

Переработка техногенного медно-никелевого сырья методом низкотемпературного обжига в смеси с сульфатом аммония

Горячев А. А.¹, Компанченко А. А.², Макаров Д. В.³

¹ Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики ЦНМ КНЦ РАН, Апатиты, a.goryachev@ksc.ru

² Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, a.kompanchenko@ksc.ru

³ Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, Апатиты, d.makarov@ksc.ru

Аннотация. В лабораторном масштабе выполнено исследование возможности эффективного извлечения цветных металлов из нетрадиционного сырья – отложений прудков-отстойников горно-обогатительного предприятия медно-никелевой промышленности. Рассмотрена схема переработки сырья, заключающаяся в его обжиге при низких температурах в смеси с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, водном выщелачивании полученного спека и последующем извлечении цветных металлов из продуктивного раствора. В образце после обжига при температуре 400 °С и соотношении сырья и сульфата аммония 1:3 происходило образование сульфатных минералов, которые затем полностью растворялись в подогретой дистиллированной воде на стадии выщелачивания. В раствор было извлечено: Ni – 88.0 %, Cu – 83.1 %, Co – 81.4 %. Рассмотрена возможность регенерации сульфата аммония на стадии обжига, направления утилизации твердых остатков и извлечения меди, никеля и кобальта из раствора. Состав остатка после выщелачивания характеризовался преобладанием инертных минералов, поэтому одно из возможных направлений его использования – строительная отрасль. Получение цветных металлов из раствора при переработке некондиционного сырья представляется целесообразным осуществлять по технологически простой и экономически малозатратной схеме, включающей извлечение меди методом цементации на железе, осаждение железа посредством добавления в раствор негашеной извести, и последующее увеличение значения pH раствора с извлечением гидроксидов никеля и кобальта.

Ключевые слова: отложения прудков-отстойников, низкотемпературный обжиг, выщелачивание, сульфат аммония, медь, никель, кобальт.

Processing of technogenic copper-nickel raw materials by low-temperature roasting in a mixture with ammonium sulfate

Goryachev A.A.¹, Kompanchenko A.A.², Makarov D.V.³

¹ Laboratory of nature-inspired technologies and technosphere security in the Arctic, Nanomaterials Research Centre of FRC KSC RAS, Apatity, a.goryachev@ksc.ru

² Geological Institute of FRC KSC RAS, Apatity, a.kompanchenko@ksc.ru

³ Institute of North Industrial Ecology Problems of FRC KSC RAS, Apatity, d.makarov@ksc.ru

Abstract. A laboratory-scale research of the possibility of effective non-ferrous metals recovery from unconventional raw materials – settling ponds sediments of a mining and processing enterprise of the copper-nickel industry was performed. A scheme for processing raw materials was considered, that consists of roasting at low temperatures in a mixture with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, clinker water leaching and subsequent non-ferrous metals extraction from the pregnant solution. In the sample, after roasting at a temperature of 400 °C and a ratio of raw materials to ammonium sulfate of 1:3, the formation of sulfate minerals occurred, which were then completely dissolved in heated distilled water at the leaching stage. The following were recovered into the solution: Ni – 88.0 %, Cu – 83.1 %, Co – 81.4 %. The possibility of regenerating ammonium sulfate at the roasting stage, the direction of recycling solid residues, as well as extracting copper, nickel and cobalt from solution were considered. The composition of the residue after leaching was characterized by a predominance of inert minerals, one of the possible directions of its use is the construction industry. It seems advisable to obtain non-ferrous metals from solution when processing substandard raw materials according to a technologically simple and economically low-cost scheme, including the extraction of copper by the method of cementation on iron, the precipitation of iron by adding quicklime to the solution, and the subsequent increase in the solution pH value with the extraction of nickel and cobalt hydroxides.

Keywords: settling pond sediments, low-temperature roasting, leaching, ammonium sulfate, copper, nickel, cobalt.

Введение

Буровзрывные работы на предприятиях медно-никелевой промышленности приводят к загрязнению рудничных вод взвешенными веществами. Загрязнение вод связано с разрушением горной массы при буровзрывных работах, а также при транспортировке горной массы (Маслобоев и др., 2017). Используемая система очистки сточных вод подразумевает их нахождения в прудках-отстойниках, где происходит осаждение взвешенных веществ. Образующиеся при этом отложения имеют повышенное содержание цветных металлов, что обусловлено процессами окисления и выщелачивания некондиционных сульфидных медно-никелевых руд, направляемых совместно с пустой скальной породой на закладку выработанных пространств, а также оставшихся в бортах пройденных горных выработок. Отложения могут рассматриваться в качестве потенциального источника цветных металлов, так как в меняющихся рыночных условиях и тенденции роста цен на металлы, наряду с истощением запасов богатого сырья, вопрос вовлечения в переработку отходов обогащения с повышенным содержанием целевого компонента становится особенно актуальным.

Ранее были описаны возможности применения сульфата аммония в технологиях переработки различного сырья природного и техногенного происхождения (Ju et al., 2023), проведены лабораторные исследования с объектами Мурманской области (Горячев и др., 2022). Показано, что при условии тонкого измельчения сырья возможно достичь извлечения металлов свыше 90 % от исходного содержания. Учитывая крупность частиц донных отложений и отсутствие необходимости их измельчения данный вид сырья может быть перспективен для переработки. Целью данной работы был подбор оптимального режима низкотемпературного обжига донных отложений в смеси с сульфатом аммония и водного выщелачивания обожженной смеси.

Объекты и методы

В ходе исследования исходный образец донных отложений (пробы были отобраны сотрудниками ИППЭС КНЦ в августе 2016 г. при реконструкции прудков-отстойников АО «Кольская ГМК»), содержание Ni, Cu, Co – 0.32, 0.16 и 0.07 %, соответственно) перемешивали с реагентом (сульфат аммония, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ квалификации х.ч.). Методика выполнения работы на этапе «обжиг-выщелачивание» детально описана в ранее опубликованной работе (Горячев и др., 2022). В данном исследовании обжиг вели при единой температуре (400°C), варьируя продолжительность обжига (от 60 до 240 мин.) и массовое соотношение экспериментальных образцов донных отложений и сульфата аммония (от 1:1 до 1:5).

Определение вещественного состава донных отложений и экспериментальных образцов твердой фазы проводили с применением метода сканирующей электронной микроскопии на приборе ZEISS EVO 24 (Carl Zeiss AG, Германия), оборудованным энергодисперсионным рентгеновским спектрометром UltimMax 170 (Oxford Instruments PLC, Великобритания). Изображения и спектры обрабатывались и рассчитывались с помощью ПО Oxford AzTec EDX.

Концентрации ионов меди, никеля и кобальта в продуктивных растворах после выщелачивания обожженной смеси определяли на приборе Shimadzu-AA7000G (Shimadzu Corp., Япония). Визуализация результатов извлечения металлов выполнена в программе Surfer (Golden Software Surfer 8).

Результаты

В исходном образце донных отложений методом РФА в значительном количестве обнаружены рефлексы силикатных минералов – клинохлора и талька, а также органоминеральная фаза – кальцит (рис. 1 а).

В процессе обжига при температуре 400°C в течение 240 мин. при соотношении 1:4 происходило активное формирование сульфатных минералов, о чем свидетельствует дифрактограмма, представленная на рисунке 1 б. Среди сульфатов обнаружено значительное число аммоний содержащих минералов алюминия, магния и железа – чермигит $((\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O})$, буссенготит $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, пиракмонит $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. Обнаружен амфибол с повышенным содержанием двухвалентного железа – ферровинчит $(\text{NaCa}(\text{Fe}^{2+})_2\text{MgAlSi}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2)$. Наличие столь

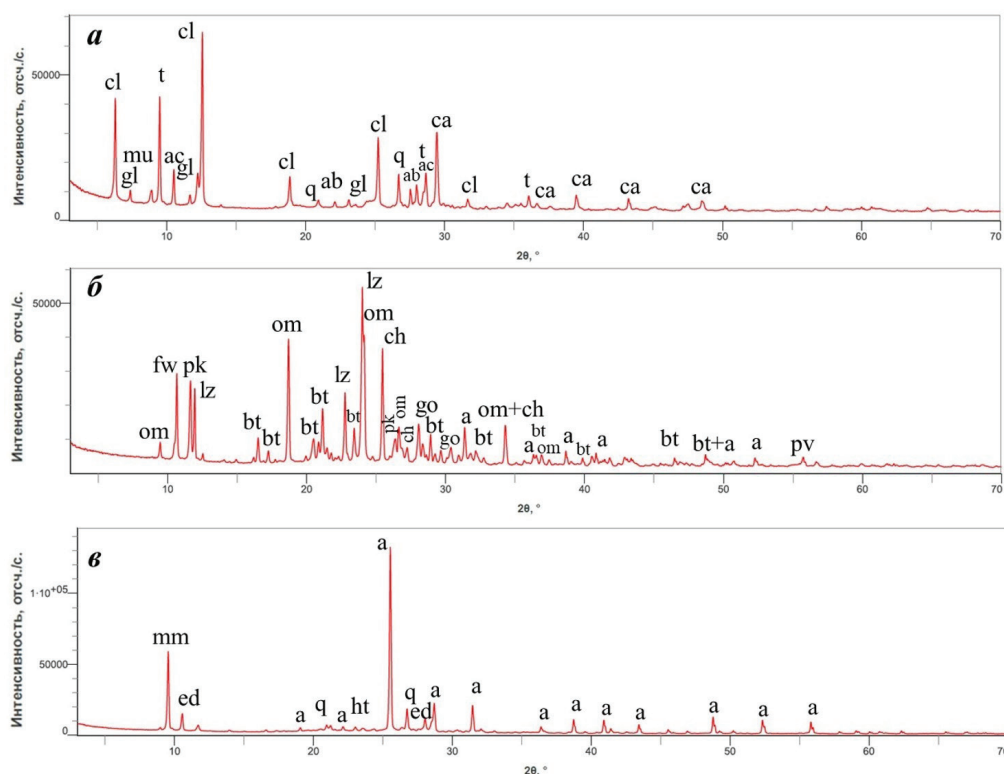


Рис. 1. Дифрактограммы исходного образца донных отложений (а), обожженной смеси донных отложений и сульфата аммония (б), остатка после выщелачивания обожженной смеси (в). Рефлексы: са – кальцит, cl – клинохлор, кварц – q, тальк – t, актинолит – ac, альбит – ab, мусковит – mu, гмелинит – gl, буссенготит – bt, ангидрит – а, лизардит – lz, пиракмонит – pk, говерит – go, чермигит – ch, поярковит – pv, ферривинчит – fw, ортоминасрагрит – om, эденит – ed, гидроталькит – ht.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the sediments initial sample (a), the roasted mixture of sediments and ammonium sulfate (б), and the residue after leaching the roasted mixture (в). Reflexes: ca – calcite, cl – clinochlore, quartz – q, talc – t, actinolite – ac, albite – ab, muscovite – mu, gmelinite – gl, bussingotite – bt, anhydrite – a, lizardite – lz, pyracmonite – pk, gowerite – go, chermigite – ch, poyarkovite – pv, ferrivinchite – fw, orthominastragrite – om, ede-nite – ed, hydrotalcite – ht.

значительного количества сульфатов указывает на интенсивность происходящих в процессе обжига реакций, приводящих к образованию водорастворимых сульфатов металлов.

Помимо указанных фаз был зафиксирован ванадий содержащий сульфат – ортоминасрагрит $(V^{4+}O)(SO_4) \times 5H_2O$. Образование сульфата ванадия можно связать с некоторым количеством магнетита и хромита в донных отложениях, в кристаллических решетках которых он содержится в качестве примеси. Образование сульфата ванадия в количестве, позволившем зафиксировать его методом РФА, указывает на целесообразность рассмотрения возможности попутного извлечения ванадия из донных отложений.

В остатке после выщелачивания была зафиксирована преобладающая фаза – ангидрит $(CaSO_4)$ (рис. 1 в). Зафиксированы рефлексы кварца (SiO_2) , а также незначительное количество иных инертных минералов – монтмориллонит $((Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \times nH_2O)$, гидроталькит $(Mg_6Al_2(OH)_{16}[CO_3] \times 4H_2O)$ и эденит $(NaCa_2(Mg,Fe^{2+})_5(Si_7Al)O_{22}(OH)_2)$.

Методом сканирующей микроскопии подтверждено преобладание в исходном образце силикатов и кальцита (рис. 2). Были обнаружены участки с повышенным содержанием меди и никеля. Медь, очевидно, связана с некоторым количеством халькопирита и кубанита, тогда как никель присутствует в пентландите, а также в составе пирротина в качестве изоморфной примеси. Механизм вскрытия данных сульфидных минералов детально представлен в работе (Горячев и др., 2022).

На рисунке 3 представлен спектр остатка после выщелачивания обожженной смеси. Остаток характеризуется большим количеством спектров кремния и кислорода. Зафиксированы зерна

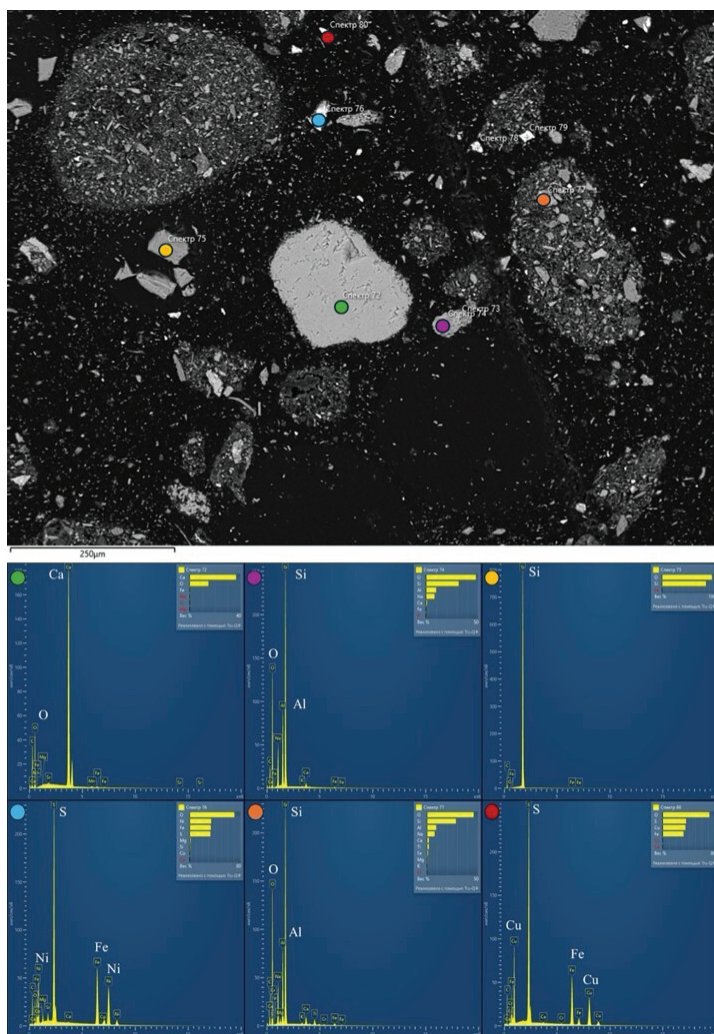


Рис. 2. Микроснимок и ЭДС-спектры исходного образца донных отложений.

Fig. 2. Micrograph and EDS-spectra of the initial sediments sample.

с повышенным содержанием железа и серы, что свидетельствует о неполной реакции сульфидов с сульфатом аммония в процессе обжига. Зафиксировано наличие хрома, что подтверждает присутствие хромита в донных отложениях. Данный минерал устойчив при выбранной температуре и его относительное содержание в остатке увеличилось по сравнению с исходным образцом.

Извлечение металлов из обожженной смеси донных отложений и сульфата аммония происходило достаточно интенсивно при продолжительности обжига 60 мин. Так, при соотношении сырья и сульфата аммония 1:3 извлечение никеля превышало 60 %. Увеличение продолжительности обжига до 120 мин. способствовало повышению извлечения цветных металлов, при соотношении 1:3 извлечение никеля составило 71.8 %, меди – 60.5 %, кобальта – 61.4 %. При продолжительности обжига 4 часа и соотношении 1:3 извлечение металлов было максимальным, в раствор было извлечено 88.0 % никеля, 83.1 % меди и 81.4 % кобальта. Таким образом, по сравнению с ранее проведенными исследованиями на иных объектах Мурманской области в случае донных отложений высокое извлечение металлов достигается даже при относительно

малой продолжительности обжига. Кроме того, целесообразно сократить расход сульфата аммония до массового соотношения 1:3, что позволит снизить затраты на реагент при высоком уровне извлечения металлов (рис. 4).

Получаемый после водного выщелачивания продуктивный раствор может быть переработан по трехстадийной схеме, включающей цементацию меди с использованием железной стружки, осаждение железа и последующее извлечение гидроксидов никеля и кобальта путем добавления негашеной извести. Поскольку остаток после выщелачивания характеризуется преобладанием ангидрита с примесью силикатов, то целесообразно рассмотреть возможность его использования в строительной отрасли.

Поскольку в процессе обжига было зафиксировано наличие сульфатов ванадия, то дополнительным направлением переработки данного вида сырья является получение диоксида ванадия в качестве товарного продукта. Автором (Гончаров, 2015) рассмотрен способ осаждения ванадия в виде ванадата/поливанадата. Предложенный подход позволит получать пентаоксид ванадия (технический). Данный способ перспективен для использования в текущей технологической схеме, так как основным реагентом также является сульфат аммония. Это обуславливает целесообразность внедрения системы улавливания отходящих газов, в состав которых при обжиге донных отложений в смеси с сульфатом аммония будет входить H_2O , SO_2 , SO_3 , H , N , NH_3 . Улавливание газов позволит не только сократить негативное воздействие на атмосферный воздух, что чрезвычайно актуально

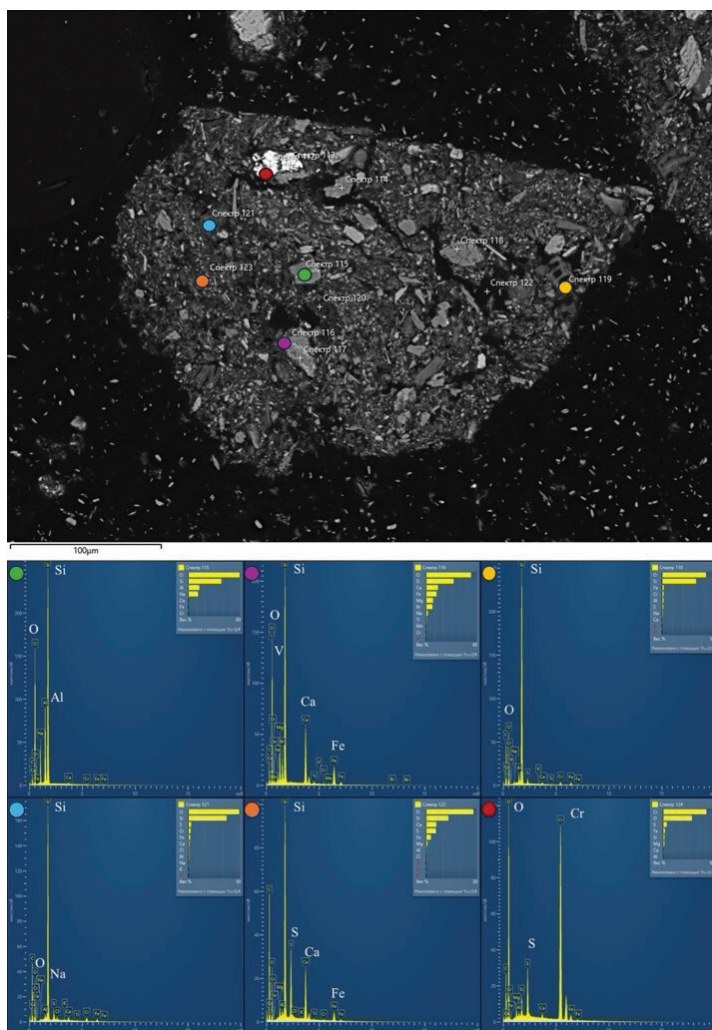


Рис. 3. Микроснимок и ЭДС-спектры остатка после выщелачивания обожженной смеси донных отложений и сульфата аммония.

Fig. 3. Micrograph and EDS-spectra of the residue after leaching the roasted mixture of sediments and ammonium sulfate.

для регионов Крайнего Севера, но также и регенерировать $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Процесс получения сульфата аммония целесообразно осуществлять по схеме, включающей взаимодействие серной кислоты с газообразным аммиаком. Серная кислота может быть приобретена в готовом виде, например, у медно-никелевых предприятий, на которых организована система ее производства из диоксида серы (в случае АО «Кольская ГМК» возникает дополнительное направление использования производимой на предприятии серной кислоты). Другим вариантом получения серной кислоты является ее производство непосредственно в технологическом цикле низкотемпературного обжига. Процесс регенерации сульфата аммония будет заключаться в использовании емкости с раствором серной кислоты, в которую будет подаваться смесь отходящих в процессе обжига газов.

Заключение

Насыщение шахтных вод цветными металлами, связанное с интенсивностью окислительно-восстановительных реакций, а также периодическое увеличение объема водотока, приводит, в случае предприятия АО «Кольская ГМК», к формированию обогащенных цветными металлами донных отложений прудков-отстойников.

Проведенные исследования указывают на перспективность рассмотрения этих донных отложений как потенциального техногенного сырья, так как в процессе водного выщелачивания предварительно обожженной при температуре 400°C в течение 240 мин. смеси донных отложений и сульфата аммония (массовое соотношение 1:3, соответственно) в раствор было извлечено 88.0 % никеля, 83.1 % меди и 81.4 % кобальта. Дальнейшее детальное исследование данного объекта поможет подобрать оптимальную схему переработки с получением цветных металлов. Использование технологии низкотемпературного обжига для переработки отложений прудков-отстойников после завершения их эксплуатации может позволить горно-обогатительному предприятию увеличить объем выпускаемой продукции. Себестоимость производства металлов при данном подходе может быть значительно ниже по сравнению с традиционными пирометаллургическими процессами за счет невысокой температуры обжига. Нагрузка на окружающую среду в предлагаемом способе переработки также ощутимо ниже и может быть минимизирована за счет внедрения системы улавливания отходящих газов, что, в свою очередь, позволит регенерировать сульфат аммония.

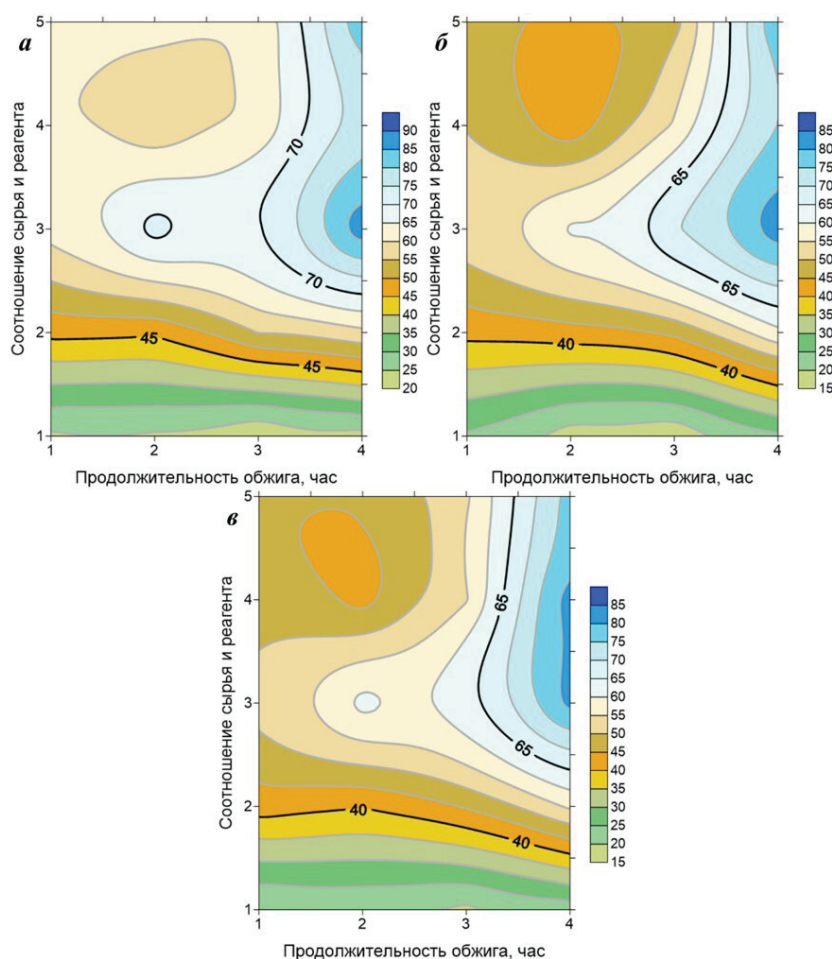


Рис. 4. Извлечение никеля (а), меди (б) и кобальта (в) в процессе выщелачивания обожженной смеси донных отложений и сульфата аммония.

Fig. 4. Recovery of nickel (a), copper (b) and cobalt (c) during leaching the roasted mixture of sediments and ammonium sulfate.

Благодарности

Авторы благодарны к.т.н. П. В. Амосову и сотрудникам ЦКП ИППЭС КНЦ РАН.

Работа выполнена в рамках тем НИР №№ 122022400093-9 и 1021051803680-5.

Литература

1. Гончаров К. В. Одностадийный процесс прямого получения железа и титанованадиевого шлака из титано-магнетитовых концентратов и гидрометаллургическое извлечение ванадия из шлака / автореф. дис. ... ктн. Москва. 2015. 162 с.
2. 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. <https://doi.org/10.15372/FTPRPI20220312>.
3. Маслобоев В. А., Вигдергауз В. Е., Макаров Д. В., Светлов А. В., Селезнев С. Г. Методы снижения концентрации сульфатов в сточных водах горнорудных предприятий // Вестник КНЦ РАН. 2017. №. 1. С. 99–115.
4. Ju J., Feng Y., Li H., Xu C., Xue Z., Wang B. Extraction of valuable metals from minerals and industrial solid wastes via the ammonium sulfate roasting process: A systematic review // Chemical Engineering Journal. 2023. V. 457. P. 141197. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.141197>.