%. Ввод сульфата натрия способствовал более значительному приросту извлечения железа (до 44.1%), что, однако, не сопровождалось приростом извлечения никеля. Введение фторида увеличило извлечение алюминия с 38.0 до 58.2%,

в то время как сульфит натрия привел к снижению его извлечения до 37.2%. Аналогично при рабочей концентрации кислоты 20 г/л применение фторида способствовало повышению извлечения алюминия и железа с 38.5 до 63.0% и с 33.5 до 35.0% соответственно. При использовании сульфита натрия извлечение алюминия и железа достигло 37.9 и 48.0% соответственно.

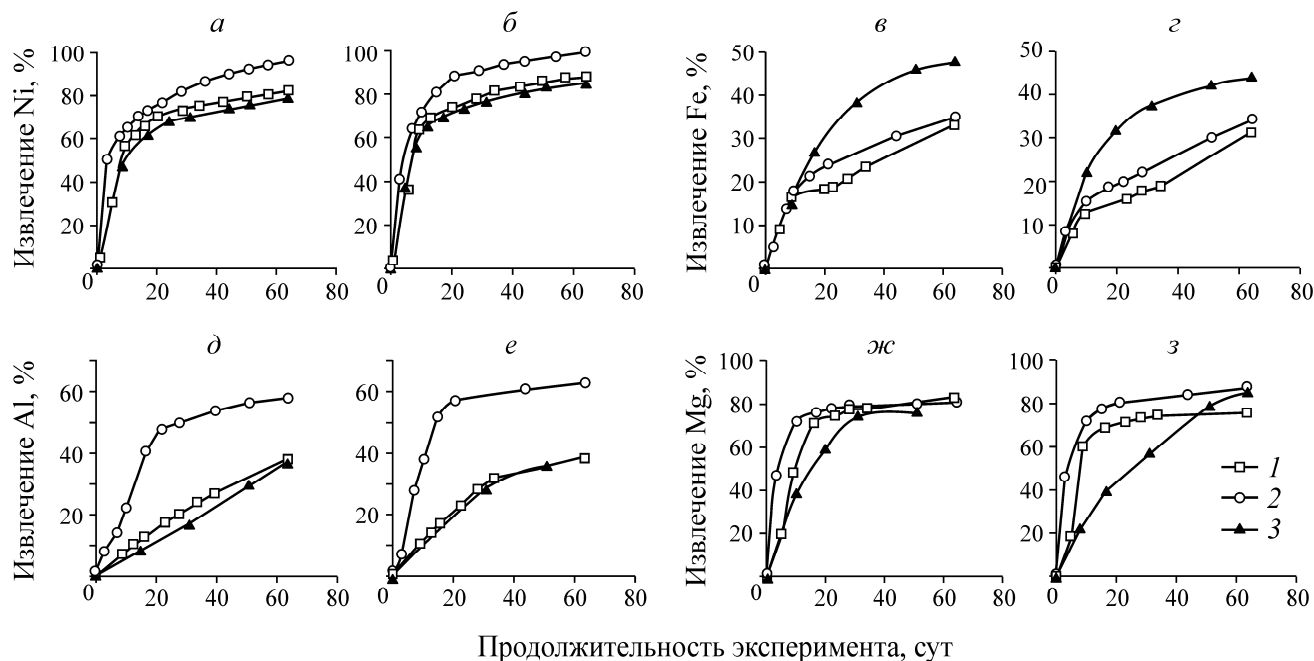


Рис. 1. Зависимость извлечения никеля (а, б), железа (в, г), алюминия (д, е), магния (ж, з) в раствор от продолжительности выщелачивания растворами 10 г/л (а, в, д, ж) и 20 г/л (б, г, е, з) H_2SO_4 при условиях: 1 — отсутствие добавок; 2 — 10 кг/т NaF; 3 — 10 кг/т Na_2SO_3

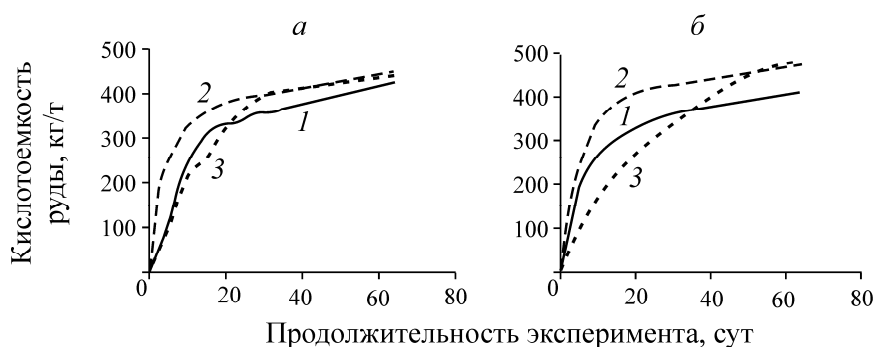


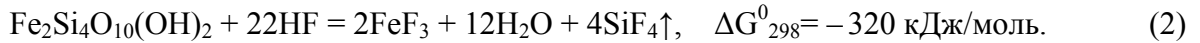
Рис. 2. Изменение кислотоемкости руды в зависимости от продолжительности выщелачивания растворами 10 г/л (а) и 20 г/л (б) H_2SO_4 при условиях: 1 — отсутствие добавок; 2 — 10 кг/т NaF, 3 — 10 кг/т Na_2SO_3

Как следует из данных рис. 1ж, з, ввод сульфита натрия снижал скорость выщелачивания магния из руды. В общем случае повышение концентрации кислоты с 10 до 20 г/л приводило к понижению извлечения, что можно объяснить снижением растворимости сульфата магния с повышением концентрации серной кислоты в растворе. Также за 64 сут выщелачивания извлечение кобальта и марганца достигло 93 и 97% соответственно. При этом значимых расхождений между различными режимами не наблюдалось.

Указанные закономерности дают возможность утверждать, что присутствие фторида натрия обуславливает дополнительный прирост извлечения никеля в раствор за счет взаимодействия плавиковой кислоты, находящейся в растворе (в результате обменного взаимодействия фторида

натрия с серной кислотой при избытке последней), с основными минералами-носителями никеля. В итоге повышение извлечения никеля в раствор сопровождается приростом извлечения преобладающих металлов, входящих в состав руды (алюминий, магний, железо).

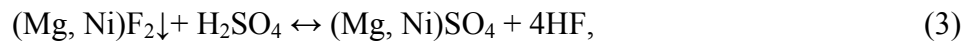
Согласно данным программного комплекса HSC Chemistry 6.1, растворение гарниерита и нонтронита с участием плавиковой кислоты протекает по реакциям:



Значения ΔG^0_{298} свидетельствуют о том, что процессы (1) и (2) могут протекать самопроизвольно.

Данные по изменению удельного расхода серной кислоты во времени выщелачивания приведены на рис. 2, откуда следует, что использование фторида натрия при рабочей концентрации кислоты 10–20 г/л приводит к повышению удельной кислотоемкости руды (удельного расхода серной кислоты) с 427–409 до 445–473 кг/т.

Повышение расхода серной кислоты на выщелачивание в присутствии фторид-ионов можно объяснить следующим образом. Образовавшиеся фториды никеля, магния и железа взаимодействуют с избытком серной кислоты с образованием молекул плавиковой кислоты:



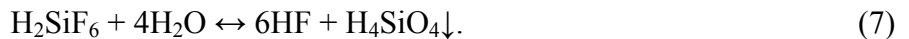
В реакциях (1)–(4) пренебрегаем образованием комплексных фторидов железа и бифторидов магния и никеля (для упрощения термодинамических расчетов). Образующийся по реакциям (1)–(2) тетрафторид кремния легко гидролизует водой с выделением плавиковой кислоты и геля ортокремниевой кислоты [7]:



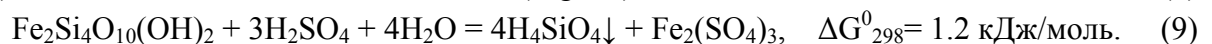
Возможно также взаимодействие с побочным образованием кремнефтористоводородной кислоты [7]:



Образующаяся кислота H_2SiF_6 в водном растворе подвержена гидролизу по реакции [7]:



С учетом промежуточных уравнений реакций (1)–(7) получим результирующие формальные уравнения растворения гарниерита и нонтронита в сернокислой среде:



Таким образом, фториды могут оказывать каталитическое действие при сернокислотном выщелачивании гарниерита и нонтронита.

Значения изменений свободной энергии Гиббса реакций (8), (9) рассчитаны в программе HSC Chemistry 6.1. Очевидно, что процесс (8) может проходить самопроизвольно. Реакция (9) при избытке серной кислоты успешно протекает в прямом направлении, что подтверждается результатами химического анализа растворов.

Для интенсификации выщелачивания гарниерита предложено также использовать растворы серной кислоты с добавками восстановителей железа (II) — соли сернистой кислоты. Расчеты в программном комплексе HSC Chemistry 6.1 подтверждают, что ввод сульфита натрия в систему повышает термодинамическую вероятность растворения гарниерита. Соответствующее уравнение реакции имеет вид



Однако положительного эффекта от введения восстановителя (сульфита натрия) не наблюдается, что объясняется наличием кинетических затруднений протекания процесса (10).

Для подтверждения гипотезы о каталитической природе влияния фторидов на выщелачивание ОНР проведено определение энергии активации процесса с добавлением и без добавления фторида натрия. Выполнены эксперименты по выщелачиванию руды при различных температурах (20–80 °С). Крупность исходной руды составляла – 1 мм. Выщелачивание протекало при соотношении Ж : Т = 2 : 1 и начальной концентрации серной кислоты 200 г/л. Расход фторида натрия составлял 10 кг/т руды. Перемешивание осуществлялось импеллерной мешалкой при поддержании $Re = 12000$. Извлечение никеля в раствор рассчитывалось по результатам химического анализа отмытых кеков выщелачивания.

Кинетические кривые, приведенные на рис. 3, свидетельствуют о значительном влиянии температуры среды и наличия фторида натрия на кинетику выщелачивания. Извлечение никеля без добавления фторида натрия в течение 6 ч достигает 86.0 %, в то время как наличие фторида обеспечило прирост извлечения до 98.7 %. Дальнейшее повышение продолжительности выщелачивания нецелесообразно, так как практически не приводит к приросту извлечения. Продуктивные растворы содержали 4.7–5.3 г/л никеля и 12–15 г/л серной кислоты. Данные растворы могут быть переработаны с выделением химически осажденного концентрата никеля, пригодного для пирометаллургического передела [5, 8]. Полученные данные свидетельствуют о перспективности гидрометаллургической переработки окисленных никелевых руд Урала на основе агитационного выщелачивания при повышенных температурах.

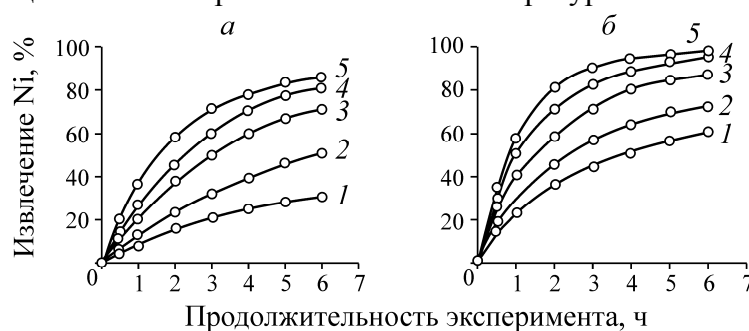


Рис. 3. Кинетические кривые выщелачивания ОНР раствором серной кислоты без добавления (а) и с добавлением NaF (б) при различных температурах, °С: 20 (1), 40 (2), 60 (3), 70 (4), 80 (5)

Энергию активации находим графическим методом, используя уравнение Аррениуса [9]:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}. \quad (14)$$

При интегрировании этого уравнения получим зависимость, которую непосредственно используем в определении энергии активации:

$$\ln \frac{(d\varepsilon/d\tau)_1}{(d\varepsilon/d\tau)_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (15)$$

где E — энергия активации, Дж/моль; $T_{1,2}$ — температура, К; ε — извлечение полезного компонента в момент времени τ ; $R = 8.314$ — универсальная газовая постоянная, Дж/моль.

Выражение (15) представляет собой уравнение прямой в координатах $\ln(d\varepsilon/d\tau) - 1/T$, где тангенс угла наклона равен E/R . Для определения энергии активации построены указанные зависимости (рис. 4) для точки, соответствующей продолжительности выщелачивания $\tau = 0$ ч.

Установлено, что в отсутствии фторида натрия энергия активации выщелачивания никеля составляет 22.8 кДж/моль. Использование добавок фторида натрия приводит к снижению энергии активации до 12.9 кДж/моль. Снизить энергию активации можно только вводом катализатора, изменив химию процесса выщелачивания [9]. Это свидетельствует о том, что фторид натрия проявляет каталитическую активность по отношению к процессу выщелачивания никеля.

Ввод фторида натрия обеспечивает снятие части кинетических затруднений взаимодействия и позволяет перевести выщелачивание из смешанного диффузионно-кинетического режима в режим, контролируемый внутренней и внешней диффузией.

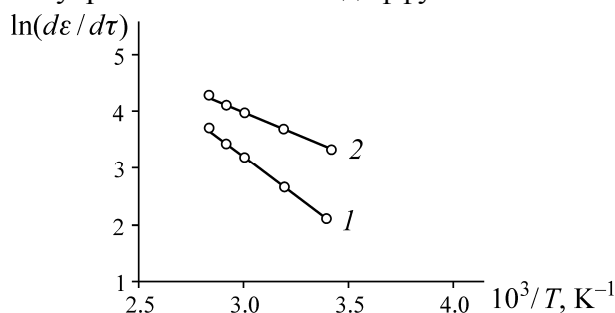


Рис. 4. Логарифмическая зависимость для определения энергии активации в отсутствие (1) и при наличии фторида натрия в растворе (2)

ВЫВОДЫ

Изучены закономерности сернокислотного выщелачивания окисленной никелевой руды Точильногорского месторождения. Исследовано влияние концентрации серной кислоты, температуры, продолжительности процесса, а также наличия добавок фторида и сульфита натрия. Установлено, что фторид натрия является катализатором процесса сернокислотного разложения основных минералов никеля в руде (гарниерита и нонtronита). Добавки фторида натрия позволяют повысить скорость выщелачивания в 1.5–2 раза, обеспечивая прирост максимального извлечения никеля на 14–11% (абсолютных) при оптимальной остаточной концентрации кислоты в растворе (10–20 г/л). Предложена гипотеза о механизме выщелачивания с участием фторидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резник И. Д., Ермаков Г. П., Шнеерсон Я. М. Никель: в 3 т. Т. 2. — М.: Наука и технологии. — 2001. — 468 с.
2. Федоров А. Н., Комков А. А., Бружк В. Н. и др. Освоение процесса Ванюкова для переработки окисленных никелевых руд на Южно-Уральском никелевом комбинате // Цв. металлы. — 2007. — № 12. — С. 33–37.
3. Резник И. Д., Ермаков Г. П., Тарасов А. В. Основные направления развития технологии переработки окисленных никелевых руд // Цв. металлы. — 2003. — № 3. — С. 22–27.
4. Калашникова М. И., Шнеерсон Я. М., Салтыков П. М. и др. Гидрометаллургическая переработка окисленных никелевых руд // Цв. металлы. — 2003. — № 12. — С. 22–27.
5. Аленичев В. М., Уманский А. Б., Ключников А. М. Гидрометаллургическая технология переработки окисленных никелевых руд Урала // Вестн. Тюмен. гос. ун-та. — 2013. — № 5. — С. 170–177.
6. Бровин К. Г., Грабовников В. А., Шумилин М. В., Язиков В. Г. Прогноз, поиски, разведка и промышленная оценка месторождений урана для отработки подземным выщелачиванием. — Алматы: Гылым, 1997. — 384 с.
7. Химическая технология неорганических веществ: в 2 кн. Кн. 1 / под ред. Т. Г. Ахметова. — М.: Высш. шк., 2002. — 688 с.
8. Ключников А. М., Мусаев В. В., Орлов С. Л., Уманский А. Б. Применение сорбционной технологии для переработки пульпы от выщелачивания никелевых руд Уральского региона // Цв. металлы. — 2013. — № 1. — С. 39–43.
9. Горбунов А. И., Гуров А. А., Филиппов Г. Г., Шаповал В. Н. Теоретические основы общей химии: учебник для студентов техн. университетов и вузов / под ред. А. И. Горбунова. — М.: Изд-во МГТУ, 2001. — 720 с.

Поступила в редакцию 27/III 2017