

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

ИМИДЕЕВ Виталий Александрович

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА КОМБИНИРОВАННОГО СПОСОБА
ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНЫХ НИКЕЛЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ
С ПОЛУЧЕНИЕМ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ**

Специальность 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
А. С. Медведев

Москва 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1 Обзор способов переработки сульфидных никелевых концентратов	9
Введение	9
1.1 Получение сульфидных никелевых концентратов	9
1.2 Пирометаллургические способы	10
1.2.1 Электроплавка	10
1.2.2 Плавка во взвешенном состоянии	14
1.3 Гидрометаллургические способы	17
1.3.1 Автоклавное аммиачное выщелачивание	17
1.3.2 Окислительное автоклавное выщелачивание	19
1.3.3 Биоокисление	22
1.4 Хлоридные способы	23
1.4.1 Хлоридное выщелачивание	23
1.4.2 Хлорирование сульфидного сырья цветных металлов элементарным хлором	24
1.5 Комбинированные способы	28
1.5.1 Окислительный и сульфатизирующий обжиг	28
1.5.2 Хлорирование сульфидного сырья цветных металлов спеканием с хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов	31
Выводы и постановка задачи исследований	36
2 Характеристика материалов и методика проведения экспериментов ..	38
2.1 Вещественный состав сульфидных концентратов	38
2.1.1 Концентрат Норильской обогатительной фабрики	38
2.1.2 Концентрат обогатительной фабрики ОАО «Кольская ГМК»	42
2.1.3 Концентрат обогатительной фабрики «Black Swan»	44
2.1.4 Концентрат Удоканского месторождения	46
2.2 Методика проведения экспериментов	50
2.2.1 Спекание в муфельной печи	50
2.2.2 Спекание в трубчатой печи	50
2.2.3 Выщелачивание	51
2.2.4 Определение никеля в растворе	54
3 Спекание с хлоридом натрия	56

3.1	Изучение термодинамики взаимодействия сульфидного никелевого концентрата с хлоридом натрия	56
	Выводы.....	63
3.2	Исследование продуктов спекания.....	64
3.2.1	Спёк	64
3.2.2	Газовая фаза.....	74
	Выводы.....	77
3.3	Определение оптимальных режимов спекания	78
3.3.1	Расход NaCl.....	78
3.3.2	Температура спекания	80
3.3.3	Продолжительность спекания	84
3.3.4	Обсуждение результатов и выводы.....	85
3.4	Влияние меди	95
3.5	Выщелачивание спёка	100
4	Получение гидроксида никеля	103
4.1	Обзор способов получения и очистки гидроксида никеля	103
4.2	Экспериментальная часть.....	106
4.2.1	Декантационная отмывка	107
4.2.2	Очистка с использованием ионообменных смол.....	109
	Выводы.....	115
5	Технологическая часть	116
5.1	Лабораторные испытания	116
5.2	Технологическая схема	118
5.3	Экономические показатели предлагаемой технологии.....	119
	Выводы по главе 4	121
	Общие выводы.....	122
	Список литературы	124
	Приложение А	134
	Приложение Б	139
	Приложение В	141
	Приложение Г	142
	Приложение Д	143

Введение

Актуальность работы. Основными требованиями к современным металлургическим технологиям являются: экономическая эффективность, безопасные и безвредные условия труда, устранение вредных выбросов в атмосферу и высокая степень комплексности используемого сырья. Последнее особенно актуально для сульфидных никелевых концентратов, содержащих, помимо никеля, медь, кобальт, а также драгоценные металлы.

В промышленной практике сульфидные никелевые концентраты перерабатывают преимущественно пирометаллургическими способами, в основе которых лежит плавка на штейн, что приводит к высокому энергопотреблению и образованию большого количества сернистых газов, требующих утилизации. Гидрометаллургические способы, основанные на автоклавном выщелачивании, связаны с высокой стоимостью оборудования и сложностью технологического цикла.

В последнее время в литературе большое количество работ посвящается комбинированным технологиям переработки сульфидных концентратов тяжёлых цветных металлов на основе низкотемпературного спекания сульфидного сырья с хлоридами щелочных металлов для перевода серы в сульфатную форму, а ценных компонентов – в раствор. Технология позволяет значительно повысить комплексность использования сырья, снизить себестоимость получаемых товарных продуктов и решить экологические проблемы. Такой вариант разработан в «НИТУ «МИСиС» для переработки сульфидных медных концентратов эрдэнэтского и удоканского месторождений с получением катодной меди и медного купороса соответственно. Однако остаются не выясненными вопросы поведения компонентов и механизма их взаимодействия в процессе низкотемпературного спекания, что не позволяет оптимизировать параметры спекания и выщелачивания полученных продуктов. Кроме того, полученные растворы выщелачивания могут быть использованы для получения высокочистых гидроксидов никеля и кобальта, используемых

для изготовления электродной массы щелочных аккумуляторов. Получение этих соединений из растворов выщелачивания по комбинированной технологии особенно актуально с точки зрения эффективного недропользования, в частности, повышении доли товаров с высокой добавленной стоимостью.

Исследования проведены при финансовой поддержке программы «УМНИК» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в 2013-2014 гг.

Цель работы. Разработать комбинированный низкотемпературный способ переработки сульфидных никелевых концентратов, обеспечивающий эффективное и комплексное использование ценных компонентов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- исследовать химический, гранулометрический и фазовый составы сульфидных никелевых концентратов;
- провести термодинамический анализ взаимодействия основных компонентов сульфидного никелевого концентрата с хлоридом натрия в интервале 300-500 °С;
- изучить закономерности влияния параметров (температура, расход NaCl, продолжительность) процесса спекания сульфидных никелевых концентратов с хлоридом натрия на степень выщелачивания никеля, меди и железа;
- исследовать кинетику и механизм процесса взаимодействия сульфидных никелевых концентратов с хлоридом натрия с образованием водорастворимых соединений никеля;
- изучить закономерности влияния параметров процессов декантационной и сорбционной очистки гидроксида никеля, полученного осаждением натриевой щёлочью из солянокислых растворов, на степень очистки от примесей;
- предложить принципиальную технологическую схему переработки сульфидных никелевых концентратов, обеспечивающую высокое извлечение и комплексное использование ценных компонентов.

Методы исследования. Работа выполнена с применением современных методик и методов исследований: искровой масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы, лазерной гранулометрии, электронной сканирующей микроскопии с локальным рентгеноспектральным анализом, дифференциального термогравиметрического анализа, рентгенофазового и химического анализа.

Научная новизна.

1. На основании термодинамического анализа взаимодействия компонентов при окислении сульфидных никелевых концентратов в присутствии хлорида натрия и экспериментальных данных предложен механизм формирования водорастворимых соединений никеля заключающийся в том, что в интервале температур 375-425 °С происходит окисление сульфидов до оксидов с образованием сернистого газа, взаимодействующего с хлоридом натрия, вследствие чего давление диоксида серы снижается в область значений, благоприятных для существования сульфатов никеля (кобальта), меди и оксидов железа.

2. Выявлен эффект интенсификации процесса окисления сульфидов активным хлором, образующимся при взаимодействии сернистого газа с хлоридом натрия, проявляющийся в разрушении прочных плёнок продуктов реакции сложного состава типа $Me_x(SO_4)_y \cdot Me_xO_y$, образующихся на поверхности минералов.

Практическая значимость.

1. Предложен комбинированный способ переработки сульфидных никелевых концентратов, включающий спекание с хлоридом натрия, водное выщелачивание спёка, кислотное довыщелачивание, осаждение щёлочью гидроксидов меди и железа на первой стадии и гидроксида никеля на второй, последовательной декантационной и сорбционной очисткой последнего, что позволяет получить гидроксид никеля, соответствующий по качеству ТУ 48-3-63-90 «Никеля гидрат закиси», используемый для производства щелочных аккумуляторов с окисдно-никелевым электродом.

2. Полученный гидроксид никеля по предложенному способу опробован в качестве активной массы электродов аккумуляторов никель-кадмиевой электрохимической системы на предприятии ПАО «Завод автономных источников тока» (г. Саратов). На основании сравнительных испытаний щелочных никель-кадмиевых аккумуляторов типа KL250P подтверждено соответствие полученного по предлагаемому способу гидроксида никеля применяемому в серийном производстве.

На защиту выносятся:

- результаты изучения влияния режимов спекания сульфидных никелевых концентратов с хлоридом натрия на степень выщелачивания никеля, меди и железа из спёков;
- механизм процесса образования водорастворимых соединений никеля в процессе спекания сульфидного никелевого концентрата с хлоридом натрия;
- особенности спекания низкомедистого сульфидного никелевого концентрата с хлоридом натрия;
- технологическая схема и параметры декантационной и сорбционной очистки гидроксида никеля, полученного осаждением щёлочью из солянокислых растворов, от примесей;
- технологическая схема переработки сульфидных никелевых концентратов с получением гидроксида никеля.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях: V и VI Международный конгресс «Цветные металлы и минералы», г. Красноярск (2013-2014 гг.); Международное совещание «Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья» (Плаксинские чтения), г. Алматы (2014 г.); XI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», г. Москва (2014 г.); XI Международная научно-практическая конференция «Современные технологии

в области производства и обработки цветных металлов» (Металл-Экспо), г. Москва (2014 г.), X Конгресс обогатителей стран СНГ, г. Москва (2015 г.).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в изданиях, рекомендованных ВАК – 3, в прочих печатных изданиях – 1, в сборниках тезисов докладов научных конференций – 5, получен 1 патент и 1 ноу-хау. Всего – 11 научных работ.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 144 страницах, содержит 31 таблицу, 42 рисунка, 5 приложений и список использованной литературы, включающий 116 наименований.

1 Обзор способов переработки сульфидных никелевых концентратов

Введение

В настоящем обзоре представлены способы переработки сульфидных никелевых руд и первичных концентратов. Проведен анализ литературы, посвященной исследованию комбинированных технологий на основе обжига (спекания). Показаны варианты применения хлоридных способов для переработки сульфидных концентратов цветных металлов. Отдельно рассмотрены пиро- и гидрометаллургические способы, использующиеся в настоящее время для переработки сульфидного никелевого сырья.

1.1 Получение сульфидных никелевых концентратов

Основу минерально-сырьевой базы мировой никелевой промышленности составляют месторождения двух геолого-промышленных типов: сульфидные медно-никелевые и оксидно-силикатные кобальт-никелевые. Доли этих двух типов составляют в мировых подтвержденных запасах 33 и 66 %, а в добыче никелевых руд 60-64 и 35-40 % соответственно [1]. Мировые запасы никелевых руд со средним содержанием никеля 1 % на начало 2014 г. оцениваются геологической службой США в 130 млн тонн [2]. Крупнейшими запасами никеля обладают Россия, Канада, Новая Каледония, Австралия и Куба [3]. Кроме этого, прогнозные ресурсы никеля в железо-марганцевых конкрециях Мирового океана превышают 300 млн т [4].

Основные запасы никеля в России сосредоточены в месторождениях сульфидных медно-никелевых руд Норильского района Красноярского края и сульфидных месторождениях Мурманской области [5]. По данным на 2012 год в структуре российских запасов никеля категорий А+В+С₁ эти месторождения

составляют 68,1 и 8,7 % соответственно [6]. Вне зависимости от места добычи отечественные сульфидные руды имеют сходный химический состав, % по массе: 0,3-5 Ni; 0,2-10 Cu; 0,02-0,2 Co; 30-40 Fe; 17-28 S; 10-30 SiO₂; 1-10 MgO; 5-8 Al₂O₃. Никель в рудах присутствует в основном в виде пентландита (Ni, Fe)₉S₈, представляющего собой химическое соединение переменного состава.

Богатые сульфидные медно-никелевые руды с содержанием никеля более 1 % при отношении никеля к меди не менее 1:1 и с пониженным (менее 25 %) содержанием железа направляются непосредственно в плавку. При содержании железа более 25 % и серы более 20 % богатые руды перед плавкой флотировать для разделения на медный и никелевый концентраты и вывода пирротина (Fe_{1-x}S) в отдельный продукт. Медно-никелевые руды с содержанием никеля менее 1 % обогащаются; при этом получают совместный медно-никелевый или селективные никелевый и медный концентраты. Содержащийся в медно-никелевых рудах кобальт в процессе обогащения накапливается в медно-никелевом, медном и никелевом концентратах. Вредными примесями сульфидных медно-никелевых руд являются цинк, свинец и мышьяк. Селективная флотация позволяет разделить большую часть меди и никеля, однако полного разделения достичь не удастся из-за тесного срастания никелевых и медных минералов. Поэтому никелевый концентрат, по существу, является никель-медным и содержит, % по массе: 3-12 Ni; 1-6 Cu; 37-40 Fe; 25-29 S; 14-20 SiO₂. Кроме никеля и меди присутствуют: кобальт, золото, серебро, платиноиды, селен, теллур и др.

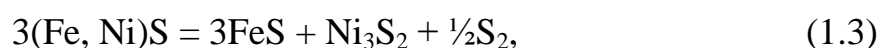
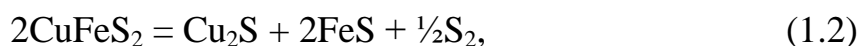
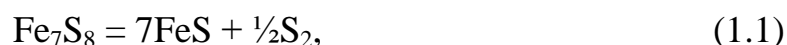
1.2 Пирометаллургические способы

1.2.1 Электроплавка

Электроплавка сульфидных медно-никелевых концентратов, мелкой руды, агломерата вытеснила шахтную и отражательную плавку и получила

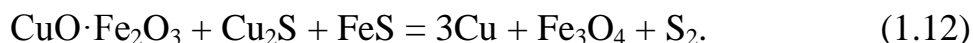
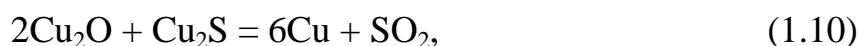
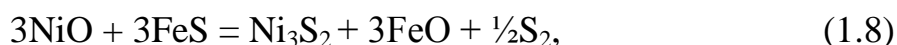
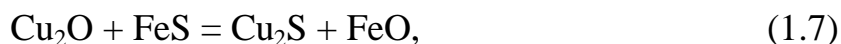
широкое применение в 1950-1960 гг. [7,8]. Большинство заводов мира, перерабатывающих сульфидные медно-никелевые руды, применяют электроплавку мелкой руды, концентратов, агломерата. В районах Крайнего Севера, где расположены основные месторождения сульфидных медно-никелевых руд, имеются большие ресурсы для производства дешёвой электроэнергии от местных гидростанций или от подачи природного газа из близлежащих газовых месторождений. Поэтому электроплавка обходится дешевле, чем шахтная плавка на привозном кусковом топливе [7]. Она пригодна для плавки материалов с широким интервалом размера кусков, подготовленных разными способами: мелкой руды, окатышей из концентратов, агломерата. Комбинат «Североникель» был первым заводом в СССР, применившим электроплавку кусковых сульфидных медно-никелевых руд [9]. Первая руднотермическая печь была пущена в октябре 1938 г., а на Норильском комбинате в 1959 г.

Физико-химические превращения шихтовых материалов и образование продуктов плавки происходит, в основном, в ванне печи на поверхности шихты, погруженной в шлак. При нагревании шихты до 1000 °С в ней протекают процессы термического разложения сложных сульфидов, сульфатов, карбонатов и гидратов:



Наряду с процессами термического разложения сложных соединений при нагреве шихты до 1000 °С в ней возникают процессы взаимодействия между различными химическими соединениями, наиболее важные из которых –

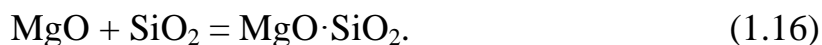
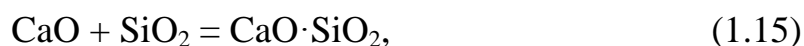
реакции между сульфидами и оксидами. При повышении температуры шихты до 1000-1300 °С эти процессы получают активное развитие. Сульфиды никеля, кобальта, меди, железа расплавляются и, взаимно растворяясь, образуют основной продукт электроплавки – штейн. В штейне растворяются также благородные металлы. Реакции штейнообразования можно представить следующим образом:



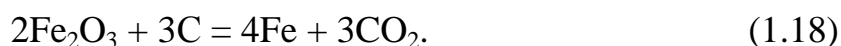
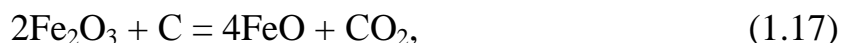
В результате этих реакций образуется смесь жидких компонентов штейна: Ni_3S_2 , Cu_2S , CoS , FeS , Fe_3O_4 , благородные металлы. Сумма цветных металлов в штейне составляет 15-30 %, содержание серы 25-27 %. Этого количества серы недостаточно для связывания в сульфидную форму всех содержащихся в штейне металлов. Из-за недостатка серы часть металлов (главным образом железо) растворена в штейне в элементарном виде или в виде оксидов типа Fe_3O_4 . При электроплавке извлечение никеля в штейн составляет 96-97 %, меди 95-97 %, кобальта 75-80 %. [10]

Окисленное железо и другие основные оксиды (CaO , MgO), вступая во взаимодействие с SiO_2 , образуют силикаты типа $m\text{MeO} \cdot n\text{SiO}_2$, которые, смешиваясь в расплавленном состоянии, образуют другой продукт электроплавки – шлак. Ниже приведены основные реакции шлакообразования:





Fe_2O_3 претерпевает превращения по реакциям:



В результате реакций (1.13-1.18) образуется смесь компонентов шлака: $(\text{FeO})_2 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$. Выход шлаков составляет 70-112 % от массы шихты.

Сера при электроплавке удаляется в результате термического разложения сульфидных минералов и взаимодействия высших оксидов металлов с сульфидами железа. Десульфуризация при плавке руд и сырых концентратов составляет 15-18 %, при плавке руды и окатышей 18-20 %.

Ко всему вышесказанному существует ряд причин, по которым электроплавка применяется на ряде крупных заводов по переработке сульфидного никелевого сырья. Медно-никелевая руда и концентраты часто содержат тугоплавкие магнезиальные компоненты и электроплавка обеспечивает устойчивое ведение процесса без настыеобразования. Малый окислительный потенциал электроплавки позволяет регулировать степень десульфуризации шихты, получать более бедные штейны и отвальные шлаки, достигать высокого извлечения металлов в штейн. До сих пор электроплавка является незаменимым процессом для обеднения конвертерных и богатых шлаков автогенной плавки.

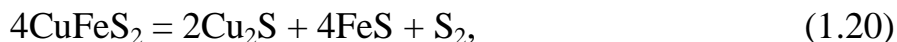
Главные недостатки электроплавки – малая удельная производительность, неиспользование тепла от окисления сульфидов, и в этом отношении она является лишь ступенью к созданию автогенных процессов.

1.2.2 Плавка во взвешенном состоянии

Плавку сульфидных концентратов в распыленном состоянии на воздушном или воздушно-кислородном дутье принято называть взвешенной плавкой, сокращенно ВП или КВП. С 1874 г. в США, Германии и России был опубликован ряд патентов на плавку руд цветных металлов во взвешенном состоянии. С 1928 по 1935 г. в СССР была осуществлена обширная программа исследований процесса плавки во взвешенном состоянии [11,12]. Процесс взвешенной плавки заключается в том, что сухая шихта, состоящая из сульфидного концентрата и измельченного кварцевого флюса, инжектируется воздухом или кислородом через шихтовую горелку в рабочее пространство печи, где концентрат интенсивно окисляется, выделяя тепло, плавится во время падения в факеле, оседает на поверхности расплавленной ванны. В результате образуется богатый штейн, богатый шлак и газы с высокой концентрацией SO_2 . Большое количество сульфидов в концентрате обеспечивает достаточно тепла для плавления шихты, а при нагреве дутья или обогащении дутья кислородом может быть создан режим автогенной плавки без подтопки или дополнительного введения горючего.

Печь для плавки во взвешенном состоянии включает в себя три основных узла: вертикальную цилиндрическую плавильную камеру (шахту), горизонтальную отстойную зону для разделения шлака и штейна и газоход (аптейк) с котлом-утилизатором. Плавку осуществляют на подогретом от 200 до 900-1000 °С воздушном дутье или на дутье, обогащенном кислородом до 30-50 %. Используют и комбинированное дутье. На своде шахты установлены шихтовые горелки, обеспечивающие горение сульфидной шихты в вертикальном факеле. Шихто-воздушная смесь из горелки поступает в раскаленное подсводовое пространство плавильной шахты, где сульфиды воспламеняются. Процесс плавления начинается с прогревания частиц, которые при малых размерах достаточно быстро нагреваются до 550-650 °С. При этих

температурах начинают интенсивно протекать реакции диссоциации высших сульфидов, идущие с поглощением тепла:



Бурно протекающие эндотермические реакции препятствуют прогреву частиц, и пока не удалится избыточная сера, температура частиц существенно не повышается. Горит на этой стадии только элементарная сера:



Быстрое окисление низших сульфидов и главным образом FeS по реакции:



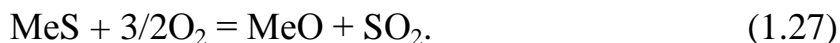
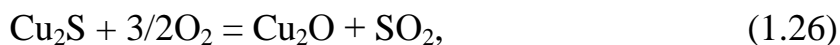
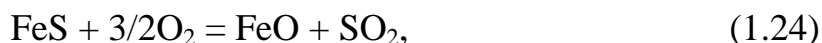
начинается после практически полной диссоциации высших сульфидов. Окисление сульфидов сопровождается образованием большого количества магнетита. Переокисление железа зависит от степени десульфуризации – с получением богатых штейнов большая часть железа переходит в форму магнетита.

Из основных разновидностей плавков во взвешенном состоянии плавка на подогретом дутье («финская плавка») является наиболее отработанным технологически и аппаратурно автогенным процессом, применяющимся более чем на 30 заводах в мире для переработки медных, никелевых и пиритных концентратов [13]. Этот вид плавки в промышленном масштабе впервые осуществлен в 1949 г. финской фирмой «Оутокумпу» на заводе «Харьявалта». В настоящее время на заводе «Харьявалта» для переработки сульфидных

никелевых концентратов используют усовершенствованный DON-процесс¹ [14,15]. Старая технология «финской плавки» нашла применение на никелевых заводах в Калгурли (Австралия), Селеби Пикве (Ботсвана), Тиньчуань (Китай) и в Норильске на Надеждинском никелевом заводе. Усовершенствованный DON-процесс применяется на заводе Форталеза (Бразилия), запущенном в 1997 г.

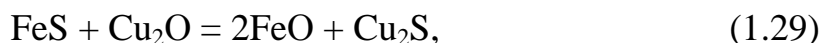
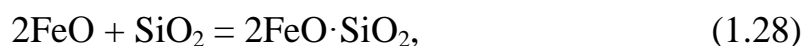
Отличительной особенностью плавки во взвешенном состоянии на кислородном дутье является использование для её осуществления печей с горизонтальным факелом. В связи с этим плавка получила название кислородно-факельной (КФП). Применение горизонтального факела обусловлено высокой скоростью окисления сульфидов в чистом кислороде и относительно низкой скоростью газовых потоков в печи вследствие небольшого объема образующихся технологических газов. Печь для плавки во взвешенном состоянии на кислородном дутье (96-98 %) представляет собой пламенный агрегат с горизонтальным рабочим пространством с горелками для сжигания сульфидов, установленными на обоих торцах печи и центральным отводом газов [16].

Шихта подается в струю кислорода горелками на одной из торцевых стен. В факеле печи протекают реакции диссоциации высших сульфидов (1.19-1.21) и реакции окисления (1.22-1.23):



Штейн отстаивается под слоем шлака, а в шлаковом расплаве протекают реакции сульфидирования образовавшихся в факеле оксидов ценных металлов, восстановление магнетита сульфидами, реакции шлакообразования [17]:

¹ DON – Direct Outokumpu Nickel flash smelting process



Восстановление магнетита сульфидами происходит по реакции:



В противоположной стороне печи установлены горелки для факельного сжигания в кислороде пирротинового или пиритного концентрата. В этом факеле образуются капли бедного по содержанию меди сульфидного расплава, служащего для промывки шлака перед выпуском с целью обеднения. Отходящие газы, содержащие до 80 % SO_2 , направляются на химическое производство. Процесс КФП отличается высокой десульфуризацией, достигающей 75 %. Это позволяет получать очень богатые штейны, содержащие до 70 % меди [13].

Основные достоинства взвешенной плавки — использование тепла окисления сульфидов; относительно высокая производительность. К числу недостатков взвешенной плавки относят необходимость сушки и измельчения шихтовых материалов, большой пылеунос и образование богатых шлаков.

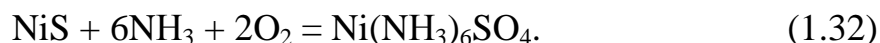
1.3 Гидрометаллургические способы

1.3.1 Автоклавное аммиачное выщелачивание

Для переработки пентландитовых концентратов канадская фирма «Шеррит Гордон» разработала процесс аммиачного выщелачивания, который промышленно реализован в 1954 г. на заводе «Форт Саскачеван» в Канаде и в 1971 г. на заводе «Куинана» в Австралии. Достоинством аммиачного метода

является возможность отделить в начале технологического процесса железо и другие примеси. Технология окислительного аммиачного автоклавного выщелачивания сульфидных никелевых концентратов [18,19,20,21] основана на свойстве никеля образовывать прочные аммиачно-сульфатные комплексы, устойчивые при высоких температурах, при которых проводят процессы выщелачивания, очистки никель-кобальтовых растворов от примесей и водородного восстановления металла в автоклавах. Процесс автоклавного выщелачивания весьма медленный, его кинетика лимитируется внутридиффузионным сопротивлением железо-оксидной пленки, осаждающейся на поверхностях сульфидных минералов в результате гидролиза аммиачного комплекса трехвалентного железа.

На заводе «Форт Саскачеван» перерабатывают никелевые концентраты (состав, % по массе: 14 Ni; 3 Cu; 0,2-0,4 Co; 35 Fe; 28 S) непосредственным выщелачиванием в горизонтальных четырехкамерных автоклавах объемом 120 м³ под давлением 0,8 МПа в аммиачном растворе. В автоклавы подают смесь воздуха, аммиака и паров воды при температуре 80-85 °С. При выщелачивании 90 % никеля, 80 % меди, 45 % кобальта и 75 % серы переходят в раствор в форме комплексных солей – аммиакатов. Так, образование аммиаката никеля происходит по упрощенной реакции:



Железо образует гидроксид и выпадает в осадок. После фильтрации раствор поступает на очистку от меди, которая протекает в две стадии: при частичной дистилляции аммиака и при глубокой очистке раствора осаждением меди сероводородом под давлением 0,1 МПа при температуре 120-125 °С:



Очищенный от меди раствор обрабатывают в автоклавах водородом при 175–205 °С и давлении 0,3–0,4 МПа с целью осаждения никеля по реакции:



После осаждения никеля и отделения порошка от раствора из него осаждают кобальт и остаток никеля сероводородом под давлением. Из раствора кристаллизуют сульфат аммония. Продуктами аммиачной технологии переработки сульфидных никелевых концентратов являются сульфид меди (~70 % Cu), никелевый порошок (99,8-99,99 % Ni), кобальтовый порошок (99,8 % Co) и сульфат аммония.

Несмотря на высокий уровень разработки и большой производственный опыт, аммиачное выщелачивание не получило более широкого применения, за исключением указанных упомянутых выше заводов, по причине невысокого извлечения кобальта, ограничения по содержанию меди и платиновых металлов и относительно высоких капитальных затрат и эксплуатационных расходов.

1.3.2 Окислительное автоклавное выщелачивание

Способ окислительного автоклавного выщелачивания никелевых пирротиновых концентратов с получением элементарной серы изучался в 1950-х гг. в Канаде учеными Даунсом и Брейсом, а также Торнхиллом, который сделал вывод о нерентабельности этой технологии. В России процесс выщелачивания подобного сырья детально исследовали И.Ю. Лещ и Я.М. Шнеерсон с сотрудниками [22,23,24,18]. На основе процесса автоклавного выщелачивания группой ученых Гинцветмета, Гипроникеля и Норильского комбината [25,26] разработана технология гидрометаллургического обогащения никель-пирротиновых концентратов, которая введена в производство на Надеждинском металлургическом заводе (г. Норильск).

Технология автоклавного выщелачивания никель-пирротиновых концентратов (состав, % по массе: 2-2,5 Ni, 0,5-1 Cu, 50-55 Fe, 28-32 S) основана на селективном окислении пирротина с переводом серы в элементарную, а железа в оксид и последующим выделении сульфидов цветных металлов из пульпы.

Продуктами технологии являются элементарная сера и сульфидный концентрат цветных металлов (8-10 % Ni, 2-4 % Cu). Надежинский металлургический завод является единственным в мире предприятием, перерабатывающим никель-пирротиновые концентраты по гидрометаллургической технологии с производством элементарной серы. Ключевое преимущество данной технологии заключается в том, что в одной операции тяжелые цветные металлы переводятся в раствор, а железо в оксидную форму.

Процесс автоклавного выщелачивания осуществляют в водной пульпе при Т:Ж=1,1:1, 130-150 °С, давлении 1,2-1,3 МПа, концентрации кислорода в кислородовоздушной смеси 80 %, продолжительности 2,5-3 ч.

Основная химическая реакция выщелачивания – окисление пирротина с переводом 80 % серы в элементарную форму и железа в оксиды, преимущественно в гематит. При этом степень окисления пирротина составляет 94-95 %. Сульфиды меди и никеля в процессе выщелачивания образуют водорастворимые сульфаты, степень извлечения в раствор 30-50 % и 60-70 % соответственно. Кроме этого разлагается некоторое количество породообразующих минералов, что приводит к извлечению алюминия и магния в раствор на уровне 10-30 %.

Выщелоченная пульпа охлаждается и направляется на операцию осаждения тяжелых цветных металлов с помощью железного порошка по реакции:



где Me – Ni, Co, Cu.

Пульпа после осаждения охлаждается и подвергается серосульфидной флотации при pH=3-4 по схеме с основной и контрольной флотацией и перечистками. Полученный серосульфидный концентрат направляют на дезинтеграцию в реакторах с турбинными мешалками при 120-130 °С, pH=8-9 в течение 1 часа с подачей щелочного гидрофиллизатора и ПАВ, способствующих разделению сульфидов и расплавленной серы. После охлаждения пульпа поступает на серную флотацию в щелочной среде. Серный концентрат (80 % S) направляют на выплавку серы, а сульфидный концентрат смешивается с рудным никелевым концентратом, высушивается и перерабатывается на плавильных мощностях Надеждинского завода. Сквозное извлечение Ni, Co и Cu в концентрат достигает 86, 83 и 75 % соответственно. Извлечение серы в элементную составляет 37 %.

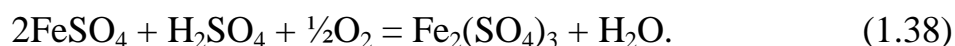
Автоклавное окислительное выщелачивание сульфидных никелевых концентратов месторождения Voisey's Bay (Канада) с извлечением цветных металлов жидкостной экстракцией разработано компанией INCO [27]. В этой технологии сульфидный никелевый концентрат выщелачивают в автоклаве под давлением кислорода, выщелоченную пульпу разделяют противоточной декантацией, а полученный раствор после очистки от примесей направляют на коллективную жидкостную экстракцию никеля и кобальта с помощью экстрагента «Cyapex 301». Реэкстракцию проводят обратным раствором соляной кислоты, а хлоридный никель-кобальтовый раствор очищают от цинка методом ионного обмена, а затем триалкиламином экстрагируют кобальт. Чистый никелевый хлоридный раствор подвергается высокотемпературному пирогидролиту, при котором получают чистый монооксид никеля с получением обратной соляной кислоты по реакции:



Аналогичные пирогиドロлизные процессы используются для регенерации кислоты при травлении стали, а также получения оксидов металлов (Ca, Mg, Ti) из хлоридов [28].

1.3.3 Биоокисление

Особую нишу в группе гидрометаллургических технологий переработки сульфидных никелевых руд и концентратов занимают способы на основе биоокисления (биовыщелачивания). Среди ряда работ [29,30,31] отдельного внимания заслуживает подход, при котором химическая и биологическая стадии разделена, т.е. выщелачивание сульфидных минералов и бактериальная регенерация растворов трёхвалентного железа осуществляется в разных аппаратах [32,33,34]. В результате исследования влияния концентрации ионов Ni^{2+} , Cu^{2+} и Fe^{2+} , переходящих в жидкую фазу пульпы при выщелачивании никельсодержащего пирротинового концентрата Талнахской обогатительной фабрики, на окислительную активность бактерий установлено, что дыхательная и окислительная активность микроорганизмов в растворе с увеличением концентрации ионов Ni^{2+} до 15 г/л и Fe^{2+} до 35 г/л снижается на 20-30 %. В результате исследований показано, что бактериальное выщелачивание никельсодержащего пирротинового концентрата с использованием окисления железа бактериями по реакции 1.38 в одном аппарате с выщелачиванием сульфидов по реакции 1.37 является неэффективным.



Извлечение цветных металлов в раствор при температуре 35 °С за 75 ч не превышает 50-55 %, т. к. условия осуществления интенсивного окисления сульфидов отличаются от условий жизнедеятельности микроорганизмов. Для интенсификации извлечения металлов из концентратов с использованием

микроорганизмов предложено разделять химическую и биологическую стадии, т.е. осуществлять выщелачивание сульфидных минералов и бактериальную регенерацию растворов трёхвалентного железа в разных аппаратах.

В другом варианте реализации этой концепции [35,36] химическая и биологическая стадии процесса также разделены, но на второй стадии осуществление бактериальной регенерации растворов трёхвалентного железа совмещено с довыщелачиванием кека химического выщелачивания. На стадии химического выщелачивания предлагается создание условий для активного протекания экзотермических реакций окисления сульфидных минералов. На стадии биоокисления – полное разрушение кристаллической структуры сульфидов, окисления элементарной серы одновременно с регенерацией культуральной жидкости, содержащей соединения железа и продукты метаболизма бактерий, которая рециркулируется на первую стадию. Впервые установлено, что культуральная жидкость, содержащая соединения трёхвалентного железа и полученная при биоокислении соединений двухвалентного железа, является более активным окислителем, чем раствор соли $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, полученный химическим путем.

1.4 Хлоридные способы

1.4.1 Хлоридное выщелачивание

Применение хлоридного выщелачивания с помощью газообразного хлора для сульфидного медно-никелевого концентрата было исследовано авторами [37]. В работе использовали индийский сульфидный медно-никелевый концентрат состава, % по массе: 6 Ni , 9 Cu и 20 Fe. В концентрате присутствовал пирит (FeS_2), халькопирит (CuFeS_2), пентландит и миллерит (NiS). Установлено, что хлорное выщелачивание при атмосферном давлении позволяет извлечь 98 % никеля. В результате протекания экзотермических реакций температура при выщелачивании достигала 60 °C. Установлено, что

при выщелачивании неподготовленного сырья в раствор переходит значительное количество железа. В связи с этим предложено проводить предварительный обжиг концентрата на воздухе при температуре 450 °С, что позволило перевести 96 % меди и 35 % никеля в сульфатную форму, а большую часть сульфида железа окислить до Fe_2O_3 . Хлоридное выщелачивание предварительно обожженного продукта давало удовлетворительные показатели по извлечению никеля и меди в раствор с низким уровнем загрязнения железом. Кроме того, расход хлора в процессе выщелачивания был значительно уменьшен, так как железо находилось в оксидной форме. Образованный вследствие процесса обжиг-выщелачивание медно-никелевый раствор, подвергали экстракции с помощью хелатирующего экстрагента LIX 64N для получения чистых солей меди и никеля.

В работе [38] сульфидный никелевый концентрат выщелачивали в системе $\text{FeCl}_2\text{-O}_2$. Из концентрата, содержащего 8 % никеля и 6,3 % меди, извлекли в раствор более 97% никеля и меди при стехиометрическом расходе хлорида железа, давлении кислорода 276 кПа, температуре выщелачивания 110 °С и продолжительности 8 часов.

1.4.2 Хлорирование сульфидного сырья цветных металлов элементарным хлором

Элементарный хлор достаточно широко используется для хлорирования пирита, галенита и сульфидов никеля и меди. По сравнению с оксидами, сульфидное сырье легче хлорируется при более низких температурах с использованием Cl_2 , HCl или хлоридов солей, таких как FeCl_3 , NaCl и т.д. Реакция между сульфидом металла (MeS) и газообразным хлором может быть представлена уравнением:



В присутствии избытка хлора образуются хлориды серы:



В зависимости от условий хлорирования образуются либо хлорид серы (SCl) либо дихлорид (SCl_2). Оба хлорида рассматриваются в качестве важных участников процесса хлорирования сульфидов с получением хлорида металла и серы.

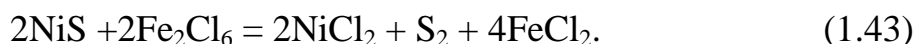
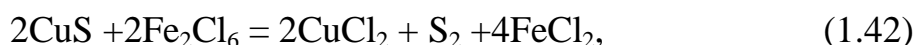
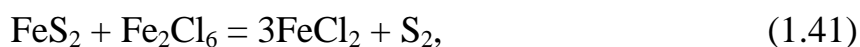
Сухое хлорирование сульфидов металлов было впервые опробовано в 1897 г. [39,40]. На основе этих разработок был запущен завод по переработке сульфидных свинцово-цинковых руд в Австралии. Компания «The Western Metal Company» [41] в США разработала процесс низкотемпературного хлорирования и успешно запустила две полупромышленные установки. В работе [42] описан модифицированный процесс Malm, включающий две стадии, для хлорирования сульфидной руды, содержащей 9 % Pb, 2,5 % Zn, 0,5 % Cu. Первый этап состоит из низкотемпературного хлорирования элементарным хлором, второй – простой обжиг, в котором хлорид железа, полученный на предыдущей стадии, реагирует с сульфидом цветных металлов.

Для восстановления свинца и цинка, содержащегося в пирите, авторами работы [43] разработан процесс со сравнительно высокой температурой хлорирования. Подобная технология была предложена и для извлечения серы из пирита во вращающейся печи [44]. Высокотемпературному хлорированию также посвящен ряд работ [45,46,47,48,49].

Авторы работы [50] предложили способ разделения свинца и серы для промышленного концентрата, основанный на процессах хлорирования и электролиза расплавленных солей. Хлорирование галенита при 350 °C хлором позволило извлечь 98,3 % свинца в составе хлорида. Повышение температуры хлорирования (600 °C) целесообразно для удаления летучих примесей Si, Al, Fe и Zn, и получения сульфида свинца в виде чистого расплавленного хлорида, пригодного для электролиза.

В работе [51] по хлорированию халькопирита элементарным хлором показано, что в процессе образуются три соединения: S_2Cl_2 , $FeCl_3$ и $CuCl_2$, а их относительное количество варьируется в зависимости от температуры. Более подробное описание поведения комплексных сульфидов железа, меди и никеля в процессе хлорирования исследовано в работе [52]. Аналогичные исследования по хлорированию сульфидов металлов провели авторы статьи [53].

Хлорирование сульфидного медно-никелевого концентрата впервые опробовано на опытной промышленной установке [54,55]. Пиритную руду с содержанием меди и никеля на уровне 2-3 % подвергали двустадийной обработке. На первой стадии руду, содержащую сульфиды железа, никеля и меди загружают в реактор кипящего слоя, газовый поток которого образован хлоридом железа (III), хлором и небольшим количеством инертного азота, где проходят экзотермические реакции образования хлоридов:

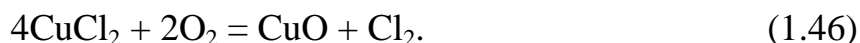


Процесс хлорирования по реакциям (1.41-1.43) проходит при температуре 400-450 °С. Никель и медь полностью переходят в хлориды. Газообразная сера проходит очистку от мелких частичек руды в серии электрофильтров, затем конденсируется и фильтруется при температуре 130 °С. Полученная товарная сера содержит 0,2 % примесей.

На второй стадии происходит полное окисление хлоридного железа с выделением тепла:



Полученный хлорид железа (III) возгоняется и подается на предыдущую стадию. В связи с этим расход хлора на первую стадию обусловлен образованием хлоридов никеля и меди по реакциям (1.42-1.43). При температуре 450 °С реакцию (1.44) подавляет протекание эндотермических процессов окисления хлоридов никеля и меди:



Полученный на второй стадии продукт содержит ценные компоненты (никель, медь) в водорастворимой форме, а железо – в оксидной, что позволяет в дальнейшем перерабатывать его по известным гидрометаллургическим технологиям. Преимуществом данной технологии является то, что процесс ведут без дополнительного подвода тепла извне, а сера выводится из процесса в элементарном виде, обеспечивая тем самым минимальное вредное воздействие на окружающую среду.

Аналогичный способ для переработки сульфидного Cu-Ni концентрата, содержащего 1,26-4,12 % Ni; 1,4-8,32 % Cu и 23,8-38,4 % Fe, описан в работе [56]. На первой стадии, в интервале температур 440-490 °С, сера переходит в газовую фазу, в то время как NiCl_2 , FeCl_2 и другие хлориды металлов остаются в конденсированном виде. На второй стадии, при температуре 450 °С, проводили очистку от железа: FeCl_2 хлорировался до FeCl_3 и возгонялся.

Еще одна работа [57] по хлорированию сульфидного медно-никелевого концентрата описывает процесс в печи КС при относительно низкой температуре хлорирования. Хлорирование элементарным хлором при температуре около 200 °С проходит с образованием хлоридов металлов и серы в составе S_2Cl_2 , которую в дальнейшем преобразуют в элементарную при контакте со свежей порцией концентрата при температуре 300 °С. Полученные хлориды металлов направляют в реактор с температурой около 400 °С для

получения нерастворимого в воде оксида железа и Fe_2Cl_6 , который может быть использован на стадии хлорирования.

В работах [58,59] приведены данные по хлорированию смесью хлора и кислорода при 300 °С индийского низкосортного концентрата, содержащего, % по массе: 24,4 Mo; 12 Fe; 7,3 Cu и 4,7 Ni. Во время хлорирования молибден возгонялся в составе MoO_2Cl_2 , в то время как хлориды никеля и меди оставались в реакционной зоне. Далее полученный материал дополнительно обрабатывали при 500 °С только кислородом в присутствии небольшого количества хлорида натрия в качестве катализатора для преобразования хлорида железа в оксид. Окисленную шихту выщелачивали водой для извлечения меди и никеля.

1.5 Комбинированные способы

Рассмотренные выше пиро- и гидрометаллургические технологии переработки сульфидного сырья цветных металлов (и в том числе никеля) имеют свои недостатки. В связи с этим перспективными могут оказаться комбинированные способы переработки, включающие на первой стадии подготовительную операцию – обжиг (хлорирующий, окислительный или сульфатизирующий), а на второй стадии гидрометаллургическую переработку огарка.

1.5.1 Окислительный и сульфатизирующий обжиг

Вопросы окисления четырех основных минералов (пентландита, пирита, пирротина и виоларита) сульфидных никелевых концентратов изучались во многих работах [60,61,62,63,64,65]. В работе [66] в результате изучения окисления пентландита при атмосферном давлении и постоянной температуре выдвинуто предположение о трёхстадийном протекании процесса. На первой

стадии (самой быстрой) расходуется пентландит с образованием промежуточных фаз – магнетита и богатого никелем пирротина. Вторая стадия (медленная) представляет собой трансформацию магнетита в гематит, а пирротина – в сульфид никеля. На третьей стадии медленно (лимитирующая стадия) происходит окисление сульфида никеля до оксида. Также установлено, что механизм окисления не зависит от размера частиц, материала тигля и температуры в интервале 530-600 °С. В работе [67] исследовано окисление синтезированного пентландита при 700 °С и также выделено три стадии. На первой стадии железо быстро мигрирует к поверхности зерна, образует сульфид, а затем быстро окисляется с образованием плотной оксидной оболочки. В то же время никель образует хизлевудит (Ni_3S_2) и другие сульфидные фазы. По причине избыточного давления паров серы и разницы в термическом расширении образуются промежутки между оксидной пленкой и сульфидным ядром. На этой стадии имеют место следующие окисленные продукты: Fe_2O_3 , $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, SO_2 , NiSO_4 и NiO . На второй стадии из непрореагировавшего сульфидного ядра образуются богатая никелем и богатая серой фазы. Кислород диффундирует через богатую серой фазу к богатой никелем фазе. На третьей стадии в результате твердофазного взаимодействия между NiO и Fe_2O_3 образуется фаза NiFe_2O_4 . В итоге конечными продуктами окисления являются гематит, $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ и оксид никеля.

В работах [68,69] исследовано поведение канадских сульфидных никелевых концентратов при нагреве. Установлено, что в ходе окисления возможны две конкурирующие реакции – образование оксидов с убылью массы навески и образование сульфатов с приростом массы навески. При температурах 600-700 °С происходит преимущественное образование сульфатов, при температурах более 700 °С сульфаты начинают разлагаться с образованием соответствующих оксидов и диоксида серы. Уменьшение содержания кислорода в атмосфере обжига ведет к смещению системы в сторону разложения сульфатов, а в атмосфере аргона или в вакууме разложение сульфатов происходит наиболее полно.

Отдельный интерес представляет вопрос контроля процесса с целью максимально полного перевода никеля в результате обжига в сульфатную форму. Переработка сульфидных никелевых концентратов по схеме «сульфатизирующий обжиг – выщелачивание» может быть аналогом традиционных технологий. Образование сульфатов может протекать либо напрямую из сульфидов, либо через стадию образования оксидов, с последующим взаимодействием их с SO_2 в присутствии кислорода [62]. Известно, что сульфатизация сульфидов никеля протекает по второму механизму, требующему образования промежуточных оксидов [70]. Сульфатизация сульфидов никеля очень медленный процесс по причине образования плотной пленки сульфата никеля, ингибирующей процесс [71]. Для ускорения процесса при обжиге добавляют сульфат натрия [72,73].

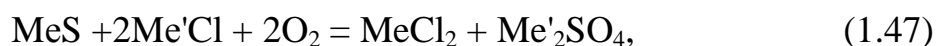
В работах [74,75] представлены данные по двустадийному окислительно-сульфатизирующему обжигу в кипящем слое. На первой стадии окисляется железо [74], на второй [75] – сульфатизируется никель с дальнейшим извлечением из огарка водным выщелачиванием. Окислительный обжиг изучали в интервале температур 650-775 °С. При указанных температурах окислительные реакции протекали в первые несколько минут обжига и их механизм сводился к следующему: первоначально окислялся сульфид железа с образованием оксида до тех пор, пока содержание Fe в исходном пентландите не опускалось до 2 %. Оставшийся сульфидный никель в пентландите представлял собой либо NiS , либо Ni_3S_2 , в зависимости от температуры обжига (чем выше температура, тем меньше серы в сульфиде). Образование сульфатов никеля и кобальта происходило после окисления сульфида железа. Низкие температуры (650 °С) предпочтительнее для приоритетного окисления частичек сульфида железа, в то время как образование никелевых оксидов (NiFe_2O_4 и NiO) минимально. Образование этих соединений неизбежно для обжига при температурах более 700 °С на воздухе. Также в интервале температур 650-775°С образовывались сульфаты железа. Установлено, что добавление при обжиге Na_2SO_4 ведёт к образованию расплава сульфата натрия с другими

сульфатами на поверхности частиц, что приводит к поддержанию высокого парциального давления триоксида серы и способствует образованию сульфатов. При оптимальных условиях обжига (700 °С, 150 мин, расход Na_2SO_4 – 10% от массы огарка, состав сульфатизирующего газа – 95% воздуха и 5% SO_2) удастся достичь извлечения Ni – 79%, Cu – 91%, Co – 95%, при этом имеет место прямая сульфатизация сульфидов никеля без образования промежуточной оксидной фазы.

К новым методам переработки сульфидного никелевого сырья можно отнести их обжиг с сульфатом аммония с последующим водным выщелачиванием. Изначально подобный подход был опробован для извлечения лития из отработавших литиевых аккумуляторов [76] и извлечения марганца из низкосортной руды [77,78] и, в дальнейшем, для низкосортных сульфидных никелевых руд [79]. Никелевую руду обжигали с сульфатом аммония при сравнительно низких температурах (200-600 °С). В результате обжига ценные металлы конвертируются в соответствующие сульфаты хорошо растворимые в воде. В результате исследований установлено, что при оптимальных режимах обжига (температура 400 °С, продолжительность 2 ч, массовое соотношение сульфата аммония к руде – 0,8) извлечение никеля, меди, железа и магния в воду достигает 83,5 %, 76,2 %, 56,4 % и 62,2 % соответственно. Методом РФА в огарке идентифицированы следующие фазы: SiO_2 , MgSiO_4 и Fe_2O_3 , при этом никельсодержащие фазы не установлены.

1.5.2 Хлорирование сульфидного сырья цветных металлов спеканием с хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов

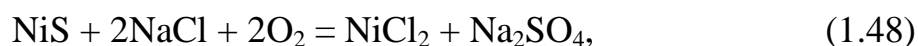
Сульфиды металлов могут быть хлорированы хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов в присутствии кислорода. Металл и сера в процессе хлорирования переходят в хлорид и сульфат соответственно по следующей реакции:



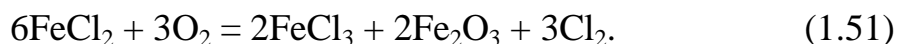
где $\text{Me}'\text{Cl}$ является хлорирующим агентом.

Исследования по переработке сульфидного никелевого сырья спеканием с хлоридами проводили с начала XX века. В 1929 г. в Англии получен патент на способ переработки сульфидных никелевых концентратов, основанный на спекании с хлоридом магния [80]. Намного позже, в 1961 г. авторами работы [81] опубликованы исследования по извлечению меди и никеля из комплексных руд юго-восточной Миссури путем спекания с хлоридом магния в присутствии кислорода воздуха и последующим водным выщелачиванием. Установлена оптимальная температура спекания в интервале 375-400 °С. Спёк выщелачивали в соляной кислоте (pH=1), что позволяло извлекать в раствор до 95 % содержащихся в руде меди, никеля и кобальта. Растворенное железо удаляли путём обработки перегретым до 300 °С паром. В работе [82] описаны аналогичные исследования на индийском сульфидном концентрате, содержащем 6-18 % меди и 7-8 % никеля. Достигнуто высокое извлечение меди и никеля при более низкой температуре спекания (300-350 °С) и продолжительности 6 часов. Следует отметить, что железо при последующем выщелачивании спёка переходило в раствор на порядок меньше.

Авторами статьи [83] проведены обширные исследования по спеканию сульфидных медно-никелевых концентратов с хлоридом натрия и последующим выщелачиванием спёка водой. Эксперименты проводили в укрупненном лабораторном масштабе во вращающейся трубчатой и многоподовой печах, а также в вертикальном цилиндрическом реакторе с механическим перемешиванием и внешним электрическим обогревом. Предложены реакции взаимодействия никелевых и медных минералов:



Хлорид железа при температурах около 200 °С взаимодействует с кислородом по реакции:



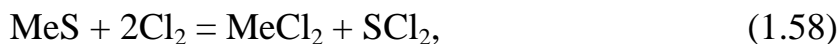
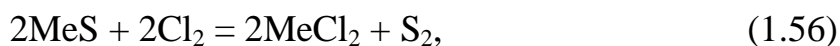
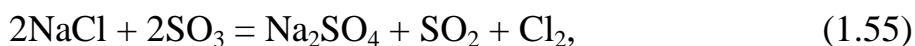
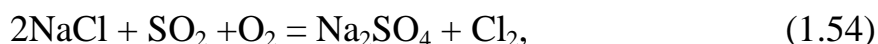
При температуре свыше 300 °С хлорид железа окисляется:



При использовании вертикального реактора (300-450 °С, расход NaCl 30-55 % от массы концентрата, продолжительность 4-8 ч) получены наиболее высокая степень извлечения металлов в воду (82-99 % Ni, 97-99 % Cu). При этом также наблюдалось высокое извлечение железа в раствор (масс. отношение Ni/Fe в растворе 0,8-1,28), что связано с недостаточным доступом воздуха в реакционную зону для протекания реакций (1.52-1.53) образования нерастворимого в воде оксида железа. При спекании во вращающейся печи с подачей воздуха (350-400 °С, расход NaCl 28-50 % от массы концентрата) извлечение никеля и меди из спёка в раствор составило 82-91 и 95-98 % соответственно при соотношении Ni/Fe в растворе в интервале 9-18. В раствор выщелачивания спёка, выгружаемого из многоподовой печи, переходило до 90 % никеля при соотношении Ni/Fe 2,5.

В работе [84], посвященной переработке низкосортных сульфидных медных концентратов (состав, % по массе: 16 Cu, 26 Fe, 6 Zn, 3 Pb, 31 S) с спеканием с хлоридом натрия, рассмотрено влияние различных параметров процесса на степень извлечения металлов в раствор водного выщелачивания спёка. Предложены следующие оптимальные режимы спекания (в лабораторных условиях): температура 350 °С, продолжительность 3 часа, расход NaCl 20 % от массы концентрата, толщина слоя засыпки 6 мм и расход воздуха 1 л/мин. в расчете на 5 г концентрата. Извлечение меди и цинка из

спёка в воду при установленных оптимальных режимах составило 95 и 97 % соответственно при отношении Cu/Fe в растворе на уровне 21. По мнению авторов, химизм спекания концентратов с NaCl достаточно сложен, в общем виде процесс можно представить реакцией (1.47). Кроме этого в процессе спекания могут протекать последовательно и/или параллельно реакции окисления хлоридов железа (1.52-1.53), а также разложения хлорида натрия с образованием хлора и хлорирования сульфидов:



Результаты рентгено-дифрактометрических исследований продуктов обжига в интервале температур 350-450 °C показали, что с повышением температуры спекания железо находится преимущественно в составе оксидов. Установлено, что цветные металлы в ходе спекания переходят не только в хлориды, но и в сульфаты.

В начале 2000-х гг. индийскими учеными опубликованы работы [85,86] по спеканию халькопирита с хлоридом калия. Химизм процесса достаточно сложен, поскольку включает в себя как окисление и сульфатизацию сульфидов, так и хлорирование и возгонку летучих соединений, протекающих как параллельно, так и последовательно. Показана термодинамическая вероятность присутствия в продуктах реакции твердых фаз K_2SO_4 , CuCl_2 , Fe_2O_3 и CuSO_4 при 250 °C и 300 °C; K_2SO_4 , CuCl_2 , Fe_2O_3 , CuO и CuSO_4 при нагреве до 500 °C. В то же время не удалось подтвердить вероятность образования $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$, $\text{K}_2\text{CuSO}_4\text{Cl}_2$ и K_2CuCl_4 , ранее установленную в работе [87], по причине отсутствия термодинамических данных. Рентгенофазовый анализ остатка от

выщелачивания спёка и химический анализ полученных растворов показали, что медь в спёке преимущественно присутствует в составе хлорида, в то же время подтверждено присутствие в спёке комплексных сульфидов и хлоридов. Исследования, проведенные в горизонтальной трубчатой электрической печи, показали возможность извлечения до 96 % меди из халькопирита в результате спекания и последующего водного выщелачивания спёка.

Более поздние сведения по обжигу сульфидных медных концентратов с хлоридом натрия или калия отражены в работах [88,89,90]. Рассмотрены способы переработки сульфидного медного сырья путем низкотемпературного обжига с NaCl и KCl и последующего выщелачивания огарка для двух концентратов – удоканского (Россия) и эрдэнэтского (Монголия). Оптимальная температура при обжиге концентратов с NaCl – 450 °C. Однако, обжиг концентратов с KCl может стать более экономически выгодным чем с NaCl, поскольку в этом случае образуется сульфат калия – ценное минеральное удобрение. Наилучшие результаты по извлечению меди в раствор получены в результате обжига при температуре 450 °C, продолжительности обжига 1 ч и при выщелачивании водой при T:Ж= 1:8, температуре 25 °C в течение 2 ч. Общее извлечение меди по анализам фильтратов, объединенных с промводами, более 99,5 %, по анализу кеков – 98,2 %. В работе [89] показано, что температура обжига с KCl может быть снижена до 450 °C. В этом случае при продолжительности обжига 1 ч. извлечение меди из концентрата в раствор превышает 95 %. По мнению авторов работы [90], в основе низкотемпературного обжига сульфидного медного концентрата лежит электрохимический механизм.

Интересными представляются данные по обжигу сульфида меди с хлоридом кальция в присутствии кислорода. По данным авторов работы [91] первоначально сульфид меди окисляется до оксидов и сульфатов с выделением диоксида серы. Диоксид серы в свою очередь участвует в разложении хлорида кальция с выделением хлора, который является хлоратором для сульфида, оксидов (I и II) и сульфата меди. В результате взаимодействия образуются CuCl

и CuCl_2 , что было подтверждено методом РФА. Также установлено, что с ростом температуры и продолжительности обжига возрастает степень хлорирования сульфида меди (I). Увеличение степени хлорирования с возрастанием содержания CaCl_2 в обжигаемой смеси значительно вплоть до 20 % избытка от стехиометрически необходимого количества хлорида кальция. Дальнейшее увеличение избытка нецелесообразно с экономической точки зрения. Анализ полученного в результате обжига огарка методом электронно-сканирующей микроскопии (SEM) показал наличие подплавленных поверхностей образующихся хлоридов меди, что ведёт к уменьшению реакционной поверхности и появлению пор между частицами и, в конечном итоге, к замедлению процесса хлорирования.

Несмотря на имеющиеся данные по низкотемпературному спеканию сульфидного никелевого сырья с хлоридом натрия, механизм протекающих процессов не выяснен. Не ясна роль сопутствующих никелю примесей, в частности меди, не отработаны технологии получения товарных продуктов. Нет данных по анализу образующихся газов. Решению этих задач посвящена настоящая работа.

Выводы и постановка задачи исследований

Литературный обзор показал, что комбинированным (обжиг/спекание – выщелачивание огарка/спека) способам переработки сульфидных концентратов цветных металлов посвящено достаточно большое количество работ. Непосредственно спекание сульфидных никелевых концентратов с хлоридом натрия описывается лишь в нескольких работах. Дополнительного изучения требует состав продуктов взаимодействия, поскольку в работе [83] данные об образовании хлорида никеля не подтверждены аналитически, а в работе [84] в твердом продукте взаимодействия идентифицированы как хлориды, так и сульфаты цветных металлов. Отдельный интерес представляет раскрытие механизма протекания реакций, сопровождающих спекание сульфидного

никелевого концентрата с NaCl. Основная цель работы – разработать комбинированный низкотемпературный способ переработки сульфидных никелевых концентратов, обеспечивающий эффективное и комплексное использование ценных компонентов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- исследовать химический, гранулометрический и фазовый составы сульфидных никелевых концентратов;
- провести термодинамический анализ взаимодействия основных компонентов сульфидного никелевого концентрата с хлоридом натрия в интервале 300-500 °С;
- изучить закономерности влияния параметров (температура, расход NaCl, продолжительность) процесса спекания сульфидных никелевых концентратов с хлоридом натрия на степень выщелачивания никеля, меди и железа;
- исследовать кинетику и механизм процесса взаимодействия сульфидных никелевых концентратов с хлоридом натрия с образованием водорастворимых соединений никеля;
- изучить закономерности влияния параметров процессов декантационной и сорбционной очистки гидроксида никеля, полученного осаждением натриевой щёлочью из солянокислых растворов, на степень очистки от примесей;
- предложить принципиальную технологическую схему переработки сульфидных никелевых концентратов, обеспечивающую высокое извлечение и комплексное использование ценных компонентов.

2 Характеристика материалов и методика проведения экспериментов

2.1 Вещественный состав сульфидных концентратов

2.1.1 Концентрат Норильской обогатительной фабрики

В работе использовали сульфидный никелевый концентрат селективной флотации Норильской обогатительной фабрики Заполярного филиала ОАО «ГМК «Норильский никель». Проба концентрата была отобрана и подготовлена в соответствии с общепринятыми требованиями [92]. Химический анализ концентрата проводили методом искровой масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы (ICP-MS) с помощью масс-спектрометра с двойной фокусировкой JMS-BM-2 (Япония) в лаборатории ядерно-физических и масс-спектральных методов анализа ИПТМ РАН (таблицы 2.1-2.2). Необходимо отметить, что данный метод используется для определения низких содержаний элементов, т.к. при высоких ошибка анализа значительная. Содержание элементов по данному методу составило, % по массе: никеля – 5,78; меди – 2,79 и кобальта – 0,28.

Таблица 2.1 – Химический состав норильского концентрата по данным ICP

Компонент	ПО*, % по массе	Содержание, % по массе
Na ₂ O	0,004	0,07
MgO	0,003	0,401
Al ₂ O ₃	0,004	0,387
P ₂ O ₅ **	0,004	0
S _{общ} **	0,002	17,731
K ₂ O	0,002	0,035
CaO	0,004	0,479
TiO ₂	0,001	0,031
MnO	0	0,023
Fe ₂ O ₃	0,004	66,489

*ПО – порог обнаружения

** – информационные данные

В концентрате отмечено значительное содержание благородных металлов, г/т: палладия – 21,85; платины – 1,85; золота – 0,4 и серебра – 14,82.

Таблица 2.2 – Элементный состав норильского концентрата по данным ICP

Элемент	ПО, г/т	Содержание, г/т	Элемент	ПО, г/т	Содержание, г/т
Li	0,024	1,851	La	0,028	0,489
Be	0,006	0,038	Ce	0,021	1,198
Sc	0,233	0,587	Pr	0,003	0,157
V	0,601	15,123	Nd	0,008	0,571
Cr	0,762	121,783	Sm	0,006	0,140
Co	0,072	2848,674	Eu	0,006	0,037
Ni	0,323	57848,124	Gd	0,005	0,141
Cu	0,294	27903,838	Tb	0,003	0,019
Zn	0,354	423,724	Dy	0,007	0,122
Ga	0,030	0,889	Ho	0,005	0,022
As	0,077	< ПО	Er	0,006	0,069
Se	0,383	42,227	Tm	0,002	0,010
Rb	0,094	1,105	Yb	0,006	0,061
Sr	0,047	10,802	Lu	0,002	0,009
Y	0,023	0,673	Hf	0,018	0,117
Zr	0,023	6,307	Ta	0,056	0,227
Nb	0,058	0,775	W	0,090	2,014
Mo	0,068	9,506	Re	0,007	0,142
Rh	0,085	< ПО	Ir	0,005	0,082
Pd	0,060	21,850	Pt	0,007	1,852
Ag	0,021	14,820	Au	0,024	0,405
Cd	0,025	3,516	Hg	0,074	-
Sn	0,117	1,848	Tl	0,002	0,828
Sb	0,050	0,843	Pb	0,075	44,139
Te	0,058	2,702	Bi	0,005	1,915
Cs	0,004	0,066	Th	0,022	0,126
Ba	0,087	6,654	U	0,008	0,055

Дополнительно для анализа элементного и фазового состава концентрата использовали волновой рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL 9900 WS отдела аналитического контроля центра инжиниринга промышленных технологий НИТУ «МИСиС». В приборе реализована комбинированная конструкция, включающая в себя рентгенофлуоресцентный спектрометр и дифрактометр в едином аналитической объеме. Анализ проб проводили в вакууме. Бесстандартный анализ осуществляли по программе, разработанной для ПО UniQuant. В таблице 2.3 представлены результаты бесстандартного

химического анализа. Расчёт проводился в виде элементов без нормализации до 100 %, т.к. присутствуют фазы оксидов и гидроксидов. По сравнению с результатами ICP содержание никеля, меди и серы несколько выше, что обусловлено значительной ошибкой метода ICP при больших концентрациях элементов.

Таблица 2.3 – Элементный состав норильского концентрата по данным рентгеноспектрального анализа

Элемент	Массовая доля, %
Fe	42,490
S	23,190
Ni	6,881
Cu	3,113
Si	1,750
Mg	1,180
Al	0,833
Ca	0,603
Co	0,280
Ba	0,122
Cs	0,073
I	0,046
Cl	0,039
K	0,036
Cd	0,030
Mn	0,030
Ti	0,029
Cr	0,021
Te	0,020
Zn	0,017
P	0,012
Pb	0,007
Nd	0,007
Se	0,005
Zr	0,003
Sr	0,002
V	0,002

Качественный фазовый анализ выполняли, используя базу данных ICDD PDF-2 и программный пакет Crystallographica Search-Match. В таблице 2.4 приведен перечень обнаруженных кристаллических фаз. Никель находится в составе пентландита, медь представлена халькопиритом. Также отмечено

наличие кобальтового пентландита. На рисунке 2.1 изображена дифрактограмма пробы норильского концентрата.

Таблица 2.4 – Фазовый состав пробы норильского концентрата

Фаза	Состав
Пирротин	Fe_{1-x}S
Халькопирит	CuFeS_2
Пентландит	$\text{Fe}_{3.97}\text{Ni}_{4.84}\text{Co}_{0.07}\text{S}_8$
Пентландит	$(\text{Fe, Ni})_9\text{S}_8$

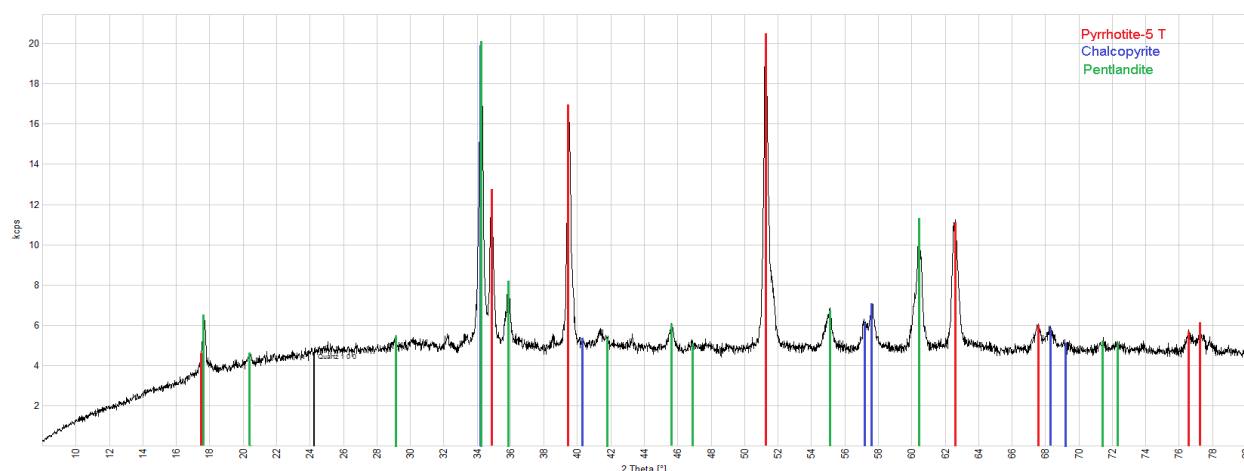


Рисунок 2.1 – Дифрактограмма пробы норильского концентрата

Исследования фракционного состава (таблица 2.5) проводили с использованием метода лазерной гранулометрии на приборе MicroSizer 201, который позволяет исследовать частицы размерами 1-600 мкм. Содержание класса -80 мкм в концентрате составляет 98,7 %.

Таблица 2.5 – Гранулометрический состав пробы норильского концентрата

Класс крупности, мкм	Весовая доля, %
-1	3,1
-2	9,6
-3	15,4
-5	23,7
-10	35,4
-15	44,4
-30	71,9
-50	91,7
-80	98,7
-100	99,7
-150	100
-300	100
-450	100
-600	100

2.1.2 Концентрат обогатительной фабрики ОАО «Кольская ГМК»

В работе также использовали сульфидный никелевый флотационный концентрат третьей секции обогатительной фабрики ОАО «Кольская ГМК». Изучение вещественного и гранулометрического состава выполняли способами, приведенными в п. 2.1.1. В таблице 2.6 отображены данные рентгенофлуоресцентной спектроскопии. На рисунке 2.2 изображена дифрактограмма пробы кольского концентрата. В таблице 2.7 приведен перечень обнаруженных кристаллических фаз.

По сравнению с норильским в кольском концентрате отмечено повышенное содержание никеля (9,93 %), меди (4,3 %) и магния (9,93 %). Содержание железа и серы составляет 35,42 и 15,10 %. Фазовый состав практически идентичен норильскому концентрату, отличается лишь наличием магнетита, а также двумя неподтвержденными фазами.

Таблица 2.6 – Элементный состав кольского концентрата по данным рентгеноспектрального анализа

Элемент	Массовая доля, %
Fe	35,420
S	15,100
Mg	9,930
Ni	9,490
Si	7,440
Cu	4,300
Al	0,720
Ca	0,369
Co	0,275
Ti	0,144
Na	0,089
Zn	0,068
Cr	0,065
Mn	0,044
K	0,034
Cl	0,031
P	0,020
As	0,011
Se	0,005
V	0,004
Pb	0,003
Zr	0,002
Sr	0,002

Таблица 2.7 – Фазовый состав пробы кольского концентрата

Фаза	Состав
Халькопирит	CuFeS_2
Пирротин	Fe_{1-x}S
Магнетит	Fe_3O_4
Пентландит	$\text{Fe}_{3.97}\text{Ni}_{4.84}\text{Co}_{0.07}\text{S}_8$
Пентландит	$(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$
Антигорит*	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Уиллемсеит*	$(\text{Ni}, \text{Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

* – нельзя с уверенностью говорить о наличии данных фаз

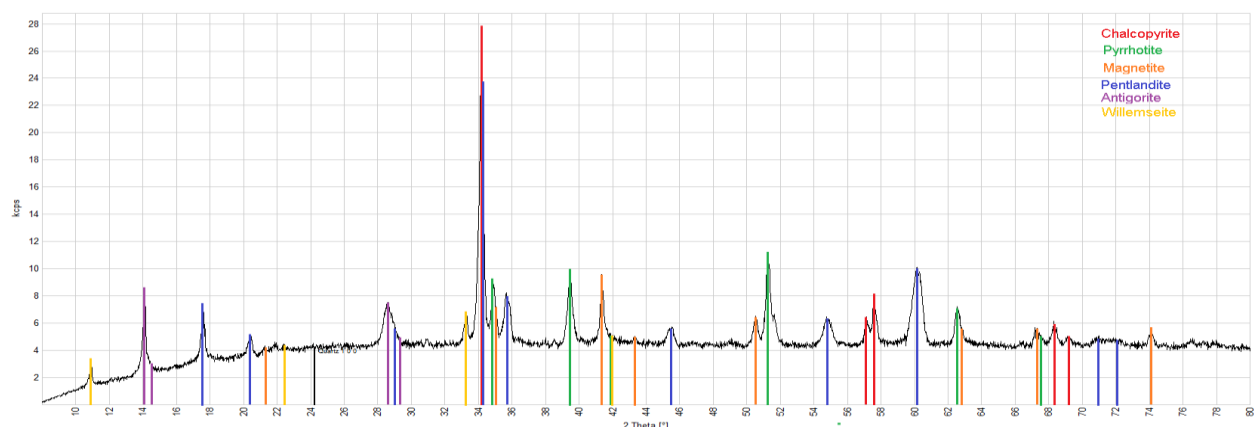


Рисунок 2.2 – Дифрактограмма пробы кольского концентрата

Гранулометрическим анализом установлено содержание класса -50 мкм на уровне 92,3 % (таблица 2.8).

Таблица 2.8 – Гранулометрический состав пробы кольского концентрата

Класс крупности, мкм	Весовая доля, %
-1	1,2
-2	4
-3	6,9
-5	11,7
-10	18,3
-15	23,9
-30	47,6
-50	75,4
-80	92,3
-100	96,1
-150	99
-300	99,9
-450	100
-600	100

2.1.3 Концентрат обогатительной фабрики «Black Swan»

Проба данного концентрата получена с обогатительной фабрики месторождения сульфидных никелевых руд «Black Swan» в западной Австралии. Изучение вещественного и гранулометрического состава выполняли способами, приведенными в п.2.1.1.

Элементным анализом установлено (таблица 2.9), что основными промышленно-ценными компонентами концентрата являются никель (10,11 %), медь (0,324 %) и кобальт (0,337 %). Следует отметить, что содержание меди на порядок ниже, чем в норильском и кольском концентратах. Содержание железа и серы составляет 30,13 и 13,9 %. Отмечено высокое содержание магния (18,47 %). Результаты количественного фазового анализа (таблица 2.10, рисунок 2.3) показывают, что никель в концентрате находится преимущественно в сульфидной форме. Железо представлено пирротинном, пиритом и пентландитом.

Таблица 2.9 – Элементный состав австралийского концентрата по данным рентгеноспектрального анализа

Элемент	Массовая доля, %
Fe	30.130
Mg	18.470
S	13.910
Si	11.600
Ni	10.110
Co	0.337
Cu	0.324
Al	0.255
Ca	0.245
Cl	0.085
Mn	0.053
Cr	0.018
Zn	0.018
Ti	0.013
P	0.010

Таблица 2.10 – Фазовый состав пробы австралийского концентрата

Фаза	Состав	Массовая доля с учетом аморфной фазы, %
Пирит	FeS_2	5.04
Пирротин	Fe_{1-x}S	5.49
Пентландит	$(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$	14.09
Уиллемсеит	$(\text{Ni}, \text{Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	10.75
Полидимит	Ni_3S_4	0.75
Клинохризотил	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	6.83
Пирротин	Fe_7S_8	7.31
Лизардит	$\text{Mg}_{2.4}\text{Fe}_{0.1}\text{Al}_{1.1}\text{Si}_{1.4}\text{O}_5(\text{OH})_4$	1.57
Аморфная фаза	-	48.18

Гранулометрическим анализом установлено содержание класса -80 мкм на уровне 97,9 % (таблица 2.11).

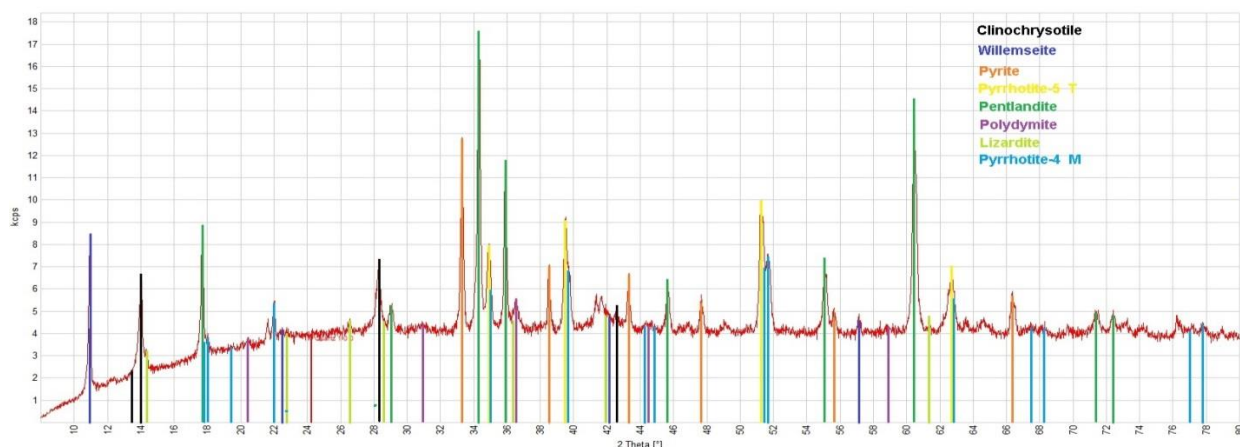


Рисунок 2.3 – Дифрактограмма пробы австралийского концентрата

Таблица 2.11 – Гранулометрический состав пробы австралийского концентрата

Класс крупности, мкм	Весовая доля, %
-1	2,3
-2	7,4
-3	12,1
-5	19,3
-10	30
-15	38,8
-30	66,8
-50	88,7
-80	97,9
-100	99,3
-150	100
-300	100
-450	100
-600	100

2.1.4 Концентрат Удоканского месторождения

В работе также использовали сульфидный медный флотационный концентрат, полученный при технологических испытаниях руды Удоканского месторождения.

Химический состав пробы определен традиционным мокрым химическим и рентгеноспектральным анализами (таблица 2.12), а также методом ICP (таблицы 2.13-2.14).

Таблица 2.12 – Химический состав пробы удоканского концентрата

Компонент	Химический анализ	Рентгеноспектральный анализ
	Содержание, %	
SiO ₂	45,80	50,30
TiO ₂	0,37	0,40
Al ₂ O ₃	9,28	11,20
Fe ₂ O ₃ общ.	6,60	4,10
Fe ₂ O ₃	1,81	не опр.
FeO	4,31	не опр.
MnO	0,15	0,04
MgO	0,80	0,70
CaO	1,10	0,80
Na ₂ O	1,70	1,60
K ₂ O	2,27	2,60
P ₂ O ₅	0,15	0,14
S _{общ.}	7,22	5,50
SO ₃	1,28	не опр.
CO ₂	0,29	не опр.
H ₂ O ⁻	0,96	не опр.
ппп	3,40	не опр.
Cr	не опр.	0,03
Co	не опр.	<0,02
Ni	не опр.	<0,02
Cu	23,78	24,50
Zn	не опр.	<0,02
Сумма	98,53	99,16

Примечание: химический анализ – в сумму не входят компоненты, выделенные жирным шрифтом; в сумму входит $\frac{1}{2}$ S_{общ.}

Как следует из приведенных данных (таблица 2.12), основным по содержанию компонентом является кремнезем и составляет 45,80 %, в значительном количестве присутствуют оксид алюминия – 9,28 %, оксид железа общего – 6,60 %.

Ценным компонентом в пробе является медь, содержание которой составляет 23,78 и 24,50 % (определения различными методами), из попутных компонентов можно отметить присутствие серебра с содержанием 149 г/т (таблица 2.14). Содержание остальных цветных, а также редких металлов довольно низкие, содержание золота – ниже порога чувствительности анализа. Содержание серы составляет 7,22 %.

Таблица 2.13 - Элементный состав пробы удоканского концентрата по данным ICP

Элемент	ПО, г/т	Содержание, г/т	Элемент	ПО, г/т	Содержание, г/т
Li	0,03	10,4	La	0,08	37,5
Be	0,005	1,3	Ce	0,03	75,8
Sc	0,23	5,3	Pr	0,004	7,8
V	0,7	47,8	Nd	0,02	28,4
Cr	0,9	123	Sm	0,02	4,8
Co	0,04	7,2	Eu	0,009	1
Ni	0,4	39,5	Tb	0,003	0,53
Cu	0,5	186285	Dy	0,009	2,9
Zn	0,3	39,5	Ho	0,005	0,58
Ga	0,03	9,3	Er	0,004	1,7
As	0,04	1,8	Tm	0,002	0,24
Se	0,6	1,67	Yb	0,006	1,7
Rb	0,04	74,9	Lu	0,002	0,24
Sr	0,07	89,3	Hf	0,01	2,3
Y	0,06	12,8	I	2	3
Zr	0,08	104	Ta	0,02	0,65
Nb	0,01	6,7	W	0,05	2,9
Mo	0,05	30,6	Re	0,003	< 0,06
Rh	0,07	< 0,2	Ir	0,008	< ПО
Pd	0,05	< ПО	Pt	0,009	< 0,14
Ag	0,02	149	Au	0,008	< ПО
Cd	0,04	0,13	Hg	0,003	0,031
Sn	0,1	2	Tl	0,006	0,51
Sb	0,03	1,4	Pb	0,05	17,6
Te	0,03	< ПО	Bi	0,002	5,5
Cs	0,005	2,3	Th	0,01	11,6
Ba	0,06	437	U	0,005	3,3

Таблица 2.14 – Химический состав пробы удоканского концентрата по данным ICP

Компонент	ПО, % масс.	Содержание, %
Na ₂ O	0,002	1,80
MgO	0,002	0,53
Al ₂ O ₃	0,009	7,80
P ₂ O ₅ *	0,004	1,30
S _{общ} *	0,003	5,00
K ₂ O	0,002	1,60
CaO	0,003	0,69
TiO ₂	0,0002	0,34
MnO	0,0001	0,05
Fe ₂ O ₃	0,003	5,70

* – информационные данные

Содержание меди по данным ICP, равное 18,63 %, относительно ниже по сравнению с данными химического и рентгеноспектрального анализов, что обусловлено значительной ошибкой метода ICP при высоких содержаниях компонента.

Гранулометрическим анализом установлено содержание класса -50 мкм на уровне 95 % (таблица 2.15).

Таблица 2.15 – Гранулометрический состав пробы удоканского концентрата

Класс крупности, мкм	Весовая доля, %
-1	3,6
-2	11,2
-3	17,5
-5	26,2
-10	37,2
-15	44,1
-30	64
-50	83,5
-80	95
-100	97,5
-150	99,4
-300	100
-450	100
-600	100

2.2 Методика проведения экспериментов

2.2.1 Спекание в муфельной печи

Навеску исходного сырья массой 10 г в заданном соотношении смешивали с хлоридом натрия (ХЧ, ГОСТ 4233-77), предварительно измельченным в механической ступке Retsch RM 200 в течение 10 минут. Полученную смесь загружали равномерным слоем (толщина 4-5 мм) в фарфоровую испарительную чашу вместимостью 250 мл (ГОСТ 9147-80), и помещали в муфельную печь Nabertherm LT 9/12/B170, нагретую до заданной температуры. Нагрев печи осуществляется с двух сторон керамическими нагревательными плитами с интегрированным нагревательным элементом, с защитой от брызг и отработанных газов. Приток воздуха осуществляется с помощью регулируемого отверстия в дверце, отвод газов – через вытяжное отверстие в задней стенке печи.

После истечения требуемого времени чашу извлекали из печи и охлаждали. Продукт обжига (далее – спёк) измельчали в агатовой ступке Retsch объемом 130 мл.

2.2.2 Спекание в трубчатой печи

Смесь исходного сырья с хлоридом натрия подготавливали согласно п. 2.2.1, засыпали в алундовую лодочку и помещали в кварцевый реактор трубчатой поворотной печи Nabertherm RT 50-250/11. Регулирование температуры осуществляется с помощью платино-платинородиевой термопары, установленной в керамической трубе. Зависимость фактической температуры в кварцевом реакторе от заданной на блоке управления печи определяли с помощью термоизмерительного прибора Термолюкс-010 (разрешающая

способность измерения температуры 0,10 °С) с хромель-алюмелевой термопарой в диапазоне температур 300-600 °С с шагом 25 °С.

На рисунке 2.4 приведена схема установки, на которой проводили эксперименты.

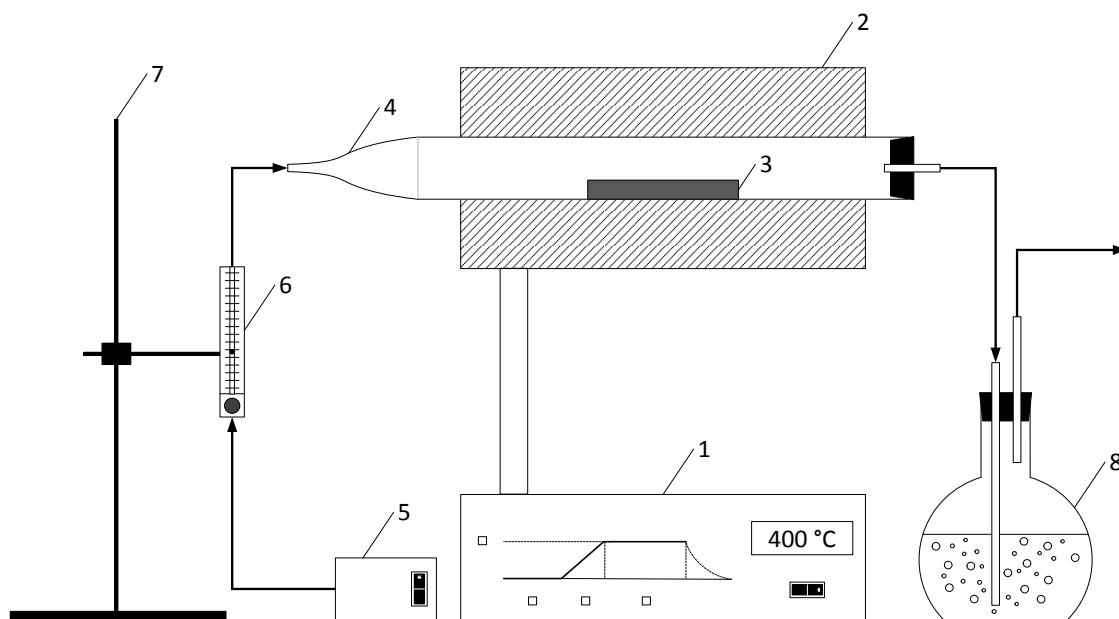


Рисунок 2.4 – Схема установки

1 – блок управления печи, 2 – трубчатая печь, 3 – лодочка с материалом, 4 – кварцевый реактор, 5 – компрессор, 6 – ротаметр, 7 – штатив, 8 – газопромывная колба

Подачу воздуха с расходом 2 л/мин осуществляли с помощью микрокомпрессора ВК-1. Расход определяли с помощью ротаметра KRONE DK46.

2.2.3 Выщелачивание

Спёк выщелачивали в реакторе, погружённом в ультратермостат UTU2/82. Перемешивание осуществляли с помощью верхнеприводной мешалки Экрос ПЭ8100. Мешалка укомплектована блоком управления с цифровым

тахометром, обеспечивающим заданную частоту вращения при колебаниях вязкости перемешиваемой среды.

После достижения требуемой температуры в реакторе, заполненном растворителем (рисунок 2.5), в него высыпали измельченный спёк. С этого момента отсчитывали время выщелачивания. Скорость вращения мешалки поддерживалась постоянной и составляла 350 об/мин.

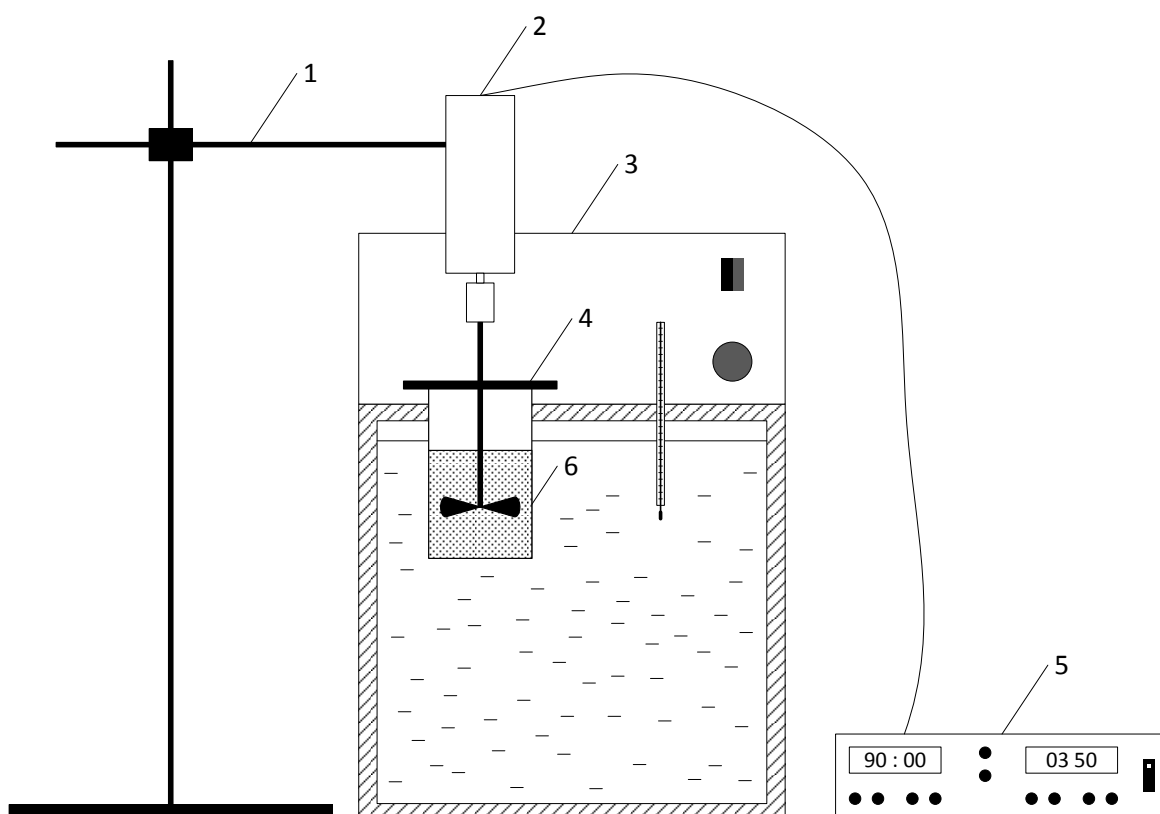


Рисунок 2.5 – Схема установки для выщелачивания

1 – штатив, 2 – мешалка, 3 – термостат, 4 – диск с прорезью, 5 – блок управления мешалкой, 6 – стакан с пульпой

Пульпу фильтровали на воронке Бюхнера, подключённой через колбу Бунзена к вакуумному насосу 2НВР-5ДМ. Объем фильтрата измеряли с помощью мерного стакана. Кек промывали дистиллированной водой. сушили при 80 °С и взвешивали. После высушивания до постоянной массы кеки взвешивали. Фильтрат, объединённый с промывной водой, и кек анализировали

на никель, медь, кобальт и железо. Никель определяли фотоколориметрическим методом. Остальные элементы анализировали методом ИСП спектрометрии на приборе ИСП-АЭС OPTIMA 7000PV фирмы Perkin Elmer при использовании стандартных растворов, полученных из ГСО ЭкоАналитика. pH растворов измеряли с помощью pH-метра Mettler Toledo X-mate Pro MX300.

Рассчитывали следующие показатели выщелачивания.

Выход кека Q , %:

$$Q = \frac{M_{\text{к}}}{M_{\text{исх}}} \cdot 100, \quad (2.1)$$

где $M_{\text{исх}}$ – масса навески исходного концентрата, г;

$M_{\text{к}}$ – масса кека, г.

Извлечение металла, % (по раствору):

$$E_{\text{Ме}}^{\text{р-р}} = \frac{C_{\text{Ме}}^{\text{р-р}} \cdot V_{\text{ф}}}{M_{\text{исх}} \cdot \frac{C_{\text{Ме}}^{\text{к-т}}}{100}} \cdot 100, \quad (2.2)$$

где $C_{\text{Ме}}^{\text{р-р}}$ – концентрация металла в фильтрате, г/л;

$V_{\text{ф}}$ – объем фильтрата, л;

$C_{\text{Ме}}^{\text{к-т}}$ – содержание металла в исходном концентрате, %.

Извлечение металла, % (по кеку):

$$E_{\text{Ме}}^{\text{кек}} = \left[1 - \left(\frac{M_{\text{к}} \cdot C_{\text{Ме}}^{\text{кек}}}{M_{\text{исх}} \cdot C_{\text{Ме}}^{\text{к-т}}} \right) \right] \cdot 100, \quad (2.3)$$

где $C_{\text{Ме}}^{\text{кек}}$ – содержание металла в кеке, %.

2.2.4 Определение никеля в растворе

Содержание никеля в растворе определяли по ГОСТ 11930.6-79. Метод основан на образовании окрашенного в красный цвет комплексного соединения никеля в щелочной среде в присутствии окислителя. Интенсивность окрашенных растворов измеряли на фотоколориметре КФК-2 в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм на сине-зеленом светофильтре ($\lambda=540$ нм). Для проведения анализа использовались следующие реактивы.

Натрий гидроксид – ГОСТ 4328-77, ХЧ, 20 %-ный раствор.

Калий-натрий виннокислый 4-водный (сегнетовая соль) – ГОСТ 5845-79, ЧДА, 20 %-ный раствор.

Кислота азотная – ГОСТ 4461-77, разбавленная 1:1.

Аммоний надсерноокислый – ГОСТ 20478-75, ХЧ, 10 %-ный раствор.

Диметилглиоксим – ГОСТ 5828-77, ЧДА, 1 %-ный раствор, приготовленный растворением навески реактива в 5 %-ном растворе щёлочи.

Хлорид никеля шестиводный – ГОСТ 4038-61, ЧДА.

Стандартный раствор А готовили по методике [93]. 4,049 г хлорида никеля растворили в воде, содержащей 20 мл концентрированной соляной кислоты, и разбавили в мерной колбе дистиллированной водой до 1 л. Полученный раствор соответствует концентрации никеля 1 г/л. Затем приготовили стандартный раствор Б: отобрали 10 мл стандартного раствора А разбавили дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1 л. 1 мл раствора Б содержит 0,01 мг никеля.

Порядок определения никеля в растворе:

- отобрать аликвоту анализируемого раствора, содержащую ~ 0,05 мг никеля, в мерную колбу вместимостью 100 мл;
- в колбу прилить 10 мл 20 %-ного раствора сегнетовой соли, нейтрализовать по бумажке конго 20 %-ным раствором щёлочи и ввести 5 мл щёлочи в избыток;

- прибавить 5 мл 10 %-ного раствора персульфата аммония и 10 мл 1 %-ного раствора диметилглиоксима;
- перемешать, довести объем дистиллированной водой до метки и через 10 мин измерить оптическую плотность;
- определить концентрацию никеля по градуировочному графику.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100 мл помещают от 1 до 8 мл стандартного раствора Б с интервалом 1 мл. Вводят 10 мл 20 %-ного раствора сегнетовой соли и далее анализ ведут как указано выше. Концентрацию никеля (C_{Ni}^{p-p}) в г/л вычисляли по формуле:

$$C_{Ni}^{p-p} = \frac{m}{V_a}, \quad (2.4)$$

где m – масса никеля, найденная по градуировочному графику, мг;

V_a – аликвотная часть анализируемого раствора, мл.

3 Спекание с хлоридом натрия

3.1 Изучение термодинамики взаимодействия сульфидного никелевого концентрата с хлоридом натрия

Для идентификации продуктов взаимодействия концентрата с хлоридом натрия в присутствии кислорода выполнен термодинамический анализ возможных реакций в системах $\text{NiS} - \text{O}_2$ и $\text{NiS} - \text{NaCl} - \text{O}_2$ с помощью программы FactSage [94]. Первоначально смоделирован обжиг 1 г сульфида никеля без добавки хлорида натрия. Изучено влияние количества кислорода в системе (в интервале от 1 г до 100 г) и температуры процесса (в интервале от 350 °C до 1000 °C) на образующиеся в системе продукты. Анализируя полученные данные (таблица 3.1), можно сделать вывод, что избыток кислорода при его стехиометрическом достатке никак не влияет на термодинамику процесса. Температурную область можно разбить на 3 участка: ниже 700 °C, 700-900 °C и выше 900 °C. На первом участке термодинамически вероятным продуктом окисления сульфида никеля кислородом является сульфат никеля, образующийся по реакции:



В интервале температур 700-900 °C термодинамически вероятно получение как сульфата, так и оксида никеля:

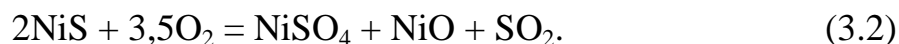
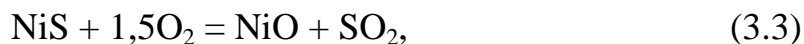


Таблица 3.1 – Результаты термодинамических исследований взаимодействия сульфида никеля с кислородом

Т, °С	Масса исходных компонентов, г		Масса продуктов реакции и остатков исходных компонентов, г				
	NiS	O ₂	NiO	NiSO ₄	SO ₃	SO ₂	O ₂
450	1	1	-	1,70	-	-	0,29 (100%)
450	1	10	-	1,70	-	-	9,29 (100%)
450	1	100	-	1,70	-	-	99,29 (100%)
<350	1	10	-	1,70	-	-	9,29 (100%)
550	1	10	-	1,70	-	-	9,29 (100%)
600	1	10	-	1,70	-	-	9,29 (100%)
700	1	10	0,003	1,699	-	-	9,30 (100%)
750	1	10	0,013	1,68	0,003 (0,04%)*	0,002 (0,03%)	9,30 (99,9%)
800	1	10	0,054	1,59	0,011 (0,12%)	0,013 (0,14%)	9,32 (99,7%)
850	1	10	0,21	1,27	0,029 (0,30%)	0,061 (0,64%)	9,42 (99,0%)
880	1	10	0,46	0,75	0,055 (0,57%)	0,147 (1,50%)	9,59 (98,0%)
900	1	10	0,78	0,09	0,084 (0,83%)	0,263 (2,60%)	9,72 (96,6%)
950	1	10	0,82	-	0,064 (0,45%)	0,307 (2,97%)	9,76 (96,4%)
1000	1	10	0,82	-	0,046 (0,45%)	0,315 (3,10%)	9,76 (96,4%)

* – в скобках приведены содержания компонентов в газовой фазе, выраженные в массовых процентах

На третьем участке возможно образование только оксида никеля по реакциям:



Для определения влияния NaCl на термодинамику процесса спекания для системы NiS – NaCl – O₂ смоделировали спекание смеси, содержащей 1 г NiS и 10 г NaCl, в интервале температур 300-600 °С при различном содержании кислорода в системе. Результаты приведены в таблице 3.2.

Сравнивая таблицы 3.1 и 3.2, можно сделать вывод, что при обжиге сульфида никеля при температурах до 600 °С без хлорида натрия единственным термодинамически возможным продуктом является сульфат никеля. В то же время при обжиге сульфида никеля в присутствии хлорида натрия термодинамическая вероятность образования оксида никеля появляется уже при 300 °С. Причем с увеличением температуры и избытка кислорода термодинамическая вероятность образования оксида никеля растёт. Например, для массового соотношения NiS:O₂=1:10 оксид никеля является единственным термодинамически вероятным никельсодержащим продуктом в системе при температурах больше 575-600 °С, а для массового соотношения NiS:O₂=1:100 – уже при температурах больше 400-425 °С.

Оксид никеля преимущественно образуется по реакции (3.3) с выделением диоксида серы, который делает возможным образование сульфата натрия из хлорида натрия в присутствии кислорода по реакции (1.54) или с учетом реакции (3.3) по формуле:

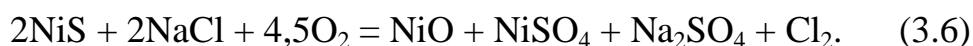


Таблица 3.2 – Результаты термодинамических исследований системы NiS – NaCl – O₂

Т, °C	Масса исходных компонентов, г			Масса продуктов реакции и остатков исходных компонентов, г					
	NiS	NaCl	O ₂	NiO	NiSO ₄	Na ₂ SO ₄	NaCl	O ₂	Cl ₂
Массовое соотношение NiS : O ₂ = 1 : 10									
300	1	10	10	0,006	1,692	0,012	9,990	9,299 (100%)*	-
450	1	10	10	0,124	1,448	0,236	9,086	9,331 (99,4%)	0,051 (0,6%)
550	1	10	10	0,481	0,708	0,915	9,246	9,438 (97,8%)	0,211 (2,1%)
575	1	10	10	0,639	0,378	1,218	8,997	9,483 (97,1%)	0,283 (2,9%)
600	1	10	10	0,821	-	1,565	8,706	9,534 (96,3%)	0,367 (3,7%)
Массовое соотношение NiS : O ₂ = 1 : 50									
300	1	10	50	0,033	1,637	0,063	9,948	49,304 (99,97%)	0,014 (0,03%)
400	1	10	50	0,284	1,117	0,540	9,560	49,382 (99,8%)	0,122 (0,2%)
450	1	10	50	0,658	0,341	1,252	8,970	49,495 (99,4%)	0,284 (0,6%)
475	1	10	50	0,823	-	1,565	8,712	49,544 (99,3%)	0,356 (0,7%)
600	1	10	50	0,821	-	1,565	8,711	49,547 (99,3%)	0,356 (0,7%)
Массовое соотношение NiS : O ₂ = 1 : 100									
300	1	10	100	0,065	1,567	0,126	9,896	99,314 (99,97%)	0,028 (0,03%)
400	1	10	100	0,572	0,520	1,088	9,105	99,466 (99,5%)	0,240 (0,2%)
425	1	10	100	0,823	-	1,565	8,715	99,546 (99,6%)	0,354 (0,4%)
600	1	10	100	0,821	-	1,565	8,711	99,548 (99,6%)	0,353 (0,4%)

* - в скобках приведены содержания компонентов в газовой фазе, выраженные в массовых процентах

В интервалах температур, где возможно образование как оксида, так и сульфата никеля реакции (3.1, 3.5) протекают совместно:



Следует отметить, что в интервале температур 300-600 °С термодинамически возможно (таблица 3.3) хлорирование оксида никеля газообразным хлором по реакции:

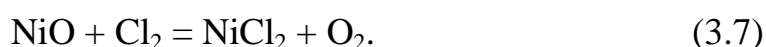


Таблица 3.3 – Результаты термодинамических исследований системы NiO–Cl₂

T, °C	Масса исходных компонентов, г		Масса продуктов реакции и остатков исходных компонентов, г			
	NiO	Cl ₂	NiCl ₂	NiO	O ₂	Cl ₂
300	1	1				
350	1	1	1,735	-	0,239 (90,3%)*	0,026 (9,7%)
400	1	1	1,735	-	0,239 (90,3%)	0,026 (9,7%)
450	1	1	1,735	-	0,239 (90,3%)	0,026 (9,7%)
600	1	1	1,700	0,021	0,243 (86,8%)	0,037 (12,2%)

* - в скобках приведены содержания компонентов в газовой фазе, выраженные в массовых процентах

Проведенные исследования показали, что возможными продуктами взаимодействия сульфида никеля с хлоридом натрия при нагреве в присутствии кислорода могут быть сульфаты, хлориды и оксиды никеля. При низких температурах образование сульфата никеля наиболее термодинамически вероятно. Исследования фазового состава огарков, полученных при обжиге медно-цинковых концентратов с хлоридом натрия, показали похожие результаты [84]. Следует отметить, что (таблицы 3.1-3.2) добавление хлорида натрия на 200-300 °С должно уменьшать температуры начала реакций. Так, без добавления хлорида натрия при 600 °С образование оксида никеля

маловероятно. При добавлении NaCl образование оксида вероятно при 300 °С. Эти данные согласуются как с литературными данными [68,69] где показано, что сульфаты интенсивно образуются в интервале температур 600-700 °С при обжиге без добавления хлорида натрия, так и с проведенными исследованиями, которые показали, что в присутствии хлорида натрия интенсивное образование водорастворимых соединений никеля происходит в интервале температур 350-400 °С.

Дополнительно провели расчеты энергии Гиббса возможных реакций, сопровождающих низкотемпературное спекание сульфидного никелевого концентрата с хлоридом натрия в интервале температур 300-500 °С. Расчет производился с использованием данных по стандартным значениям энтальпии и энтропии химических соединений [95]. Результаты расчетов (таблица 3.4) показывают, что в исследуемом интервале температур термодинамически возможен большой спектр химических реакций: сульфатизация, окисление и хлорирование сульфидов никеля, меди и железа, образование сульфата натрия, хлорирование оксидов никеля, меди и железа, а также окисление хлоридов железа.

Таблица 3.4 – Энергия Гиббса возможных реакций, сопровождающих спекание концентрата с NaCl

Уравнение реакции	Температура, °С				
	300	350	400	450	500
	Энергия Гиббса, кДж/моль				
Хлорирование сульфидов					
$\text{CuFeS}_2 + 4\text{NaCl} + 4\text{O}_2 = \text{CuCl}_2 + \text{FeCl}_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4$	-1196	-1166	-1135	-1105	-1074
$\text{FeS} + 2\text{NaCl} + 2\text{O}_2 = \text{FeCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	-607	-590	-573	-555	-538
$\text{NiS} + \text{FeS} + 4\text{NaCl} + 3\text{O}_2 + \text{SO}_2 = \text{NiCl}_2 + \text{FeCl}_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4$	-867	-830	-792	-755	-717
Окисление сульфидов					
$\text{CuFeS}_2 + 3\text{O}_2 = \text{CuO} + \text{FeO} + \text{SO}_2$	-415	-400	-386	-371	-357
$\text{NiS} + \text{FeS} + 2\text{O}_2 = \text{NiO} + \text{FeO} + \text{SO}_2$	-526	-518	-509	-500	-491
$2\text{FeS} + 7/2\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_2$	-1072	-1059	-1047	-1034	-1021
Образование сульфата натрия					
$2\text{NaCl} + \text{SO}_2 + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cl}_2$	-144	-134	-123	-112	-101
Хлорирование оксидов					
$\text{CuO} + \text{FeO} + 4\text{NaCl} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = \text{CuCl}_2 + \text{FeCl}_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4$	-342	-314	-286	-257	-229
$\text{NiO} + 2\text{NaCl} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{NiCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	-169	-154	-140	-126	-111
Окисление хлоридов железа					
$6\text{FeCl}_2 + 3\text{O}_2 = 2\text{FeCl}_3 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Cl}_2$	-302	-294	-285	-277	-269
$4\text{FeCl}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{Cl}_2$	-273	-293	-312	-332	-351
$6\text{FeCl}_3 + 4\text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 9\text{Cl}_2$	-249	-285	-321	-356	-392
Окисление сульфидов до сульфатов					
$\text{CuFeS}_2 + 4\text{O}_2 = \text{CuSO}_4 + \text{FeSO}_4$	-1193	-1161	-1130	-1098	-1067
$\text{NiS} + \text{FeS} + 2\text{O}_2 = \text{NiSO}_4 + \text{FeSO}_4$	-1434	-1417	-1401	-1385	-1369
$\text{FeS} + 2\text{O}_2 = \text{FeSO}_4$	-620	-602	-584	-566	-548

Выводы

1. Выявлено, что в исследуемом интервале температур (300-500 °С) термодинамически возможен большой спектр химических реакций: сульфатизация, окисление и хлорирование сульфидов никеля, меди и железа, образование сульфата натрия, хлорирование оксидов никеля, меди и железа, а также окисление хлоридов железа.
2. Проведенные исследования показали, что вероятными никельсодержащими продуктами взаимодействия сульфида никеля с хлоридом натрия в присутствии кислорода могут быть сульфаты, хлориды и оксиды никеля. При этом установлено, что при 350-450°С образование сульфата никеля наиболее вероятно.

3.2 Исследование продуктов спекания

3.2.1 Спёк

Первоначально для фазового анализа твёрдых продуктов спекания выполнялась съёмка дифракционных спектров на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 и ДРОН-4-07. Съёмка проводилась в геометрии Брегга-Брентано, для монохроматизации излучения использовался графитовый монохроматор. Обработка полученных спектров выполнялась при помощи пакета программ [96].

Описание исследуемых спёков приведено в таблице 3.5. Для сравнения анализировали спёк от обжига штейна (состав, % по массе: Ni – 72; Cu – 6; Fe – 1; S – 20) с хлоридом натрия, а также спёк, полученный от спекания смеси норильского концентрата с инертной добавкой – SiO₂. Дифрактограммы приведены в Приложении А. Результаты анализа спёков сведены в таблицу 3.6 (номер образца соответствует номеру опыта согласно таблице 3.5).

В первом опыте железо и никель в спёке находятся в составе оксидов. Очевидно, что никель в спёке не может быть представлен только оксидом, поскольку 53 % никеля было извлечено в воду при выщелачивании. Из этого следует, что водорастворимые соединения никеля – хлорид или сульфат, не были определены. Это возможно по причине того, что никель находится в спёке в составе рентгеноаморфных соединений, либо распределяется между непрореагировавшим сульфидом и возможными продуктами реакции (оксидом, хлоридом и сульфатом) таким образом, что каждая из фаз присутствует в количестве, меньшем чувствительности анализа (минимальное количество фазы в смеси, дающее достаточное для надежного определения её число линий измеримой интенсивности, которое может колебаться в широких пределах – от десятых долей процента до нескольких весовых процентов).

При спекании второго образца добавили меньшее количество хлорида натрия с целью повышения содержания никеля в исследуемой пробе.

Таблица 3.5 – Условия проведения опытов

Номер опыта	Материал	Добавка	Массовое отношение (материал : добавка)	Температура спекания, °С	Продолжительность спекания, ч	Извлечение Ni в воду, %
1	Норильский концентрат	NaCl	1 : 1,5	450	1,5	53
2	— // —	NaCl	1 : 0,4	450	1,5	25
3	— // —	SiO ₂	1 : 0,4	450	1,5	10
4	— // —	NaCl	1 : 0,6	400	1,5	85
5	Штейн	NaCl	1 : 2	400	1,5	22

Таблица 3.6 – Результаты рентгенофазового анализа

№ образца	Идентифицированная фаза	Объемная доля, %	Весовая доля, %
1	NaCl	80,6	63,1
	Fe ₂ O ₃	18,8	35,5
	NiO	0,6	1,4
2	NaCl	11,4	6,1
	Fe ₂ O ₃	51,4	66,7
	NiO	3,3	5,6
	10Na ₂ SO ₄ ·NaCl·MgCl ₂ *	33,9	21,6
3	Fe ₂ O ₃	31,7	40,1
	FeS	1,9	2,2
	NiO	0,8	1,3
	FeSO ₄	41,2	35,0
	Fe ₂ (SO ₄) ₃	19,1	14,4
	NiS	5,3	7,0
4	Fe ₂ O ₃	43,1	61,6
	NaCl	33,7	20
	Na ₃ Fe(SO ₄) ₃	18,6	14,8
	FeO(OH)	4,6	3,6
5	Ni ₃ S ₂	3,8	7,3
	Ni-Fe	0,2	0,5
	Ni ₁₅ O ₁₆	15,0	31,8
	NaCl	74,8	53,4
	NiCl ₂	6,1	7,0

* – может содержать вместо магния цинк

Ожидаемо увеличилось содержание оксидов меди и никеля и уменьшилось содержание непрореагировавшего хлорида натрия. Следует отметить, что в спёке обнаружили фазу, содержащую сульфат натрия –

$10\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaCl} \cdot \text{MgCl}_2$ (масс. доля 21,6 %). При этом извлечение никеля из спёка в воду сократилось до 25 % и водорастворимые соединения никеля также не были идентифицированы.

В третьем опыте вместо хлорида натрия добавили порошок диоксида кремния для подтверждения ключевой роли хлорида натрия в процессе спекания. Без добавления NaCl значительное количество сульфида никеля не вступило во взаимодействие и осталось в спёке, также идентифицирован непрореагировавший сульфид железа. Необходимо отметить, что большая часть железа представлена в спёке сульфатом, в то время как при добавлении хлорида натрия все железо окисляется до оксида (образцы 1-2). Такое поведение компонентов характерно для обжига никелевых сульфидных концентратов без добавления хлорида натрия при низких температурах (до 450-500 °C) согласно литературным данным [68,69,74,75]. В то же время состав образца 2 во многом соответствует (отсутствие сульфидов железа и никеля, сульфатов железа) огаркам, получаемым при обжиге сульфидного никелевого концентрата при температуре 600-700 °C.

Образец 4 получен при температуре спекания 400 °C, обеспечивающей наиболее полное извлечение никеля в раствор при выщелачивании (рисунок 3.12). При этом хлорид натрия взяли в минимально возможном количестве, достаточном для образования водорастворимых фаз никеля, с целью обнаружения последних в спёке. Однако и в этом случае водорастворимые фазы никеля не были идентифицированы, несмотря на то, что 85 % никеля находится в спёке образца 4 именно в водорастворимой форме (таблица 3.6). Аналогично первому опыту никель присутствует в спёке в составе рентгеноаморфных соединений, либо равномерно распределяется между продуктами реакций.

Образец 5, представляющий собой смесь штейна с хлоридом натрия приводится справочно, поскольку реакции, сопровождающие спекание минерального и техногенного никелевого сырья с хлоридом натрия могут различаться. Следует отметить, что в продукте спекания обнаружен хлорид

никеля. Это подтверждает принципиальную возможность протекания при температуре 400 °С реакций хлорирования оксида никеля (3.7), либо сульфида (1.56-1.58).

Наличие натрия в сульфатной форме в образцах 2 и 4 согласуется с литературными данными [97], где показано, что сульфат натрия образуется при термическом разложении хлорида натрия в присутствии серного и сернистого газов по реакциям (1.54-1.55).

В литературе имеются данные о получении сульфата натрия при взаимодействии NaCl с пиритом [98], халькопиритом [84] и сульфидами меди [88,89]. Также известны исследования [99], в которых сульфат натрия не был обнаружен рентгеноскопически в твёрдом продукте взаимодействия молибденита с хлоридом натрия. Экспериментальное подтверждение образования сульфатных соединений натрия в процессе спекания сульфидных концентратов с хлоридом натрия имеет большое промышленное значение в связи с сокращением выбросов оксидов серы в атмосферу.

Идентифицировать водорастворимые никель-содержащие фазы методом РФА не удалось, поэтому исследование фазового состава спёков продолжили при помощи электронного сканирующего микроскопа SEM Quanta 650 с энерго-дисперсионными детекторами EDAX. Пробы готовили путём нанесения навески спёка на углеродный скотч, а исследования проводили в обратно-отраженных электронах.

На рисунках 3.1-3.2 представлены изображения фрагментов спёков норильского концентрата, полученных при температуре 400 °С, продолжительности спекания 90 мин и расходе хлорида натрия 50 %. В приложении Б приведены рентгенофлуоресцентные спектры (EDAX-спектры) в соответствии с рисунками. На рисунке 3.1 представлен фрагмент спёка с идентифицированной частицей сульфата натрия. На рисунке 3.2 видны крупные частицы хлорида натрия (точка 3). На поверхности одной из них идентифицирована сложная фаза, содержащая сульфаты железа и никеля (точка 2), также определен оксид железа (III) (точка 1). В спёках кольского

концентрата идентифицирована сложная железо-никелевая фаза. На рисунках 3.3-3.5 представлены микрофотографии и рентгенофлуоресцентные спектры в точке, отмеченной крестом. Из рентгенофлуоресцентных спектров видно, что соотношение компонентов в разных точках различается, но так или иначе основными компонентами являются сера, кислород, железо и никель. Во всех исследованных точках слишком много серы и мало кислорода для сульфатов. По-видимому, обнаруженные фазы представляют собой смесь сульфатов железа, никеля и меди с их сульфидами. Поскольку при использовании микрозонда измерение происходит в объеме, имеет место наложение фаз сульфидов и сульфатов друг на друга, а прибор показывает среднее содержание элементов в этих фазах.

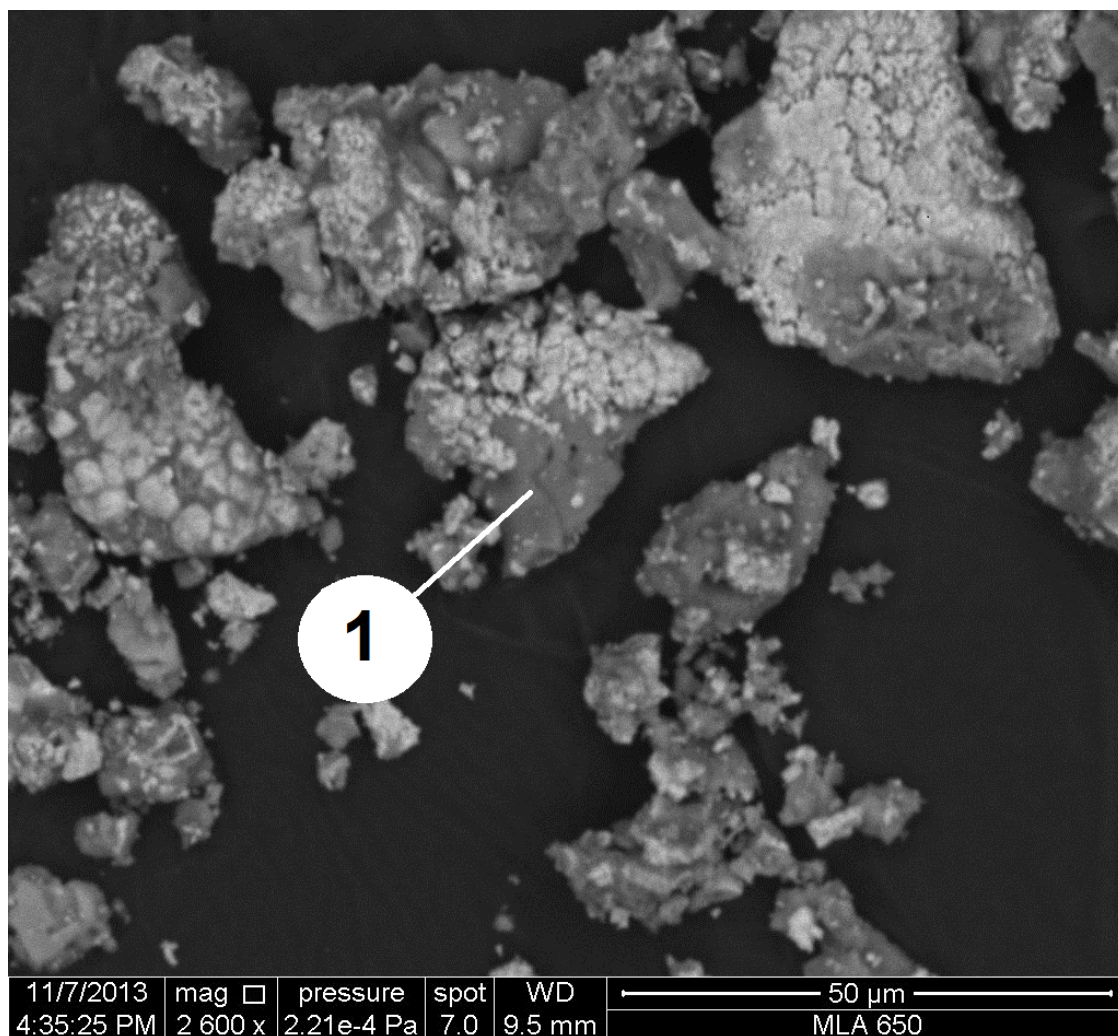


Рисунок 3.1 – Изображение фрагмента спёка (расход NaCl 50 % от массы концентрата, температура 400 °С, продолжительность 1,5 ч) норильского концентрата в обратно-отраженных электронах: 1 – Na_2SO_4

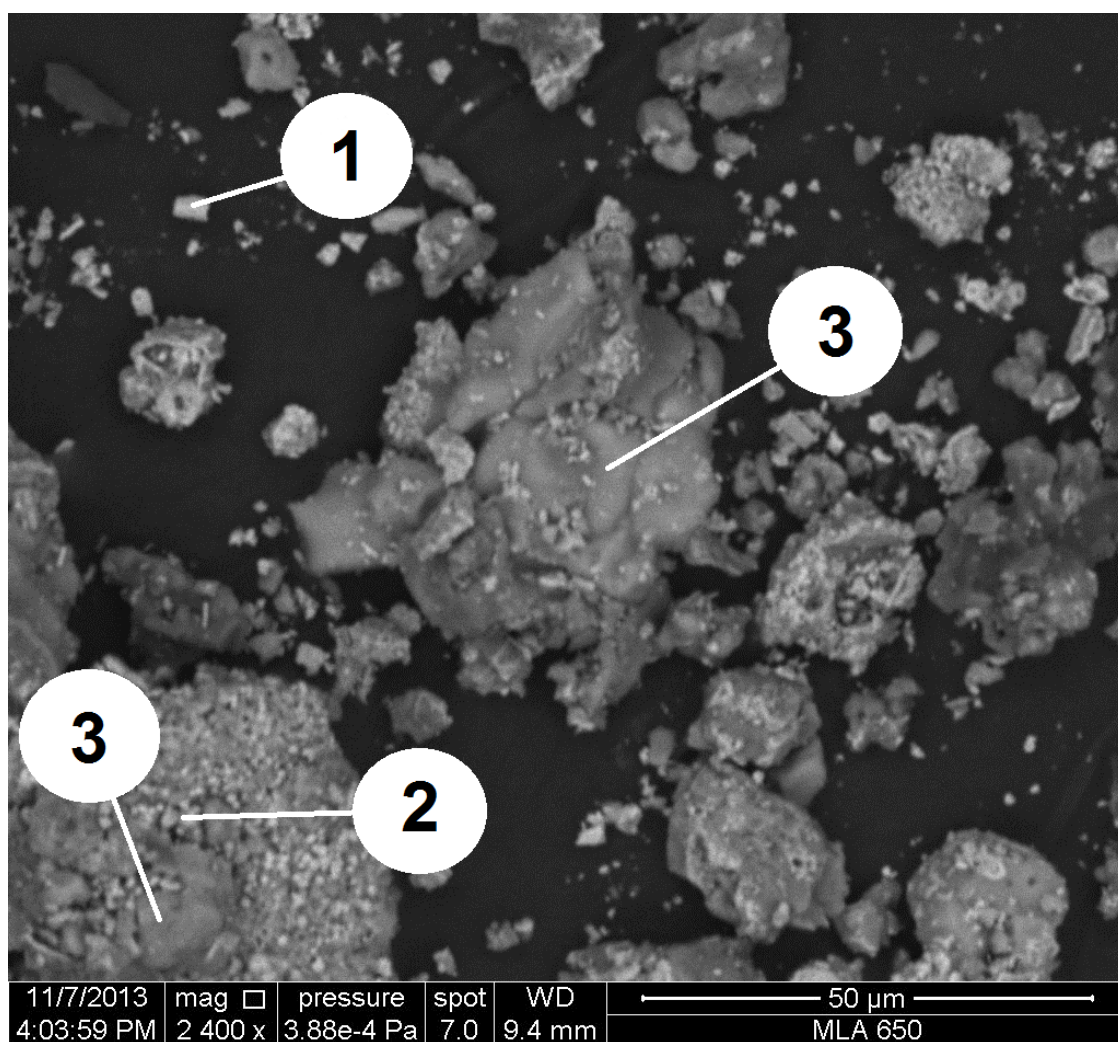


Рисунок 3.2 – Изображение фрагмента спёка (расход NaCl 50 % от массы концентрата, температура 400 °С, продолжительность 1,5 ч) норильского концентрата в обратно-отраженных электронах:

1 – Fe_2O_3 ; 2 – смесь сульфатов железа и никеля; 3 – NaCl

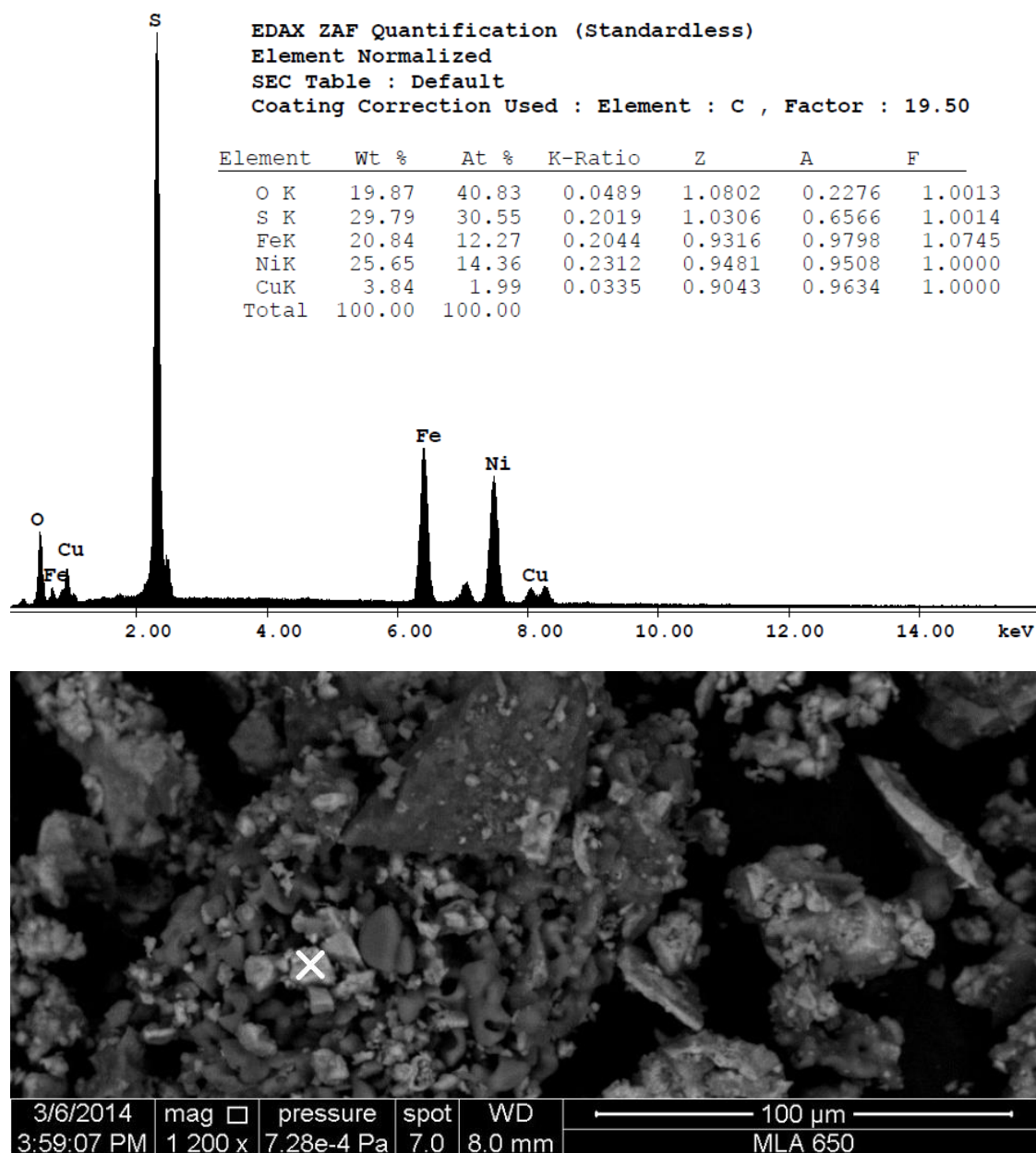


Рисунок 3.3 – Изображение фрагмента спёка кольского концентрата (расход NaCl 50 % от массы концентрата, температура 400 °C, продолжительность 1,5 ч) в обратно-отраженных электронах и EDAX-спектр в точке

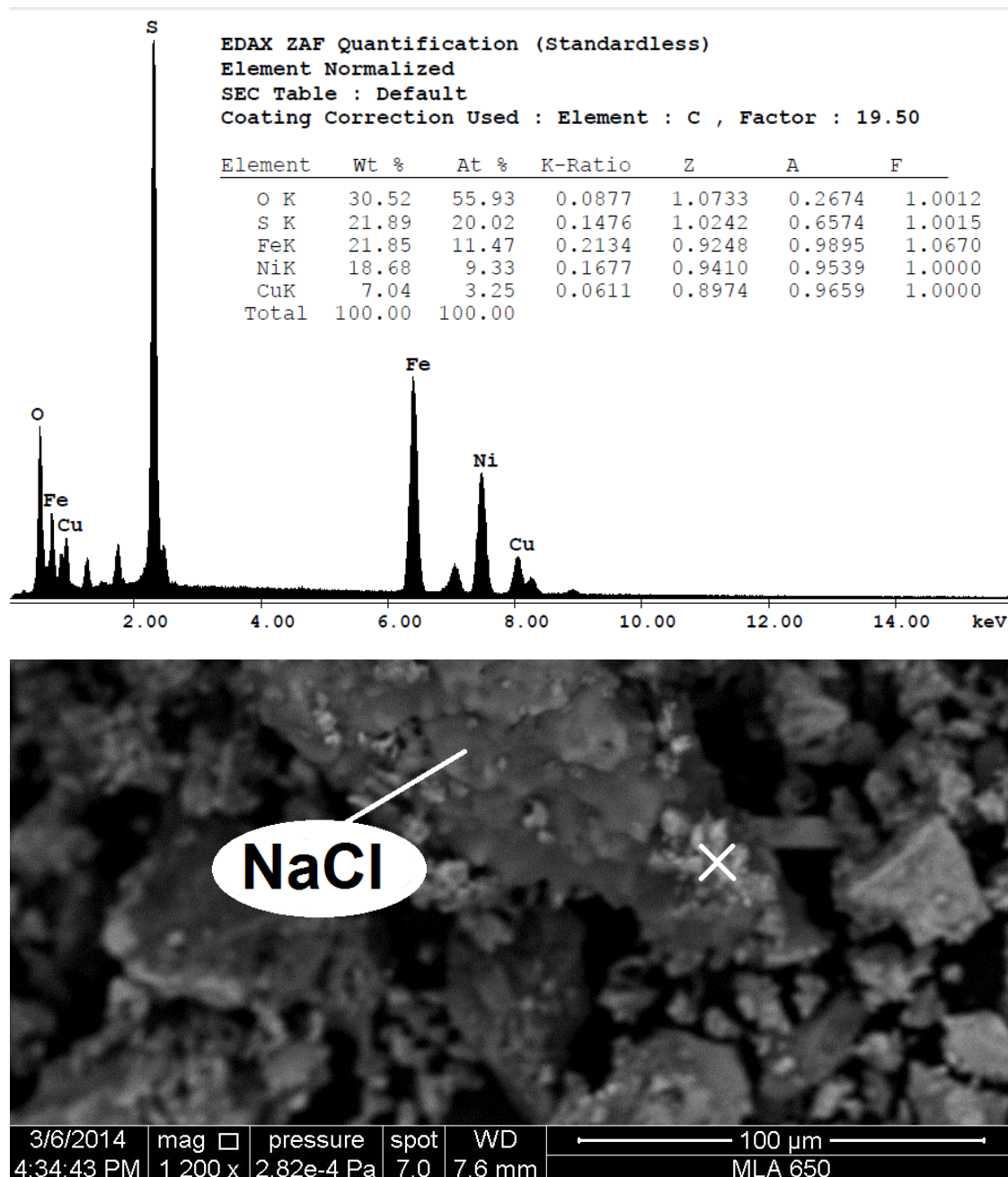


Рисунок 3.4 – Изображение фрагмента спёка кольского концентрата (расход NaCl 50 % от массы концентрата, температура 400 °C, продолжительность 1,5 ч) в обратно-отраженных электронах и EDAX-спектр в точке

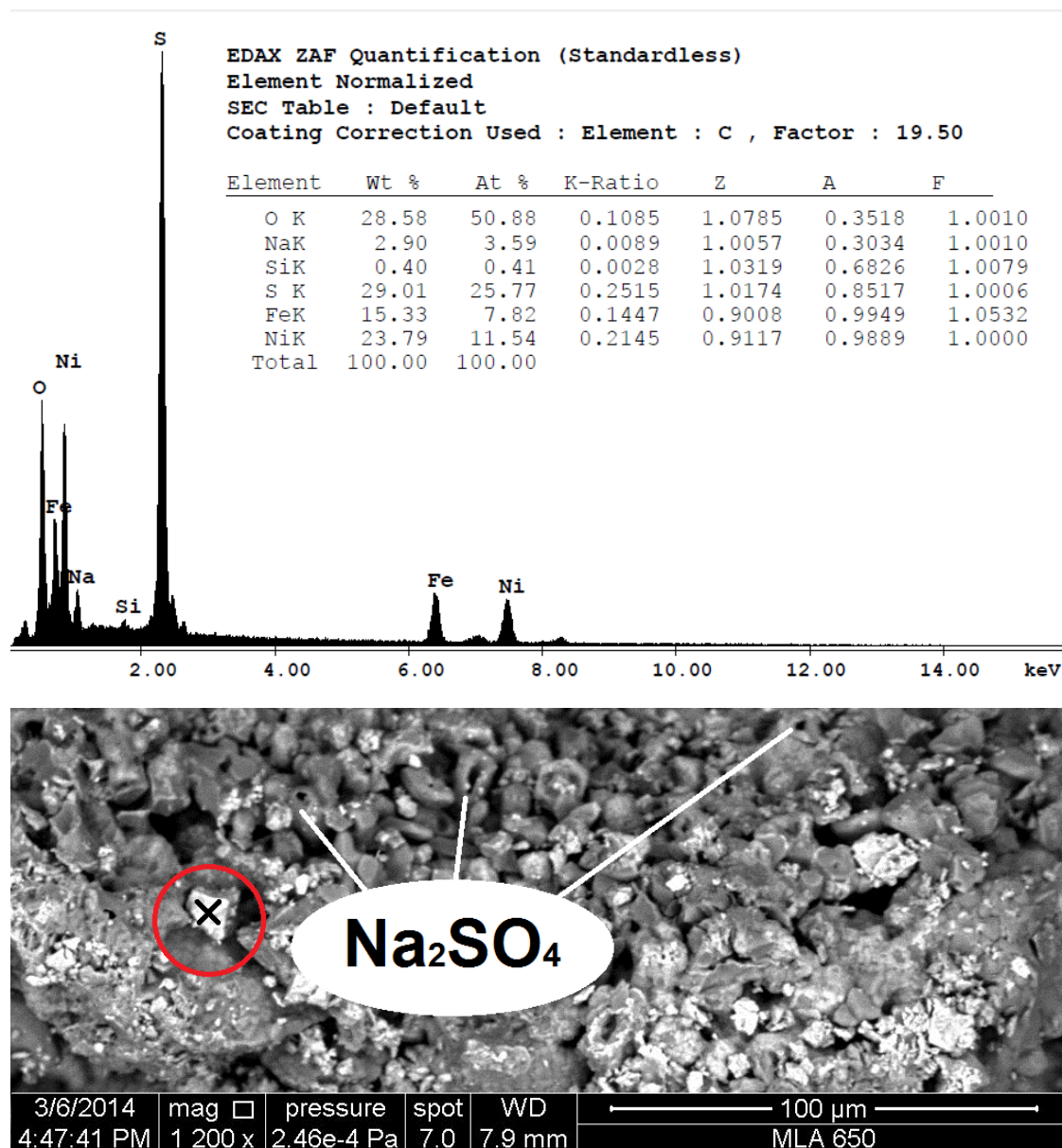


Рисунок 3.5 – Изображение фрагмента спёка кольского концентрата (расход NaCl 50 % от массы концентрата, температура 400 °C, продолжительность 1,5 ч) в обратно-отраженных электронах и EDAX-спектр в точке

В процессе исследования спёка кольского концентрата установлено, что никель присутствует в спёке в составе хлорида (рисунок 3.6). Следует отметить, что эта фаза встречалась в изученных образцах существенно реже, чем никель-содержащая сульфатная фаза (рисунки 3.3-3.5). Наиболее вероятно, что хлорид никеля образовался не прямым хлорированием сульфида по реакции (1.56-1.58), а в результате хлорирования оксида никеля по реакции (3.7).

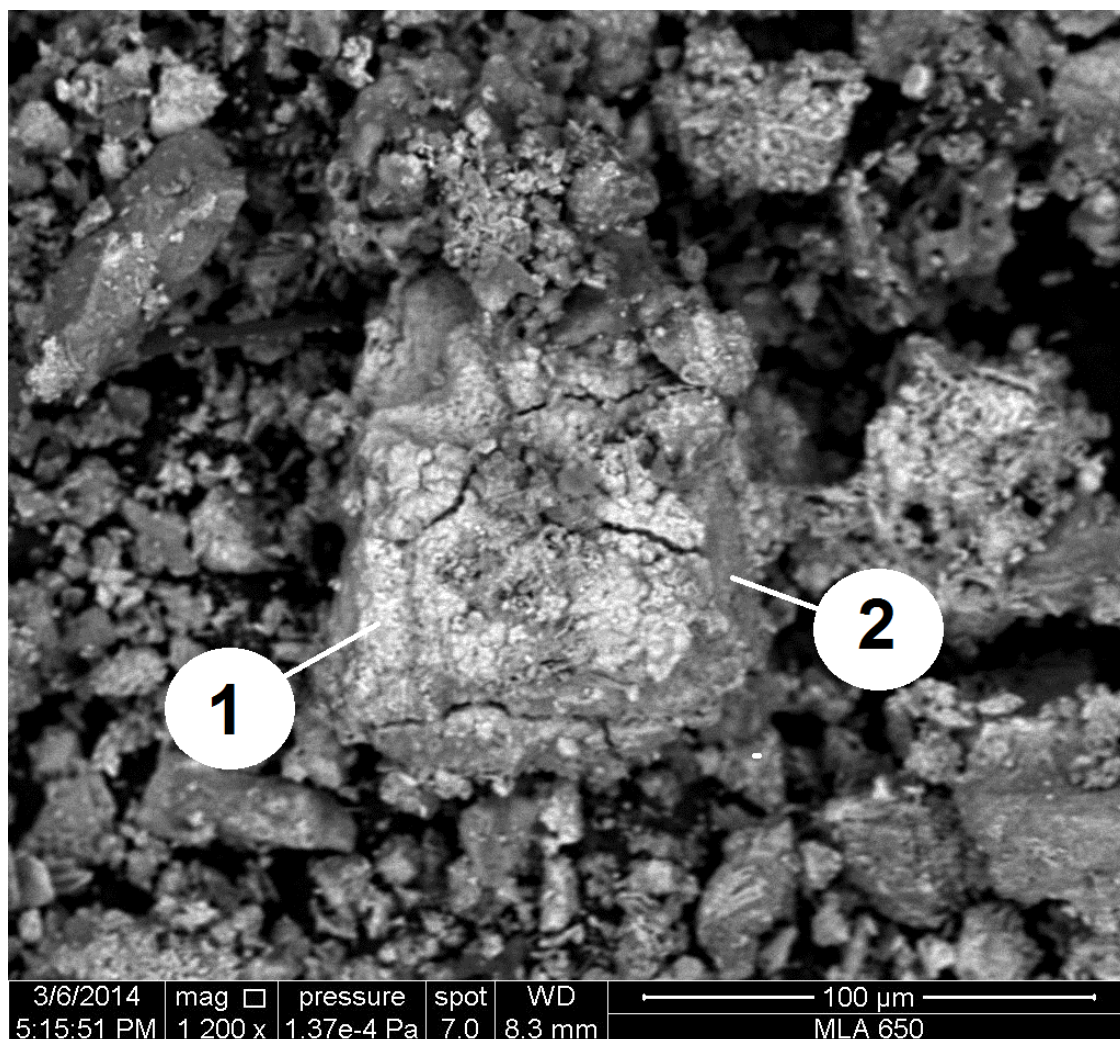


Рисунок 3.6 – Изображение фрагмента спёка кольского концентрата в обратно-отраженных электронах (условия спекания: расход NaCl 50 % от массы концентрата, температура 400 °C, продолжительность 1,5 ч): 1 – NiO; 2 – NiCl₂

3.2.2 Газовая фаза

Качественное исследование газообразных продуктов взаимодействия норильского концентрата с хлоридом натрия проводили на установке термогравитометра, синхронизированного с квадрупольным масс-спектрометром, NETZSCH QMS 403 C Aëolos. Навеску смеси концентрата и хлорида натрия массой 80 мг нагревали в алундовом тигле до температуры 400 °C в токе гелия, затем в систему подавали смесь азота и кислорода, аналогичную составу воздуха. По данным масс-спектрометра (рисунок 3.7)

после подачи воздуха начинается выделение соединений диоксида серы и хлора. Образование хлора может быть связано с разложением хлорида натрия по реакциям (1.54-1.55), а диоксида серы – с окислением сульфидов.

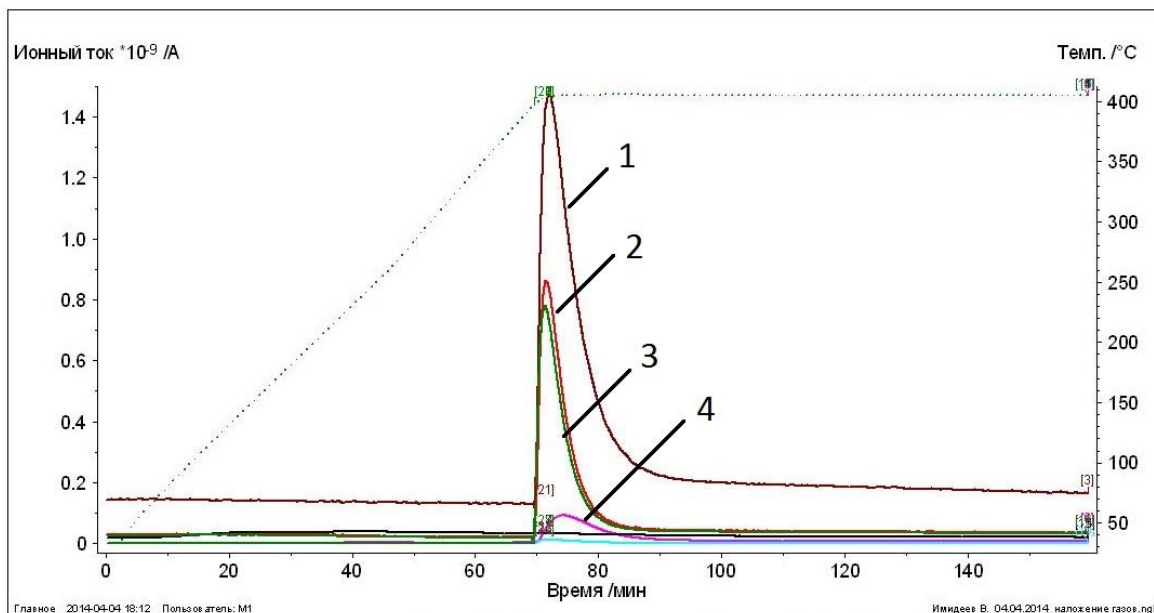


Рисунок 3.7 – Данные масс-спектрометрии процесса взаимодействия норильского концентрата с хлоридом натрия в токе воздуха при температуре 400 °C (1 – N₂; 2 – O₂; 3 – SO₂; 4 – Cl₂)

Проведено исследование влияния продолжительности спекания на степень десульфуризации норильского концентрата при температуре 400 °C и расходе NaCl 50 % от (рисунок 3.8). Установлено, что степень десульфуризации при спекании не превышает 25-26 % при продолжительности более 30 мин. При этом, как показано в п. 2.4.1, сульфидной серы в спёке не остается, а прекращение выделения диоксида серы обусловлено полным окислением сульфидов до оксидов и образованием сульфатов.

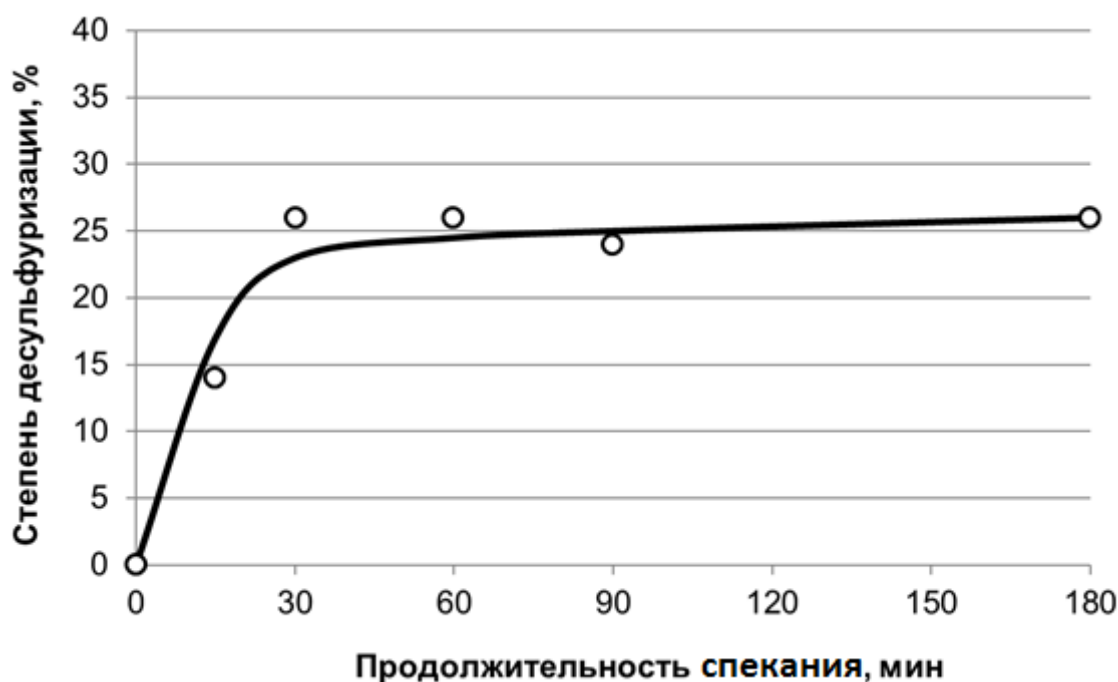


Рисунок 3.8 – Зависимость степени десульфуризации спёка от продолжительности спекания норильского концентрата с хлоридом натрия (температура 400°C, расход NaCl – 50 % от массы концентрата)

Поскольку по данным масс-спектрометрии установлено выделение газообразного хлора при спекании сульфидных концентратов с хлоридом натрия, были проведены эксперименты по определению его количества, для чего использовали установку на базе трубчатой печи (рисунок 2.4). Спекание проводили при температуре 400 °C и добавке NaCl, равной 50 % от массы концентрата. Газопромывную колбу наполняли раствором 20 % натриевой щёлочи для улавливания хлора. По анализу аликвот, отобранных из газопромывной колбы, определяли количество выделившегося хлора. Хлор определяли меркурометрическим методом.

Зависимость количества выделившегося хлора от продолжительности спекания сульфидного никелевого концентрата с хлоридом натрия при температуре 400 °C и расходе NaCl 50 % от массы концентрата представлена на рисунке 3.9. Замедление скорости выделения хлора коррелируется с прекращением выделения диоксида серы (рисунок 3.8) и свидетельствует о том,

что разложение хлорида натрия в присутствии оксидов серы по реакциям (1.54-1.55) – основная причина образования хлора.

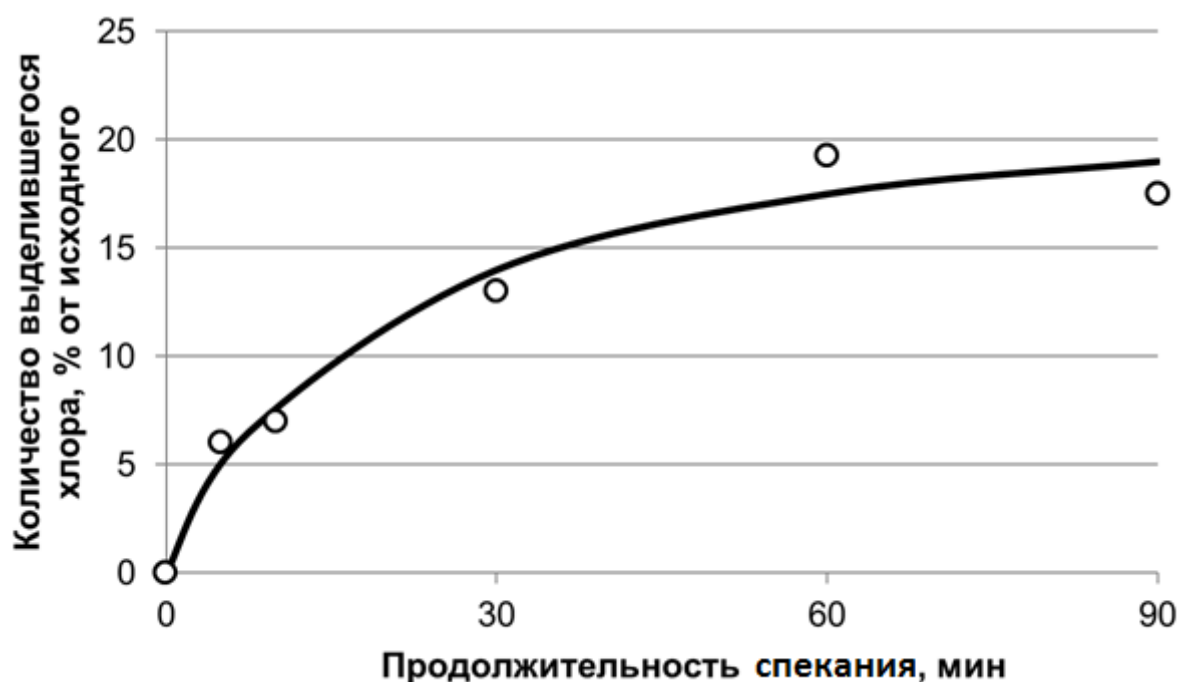


Рисунок 3.9 – Зависимость количества выделившегося хлора от продолжительности спекания норильского концентрата с хлоридом натрия (температура 400 °С, расход NaCl – 50 % от массы концентрата)

Выводы

1. Установлено, что основным никельсодержащим продуктом взаимодействия сульфидного никелевого концентрата с хлоридом натрия при температуре 400 °С является сульфат никеля, в меньшей степени в спёке присутствуют оксид и хлорид никеля; основными прочими продуктами являются оксид железа (III) и сульфат натрия.
2. Обнаружена взаимосвязь между степенью десульфуризации шихты и количеством выделившегося хлора при спекании сульфидных концентратов с хлоридом натрия в присутствии кислорода, проявляющаяся в том, что замедление скорости выделения хлора

наблюдается с прекращением выделения диоксида серы, что связано с протеканием реакции взаимодействия хлорида натрия с сернистым газом с образованием сульфата натрия;

3. Показано, что наиболее вероятный способ образования в спёке хлорида никеля – хлорирование оксида газообразным хлором.
4. Выявлено, что в ходе спекания при 400 °С в сульфат натрия связывается до 76 % серы, содержащейся в концентрате.
5. Выявлено, что в ходе спекания при 400 °С с расходом хлорида натрия 50 % от массы концентрата ~16-18 % хлора от его количества в спекаемой смеси переходит в газовую фазу.

3.3 Определение оптимальных режимов спекания

Цель настоящих экспериментов – установить закономерности влияния параметров спекания на извлечение основных компонентов концентрата (Ni, Cu, Fe) в раствор при водном выщелачивании спёка. Эксперименты проводили с норильским и кольским концентратами по схеме: спекание с хлоридом натрия – выщелачивание спёка. Полученные данные опубликованы [100,101].

3.3.1 Расход NaCl

На рисунке 3.10 представлена зависимость извлечения никеля, меди и железа из спёков водным выщелачиванием от расхода хлорида натрия при спекании норильского концентрата. Условия спекания: температура 400 °С, продолжительность 1,5 ч, расход соли – 10-400 % от массы концентрата.



Рисунок 3.10 – Зависимость извлечения никеля, меди и железа в воду при выщелачивании спёка норильского концентрата (температура 90 °С, продолжительность 1,5 ч, Т:Ж = 1:7) от расхода хлорида натрия при спекании (продолжительность 1,5 ч, температура 400 °С)

Извлечение никеля и меди в воду из спёка норильского концентрата возрастает до 84 % при увеличении расхода хлорида натрия до 50 % от массы концентрата. Дальнейшее повышение расхода соли неэффективно с целью повышения степени выщелачивания никеля. Извлечение железа в воду находится на уровне 2-10 % вне зависимости от расхода хлорида натрия.

Извлечение металлов в воду при выщелачивании спёка кольского концентрата (рисунок 3.11) выше по сравнению с норильским концентратом.

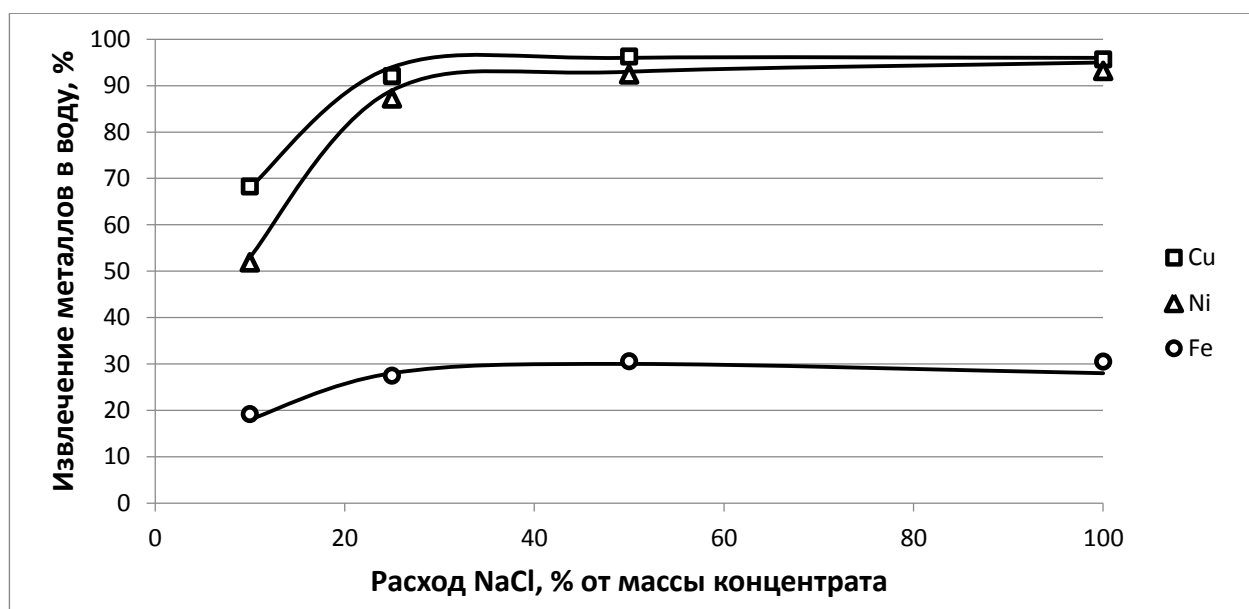


Рисунок 3.11 – Зависимость извлечения никеля, меди и железа в воду при выщелачивании спёка кольского концентрата (температура 90 °С, продолжительность 1,5 ч) от расхода хлорида натрия при спекании (продолжительность 1,5 ч, температура 400 °С)

Спекание при расходе хлорида натрия 25 % от массы концентрата при температуре 400 °С в течение 1,5 часов позволяет извлечь до 90 и 95 % никеля и меди соответственно. Максимальное извлечение никеля составляет ~95 % при расходе хлорида натрия 100 % от массы концентрата. По сравнению со спеканием норильского концентрата извлечение железа в раствор при выщелачивании значительно выше и составляет 20-30 %. В результате исследований для кольского концентрата оптимальным следует считать расход хлорида натрия, равным 50 % от массы концентрата, при котором извлечение никеля в раствор составляет 92 %.

3.3.2 Температура спекания

Отдельный интерес представляет зависимость извлечения ценных компонентов спёка в раствор от температуры спекания. Оптимальная температура для норильского концентрата зависит от содержания NaCl в смеси,

но находится в интервале 350-400 °С (рисунок 3.12). При расходе хлорида натрия 50 % оптимальной температурой является 400 °С, в этом случае из спёка водным выщелачиванием извлекается 84 % никеля. Для расхода соли 200 % максимальное извлечение никеля из спёка увеличивается до 94-95 % при температуре спекания 350-400 °С. Низкое извлечение никеля из спёка, полученного при температуре ниже 350 °С, обусловлено тем, что этой температуры недостаточно для полного перевода никеля в состав водорастворимых соединений. Снижение степени водного выщелачивания металлов при повышении температуры спекания более 400 °С связано с образованием нерастворимых в воде оксидов, что согласуется как с данными термодинамических исследований, так и с экспериментальными данными по исследованию фазового состава спёков.

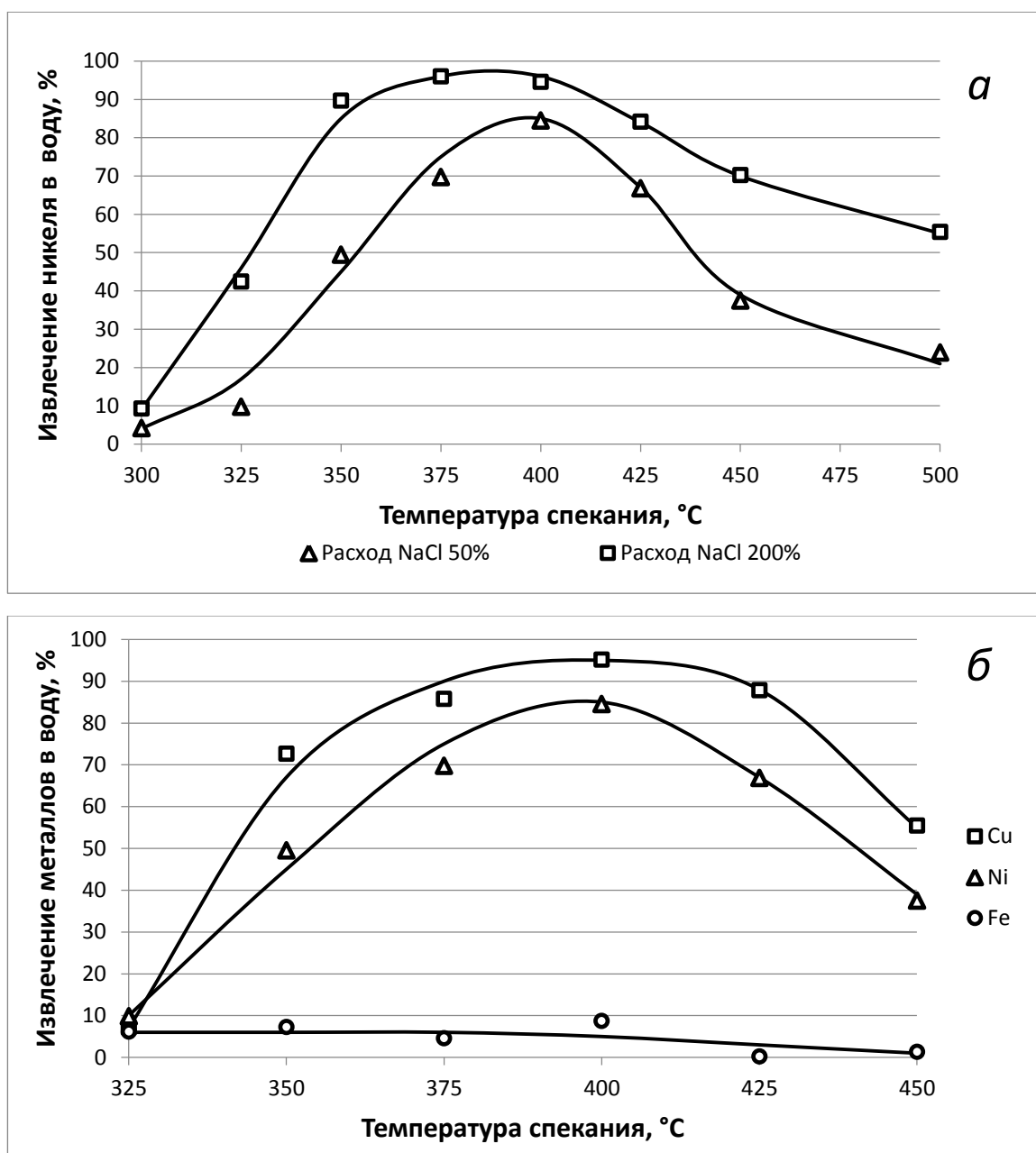


Рисунок 3.12 – Зависимость извлечения в воду при выщелачивании спёка норильского концентрата (температура 90 °C, продолжительность 1,5 ч, Т:Ж = 1:7) от температуры спекания (продолжительность 1,5 ч): *а* – Ni при различном расходе NaCl; *б* – Ni, Cu и Fe при расходе NaCl 50 % от массы концентрата

Следует отметить, что медь и никель при изменении температуры спекания ведут себя практически одинаково, за исключением того, что в исследуемом интервале температур извлечение меди на 10-20 % выше (для расхода хлорида натрия 50 %), чем никеля (рисунок 3.12, б). Извлечение железа из спёка при водном выщелачивании вне зависимости от температуры не

превышает 10 %, причем при 425-450 °С этот показатель близок к нулю, поскольку происходит полное окисление сульфидного железа до оксидов.

Исследование влияния температуры при спекании кольского концентрата проводили при расходе хлорида натрия 50 %. Из графика видно (рисунок 3.13), что максимальное извлечение никеля и меди в раствор достигается при температуре 400 °С, что соответствует данным, полученным для норильского концентрата.

Таким образом, показано, что предлагаемый способ применим для обоих опробованных концентратов и позволяет получить извлечение никеля и меди в раствор не менее 84 и 95 % соответственно. Оптимальной температурой спекания следует считать 400 °С.

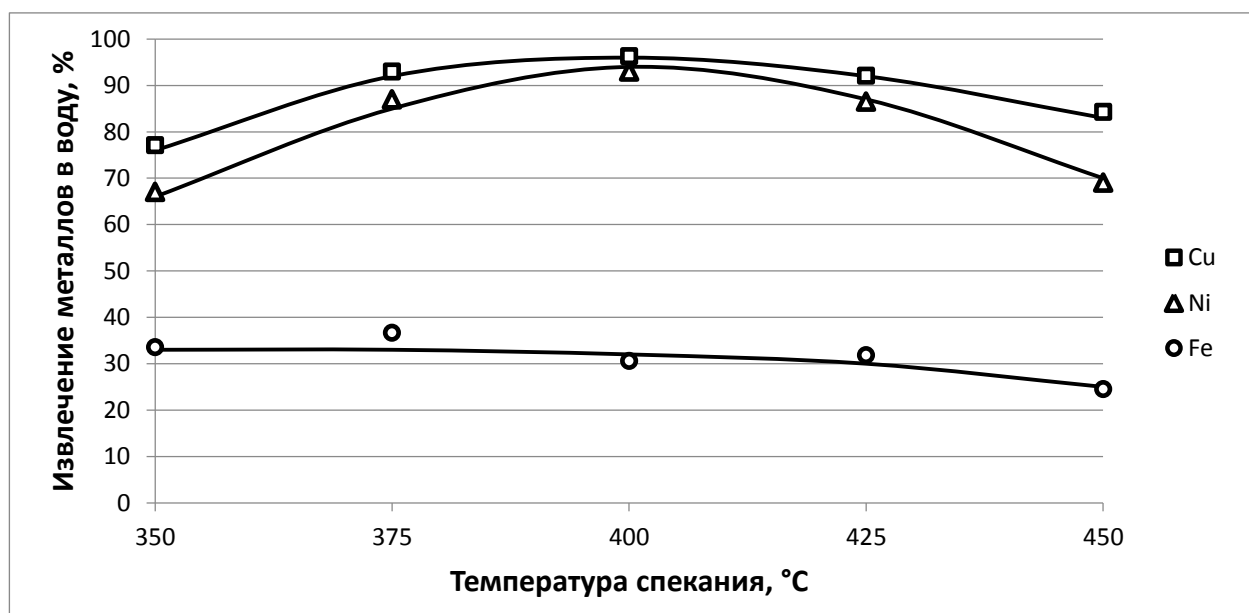


Рисунок 3.13 – Зависимость извлечения никеля, меди и железа в раствор при водном выщелачивании спёка кольского концентрата (температура 90 °С, продолжительность 1,5 ч, Т:Ж = 1:5) от температуры спекания (продолжительность 1,5 ч, расход хлорида натрия 50 % от массы концентрата)

3.3.3 Продолжительность спекания

На рисунке 3.14 представлена зависимость извлечения никеля, меди и железа из спёка норильского концентрата при его водном выщелачивании от продолжительности спекания при 400 °С и расходе хлорида натрия 50 % от массы концентрата. Зависимость извлечения меди и никеля аналогична зависимости от температуры, однако, начиная с продолжительности спекания 30 мин, извлечение меди на 10-15 % выше, чем никеля в каждый момент времени. Оптимальная продолжительность спекания принята равной 90 мин. Интенсивное образование водорастворимых соединений меди и никеля протекает в течение первых 30 минут, а при увеличении продолжительности процесса более 2-х часов наблюдается снижение извлечения этих металлов. Следует отметить, что при спекании более 2,5 ч извлечение железа в раствор составляет менее 1 %.

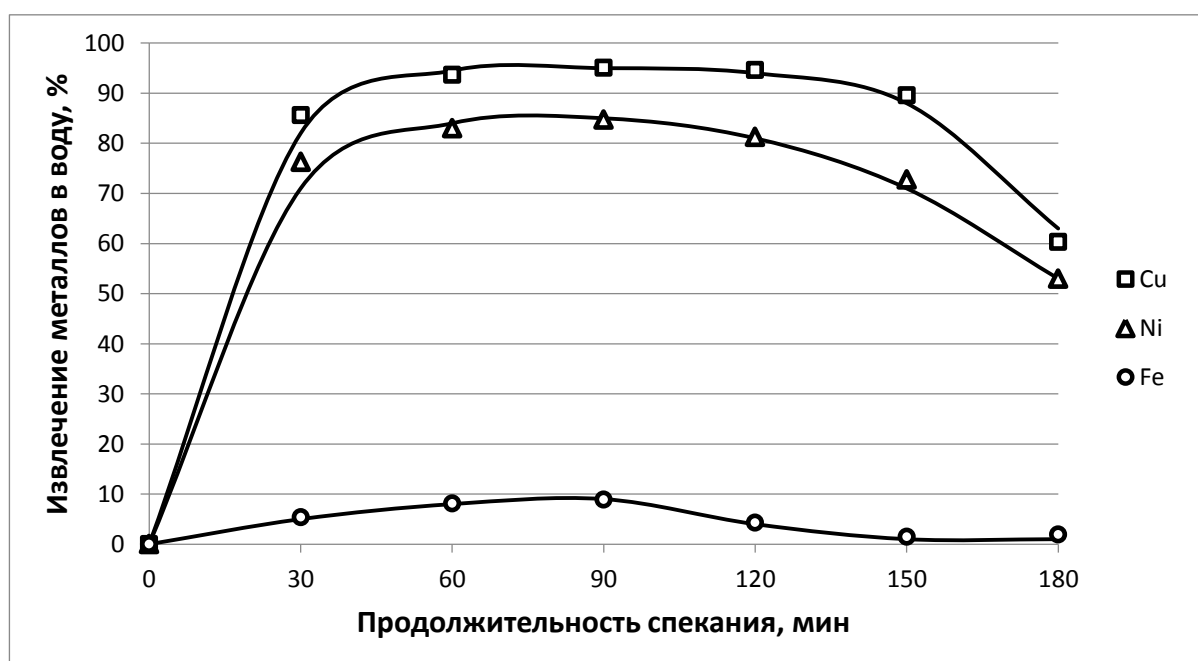


Рисунок 3.14 – Зависимость извлечения никеля, железа и меди в воду при выщелачивании спёка норильского концентрата (температура 90 °С, продолжительность 1,5 ч, Т:Ж = 1:7) от продолжительности спекания (температура 400 °С, расход хлорида натрия 50 % от массы концентрата)

На рисунке 3.15 представлены данные по влиянию продолжительности спекания кольского концентрата на извлечение меди, никеля и железа в раствор при выщелачивании спёка водой. Установлено, что в интервале 60-120 мин достигается максимальное извлечение никеля в раствор на уровне 91-95 %. Извлечение меди, как и в случае с норильским концентратом, на 3-5 % выше по сравнению с никелем. Следует отметить, что в интервале 30-180 минут извлечение железа порядка 30 %, а уменьшение извлечения меди и никеля при спекании более 120 минут не так значительно как в случае с норильским концентратом.

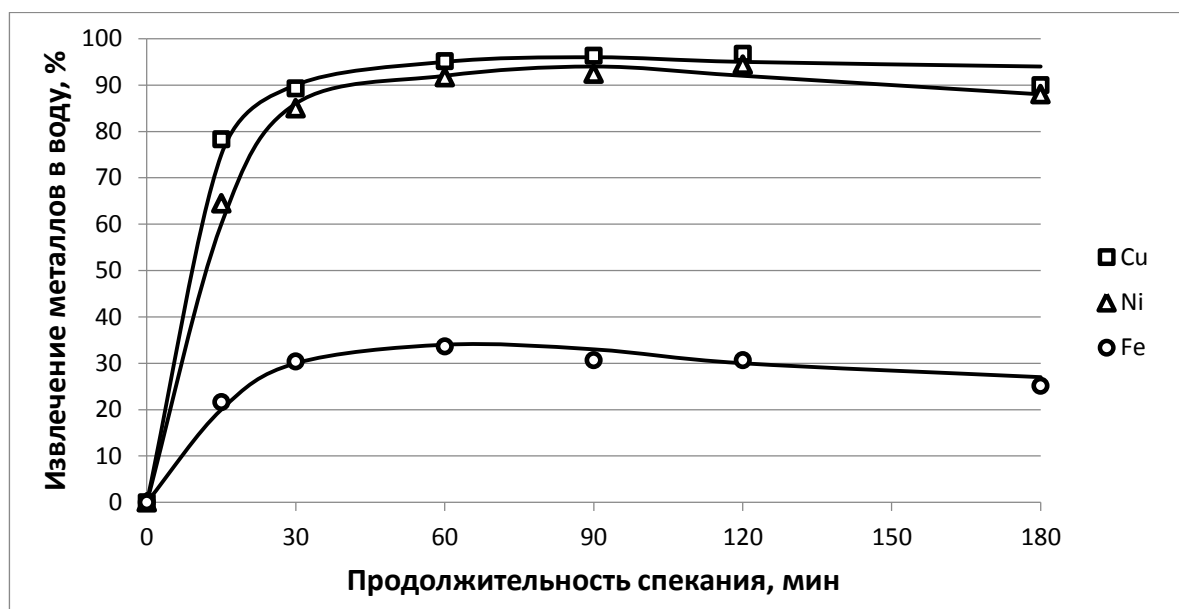


Рисунок 3.15 – Зависимость извлечения никеля, железа и меди в раствор при водном выщелачивании спёка кольского концентрата (температура 90 °С, продолжительность 1,5 ч, Т:Ж = 1:5) от продолжительности спекания (температура 400 °С, расход хлорида натрия 50 % от массы концентрата)

3.3.4 Обсуждение результатов и выводы

Результаты, представленные в п. 3.1-3.3 заслуживают отдельного подробного анализа, поскольку могут дать понимание процессов, сопровождающих спекание.

В п. 3.2.1 было показано, что основным никельсодержащим соединением в спёке, полученным при 400 °С является сульфат, а железосодержащим – оксид, что соответствует фазовым диаграммам систем Ni-SO₂-O₂ и Fe-SO₂-O₂ (рисунки 3.16, крестиками отмечена изобара суммарного давления 1 атм.), полученным с помощью программы Fact Sage [94]. Из диаграмм видно, что для оксида железа требуется большее парциальное давление диоксида серы для сульфатизации, чем для оксида никеля.

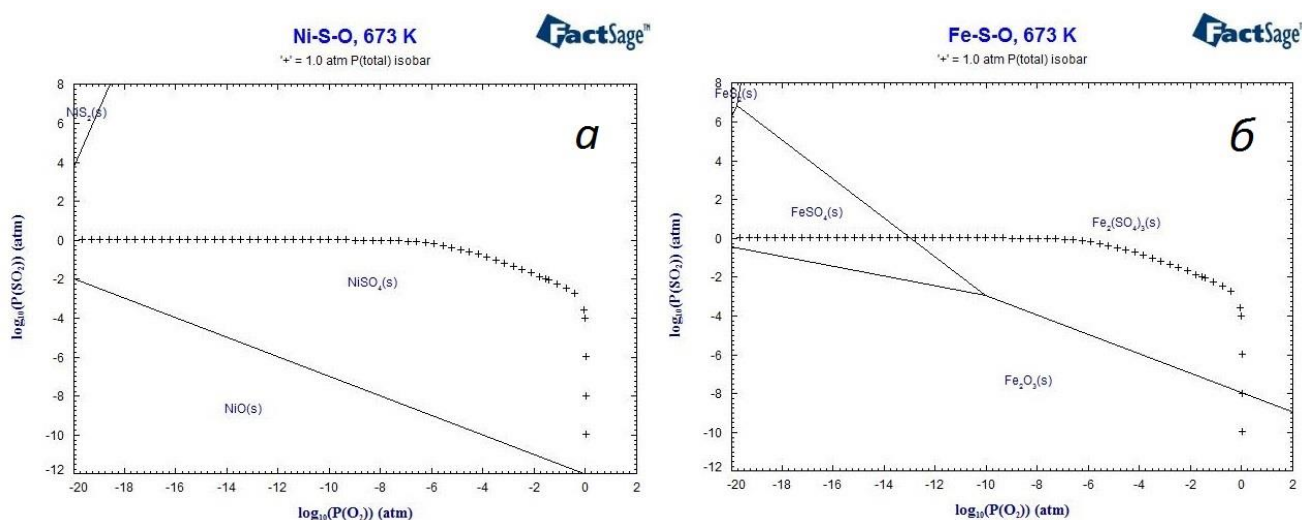


Рисунок 3.16 – Фазовые диаграммы систем Ni-SO₂-O₂ (а) и Fe-SO₂-O₂ (б) при температуре 400 °С

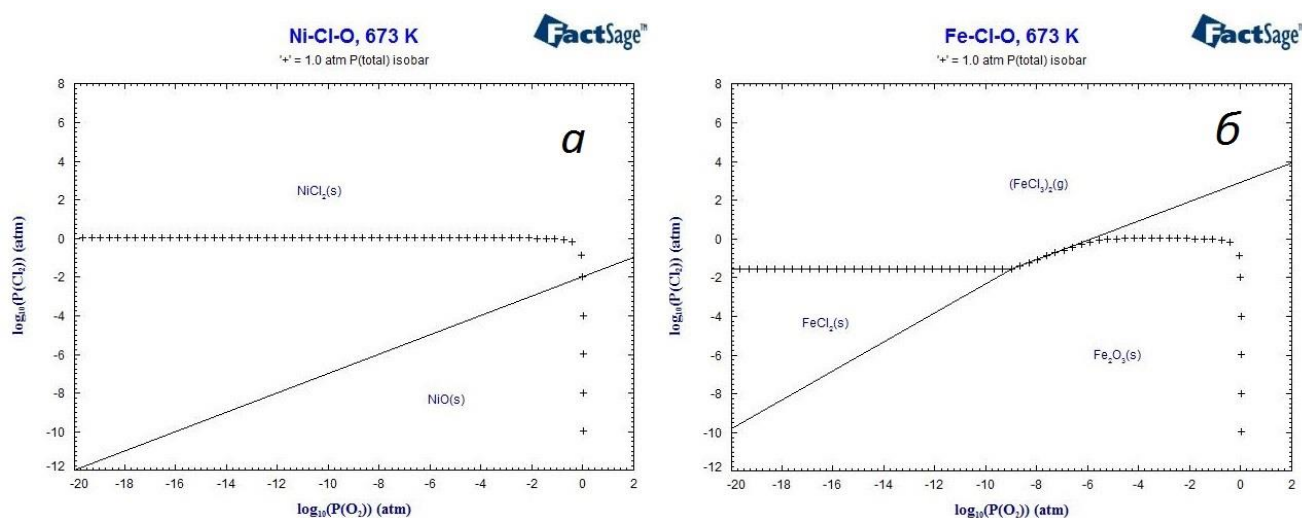


Рисунок 3.17 – Фазовые диаграммы систем Ni-Cl₂-O₂ (а) и Fe-Cl₂-O₂ (б) при температуре 400 °С

Вывод в о том, что никель в процессе обжига переходит в состав хлоридов в меньшей степени, чем в сульфат, также согласуется с аналогичной диаграммой для хлора (рисунок 3.17). Из графиков видно (рисунки 3.16 (а), 3.17 (а)), что при давлении кислорода, близком к атмосферному, область хлоридов значительно меньше области сульфатов. Следует отметить что железо согласно диаграмме на рисунке 3.17 (б) при таких условиях не будет хлорироваться.

На основании полученных экспериментальных данных предложен следующий механизм образования водорастворимых соединений никеля в процессе спекания сульфидного никелевого концентрата с хлоридом натрия. Первоначально в ходе спекания происходит окисление сульфидов железа и никеля с выделением диоксида серы. Далее при достижении необходимого парциального давления SO_2 в присутствии кислорода происходит сульфатизация оксида никеля. Это подтверждается тем, что образование водорастворимых соединений никеля (в отличие от железа) интенсивно растет в первые полчаса спекания (рисунок 3.14). При спекании более 60-90 мин в смеси не остается сульфидов, в процессе окисления которых образовывался диоксид серы, что приводит к снижению парциального давления SO_2 и в соответствии с диаграммой (рисунок 3.16) создаются условия для разложения сульфата никеля с образованием оксида. Вышеизложенное объясняет снижение извлечения никеля при спекании более 90 мин (рисунок 3.14).

На рисунке 3.18 совмещены данные по извлечению никеля в воду из спёков, полученных при различных продолжительностях спекания норильского концентрата, и данные по изменению массы полученных спёков (температура спекания 400 °С, расход хлорида натрия 50 %). Обнаруживается соответствие с предложенным выше механизмом – увеличение извлечения коррелируется с увеличением массы спёка, которое достигается за счет образования сульфатов; снижение извлечения никеля сопровождается уменьшением массы, характерным для разложения сульфатов до нерастворимых в воде оксидов.

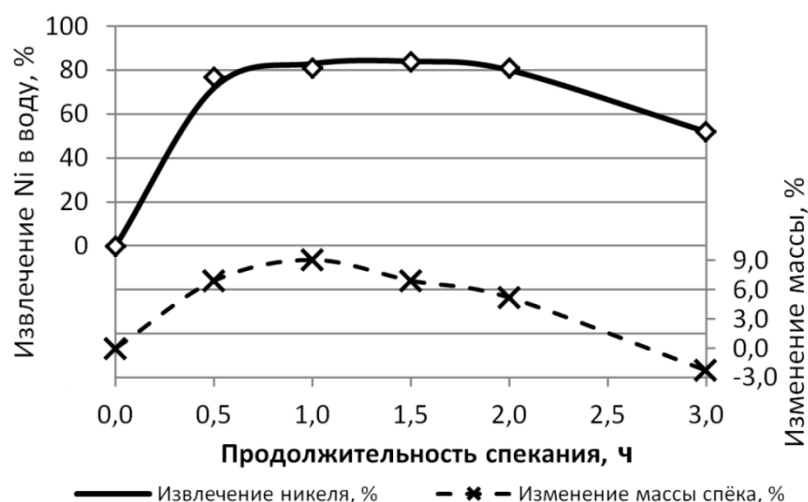


Рисунок 3.18 – Зависимость извлечения никеля в воду при выщелачивании спека норильского концентрата (температура 90 °С, продолжительность 1,5 ч, Т:Ж = 1:7) и изменения массы спека при спекании от продолжительности спекания (температура 400 °С, расход хлорида натрия 50 % от массы концентрата)

На рисунке 3.19 совмещены данные по извлечению никеля в воду из спеков, полученных при различных температурах спекания норильского концентрата, и данные по изменению массы полученных спеков (продолжительность спекания 90 мин, расход хлорида натрия 50 %). Из графика видно, что увеличение извлечения никеля также коррелируется с увеличением массы спека, которое соответствует образованию сульфатов. То есть, в интервале температур 325-400 °С протекают реакции образования сульфатов. При температурах более 400 °С возрастает роль конкурирующей реакции – разложения сульфатов с образованием нерастворимых в воде оксидов и уменьшением массы спека.

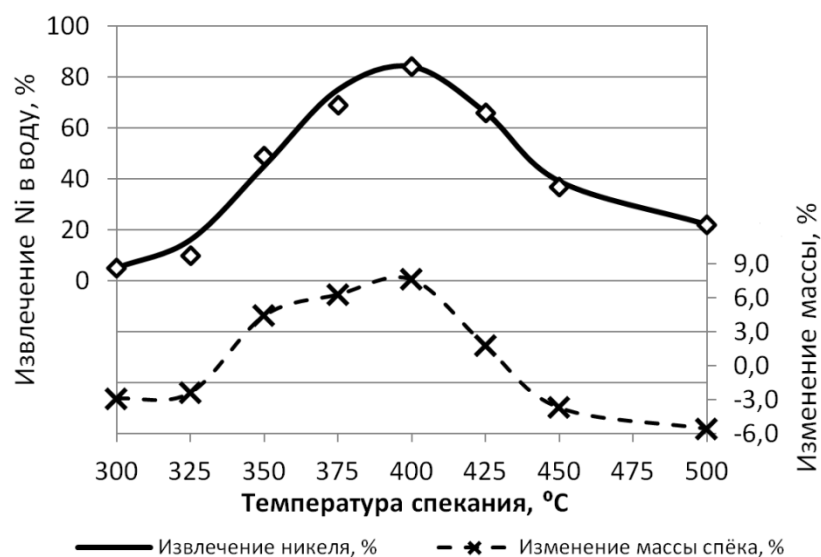


Рисунок 3.19 – Зависимость извлечения никеля в воду при выщелачивании спека норильского концентрата (температура 90 °С, продолжительность 1,5 ч, Т:Ж = 1:7) и изменения массы спека при спекании от температуры спекания (продолжительность 90 мин, расход хлорида натрия 50 % от массы концентрата)

По данным [68] (рисунок 3.20), форма нахождения никеля в системе, содержащей SO_2 и O_2 , зависит от температуры, поскольку, чем выше температура, тем большее парциальное давление диоксида серы необходимо для «удержания» никеля в сульфатной форме. Вышеизложенное объясняет, почему в спеках, полученных при 450 °С в значительном количестве присутствует оксид никеля (таблица 3.6).

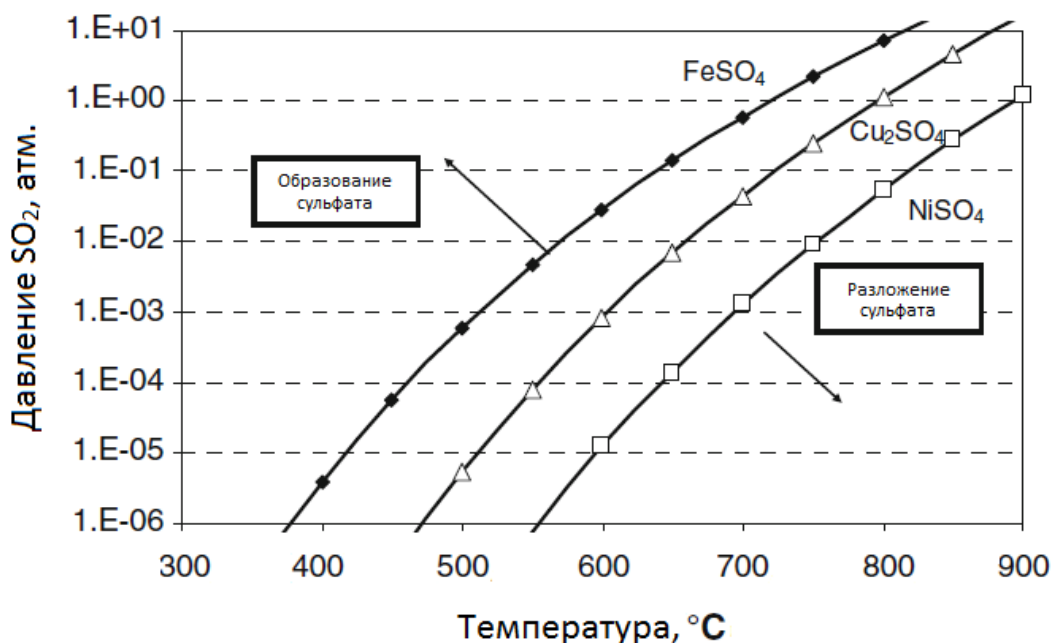


Рисунок 3.20 – Зависимость равновесного давления SO_2 для сульфат-оксидной системы от температуры (давление кислорода 0,21 атм.) для железа, меди и никеля

Дополнительно на рисунке 3.21 представлены ТГ, ДТГ и ДТА кривые, полученные при нагреве смеси норильского концентрата с хлоридом натрия в воздушной атмосфере до 700 °C со скоростью 5 °C в минуту. Измерения проводили на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей. С одного образца регистрировались термогравиметрическая (ТГ), дифференциальная термогравиметрическая (ДТГ) и дифференциально термическая (ДТА) кривые. Исследования проводились при атмосферном давлении воздуха. В качестве емкостей для загрузки образцов использовали керамические тигли и платиновые тарелочки. Из графика видно, что при нагреве до 325 °C происходит убыль массы, соответствующая окислению сульфидов, при дальнейшем нагреве имеет место положительное изменение массы, соответствующее образованию сульфатов. Это связано с образованием сульфата натрия по реакции (1.54), т.к. по данным [97] скорость этой реакции значительно увеличивается при повышении температуры свыше 500 °C.

Поскольку исследования проводили на концентрате сложного состава однозначно интерпретировать ДТА-кривую не представляется возможным.

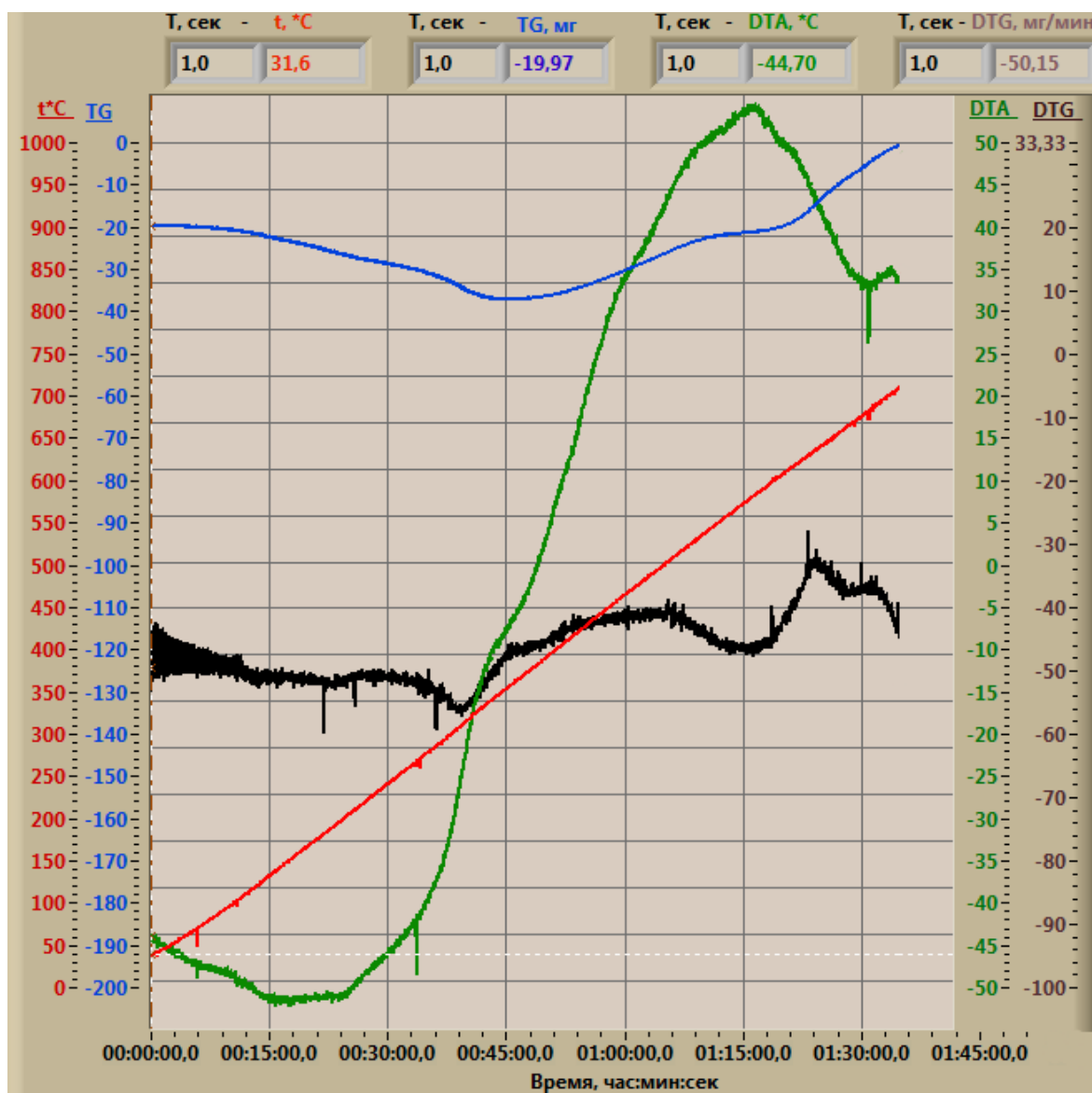


Рисунок 3.21 – ТГ, ДТГ и ДТА кривые, полученные при нагреве смеси норильского концентрата с хлоридом натрия в атмосфере кислорода до 700 °С со скоростью 5 °С в минуту

Следует отметить, что полученные результаты согласуются с литературными данными [68,74,75] по обжигу сульфидного никелевого концентрата без добавления NaCl с той разницей, что добавка соли смещает температуру начала окисления и последующей сульфатизации никеля с

600-650 °С до 350-400 °С, а также температуру разложения сульфатов с 650-700 до 400-450 °С. Объяснение этому явлению может быть весьма простое. Как было отмечено выше, первоначально имеет место окисление сульфидов с выделением сернистого газа. Далее происходит сульфатизация оксида никеля по реакциям:



Без добавления хлорида натрия реакции (3.3-3.4) протекают с заметной скоростью при температурах 600-650 °С. Добавление NaCl приводит к его взаимодействию с диоксидом серы в присутствии кислорода воздуха с образованием сульфата натрия по реакции (1.54) и газообразного хлора. Выделяющийся газообразный хлор способствует разрушению прочных сульфат-оксидных плёнок, лимитирующих скорость окисления сульфидов с выделением диоксида серы. Поскольку в реакциях (1.58-1.59) участвует только часть выделяющегося сернистого газа [97], в системе создаётся определённое парциальное давление SO_2 и происходит сульфатизация оксида никеля сернистым газом в присутствии кислорода.

На рисунке 3.22 представлены диаграммы систем Ni-SO₂-O₂ и Fe-SO₂-O₂ при температуре 400 °С, совмещенные в одной системе координат. С технологической точки зрения представляет интерес продукт, содержащий водорастворимый сульфат никеля и нерастворимый в воде оксид железа (область этих соединений выделена по контуру).

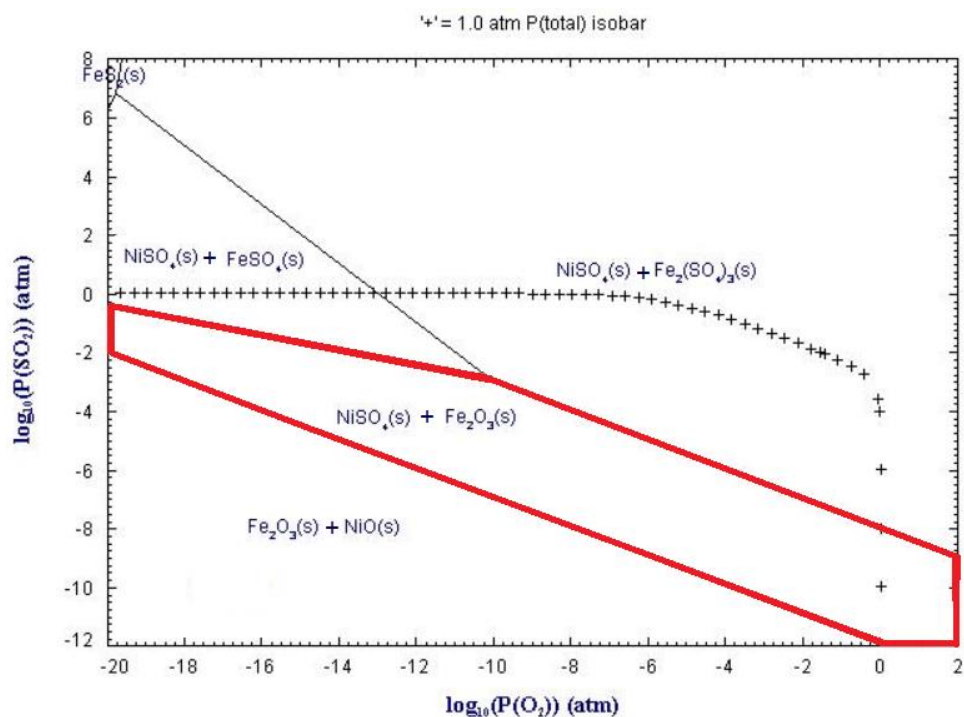


Рисунок 3.22 – Совмещенные в одной системе координат фазовые диаграммы систем Ni-SO₂-O₂ и Fe-SO₂-O₂ при температуре 400 °C

При обжиге сульфидного никелевого концентрата без добавления хлорида натрия помимо оксида железа, образуются сульфаты (таблица 3.6, образец 3), то есть процесс протекает при сравнительно высоких парциальных давлениях диоксида серы. При добавлении NaCl за счет реакций (1.54-1.55) парциальное давление оксидов серы снижается, и процесс переходит в область образования оксида железа и сульфата никеля. В этом контексте очень важна роль расхода хлорида натрия: при больших избытках NaCl реакции (1.54-1.55) становятся доминирующими. Это явление объясняет снижение извлечения никеля при водном выщелачивании спёков с расходом NaCl более 200 % (рисунок 3.10).

С учётом вышесказанного добавка хлорида натрия в процессе спекания сульфидных никелевых концентратов играет двойную роль: интенсификация окисления сульфидов с последующим образованием сульфатов никеля и оксидов железа, а также сокращение выделения сернистого газа за счёт связывания серы в сульфат натрия.

Обобщая вышеизложенное сделаны следующие выводы:

1. Исследованы закономерности влияния параметров спекания сульфидного никелевого концентрата с хлоридом натрия, на степень извлечения никеля, меди и железа в раствор при водном выщелачивании спёков.

2. На основании термодинамического анализа взаимодействия компонентов при окислении сульфидных никелевых концентратов в присутствии хлорида натрия и экспериментальных данных предложен механизм формирования водорастворимых соединений никеля заключающийся в том, что в интервале температур 375-425 °С происходит окисление сульфидов до оксидов с образованием сернистого газа, взаимодействующего с хлоридом натрия, вследствие чего давление диоксида серы снижается в область значений, благоприятных для существования сульфатов никеля (кобальта), меди и оксидов железа.

3. Выявлен эффект интенсификации процесса окисления сульфидов активным хлором, образующимся при взаимодействии сернистого газа с хлоридом натрия, проявляющийся в разрушении прочных плёнок продуктов реакции сложного состава типа $Me_x(SO_4)_y \cdot Me_xO_y$, образующихся на поверхности минералов.

3.4 Влияние меди

В отличие от норильского и кольского концентратов, при спекании и последующем водном выщелачивании которых удастся достичь извлечения никеля в воду ~95 %, применение предлагаемого способа для австралийского концентрата не привело к подобным результатам. Водное выщелачивание спёка австралийского концентрата, полученного при различных опробованных режимах спекания с NaCl, позволяет извлечь не более 20 % никеля.

На рисунке 3.23 представлена зависимость извлечения никеля в воду при выщелачивании спёков различных концентратов от температуры спекания.

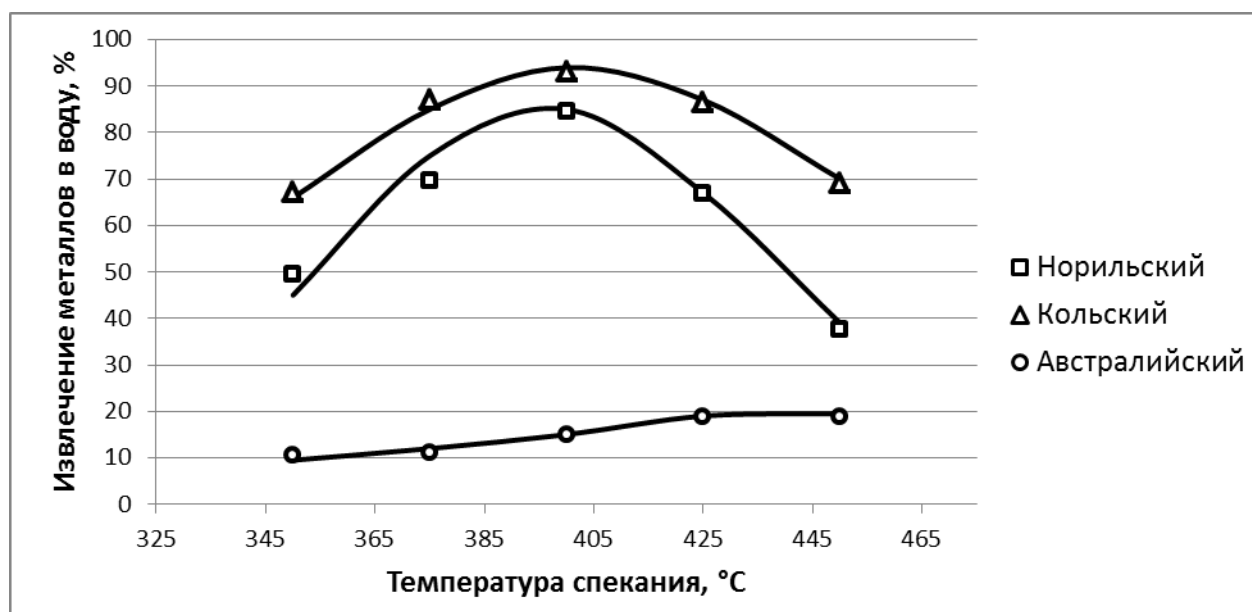


Рисунок 3.23 – Зависимость извлечения никеля в воду при выщелачивании спёка различных концентратов (температура выщелачивания 90 °C, продолжительность 1,5 ч, Т:Ж = 1:7) от температуры спекания (продолжительность 1,5 ч, расход NaCl – 50% от массы концентрата)

Из графика видно, что для норильского и кольского концентратов удастся достичь извлечения никеля из спёка более 80 % при оптимальных условиях спекания. Для австралийского концентрата таких высоких извлечений достичь не удастся. Поскольку условия спекания концентратов были одинаковыми,

очевидно, что причина существенного различия в извлечениях может быть связана либо с химическим, либо или минералогическим составом концентратов.

В таблице 3.7 представлено сравнение химических составов исследуемых концентратов. Анализ этих данных показывает, что единственное принципиальное отличие норильского и кольского концентратов от австралийского заключается в содержании меди: австралийский концентрат является низкомедистым. Массовое соотношение меди к никелю в норильском и кольском концентратах 1 : 2,2, а в австралийском этот показатель 1 : 31,6. В связи с этим было высказано предположение о том, что образование водорастворимых соединений никеля при спекании сульфидных никелевых концентратов с хлоридом натрия протекает при участии меди.

Таблица 3.7 – Химический состав концентратов

Элемент	Содержание, % по массе		
	Норильский концентрат	Кольский концентрат	Австралийский концентрат
Fe	42,49	35,42	30,13
S	23,19	15,10	13,91
Mg	1,18	9,93	18,47
Ni	6,88	9,49	10,11
Si	1,18	7,44	11,60
Cu	3,11	4,30	0,32
Al	0,83	0,72	0,26
Ca	0,60	0,37	0,25
Co	0,28	0,28	0,34
Ti	0,03	0,14	0,01
Zn	0,02	0,07	0,02
Cr	0,02	0,07	0,02
Mn	0,03	0,044	0,05
Массовое соотношение Cu : Ni	1 : 2,2	1 : 2,2	1 : 31,6

Для подтверждения этого провели серию опытов по спеканию низкомедистого концентрата с добавкой медного сульфидного концентрата (содержание меди 23,8 %) при установленных оптимальных режимах. Навески

концентратов тщательно смешивали в агатовой ступке с предварительно измельченным хлоридом натрия. Состав смесей представлен в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Состав приготовленных для спекания смесей

№ смеси	Состав смеси		Массовое соотношение	
	Австралийский к-т, г	Удоканский к-т, г	Ni/Cu	Cu/Ni
1	5,00	0	31,20	0,03
2	4,90	0,10	12,49	0,08
3	4,80	0,20	7,69	0,13
4	4,70	0,30	5,49	0,18
5	4,60	0,40	4,23	0,24
6	4,50	0,50	3,41	0,29
7	4,25	0,75	2,24	0,45
8	4,00	1,00	1,61	0,62
9	3,50	1,50	0,96	1,04
10	3,00	2,00	0,62	1,60
11	2,50	2,50	0,42	2,38
12	2,00	3,00	0,28	3,56
13	1,50	3,50	0,18	5,52
14	1,00	4,00	0,11	9,44

Спекание проводили в трубчатой печи. Результаты исследований, представляющие собой зависимости извлечения никеля при водном выщелачивании спёка от соотношения меди и никеля в спекаемой смеси, приведены на рисунках 3.24-3.25. Для удобства представлена как зависимость извлечения никеля от соотношения меди к никелю в спекаемой смеси (рисунок 3.24), так и обратная зависимость извлечения никеля от соотношения никеля к меди в спекаемой смеси (рисунок 3.25). На рисунке 3.24 лучше читаются результаты по высокомедистым смесям (смеси 8-14) с показателем $Cu/Ni > 0,5$, на рисунке 3.25 лучше читаются результаты по низкомедистым смесям (смеси 1-7) с показателем $Ni/Cu > 2$ (т.е. $Cu/Ni < 0,5$).

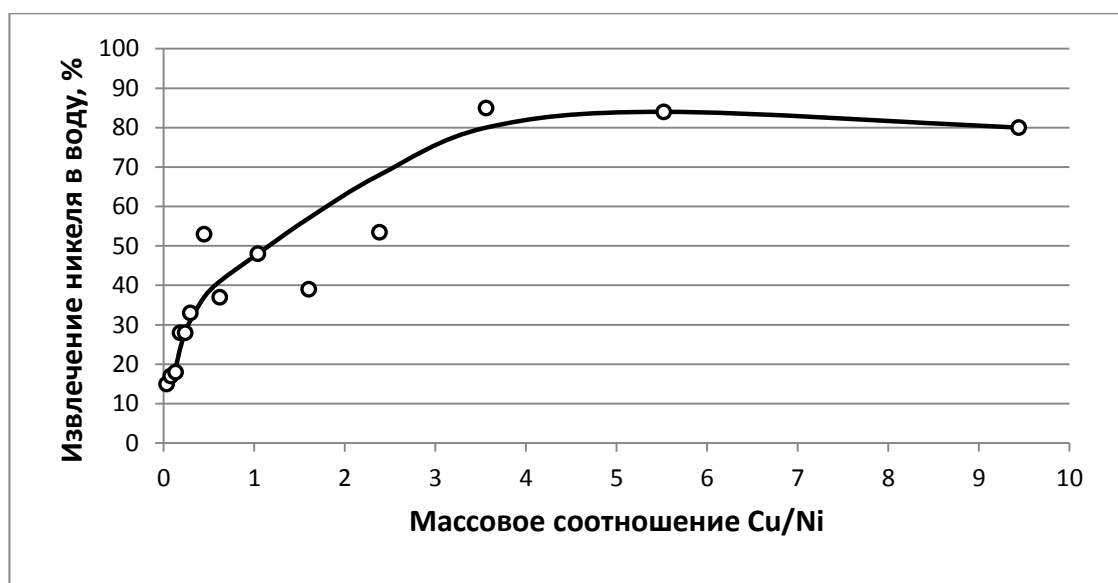


Рисунок 3.24 – Извлечение никеля в воду при выщелачивании спёков, полученных при спекании смеси концентратов с различным содержанием никеля и меди (температура выщелачивания 90 °С, продолжительность выщелачивания 1,5 ч, Т:Ж = 1:7, продолжительность спекания 1,5 ч, температура спекания 400 °С, расход NaCl – 50% от массы концентрата)

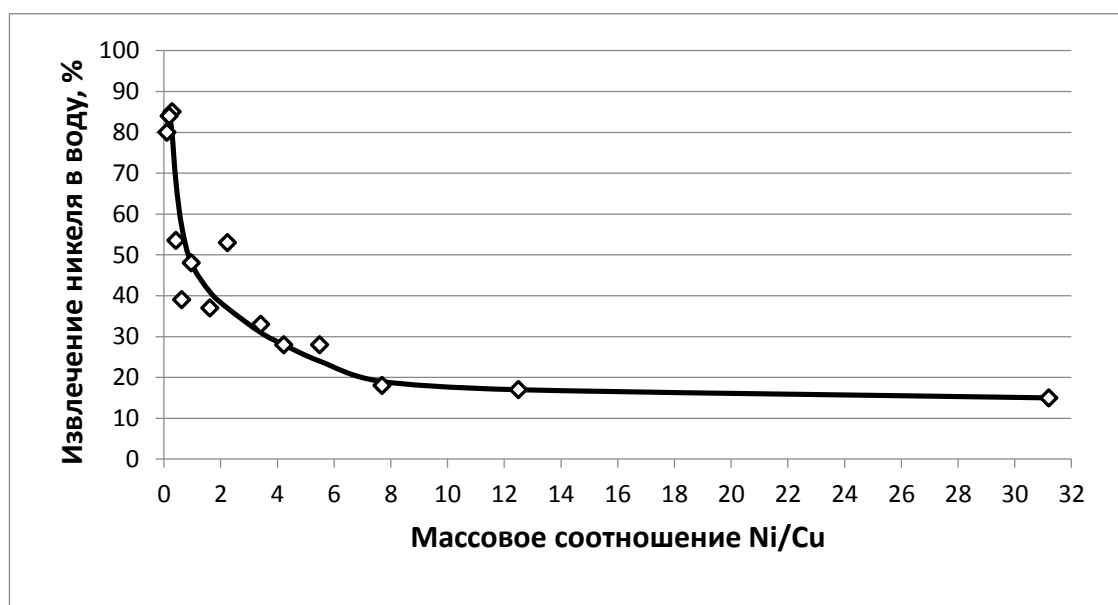


Рисунок 3.25 – Извлечение никеля в воду при выщелачивании спёков, полученных при спекании смеси концентратов с различным содержанием никеля и меди (температура выщелачивания 90 °С, продолжительность выщелачивания 1,5 ч, Т:Ж = 1:7, продолжительность спекания 1,5 ч, температура спекания 400 °С, расход NaCl – 50% от массы смеси концентратов)

При спекании австралийского концентрата с хлоридом натрия и незначительных добавках сульфидного медного концентрата (смеси 1-3) извлечение никеля не превышает 20 %. При массовом соотношении Cu/Ni от 0,4 до 2,5 (смеси 7-11) извлечение никеля из спёка находится в пределах 40-55 %, при массовом соотношении Cu/Ni > 3 (смеси 12-14) извлечение никеля в воду превышает 80 %. Извлечение меди из всех спёков более 90 %.

Выявленная закономерность даёт объяснение ранее описанным в литературе явлениям. Так, в статье [68] показано, что один из никелевых концентратов подвергается сульфатизации при обжиге (без NaCl) значительно лучше остальных, однако объяснения этому эффекту не дано. При внимательном изучении статьи можно заметить, что именно этот концентрат содержит наибольшее количество меди (массовое соотношение меди к никелю ~ 1 : 2,9, против 1 : 73 и 1 : 17,5 у остальных концентратов). Таким образом, наличие в концентрате меди активирует процесс обжига никелевых концентратов, как с добавлением хлорида натрия, так и без такового.

Выводы:

1. Установлена особенность спекания низкомедистых сульфидных никелевых концентратов с хлоридом натрия, заключающаяся в том, что степень водного выщелачивания никеля составляет не более 20 %.
2. Показана возможность переработки сульфидного никелевого концентрата с низким содержанием меди по способу низкотемпературного спекания с хлоридом натрия путём подшихтовки сульфидного медного концентрата.

3.5 Выщелачивание спёка

Отдельный интерес представляет вопрос гидрометаллургической переработки спёка, в котором, как было показано в п. 3.2, никель может находиться в составе сульфата, хлорида или оксида. Исследованы закономерности влияния температуры, продолжительности и концентрации реагента (серной кислоты) на процесс водного и кислотного выщелачивания спёка при переработке норильского концентрата.

Установлено, что водное выщелачивание спёка, полученного при спекании норильского концентрата в течении 1,5 ч, температуре 400 °С и расходе хлорида натрия 50 % от массы концентрата, протекает без каких-либо трудностей. Влияние температуры выщелачивания на снижение извлечение никеля в воду имеет место только при продолжительности выщелачивания менее 1,5 часа (рисунок 3.26). Выщелачивание спёка водой в течение полутора часов позволяет извлечь 94-95 % никеля вне зависимости от температуры процесса в интервале 20-90 °С (таблица 2.24).

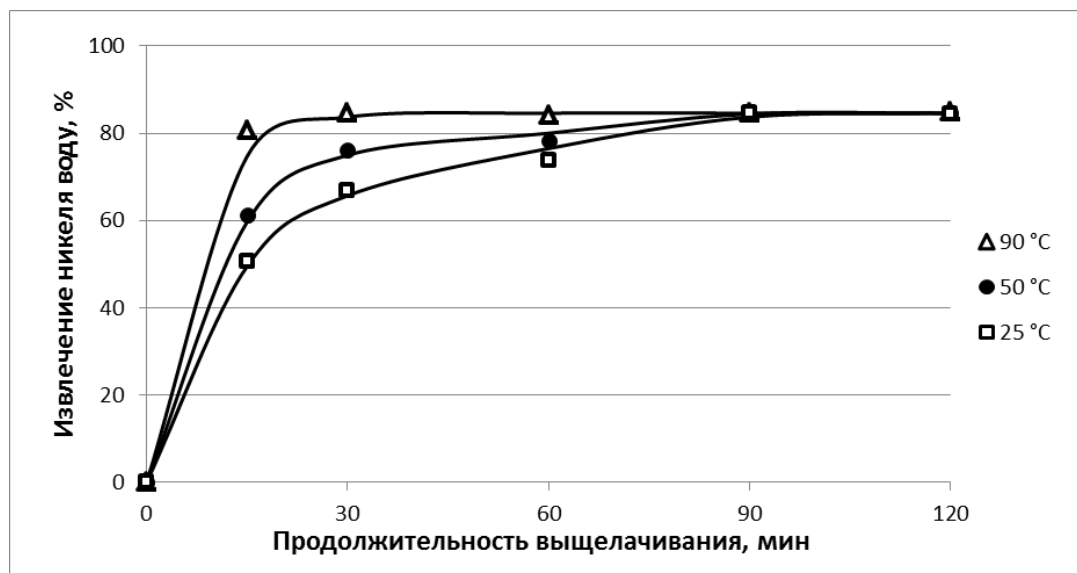


Рисунок 3.26 – Влияние продолжительности выщелачивания на извлечение никеля из спёка норильского концентрата в воду при разных температурах (Т:Ж = 1:7; температура спекания 400°С, продолжительность 1,5 ч, расход хлорида натрия 50 % от массы концентрата)

Таким образом, водное выщелачивание спёка норильского концентрата рекомендуется проводить при температуре 90 °С в течение 30 мин и соотношении Т:Ж = 1: 7.

С целью повышения извлечения никеля из концентрата целесообразно проводить дополнительную сернокислотную обработку кека водного выщелачивания.

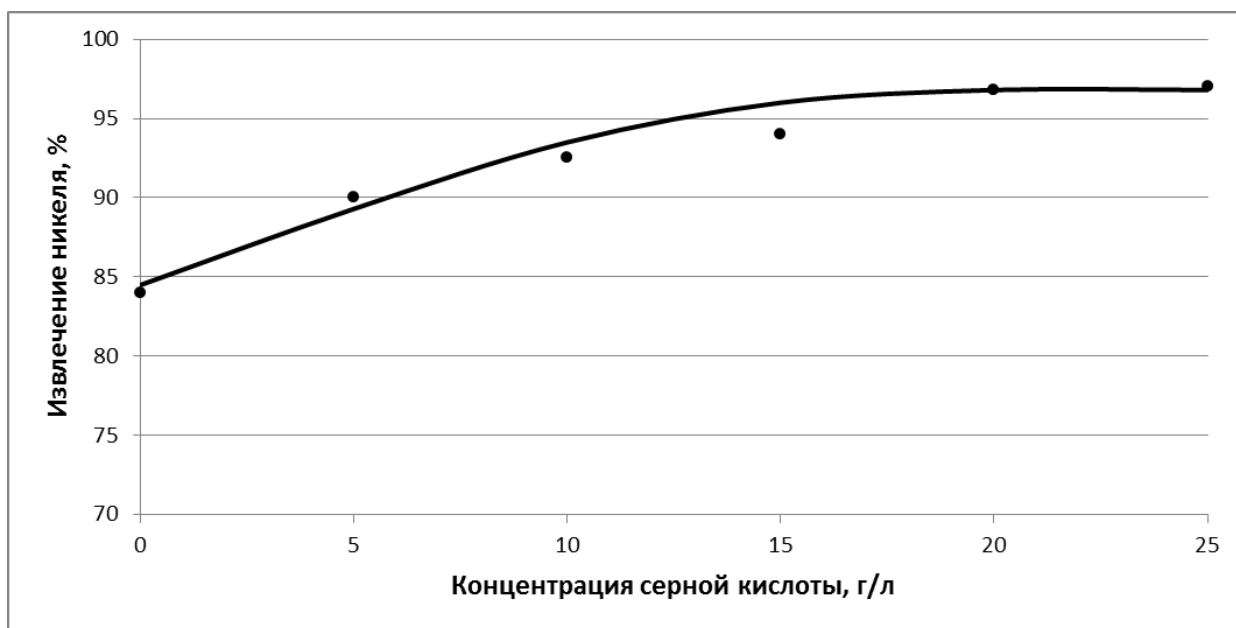


Рисунок 3.27 – Зависимость суммарного извлечения никеля в раствор от концентрации серной кислоты (Т:Ж = 1:4; продолжительность 1,5 ч; температура 25 °С) при сернокислотном выщелачивании

При концентрации кислоты не менее 15 г/л (рисунок 3.27) суммарное извлечение никеля в раствор стабилизируется на уровне ~95,0 %, поэтому в качестве оптимальной для выщелачивания можно рекомендовать концентрацию серной кислоты 10-20 г/л.

В таблице 3.9 приведены данные по дополнительному сернокислотному выщелачиванию кека. С увеличением продолжительности выщелачивания от 15 до 60 мин и более суммарное извлечение никеля в раствор повышается от 90,2 до ~97 %. Из вышеизложенного следует, что дополнительное сернокислотное выщелачивание предпочтительнее проводить при комнатной температуре (20-

25 °С) для предохранения технологического оборудования от коррозии при продолжительности 1 ч и концентрации серной кислоты 10-20 г/л. Следует отметить, что при выщелачивании необходимо контролировать конечное значение рН не менее 2,5 с целью предотвращения загрязнения раствора железом.

Таблица 3.9. Влияние параметров сернокислотного выщелачивания ($[H_2SO_4]=15$ г/л) на суммарное извлечение никеля в раствор

Температура, °С	Продолжительность, мин	Извлечение никеля в раствор, %
25	90	95,3
40	90	96,4
60	90	97,0
90	90	96,8
90	15	90,2
90	30	96,1
90	60	96,7
90	90	97,0
90	120	96,7
90	180	96,9

При выщелачивании спёков кольского концентрата, при водном выщелачивании которых достигается извлечение никеля и меди более 90 %, дополнительное сернокислотная обработка кека не требуется.

Выводы:

1. Установлено, что спёки норильского концентрата, полученные при оптимальных условиях спекания, целесообразно выщелачивать в две последовательные стадии – водного и сернокислотного выщелачивания, а для спёков кольского концентрата, достаточно только водного выщелачивания.
2. Определены оптимальные условия выщелачивания спёков: водное – 30 мин при температуре 90 °С, Т:Ж = 1:7; сернокислотное - 60 мин при температуре 25 °С и концентрации серной кислоты 10-20 г/л .

4 Получение гидроксида никеля

Настоящая работа пока не претендует на коренное изменение технологии получения никеля из сульфидных концентратов. Её задача показать пути существенного сокращения технологических операций для перевода никеля и кобальта в раствор, из которого не сложно получить металл, либо другой товарный продукт. В последнее время большой интерес вызывает изучение свойств и получение высокочистых гидроксидов переходных металлов, в частности никеля и кобальта. Это обусловлено их применением в наукоемких областях промышленности: в качестве магнитных соединений, катализаторов, инфракрасных детекторов и химических источников тока [102,103]. В связи с этим в настоящей работе посвящён отдельный раздел получению высокочистого гидроксида никеля.

4.1 Обзор способов получения и очистки гидроксида никеля

Минералы состава $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в природе не встречаются. Гидроксид никеля (II) в основном получают осаждением из растворов различных солей. Широко известен способ получения гидроксида никеля (II) путем добавления раствора сульфата никеля (II) в раствор натриевой щёлочи [104], применяемый для производства активной массы химических источников тока. Способ основан на реакции обмена:



В течение процесса концентрация щёлочи в реакторе снижается, а концентрация солей никеля возрастает. Осаждение $\text{Ni}(\text{OH})_2$ заканчивают с сохранением избытка щёлочи с целью улучшения отмывки от сульфата натрия и предотвращения образования основных и комплексных солей никеля:

$\text{Ni}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ и $[\text{Ni}(\text{OH})_2]_m \cdot [\text{NiSO}_4]_n$. Эти соединения малорастворимы и выпадают в осадок вместе с гидроксидом никеля. Ведение процесса осаждения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в щелочной среде приводит к образованию крупных кристаллов, обладающих невысокой электрохимической активностью. Полученный гидроксид никеля (II) фильтруют, сушат, подвергают отмывке от сульфатов, повторно сушат и измельчают. Предварительная сушка гидроксида никеля позволяет более эффективно удалить примеси сульфат-иона. При сушке гидроксид никеля кристаллизуется с образованием на поверхности солей, легко отмываемых водой. Содержание сульфат-ионов в гидроксиде, полученном данным способом составляет не более 1,7 % по отношению к содержанию никеля. Аноды, изготовленные из гидроксида никеля, полученного таким способом, имеют коэффициент использования никеля на уровне 60-70 %.

Известен способ осаждения гидроксида никеля из раствора его соли при котором щёлочь берут в стехиометрическом соотношении [105]. Для исключения образования комплексных соединений, которые затрудняют отмывку получаемого гидроксида, в раствор добавляют 10-20 % углекислого натрия. Улучшение электрохимических свойств по сравнению с предыдущим способом достигается за счёт сокращения остаточного содержания щёлочи. Известно, что присутствие остатков щёлочи на поверхности кристаллов $\text{Ni}(\text{OH})_2$ снижает качество электродной массы. Анодные массы имеют коэффициент использования порядка 90 %. Практика осуществления этого способа в непрерывном режиме в промышленном масштабе на заводе АИТ (г. Саратов) показала сложность регулирования основных параметров процесса, обеспечивающих требуемое качество гидроксида никеля (II) [106].

Существует способ получения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ для производства щелочных аккумуляторов заключающийся в том, что приготовление раствора для осаждения гидроксида никеля ведут путём растворения сульфида никеля в соляной кислоте в присутствии окислителя – пероксида водорода [107]. Полученный раствор подают в реактор с натриевой щёлочью концентрацией 300 г/л с постоянным перемешиванием. После осаждения гидроксида никеля

(II) содержание NaOH в маточном растворе составляет 8-10 %. Затем осадок подвергают очистке от ионов хлора методом фильтрования. Полученный гидроксид никеля (II) содержит 57,5 % никеля.

По данным разных источников [108,109,110,111,112,106] для улучшения характеристик электродов на основе гидроксида никеля (II) (количество циклов зарядки/разрядки, ионную и электронную проводимость) можно использовать добавку гидроксида кобальта (II). Это очень важно иметь в виду при переработке никель-кобальтовых концентратов.

В работе [113] проведено сравнение двух способов получения смеси гидроксидов никеля (II) и кобальта (II) из раствора их хлоридных солей: с помощью ионообменного осаждения с использованием сильноосновного анионита и осаждением натриевой щёлочью. Установлено, что гидроксиды, полученные анионообменным осаждением не содержат примесей исходных солей, а при осаждении щёлочью при однократной промывке осадка в продукте присутствует примесь хлорид-ионов (4 %).

Известен способ [114], по которому получают мелкодисперсный порошок гидроксидов никеля и кобальта путём взаимодействия эвтектической смеси нитратов никеля и кобальта с гидроксидом аммония. Получаемый продукт содержит от 1 до 10 % масс. кобальта, средний диаметр зерна составляет 2-6 мкм, насыпная плотность 0,15-1,6 г/см³ (зависит от содержания кобальта).

Известен способ получения гидроксида никеля путём электролиза [115]. Процесс ведут в электролизере, в котором анодное и катодное пространство разделены анионообменной диафрагмой выполненной из полимерного материала. Расходуемый анод выполнен из металлического никеля. Концентрация хлорида натрия в анолите и католите составляет 100 г/л, причем последний содержит еще 40 г/л натриевой щёлочи. На катоде выделяется водород с образованием гидроксид-ионов, которые по заряду через анионообменную диафрагму переходят в анодное пространство, где происходит осаждение гидроксида никеля. Полученный Ni(OH)₂ имеет плотность 1,35 г/см³, средний размер частиц 10 мкм. Следует отметить, что

авторы не приводят данных по чистоте получаемого продукта и способах его отмывки от хлорида натрия, присутствующего в значительном количестве в анолите.

4.2 Экспериментальная часть

В качестве исходного материала использовали пульпу гидроксида никеля ($\text{pH}=12,45$), приготовленную путем осаждения натриевой щёлочью из раствора хлорида никеля. Состав сухого кека после фильтрования исходной пульпы приведен в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Состав сухого кека после фильтрования исходной пульпы

Компонент	Содержание, % по массе	Содержание, г
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	71,90	60,5
NaCl	28,10	23,64
Na	11,05	9,30
Cl	17,04	14,34
Итого	100,00	84,14

Кривая титрования подкисленной исходной пульпы (после растворения гидроксида никеля), приведенная на рисунке 4.1, показывает, что осаждение $\text{Ni}(\text{OH})_2$ заканчивается при $\text{pH} \sim 9,5$. Это означает, что промывка осадка технической водой с pH 6-8 приведет к потерям никеля. При использовании промывочной воды с pH 10-11 наблюдалось помутнение растворов с образованием геля гидроксида никеля, при этом конечные значения pH приближались к 9. Снижение массы гидроксида никеля в сериях 1-2 подтверждается кривыми титрования растворов никеля, полученными при растворении промытых осадков гидроксида (рисунок 4.2). Следует отметить, что при использовании промывочной воды с $\text{pH}=12$ потерь никеля не происходит.

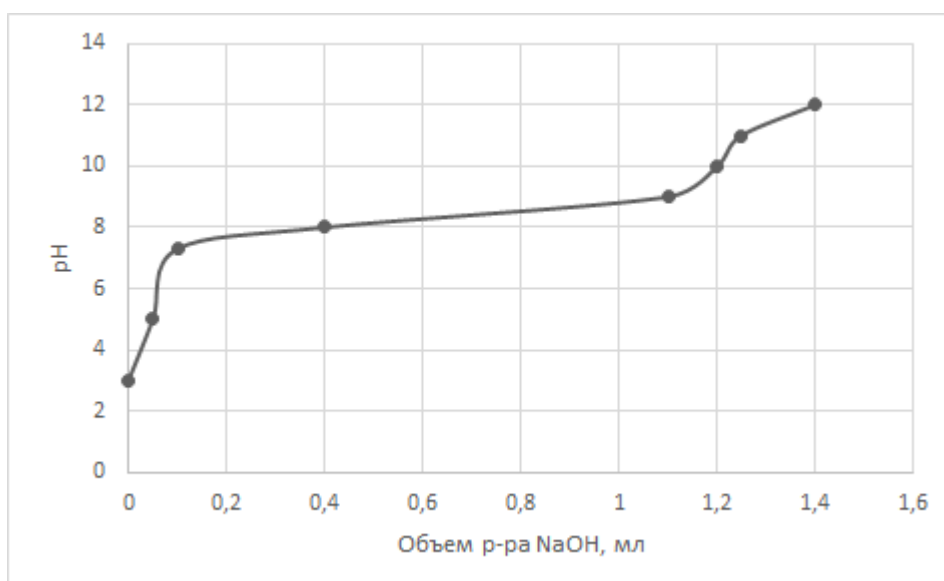


Рисунок 4.1 – Кривая титрования кислого раствора хлорида никеля

4.2.1 Декантационная отмывка

Проведены исследования по декантационной отмывке гидроксида никеля подщелоченной водой, включающие три серии опытов, которые состояли из восьми последовательных декантационных отмывок водой с pH 10, 11 и 12 соответственно.

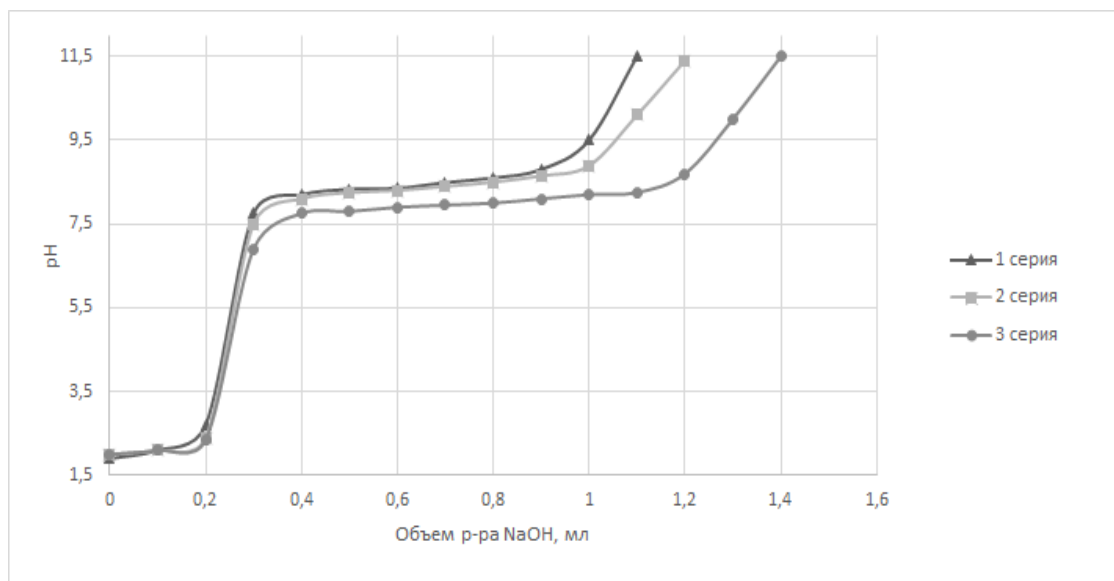


Рисунок 4.2 – Кривые титрования растворов очищенных осадков гидроксида

Зависимость содержания примесей в пульпе гидроксида никеля от количества промывок в первой серии опытов приведены на рисунке 4.3. Установлено, что после пяти промывок содержание хлора в сухих осадках снижается с ~17 % до <0,2 %, натрия с ~11 % до <0,1 %. Содержание хлор-иона определяли меркурометрическим методом, ионов натрия – потенциометрическим.

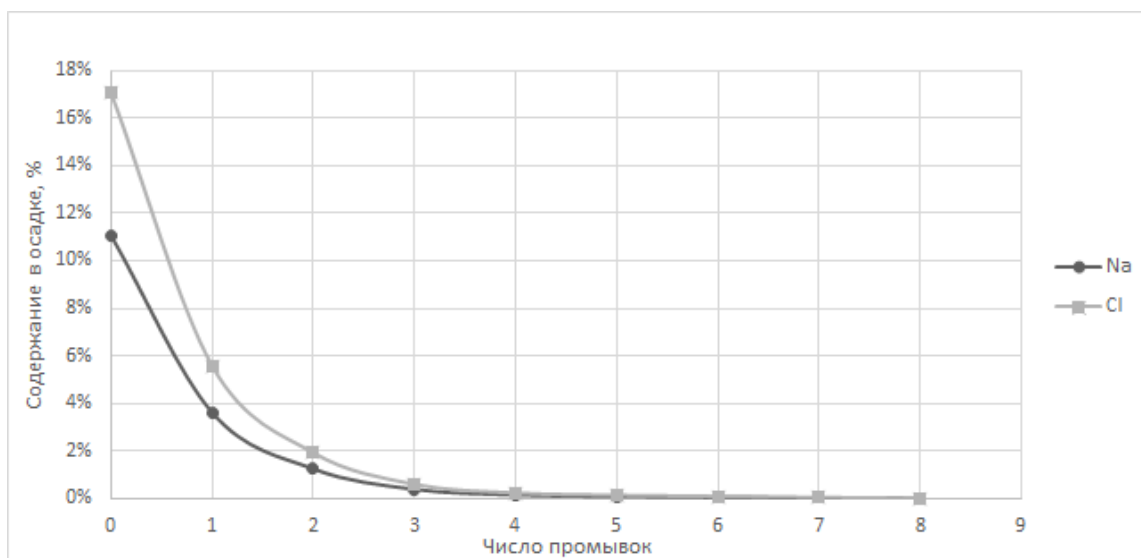


Рисунок 4.3 – Зависимость содержания натрия и хлора в осадке от количества промывок

На основании результатов проведенных экспериментов в промышленной практике для исключения потерь Ni с промывками можно рекомендовать отмывку осадка гидроксида никеля от ионов натрия и хлора подщелоченной водой с $pH=12$. При этом последнюю промывку следует осуществлять дистиллированной водой для удаления ионов натрия, внесённых с подщелоченными промывками. Промывки с частью никеля, перешедшего в фильтрат, необходимо довести щёлочью до $pH=12$ и вернуть на первую промывку.

4.2.2 Очистка с использованием ионообменных смол

Для ионообменной очистки осадка гидроксида никеля от примесей выбран высокоосновный анионит АВ-17 и универсальный сульфокатионит КУ-2х8. В отличие от низкоосновных анионитов высокоосновные могут работать в щелочной среде (вплоть до $\text{pH}=14$). Катионит КУ-2х8 в H^+ -форме (RSO_3H) работает как в щелочных, так и в достаточно кислых средах.

Подготовку ионообменных смол осуществляли в статике, используя растворы натриевой щёлочи и соляной кислоты концентрацией 200 и 150 г/л соответственно.

Опыты по сорбции ионов Cl^- проводили на модельном растворе с концентрацией Cl^- и Na^+ : 9,19 и 6,0 г/л соответственно при $\text{pH}=11,8$. В 50 мл раствора при перемешивании вводили 10 г подготовленного анионита АВ-17 в OH^- -форме (в пересчете на сухую смолу 5,77 г). Через 30 мин смолу отделяли от раствора и вводили в него новую порцию анионита той же массы. Спустя 30 мин операцию повторили. В ходе опытов контролировали концентрацию ионов хлора и pH в равновесных растворах.

Через 2 мин после первого контакта раствора с анионитом установилось равновесие и pH достигло величины 13,08 (через 40 мин оно практически не изменилось). После второго контакта равновесное pH составило 13,26 и не изменилось после третьего контакта. Изменение концентрации хлора в ходе экспериментов приведено на рисунке 4.4. На основании полученных данных построена реальная изотерма сорбции (рисунок 4.5), показывающая, что при исходной концентрации хлора в растворе, например, 4 г/л, и соотношении объёмов набухшей смолы и раствора 0,13:1 (что соответствует соотношению 75 г сухого анионита к 1 л раствора) для достижения остаточной концентрации хлора на уровне 0,1 г/л, что соответствует содержанию в осадке ~0,04 %, необходимо 4 ступени сорбции в простом противотоке. На практике это можно осуществить, соединив четыре пачука сорбции в противоточный каскад.

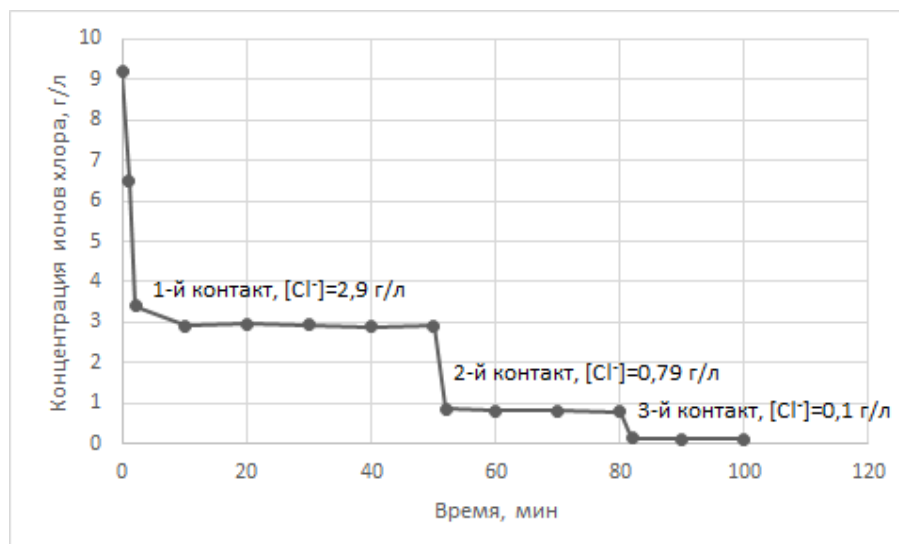


Рисунок 4.4 – Изменение концентрации ионов хлора при сорбции из пульпы с исходной концентрацией $[Cl^-]=7,5$ г/л на АВ-17 ($pH_{исх} = 10$, $pH_{кон} = 13$)

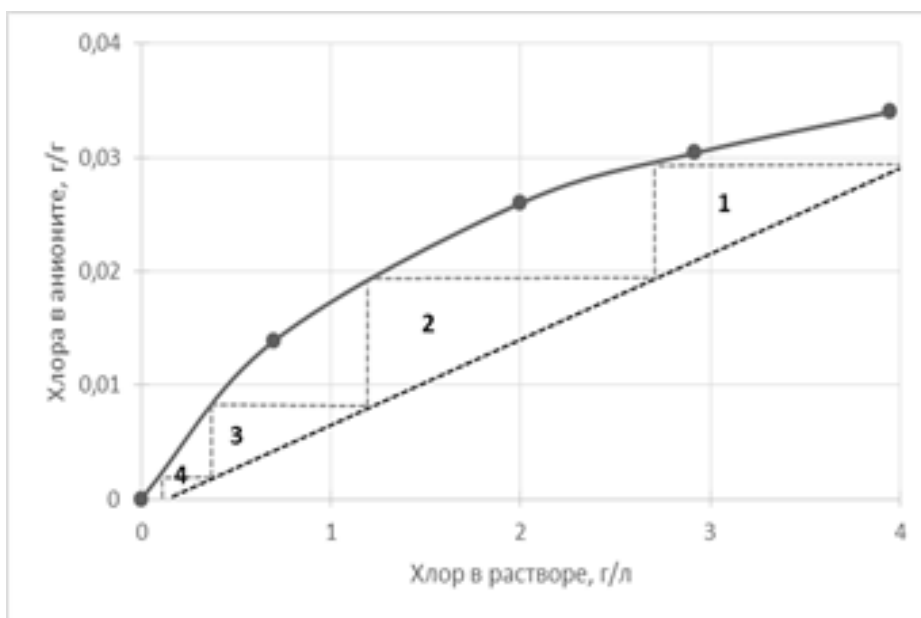


Рисунок 4.5 – Изотерма сорбции хлора анионитом АВ-17 (температура 25 °С, масса сухого анионита 75 г на 1 л раствора)

На рисунке 4.6 приведена кривая зависимости pH раствора от длительности контактирования катионита КУ-2х8 в H^+ -форме (10 г набухшей смолы) с водным раствором (50 мл), имеющим $pH_{исх}=13$. По графику видно, что сразу же после введения смолы pH раствора резко падает, достигая через 20 мин значения, при котором возможно растворение гидроксида никеля. Через ~100 мин pH стабилизируется на уровне 3,3-3,5.

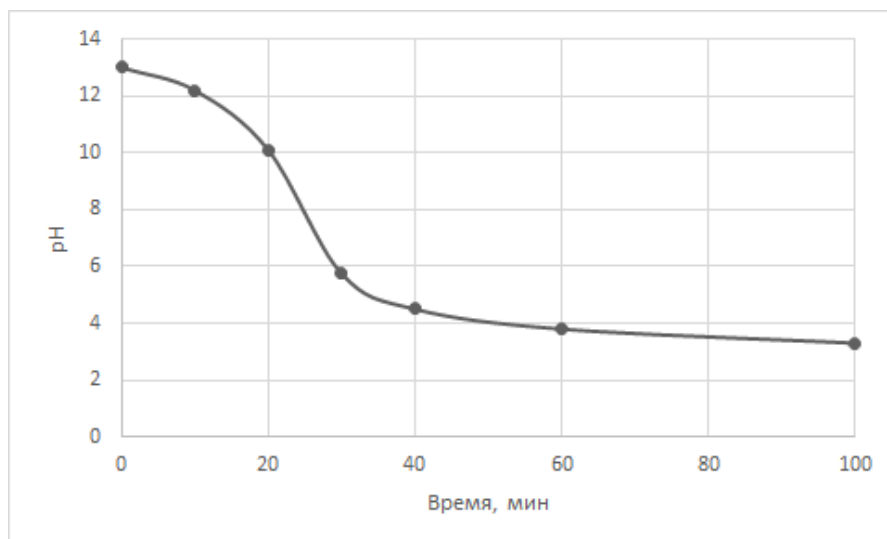


Рисунок 4.6 – Зависимость pH от длительности контактирования набухшего катионита КУ-2х8 навеской 10 г с 50 мл раствора

В связи с этим поставлена серия опытов по сорбции натрия из 0,1 н раствора NaOH с pH ~ 12,5 и разными навесками ионита, чтобы определить ту его массу, при которой конечное значение pH не уменьшится ниже 10. Полученные данные приведены в таблицах 4.2 и 4.3. Следует отметить, при массе смолы 1 г pH не изменяется во времени и остается равным ~12.

Из данных таблицы 4.2 видно, что при расходе набухшей смолы 5 г на 50 мл раствора с концентрацией NaOH 4 г/л (или в пересчете на ионы натрия 2,3 г/л) через 10 мин концентрация натрия в растворе снижается до 0,005 г/л, что вполне достаточно для обеспечения требуемой чистоты гидроксида никеля по натрию. Однако pH становится при этом ниже 9 (таблица 4.3), что может привести к потерям никеля. Для проверки этого предположения поставлены опыты с реальной пульпой гидроксида никеля, очищенной от ионов хлора путём сорбции на АВ-17 в ОН-форме. Исходное значение pH пульпы было 13, объем пульпы 50 мл, концентрация натрия 9,3 г/л, масса набухшего катионита 10 г. Зависимость pH пульпы от времени контактирования с анионитом приведено на рисунке 3.7. Пунктирной линией обозначена зависимость при добавлении свежей порции смолы к пульпе.

Таблица 4.2 – Кинетика сорбции натрия из 0,1 н раствора NaOH на катионите КУ-2х8 в H⁺-форме

Время, мин	Изменение концентрации Na ⁺ в р-ре (г/л) и в смоле (г/г) при контакте разных навесок набухшего КУ-2х8 в H ⁺ -форме с 50 мл 0,1 н NaOH					
	1 г смолы		2 г смолы		5 г смолы	
	г/л	г/г	г/л	г/г	г/л	г/г
0	2,270	0,000	2,270	0,000	2,270	0,000
5	1,400	0,044	0,967	0,033	0,190	0,021
10	-	-	0,465	0,045	0,005	0,023
15	-	-	0,287	0,050	-	0,023
20	-	-	0,110	0,054	-	-
25	-	-	0,072	0,055	-	-
30	-	-	0,046	0,056	-	-
35	-	-	0,036	0,057	-	-
40	-	-	-	0,059	-	-

Таблица 4.3 – Данные по равновесному значению pH при сорбции ионов натрия из 0,1 н раствора NaOH при разных навесках набухшего катионита КУ-2х8

Масса навески набухшего КУ-2х8 в H ⁺ -форме	Равновесное значение pH	Время достижения равновесного pH, мин
2	6,8	40
5	3,8	15

Из рисунка 4.7 видно, что через 5 мин контакта катионита с пульпой pH снизилось с 13 до 10,25, а спустя 10 мин стабилизировалось на уровне pH=10. Лишь после контакта пульпы со свежей порцией катионита pH падает ниже 9,0. Такое поведение системы пульпа – катионит объясняется тем, что в процессе катионного обмена гидроксид никеля работает как буфер после того, как практически весь натрий сорбируется смолой.

В результате проведения опытов по сорбционной очистке водной пульпы гидроксида никеля с концентрацией натрия в пределах 4-5 г/л, которая достигается распульповкой промытого щелочной водой (pH=12) осадка гидроксида никеля на фильтре, достаточно однократного контакта катионита КУ-2х8 в H⁺-форме с пульпой при соотношении пульпа : «сухой» катионит 1 л : 100 г.

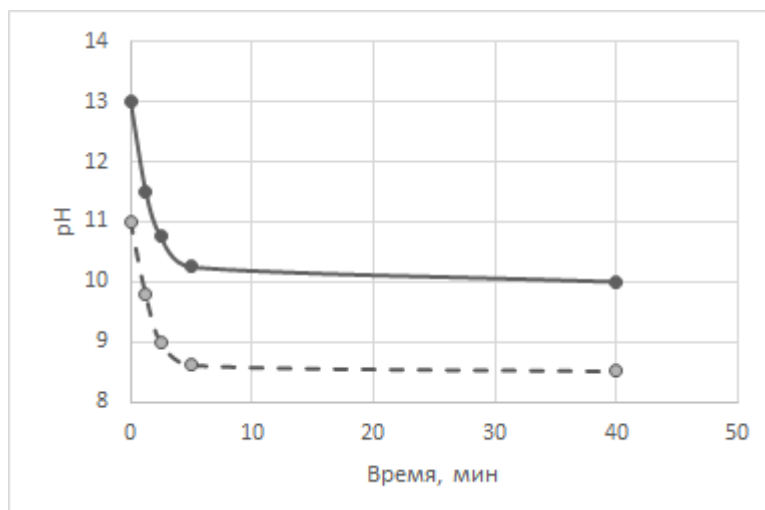


Рисунок 4.7 – Изменение pH пульпы при сорбции Na^+ на катионите КУ-2х8 в H^+ -форме во времени

На основании проведенных исследований предложена принципиальная технологическая схема (рисунок 4.8) очистки пульпы гидроксида никеля с последовательными декантационной и ионообменными операциями. Пульпа гидроксида никеля, полученная осаждением натриевой щёлочью из хлорида, подвергается двукратной декантационной промывке подщелоченной водой. Маточный раствор (фильтрат исходной пульпы) – единственный продукт схемы, который требует утилизации (выпарки) или подлежит сбросу после разбавления водой до ПДК по ионам хлора. Промыводы укрепляют по содержанию натриевой щёлочи и направляют на осаждение гидроксида никеля. После декантационной отмывки пульпу подвергают последовательной сорбционной очистке от ионов хлора и натрия при соотношении набухшая смола:пульпа 100 кг : 1 м³. Кек фильтрации конечной пульпы промывают дистиллированной водой для обеспечения дополнительной чистоты продукта, а промывную воду направляют на укрепление до pH 12 и распулповки исходной пульпы.

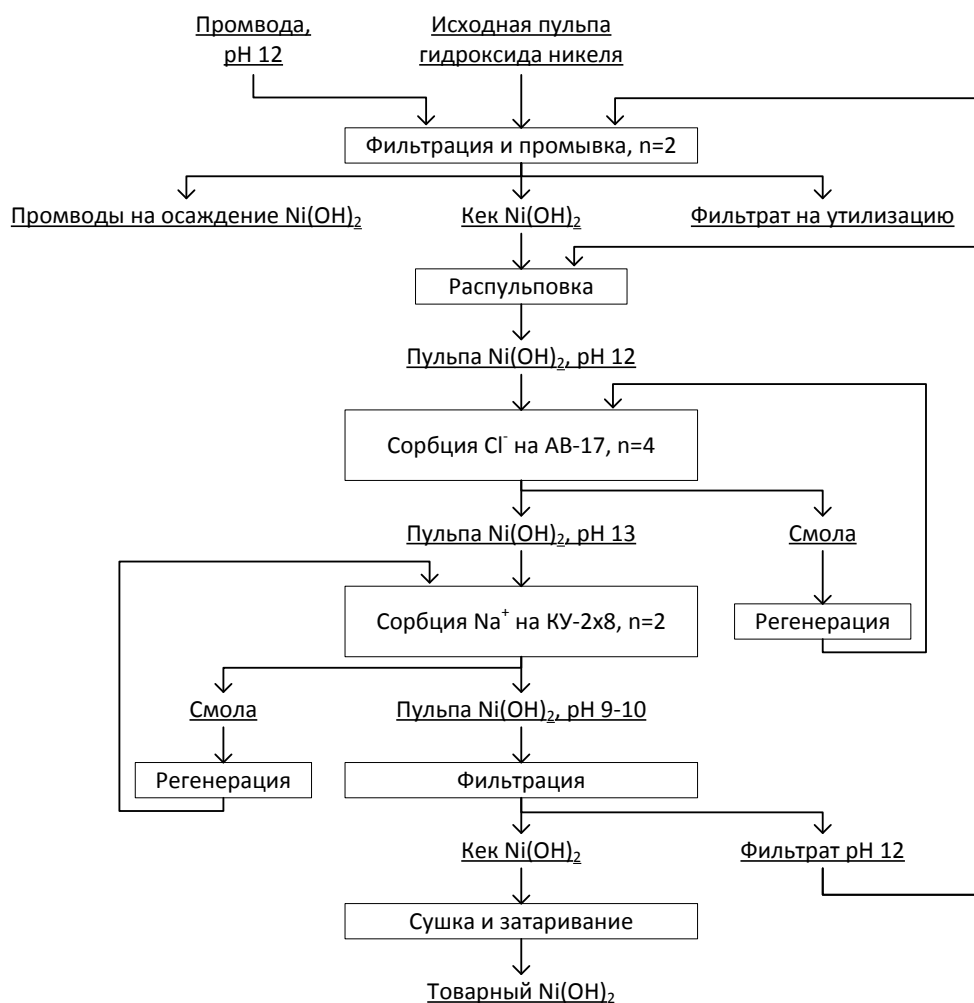


Рисунок 4.8 – Принципиальная технологическая схема очистки гидроксида натрия (n – число стадий)

Приложенная схема опробована в лабораторных условиях для очистки гидроксида никеля, полученного из раствора водного выщелачивания норильского концентрата. В результате проведения анализов в аналитической лаборатории ФГУП «ВИМС» установлено, что полученный продукт полностью соответствует ТУ 48-3-63-90 «Никеля гидрат закиси» (таблица 4.4) и может использоваться для производства электродной массы щелочных аккумуляторов с улучшенными характеристиками.

На предложенный способ очистки гидроксида никеля от примесей получено свидетельство ноу-хау, зарегистрированное в Депозитарии Отдела защиты интеллектуальной собственности «НИТУ «МИСиС» (Приложение Г).

Таблица 4.4 – Показатели качества очищенного гидроксида никеля

Элемент	Содержание, % по массе	
	Результаты анализа	Требования по ТУ 48-3-63-90
Сумма Ni+Co	60,46	≥57,0
Co	2,41	н/д
Массовая доля примесей, отнесенных к сумме никеля и кобальта:		
Fe	0,014	≤0,2
Ca	0,006	≤0,4
Cu	0,008	≤0,2
Mg	0,012	≤0,1
Na	0,003	н/д
Хлорид-ион	0,005	≤0,2

Гидроксид никеля по предложенному способу опробован в качестве активной массы электродов аккумуляторов никель-кадмиевой электрохимической системы на предприятии ПАО «Завод автономных источников тока» (Приложение Д). На основании сравнительных испытаний щелочных никель-кадмиевых аккумуляторов типа KL250P подтверждено соответствие полученного по предлагаемому способу гидроксида никеля применяемому в серийном производстве.

Выводы

Предложена технологическая схема очистки пульпы гидроксидов никеля и кобальта, полученных осаждением натриевой щёлочью из хлоридно-сульфатных растворов, от примесей, включающая:

- двукратную декантационную отмывку подщелочённой водой (pH=12);
- последовательную очистку от примесей с использованием ионообменных смол: АВ-17 (4 ступени) и КУ-2х8 (2 ступени), при соотношении набухшая смола:пульпа 100 кг : 1 м³. Получаемый гидроксид никеля соответствует ТУ 48-3-63-90 и может использоваться для производства активной массы химических источников тока.

5 Технологическая часть

5.1 Лабораторные испытания

На основании полученных экспериментальных данных проведены лабораторные испытания по переработке норильского концентрата по схеме, приведенной на рисунке 5.1. Режимы спекания: температура – 400 °С; расход NaCl – 50 % от массы концентрата; продолжительность 1,5 часа. Водное и сернокислотное выщелачивание проводили при установленных режимах (п. 3.5).

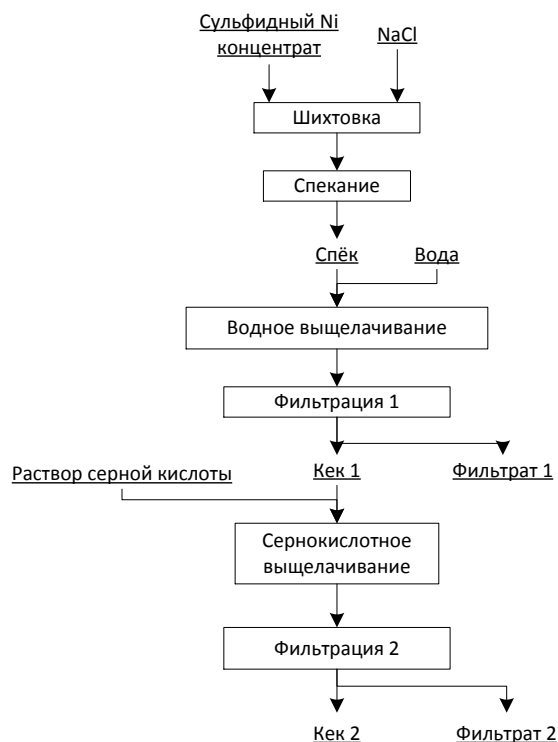


Рисунок 5.1 – Технологическая схема лабораторных испытаний норильского концентрата

В таблице 5.1 приведен материальный баланс по основным компонентам концентрата. Из таблицы видно, что никель и медь на стадии водного выщелачивания переходят в раствор на 84,3 и 95,3 % соответственно. Следует

отметить высокое извлечение кобальта в раствор водного выщелачивания – 95, 7 %.

Таблица 5.1 – Материальный баланс лабораторных испытаний

Продукт	Ni		Cu		Co		Fe	
	Масса, г	Извлечение, % от исх.	Масса, г	Извлечение, % от исх.	Масса, г	Извлечение, % от исх.	Масса, г	Извлечение, % от исх.
Исходный концентрат	3,44	100,0	1,56	100,0	0,14	100,0	21,25	100,0
Фильтрат 1	2,90	84,3	1,48	95,3	0,13	95,7	0,28	1,3
Фильтрат 2	0,36	10,4	0,05	3,0	0,00	2,9	1,86	8,7
Итого в растворе	3,26	94,7	1,53	98,3	0,14	98,6	2,14	10,1
Кек 2	0,18	5,3	0,03	1,7	0,00	1,4	19,11	89,9
ИТОГО	3,44	100,0	1,56	100,0	0,14	100,0	21,25	100,0
Невязка	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0

В таблице 5.2 приведены концентрации металлов в растворах от выщелачивания, определенных методом ИСР. Из таблицы видно, что в фильтрате 2 наблюдается загрязнение раствора железом. Поэтому необходимо окислять железо либо путём барботирования раствора воздухом, либо путём добавления окислителя (озона, пероксида водорода, азотной кислоты и др.).

Таблица 5.2 – Концентрация металлов в растворах выщелачивания

Продукт	Концентрация металлов в растворе, г/л			
	Ni	Cu	Co	Fe
Фильтрат водного выщелачивания	6,25	3,19	0,29	0,60
Фильтрат сернокислотного выщелачивания	0,56	0,07	0,01	2,90

Необходимо отметить, что драгоценные металлы остаются в кеке сернокислотного выщелачивания спёка, выход которого составляет 55-65 % от массы исходного концентрата.

5.2 Технологическая схема

На основании проведенных исследований предложена принципиальная технологическая схема переработки сульфидных никелевых концентратов на основе низкотемпературного спекания с хлоридом натрия (рисунок 5.2).

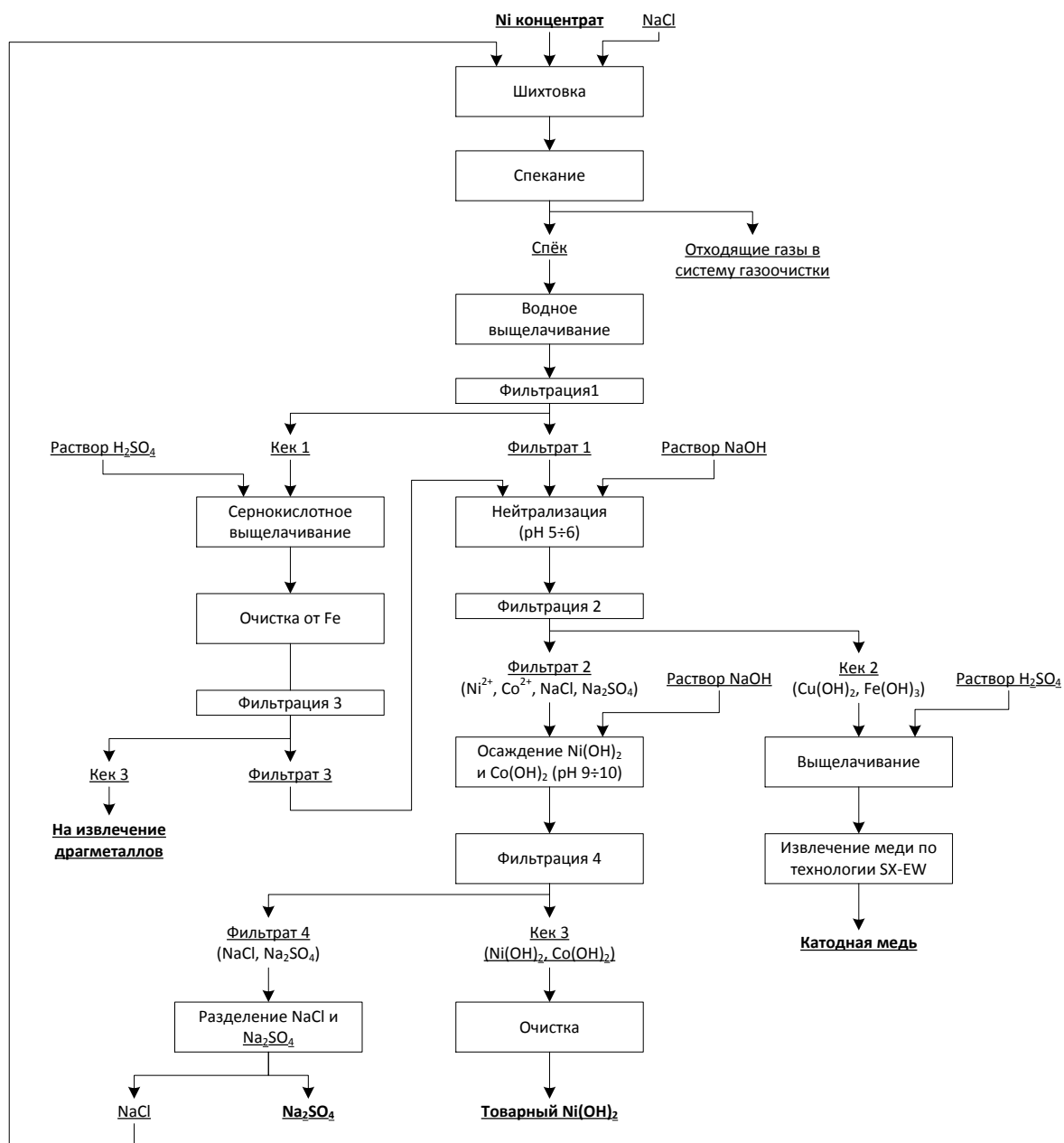


Рисунок 5.2 – Принципиальная технологическая схема переработки сульфидных никелевых концентратов

Предложенная схема не претендует на замену действующей технологии переработки никелевых концентратов ГМК «Норильский никель». Она предназначена для расширения номенклатуры выпускаемой комбинатом продукции.

Никелевый концентрат шихтуют с хлоридом натрия в смесителе. Полученную смесь направляют на спекание. Спёк выщелачивают водой с целью перевода основного количества ценных компонентов (никель, медь, кобальт) в раствор. Кек водного выщелачивания направляют на сернокислотное выщелачивание с целью доизвлечения никеля. После сернокислотного выщелачивания проводят очистку раствора от железа. Кек 3 отправляют на извлечение благородных металлов. Фильтраты 1, 3 объединяют и проводят осаждение гидроксидов меди и железа натриевой щёлочью при pH 5-6. Гидратный медьсодержащий кек 2 после сернокислотного выщелачивания можно перерабатывать по известной технологии SX-EW, при этом насыщенный медный раствор направлять в цех электролиза меди. Фильтрат 2 обрабатывают раствором NaOH с целью осаждения гидроксидов никеля и кобальта. Кек 4 представляет собой загрязнённый гидроксид никеля, который очищают от примесей как показано в главе 3. После очистки получают товарный гидроксид никеля. Фильтрат 4 представляет собой солевой раствор, который направляют на разделение сульфатов и хлоридов натрия. Остаток непрореагировавшего NaCl направляют в голову процесса на операцию шихтовки. Сульфат натрия отправляется потребителю.

5.3 Экономические показатели предлагаемой технологии

В таблице 5.3 приведены экономические показатели существующей технологии переработки сульфидных никелевых концентратов с получением катодных никеля и кобальта и предлагаемой технологии. Ориентировочные экономические расчёты показали, что предлагаемый способ переработки может дать дополнительную выручку от реализации гидроксидов никеля и кобальта в

размере ~22 млн рублей при переработке концентрата, содержащего 150 т никеля (без учёта выручки от продажи меди и драгоценных металлов).

Стоимость никеля и кобальта принята по данным трёхмесячных фьючерсов на Лондонской бирже металлов в размере 12,95 и 26,85 тыс. долларов за тонну соответственно (курс доллара 56 рублей). Стоимость гидроксида никеля определяли затратным методом на основе расходов на приобретение семиводного сульфата никеля (рыночная стоимость 170 тыс. руб. за тонну с НДС). Расход сульфата никеля принят в количестве 3 т для производства 1 т гидроксида никеля в соответствии с технологической документацией ПАО «Завод автономных источников тока» по производству активной массы щёлочных никель-кадмиевых аккумуляторов. Стоимость гидроксида кобальта рассчитывалась от стоимости кобальта в нём с учётом наценки 20 %.

Таблица 5.3 – Экономические показатели

Наименование	Существующая технология	Предлагаемая технология
Переработка концентрата, содержащего:		
Ni	150	150
Co	6,1	6,1
Извлечение в продукты, %		
Ni	90	92
Co	70	92
Содержание в продуктах, т		
Ni	135,0	138,0
Co	4,3	5,6
Стоимость продукта, тыс. руб.		
Катодный никель	97 902	
Катодный кобальт	2 049	
Гидроксид никеля		111 770
Гидроксид кобальта		10 134
ИТОГО, тыс. руб.	99 951	121 904

Выводы по главе 4

Предложена технологическая схема переработки сульфидных никелевых концентратов, включающая:

- спекание при температуре 400 °С в течение 1,5 часов при расходе NaCl 50 % от массы концентрата;
- выщелачивание спёка водой при температуре 90 °С в течение 30 мин и соотношении Т:Ж = 1: 7.

Предлагаемая технология позволяет перевести из концентрата в раствор никель, медь и кобальт на уровне 95 %.

Сравнение технико-экономических показателей позволяет сделать вывод о том, что внедрение предлагаемой технологии является экономически выгодным и перспективным за счёт получения товарного продукта (гидроксида никеля) с высокой добавленной стоимостью.

Общие выводы

1. Анализ научной литературы выявил, что в последнее время одним из перспективных направлений для переработки сульфидных концентратов цветных металлов является применение комбинированных способов, включающих на первой стадии подготовительную операцию – обжиг (хлорирующий, окислительный или сульфатизирующий), а на второй стадии – гидрометаллургическую переработку огарка.

2. В результате исследования продуктов спекания норильского и кольского концентратов с хлоридом натрия в интервале температур 400-450 °С установлено, что основным никельсодержащим продуктом взаимодействия является сульфат никеля, в меньшей степени в спёке присутствуют оксид и хлорид никеля; основными прочими твёрдыми продуктами являются оксид железа (III) и сульфат натрия.

3. На основании термодинамического анализа взаимодействия компонентов при окислении сульфидных никелевых концентратов в присутствии хлорида натрия и экспериментальных данных предложен механизм формирования водорастворимых соединений никеля заключающийся в том, что в интервале температур 375-425 °С происходит окисление сульфидов до оксидов с образованием сернистого газа, взаимодействующего с хлоридом натрия, вследствие чего давление диоксида серы снижается в область значений, благоприятных для существования сульфатов никеля (кобальта), меди и оксидов железа.

4. Выявлен эффект интенсификации процесса окисления сульфидов активным хлором, образующимся при взаимодействии сернистого газа с хлоридом натрия, проявляющийся в разрушении прочных плёнок продуктов реакции сложного состава типа $Me_x(SO_4)_y \cdot Me_xO_y$, образующихся на поверхности минералов.

5. Установлена особенность спекания низкомедистых сульфидных никелевых концентратов с хлоридом натрия, заключающаяся в том, что степень водного выщелачивания никеля составляет не более 20 %.

6. Предложена технологическая схема переработки сульфидных никелевых концентратов, включающая:

- спекание при температуре 400 °С в течение 1,5 часов при расходе NaCl 50 % от массы концентрата;
- выщелачивание спёка водой при температуре 90 °С в течение 30 мин и Т:Ж = 1:7.

Предлагаемая технология позволяет перевести из концентрата в сульфатно-хлоридный раствор никель, медь и кобальт на уровне 95 %.

7. Предложена технологическая схема очистки пульпы гидроксидов никеля и кобальта, полученных осаждением натриевой щёлочью из хлоридно-сульфатных растворов, от примесей, включающая:

- двукратную декантационную отмывку подщелочённой водой (рН=12);
- последовательную очистку от примесей с использованием ионообменных смол: АВ-17 (4 ступени) и КУ-2х8 (2 ступени), при соотношении набухшая смола:пульпа 100 кг : 1 м³. Получаемый гидроксид никеля соответствует ТУ 48-3-63-90 и может использоваться для производства щелочных аккумуляторов на основе оксидно-никелевого электрода.

8. Сравнение технико-экономических показателей позволяет сделать вывод о том, что внедрение предлагаемой технологии является экономически выгодным и перспективным за счёт получения товарного продукта с высокой добавленной стоимостью.

Список литературы

1. Никель: в 3-х томах. Т. 3. Сульфидные медно-никелевые руды. Характеристика руд и месторождений. Пирометаллургия и гидрометаллургия сульфидного медно никелевого сырья. Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. – М.: Наука и технологии, 2003. – 608 с.
2. Nickel. Statistics and Information // Mineral Resources Program / U.S. Geological Survey. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nickel/> (дата обращения: 12.07.2014).
3. Чернякова Н.Ф. Запас прочности? Обзор никелевой промышленности // Рынок Ценных Бумаг.– 2004.– № 24.
4. Игревская Л.В. О проблеме альтернативных источников рудного минерального сырья (на примере океанических месторождений) // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2007. – №4. – С. 212-220.
5. Российское акционерное общество "Норильский никель" // Цветные металлы.– 1996.– № 5.– С. 6-12.
6. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации за 2012 год». – М.: ФГУНПП Аэрогеология, 2013.
7. Серебряный Я.Л. Электроплавка медно-никелевых руд и концентратов. – М.: Metallurgia, 1974. – 248 с.
8. Crundwell F.K., Moats M.S., Ramachandran V., Robinson T.G., Davenport W.G. – Oxford: Elsevier, 2011. – 610 p.
9. Опыт работы комбината «Североникель» / Под ред. Познякова В.Я., - М.: ЦНИИцветмет, 1958. – 176 с.
10. Ванюков А.В., Зайцев Ю.Я. Шлаки и штейны цветной металлургии. М.: Metallurgia, 1965. - 406 с.
11. Металлургическая переработка руд во взвешенном состоянии. Сб. статей

под ред. А.Н. Вольского. – М.: ОНТИ, 1936. – 216 с.

12. Синев Л.А., Борбат В.Ф., Козюра А.И. Плавка сульфидных концентратов во взвешенном состоянии. – М.: Metallurgy, 1979. – 150 с.
13. Metallurgy тяжелых цветных металлов [Электронный ресурс] : электрон. учеб. пособие / Н. В. Марченко, Е. П. Вершинина, Э. М. Гильдебрандт. – Электрон. дан. (6 Мб). – Красноярск : ИПК СФУ, 2009.
14. Любек К., Ойянен А., Исоханни М. и др. // Цветные металлы. 1996. №10. С. 4-72.
15. Койо И., Мякинен Т., Ханиала П. //Цветные металлы. Обогащение руд. Спец. вып. Июнь 2001. С. 76-80.
16. Купряков Ю.П. Автогенная плавка медных концентратов во взвешенном состоянии. – М.: Metallurgy, 1979. – 232 с.
17. Proc. of the Paul Queneau Intern. Symposium. Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt. Vol. II. Publ. TMS, ed. C.A. Landolt, 1993.
18. Борбат В.Ф., Лещ И.Ю. Новые процессы в металлургии никеля и кобальта. М.: Metallurgy, 1976, - 360 с.
19. Резник И.Д., Соболев С.И., Худяков В.М. Кобальт, т.2. - М.: Машиностроение, 1995. - 470 с.
20. Boldt J.R., Jr. and P.Queneau. The Winning of Nickel, Longmans Canada Limited, Toronto, Ontario, 1967. P. 299-315.
21. Применение автоклавной технологии в цветной металлургии за рубежом. Обзорная информация // Цветметинформация, М., 1975. - 73 с.
22. Шнеерсон Я.М., Лещ И.Ю., Фрумина Л.М. Роль пирротина в процессе окислительного автоклавного выщелачивания сульфидов: Сб. трудов. Вып. 29. Л.: Гипроникель, 1966. С. 24-38.
23. Шнеерсон Я.М. Закономерности автоклавного выщелачивания природных сульфидных медно-никелевых материалов: Автореф. канд. дисс., Л.: Гипроникель, 1967. 253 с.

24. Шнеерсон Я.М., Лещ И.Ю., Фрумина Л.М. Роль пирротина в процессе окислительного автоклавного выщелачивания сульфидов: Сб. трудов. Вып. 38. Л.: Гипроникель, 1968. С. 26-139.
25. Горячкин В.И., Нелень И.М., Щербаков В.А. и др. // Цветные металлы. 1974. № 9. С. 1-6.
26. Горячкин В.И., Нелень И.М., Шнеерсон Я.М. Гидрометаллургия. Автоклавное выщелачивание. Сорбция. Экстракция. М.: Наука, 1976. С. 48-59.
27. Mining Journal. 2000. V. 334. N 8582. P. 371-372.
28. Mihailov I., Krause E., Colton D.F., Okita Y. J-p Dutерque, j-j. Perraud. The developmant of a novel hydrometallurgical process for nickel and cobalt recovery from Goro laterite. CIM Bulletin. 2000. V. 23, N 1042. P. 1-11.
29. Zhang G.J., Fang Z.H. The contribution of direct and indirect actions in bioleaching of pentlandite, Hydrometallurgy, 80(2005), No. 1-2, p. 59.
30. Ke J.J. and Li H.M., Bacterial leaching of nickel-bearing pyrrhotite, Hydrometallurgy, 82 (2006), No.3-4, p.172.
31. Лодейщиков В.В., Золотодобыча, 2010, №132, с.12.
32. Гусаков М.С., Крылова Л.Н., Адамов Э.В. Выщелачивание никеля из пирротинowych концентратов железом, окисленным иммобилизованной биомассой.// Цветные металлы. №4. 2011. С. 15-19.
33. Крылова Л.Н., Гусаков М.С., Адамов Э.В. Вайнштейн М. Применение процесса бактериально-химического окисления для переработки никельсодержащего сырья.// Известия вузов Цветная металлургия. №5. 2011. С.14-19.
34. Гусаков М.С., Крылова Л.Н., Адамов Э.В. Возможности использования биоокисления в переработке никельсодержащего минерального сырья.// Материалы Международного совещания «Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного и т.

35. Fomchenko N.V., Muravyov M.I., Kondrat'eva T.F. Two-stage bacterial-chemical oxidation of refractory gold-bearing sulfidic concentrates//Hydrometallurgy. – 2010. – V.101. – №1-2. – P.28-34.
36. Муравьев М.И., Фомченко Н.В., Кондратьева Т.Ф. Биогидрометаллургическая технология получения меди из сложного медного концентрата // Прикладная биохимия и микробиология. – 2011. – Т.47. - №6. – С.663-671.
37. Shukla P.P., Mukherjee T.K., Gupta C.K., Negle R.A., Koppiker K.S. and Murthy K.S., Trans. Inst. Min. Met. Sec. C 88, 133 (1979).
38. Hubli R.C., Mukherjee T.K., Gupta C.K., Hydrometallurgy 10 (1983) 359-366.
39. Ashcroft E.A., British. Pat. 10, 827 (1897).
40. Swineburn J., Trans. Farad. Soc. Min. Sci. Press 87, 82, 90 (1903).
41. Herrick R.L., Mines and Minerals 30, 370 (1910).
42. Ionides S.A., Mining Sci Press, 112, 781, (1916).
43. Levy S.I. and Gray G.W., British. Pat. 307, 190 (1928).
44. Rowe R.C., Can. Min. Journal 59, 181 (1938).
45. Biswas M.A., Ali M.I. and Khundar M.H., J. Ind. Chem. Soc. Ind. and News Ed 16, 213 (1955).
46. Biswas M.A., Ali M.I. and Khundar M.H., J. Ind. Chem. Soc. Ind. and News Ed 18, 225 (1955).
47. Biswas M.A. and Khundar M.H., J. Ind. Chem. Soc. Ind. and News Ed 14, 29 (1951).
48. Chowdhury J.K. and Hossain K.M., J. Ind. Chem. Soc. Ind. and News Ed 8, 81 (1945).
49. Donaldson J.G. and Kreshner K.K., U.S. Bur. Mines. Rept. Invst, 6052 (1962).
50. Starliper A.G. and Kenworth H., U.S. Bur. Munes. Rept. Invst. 6554 (1964).
51. Habashi F. Erzmetall 65, 269 (1974).

52. Titi-Manyaka R. and Iwasaki I., Trans SME/AIME, 260, 282 (1976).
53. Landsberg A., Adams A. and Schlter J.L., U.S. Bur. Mines. Rept. Invest. 8002, (1975).
54. Hohn H., Jangg G., Patz I. and Schmiedl, Investigations on the Chlorination of Nonferrous Metal Ores, Proceedings, International Mineral Dressing Congress, Stockholm, 1957, pp. 683-700.
55. Hohn H., Pranter H. and Schmiedl E., Working up Sulfide Ores, Austrian Patent 189,799 (1957).
56. Landsberg A., Seimens R.E. and Campbell T.T., TMS paper selection A-73-21 (1973).
57. Smith K.A. and Iwasaki I., Proc. Annual Mining Symposium held at University of Minnesota, 27-1 (1976).
58. Nair K.U., Bose D.K. and Gupta C.K., Mining Engineers, March 291 (1978).
59. Mukherjee T.K. and Gupta C.K., International Molybdenum Encyclopaedia II, Ed. Sutulov A., 58 (1979).
60. Dunn J.G., Kelly C.E., J. Therm Anal. Calorim., 1980. Vol. 18, pp. 147-154.
61. Dunn J.G., Kelly C.E., J. Therm Anal. Calorim., 1977. Vol. 12, pp. 43-52.
62. Dunn J.G., Thermochemica Acta, 1997, vol. 300, pp. 127-139.
63. Warner T.E., Rice N.M., Taylor N., Hydrometallurgy, 1992, vol. 31, pp 55-90.
64. Lergand D.L., Bancroft G.M., Nesbitt H.W., Am. Mineral., 2005, vol. 90, pp.1042-1054.
65. Peng Y., Wang B., Bradshaw D., Miner. Eng., 2011, vol.24, pp. 85-87.
66. Ngothai Y., Xia F., Pring A., O'Neill B. and other, Chemeca 2007 Conf, Sofitel Melbourne, Victoria, Australia, 2007.
67. Huihui Z., Chen J., Deng J. Oxidation Behavior and Mechanism of Pentlandite at 973K in Air, Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 43B, 2012, pp. 494-502.
68. Pandher R., Utigard T. Roasting of Nickel Concentrates, Metallurgical and

Materials Transactions B, Vol. 41B, 2010, pp. 780-789.

69. Pandher R., Thomas S., Yu D., Barati M., Utigard T. Sulfate Formation and Decomposition of Nickel Concentrates, Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 42B, 2011, pp. 291-299.
70. Hotz M.C.B., Ingraham T.R., Can. Metall. Q., 1966, vol. 5, pp.237-244.
71. Saikkonen P.J., U.S. Patent 4464344, August 7, 1984.
72. Luthra K.L., Metall. Trans. A, 1982, vol. 13A, pp. 1647-1654.
73. Thornhill P.G., AIME Trans., 1961, vol. 14L, pp.337-344.
74. Yu D., Torstein A., Utigard T., Barati M. Fluidized Bed Selective Oxidation-Sulfation Roasting of Nickel Sulfide Concentrate: Part I. Oxidation Roasting, Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 45B, 2014, pp. 653-661.
75. Yu D., Torstein A., Utigard T., Barati M. Fluidized Bed Selective Oxidation-Sulfation Roasting of Nickel Sulfide Concentrate: Part II. Sulfation Roasting, Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 45B, 2014, pp. 662-674.
76. Li D.F., Wang C.Y., Yin F. Leaching of valuable metals from roasted residue of spent lithium-ion batteries with ammonium sulfate, Chinese J. Process Eng., 9 (2009), No.2, p.264.
77. Yang Z.P, Jin X.Z., Zhu G.C. Process of techniques researches om low-grade manganese ore by roasting with ammonium salt, China Manganese Ind., 24(2006), No.3, p.12.
78. Zhu G.C., Li F.P., Xiao M.G., Process of enriching and recovering Mn by roasting the low-grade manganese carbonate ore with ammonium sulfate, J. Guilin Univ. Technol., 25(2005), No.4, p.534.
79. Liu X.W., Feng Y.L., Li H.R. Recovery of valuable metals from a low-grade nickel ore using an ammonium sulfate roasting-leaching process, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, Vol. 19, 2012, No.5, 377.
80. Duffield F.L. British. Pat. 328, 696 (1929).
81. Kershner K.K., Hoertal F.W., U.S. Bur. Mines. Rept. Invest. 5740 (1961).

82. Shukla P.P., Mukherjee T.K. and Gupta C.K., Proc. Symp on recent trends in base metal extraction held at Bhubaneswar, India, December 1979.
83. Mukherjee T.K., Menon P.R., Shukla P.P., Gupta C.K., 1985, J.Metals, 37 (6): 28-33.
84. Ngoc N.V., Shamsuddin M., Prasad P.M., Hydrometallurgy 21 (1989) 359-372.
85. Charkavortty M., Srikanth S., Kinetics of salt roasting of chalcopyrite using KCl, Thermochimica Acta, 362 (2000) 25-35.
86. Srikanth S., Charkavortty M., Non-isothermal thermoanalytical studies on the salt roasting of chalcopyrite using KCl Thermochimica Acta, 370 (2001) 141-148.
87. Bayer G., Weidemann G.H., Thermochimica Acta, 198 (1992) 303-312.
88. Медведев А.С., Со Ту, Хамхаш А., Гостеева Н.В., Птицын А.М. Вариант переработки сульфидного медного концентрата комбинированным способом, Цветные металлы, №1, 2010, 33-36.
89. Медведев А.С., Со Ту, Птицын А.М. Комбинированная технология переработки Удоканского сульфидного медного концентрата, Известия вузов. Цветная металлургия, № 2, 2012, 17-20.
90. Медведев А.С., Со Ту Особенности электрохимических реакций, сопровождающих хлорирующий обжиг сульфидных медных концентратов, Известия вузов. Цветная металлургия, № 2, 2012, 3-6.
91. Rajko Z. Vracar, Katarina P. Cerovic The study of Chlorination Kinetics of Copper (I) Sulfide by Calcium Chloride in the Presence of Oxygen, Metallurgical and Materials Transactions, Volume 31B, August 2000, 723-730.
92. ГОСТ 14180-80. Руды и концентраты цветных металлов. Методы отбора и подготовки проб для химического анализа и определения влаги. – Переизд. Июль 1990 с изм. 2. – М.: Издательство стандартов, 1990.
93. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ: 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Наука, 1964. – 202 с.

94. Free access to Factsage thermochemical software and Fact compound databases / Fact Web Programs / FactSage. – URL: <http://www.crct.polymtl.ca/factweb.php> (дата обращения 11.08.2013).
95. John Aurie Dean. Lange's Handbook of Chemistry, Fifteenth Edition. McGRAW-HILL, INC. 1999.
96. Shelekhov E.V., Sviridova T.A. Programs for X-ray Analysis of Polycrystals. Metal Science and Heat Treatment, v.42 (2001), No.7, pp.309-313.
97. Изучение кинетики разложения сильвинита и хлорида натрия в кипящем слое / Бабенко А. Р., Смирнов В.И. // «Известия вузов. Цветная металлургия», - 1970.- № 3.- С. 34 – 39.
98. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф. и др. Металлургия благородных металлов. Учебник для ВУЗов. - М.: Металлургия, 1987 г. - с. 280-281.
99. Ragić S., Zlatanović D. Chemical Reactions Between Molybdenum Disulfide And Sodium Chloride In a Stream Of Oxygen In The Temperature Range 470-900 K. Thermochemica Acta, 1988, Vol. 124, P. 163-169.
100. Медведев А.С., Александров П.В., Имидеев В.А. Взаимодействие сульфидного никелевого концентрата с хлоридом натрия при температурах до 600 °С // Цветные металлы. 2014. №1. С. 30-34.
101. Имидеев В.А., Александров П.В., Медведев А.С., Баженова О.В., Ханapieва А.Р. Переработка сульфидных никелевых концентратов с использованием низкотемпературного обжига с хлоридом натрия // Металлург. 2014. №5. С. 30-34.
102. Hamada H., Haneda M., Kakuta N. et al. // Chem. Lett. 1997. № 9. P. 887-888.
103. Hasegawa K., Ohnishi M., Oshitani M. et al. // Phys. Chem. (Munich). 1994. V. 183. № 1-2. P. 325-332.
104. Дасоян М.А. и др. Производство электрических аккумуляторов. - М.: Высшая школа, 1977, - с. 260-277, Волинский В.В., Зайцев С.И., Казаринов

- И.А. и др. Автоматизация технологического процесса получения гидроксида никеля. / Электрохимическая энергетика. 2003.
105. А.с. 588580 СССР, МКИ Н 01 М 4/32/ Способ изготовления активной массы окисно-никелевого электрода щелочного аккумулятора.
106. Волынский В.В., Лопашев А.В., Казаринов И.А. и др. Структурные и электрохимические свойства гидроксидов никеля. / Электрохимическая энергетика. 2004. Т. 4, № 4. С. 179-194.
107. Пат. 2191160 Российская федерация, МПК C01G53/00. Способ получения гидроксида никеля (II) / Басков Д.Б.; Плеханов С.В.; Орлов С.Л.; заявитель и патентообладатель ООО "Уральский никель". – № 2001127554/12, заявл. 12.10.2001; опубл. 20.10.02.
108. Zhu W.H. A study of the electrochemistry of nickel hydroxide electrodes with various additives // Journal of Power sources. 1995. №56. P. 75-79.
109. Wang C.Y., Zhong S., Bradhurst D.H. Ni/Al/Co-substituted α -Ni(OH)₂ as electrode materials in the nickel metal hydride cell // Journal of Alloys and Compounds. 2002. V. 330-332. P. 802-805..
110. Bernard M.C., Ceddam M., Takenouti H. Structural defects and electrochemical reactivity of β -Ni(OH)₂ // Journal of Power sources. 1996. №63. P. 247-254..
111. Provazi K., Giz M.J. The effect of Cd, Co and Zn additives on nickel hydroxide opto-electrochemical behaviour // Journal of Power sources. 2001. №102. P. 224-232..
112. Watanabe K., Koseki M., Kumagai N. Effect of cobalt addition to nickel hydroxide as positive material for rechargeable alkaline batteries Journal of Power sources. 1996. №58. P. 23-28.
113. Сайкова С.В., Пашков Г.Л., Пантелеева М.В., Линок Е.В., Бондаренко Г.Н. Синтез соосажденных систем гидроксидов никеля-кобальта (II) с использованием сильноосновного анионита фирмы Purolite A300 в OH-форме и раствора NaOH.

114. Пат. 2226179 Российская федерация, МПК7 C01G51/04, C01G53/04, H01M4/32. Способ получения мелкодисперсного порошка твердых растворов гидроксидов никеля и кобальта и продукт для электрохимических производств, получаемый по этому способу /. Вишняков А.В., Сощин Н.П.; заявители и патентообладатели Вишняков А.В., Сощин Н.П. – № 2001132976/152001132976/15, заявл. 07.12.2001; опубл. 27.03.04.
115. Пат. 2153538 Российская федерация, МПК7 C25B1/00, C25B13/08. Способ получения гидроксидов и/или гидрооксооксидов металлов путем диафрагменного электролиза / Дирк Науманн (DE), Армин Ольбрих (DE), Йозеф Шмолл (DE). заявители и патентообладатели Фраунхофер Гезельшафт цур Фердерунг Дер Ангевандтен Форшунг Е.Ф. (DE), Х.К. Штарк ГМБХ унд Ко., КГ (DE). – № 95108225/28, заявл. 23.05.1995; опубл. 27.07.00.
116. ТУ 48-3-63-90. Никеля гидрат закиси. Технические условия. Л.: Государственный комитет СССР по стандартизации, 1990. - 37 с.

Приложение А

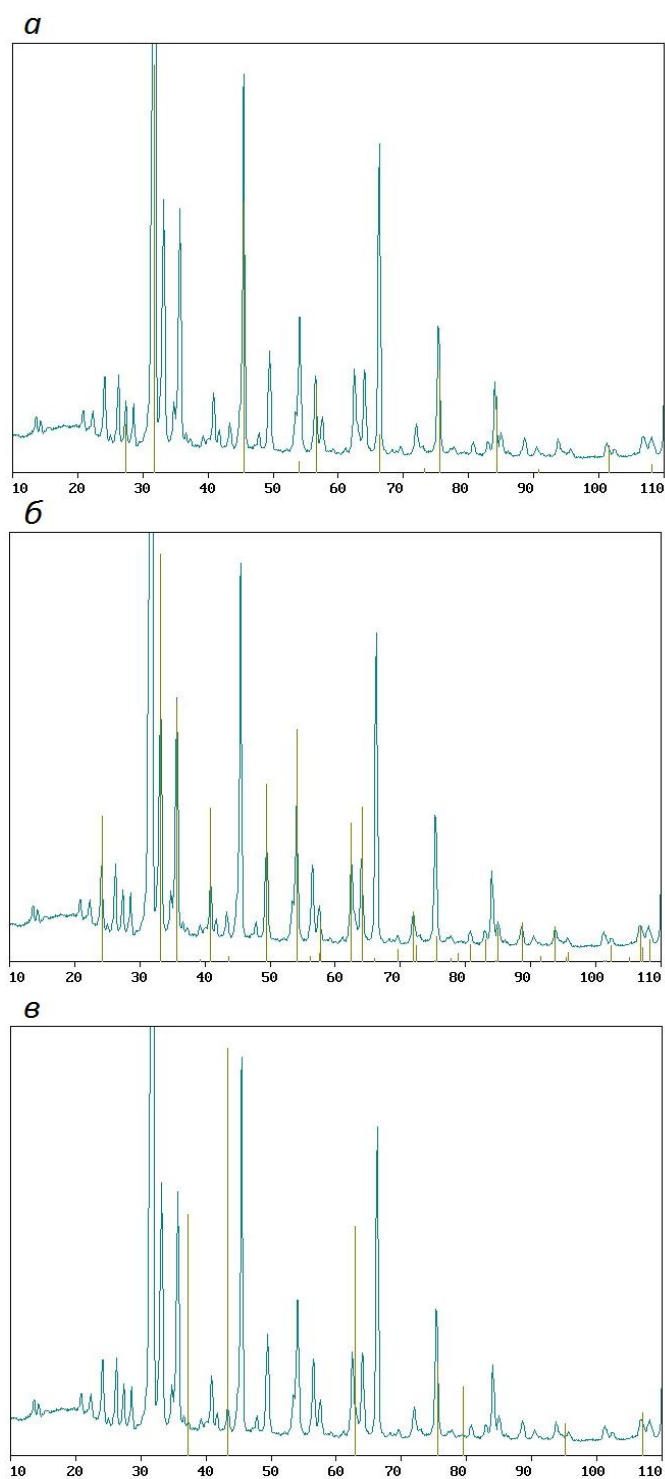


Рисунок А1 – Дифрактограмма образца 1: *a* – NaCl; *б* – Fe₂O₃; *в* – NiO

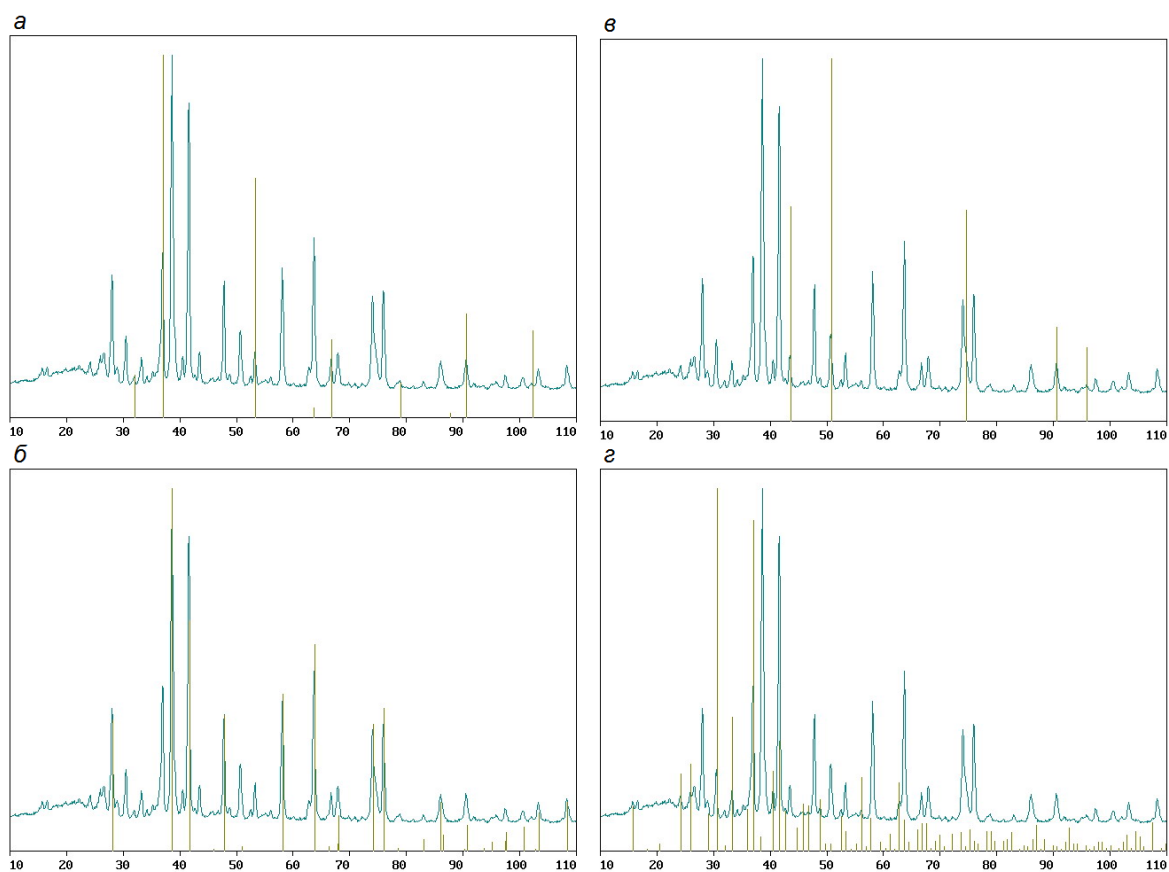


Рисунок А2 – Дифрактограмма образца 2: *а* – NaCl; *б* – Fe₂O₃; *в* – NiO; *г* – 10Na₂SO₄·NaCl·MgCl₂

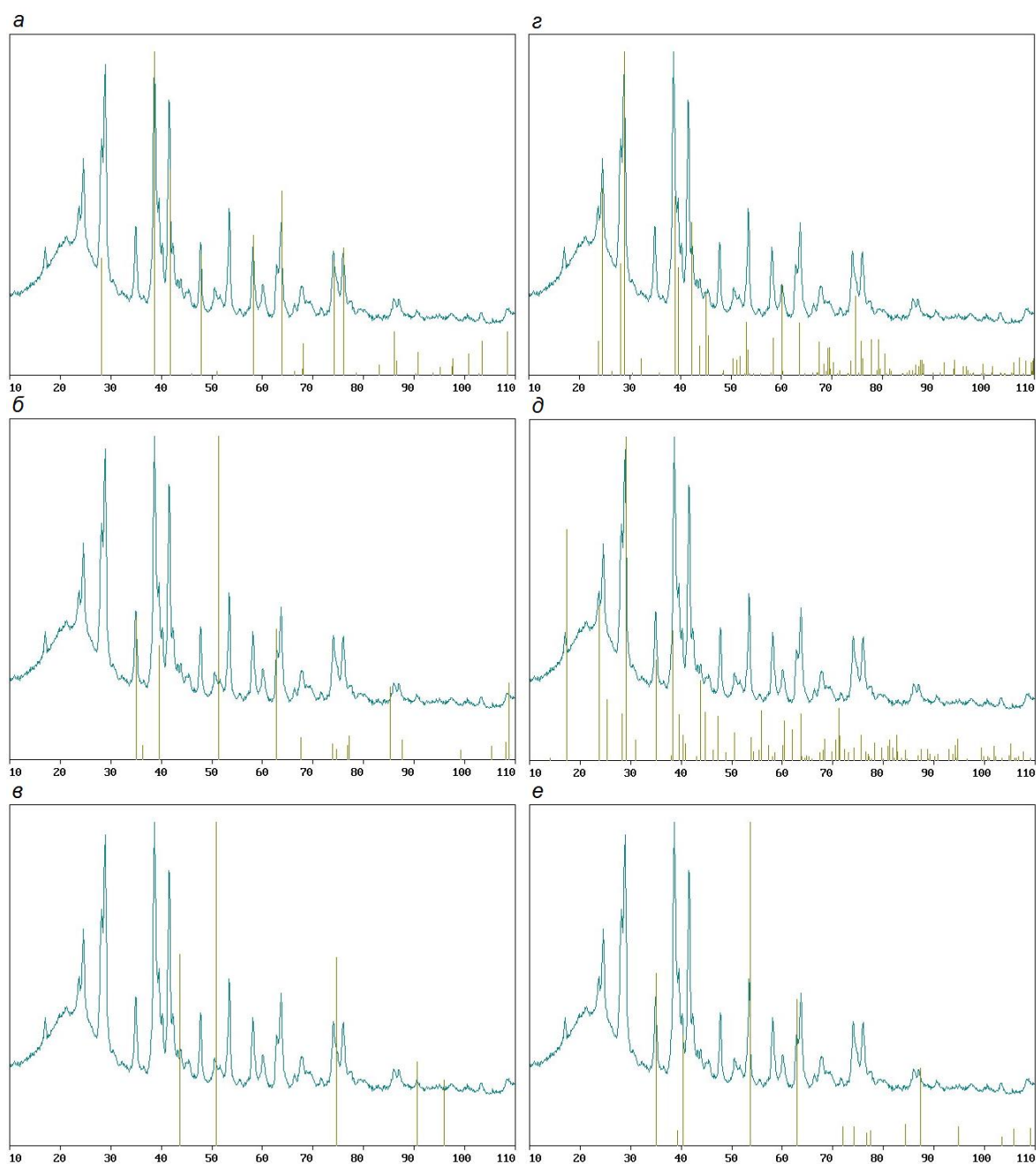


Рисунок А3 – Дифрактограмма образца 3: *a* – Fe_2O_3 ; *б* – FeS ; *в* – NiO ; *г* – FeSO_4 ;
д – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; *е* – NiS

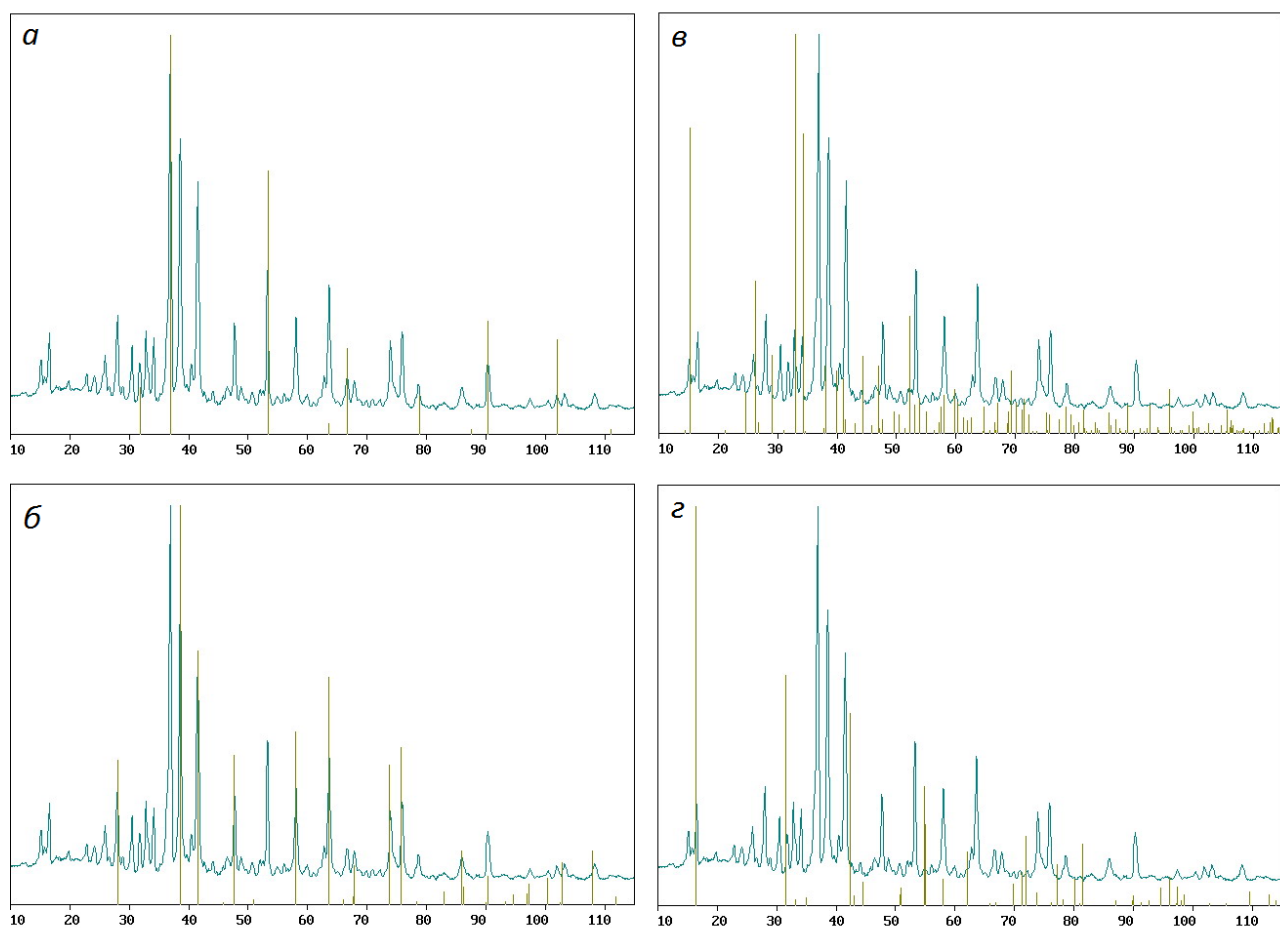


Рисунок А4 – Дифрактограмма образца 4: *a* – NaCl ; *б* – Fe_2O_3 ; *в* – $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$;
з – $\text{FeO}(\text{OH})$

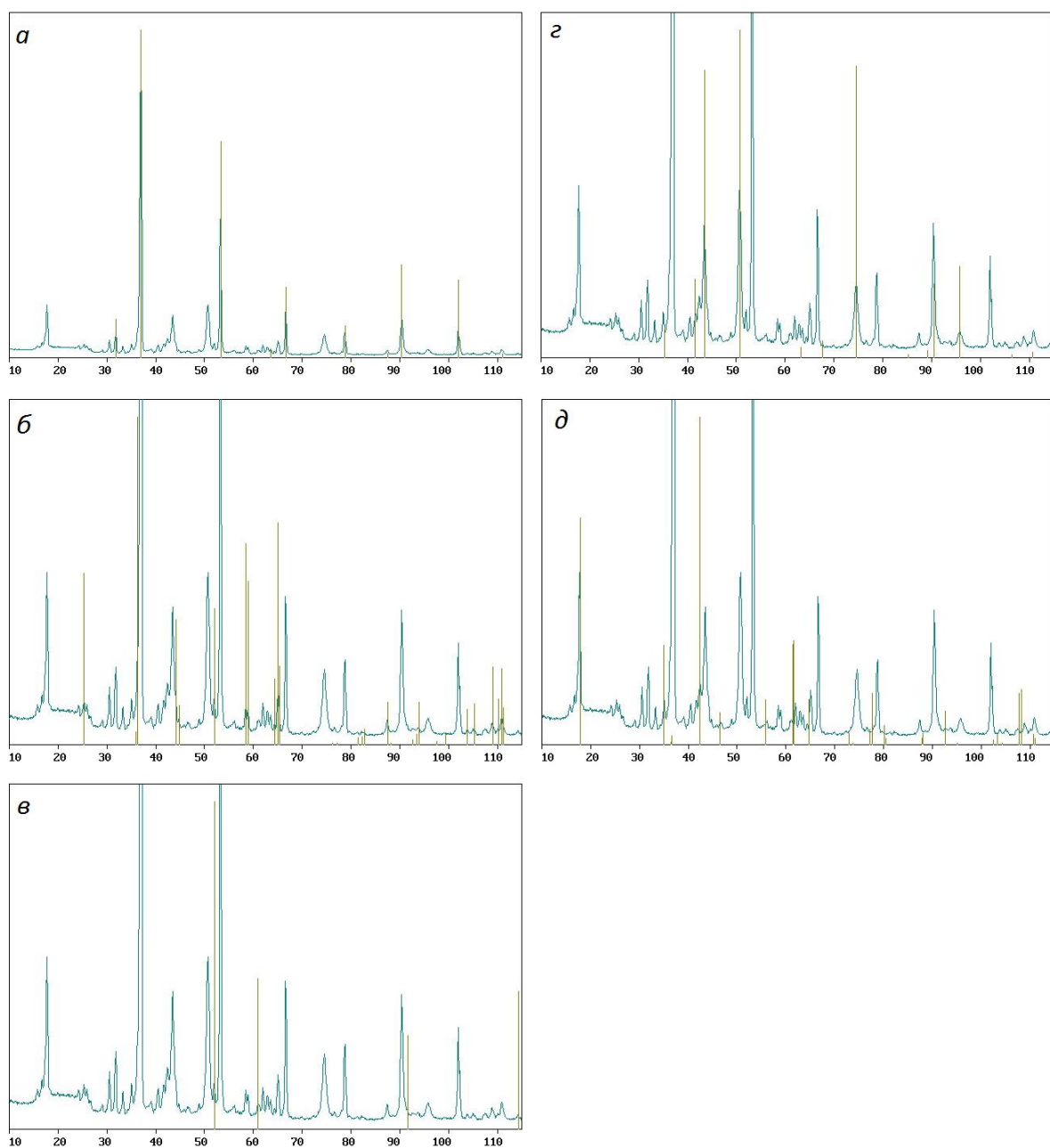


Рисунок А5 – Дифрактограмма образца 5: *a* – NaCl; *б* – Ni_3S_2 ; *в* – Ni-Fe;
z – $\text{Ni}_{15}\text{O}_{16}$; *д* – NiCl_2

Приложение Б

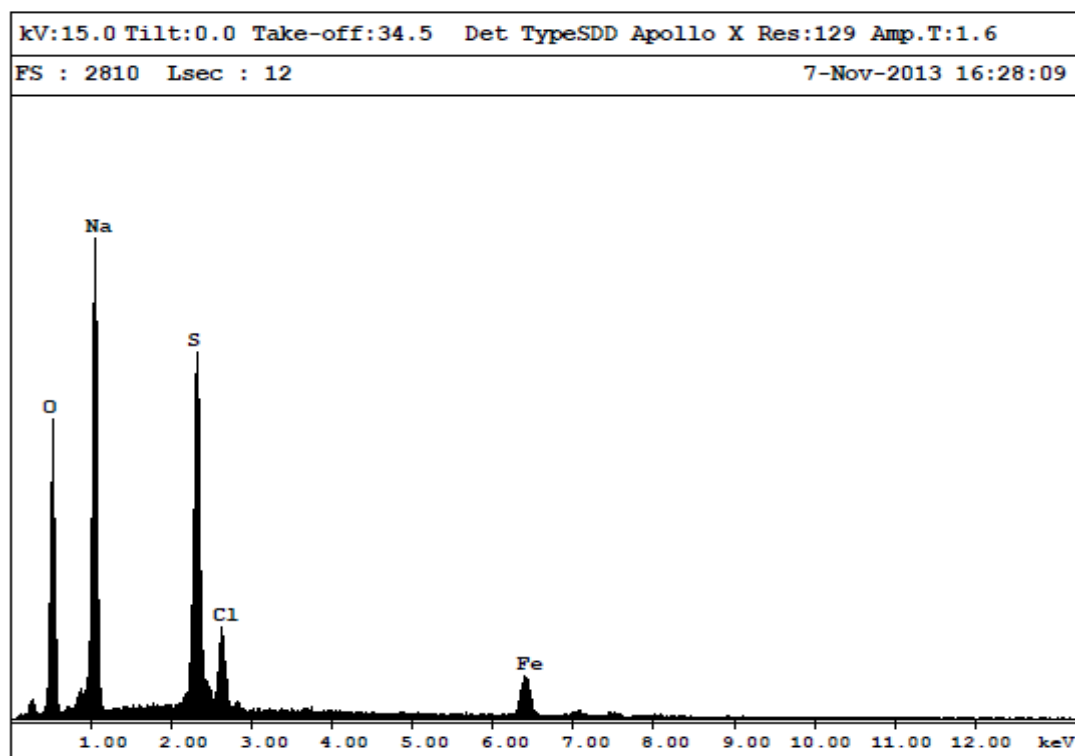


Рисунок Б1 – Рентгенофлуоресцентный спектр в точке 1 (рисунок 3.1)

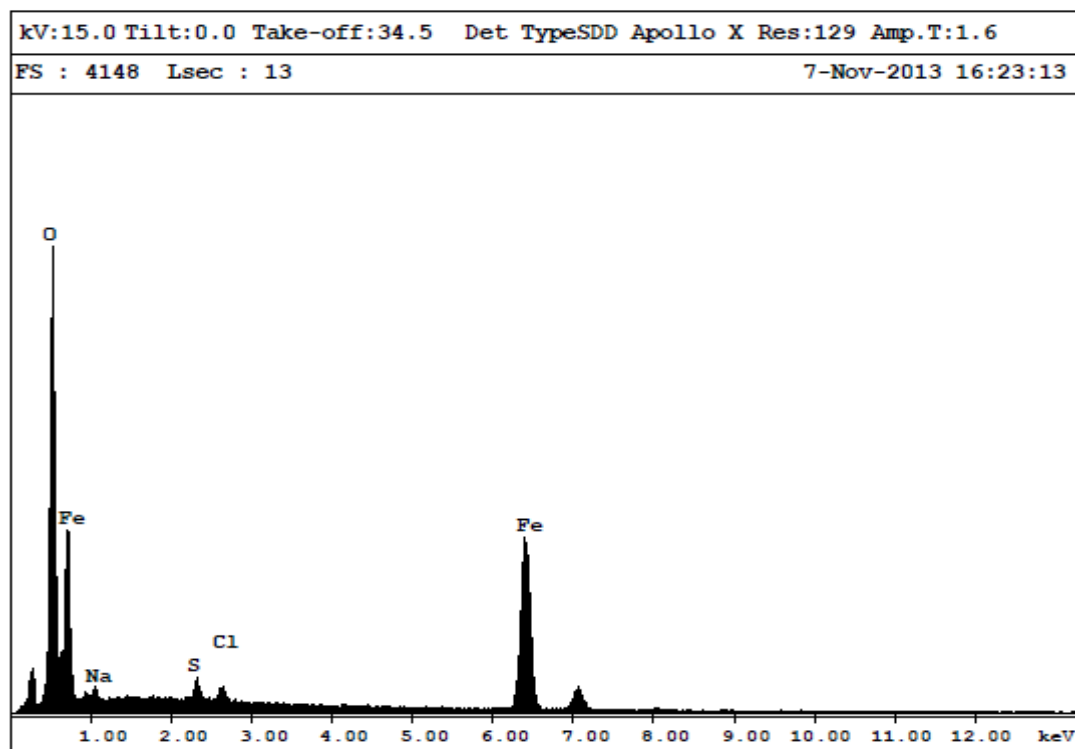


Рисунок Б2 – Рентгенофлуоресцентный спектр в точке 1 (рисунок 3.2)

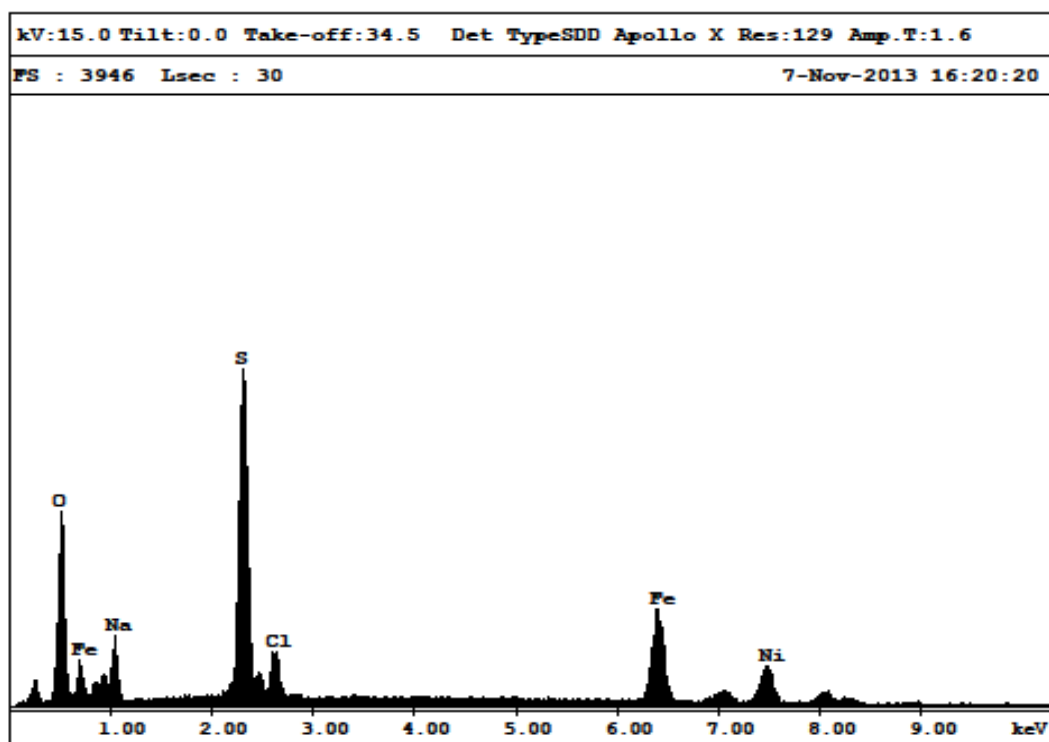


Рисунок Б3 – Рентгенофлуоресцентный спектр в точке 2 (рисунок 3.2)

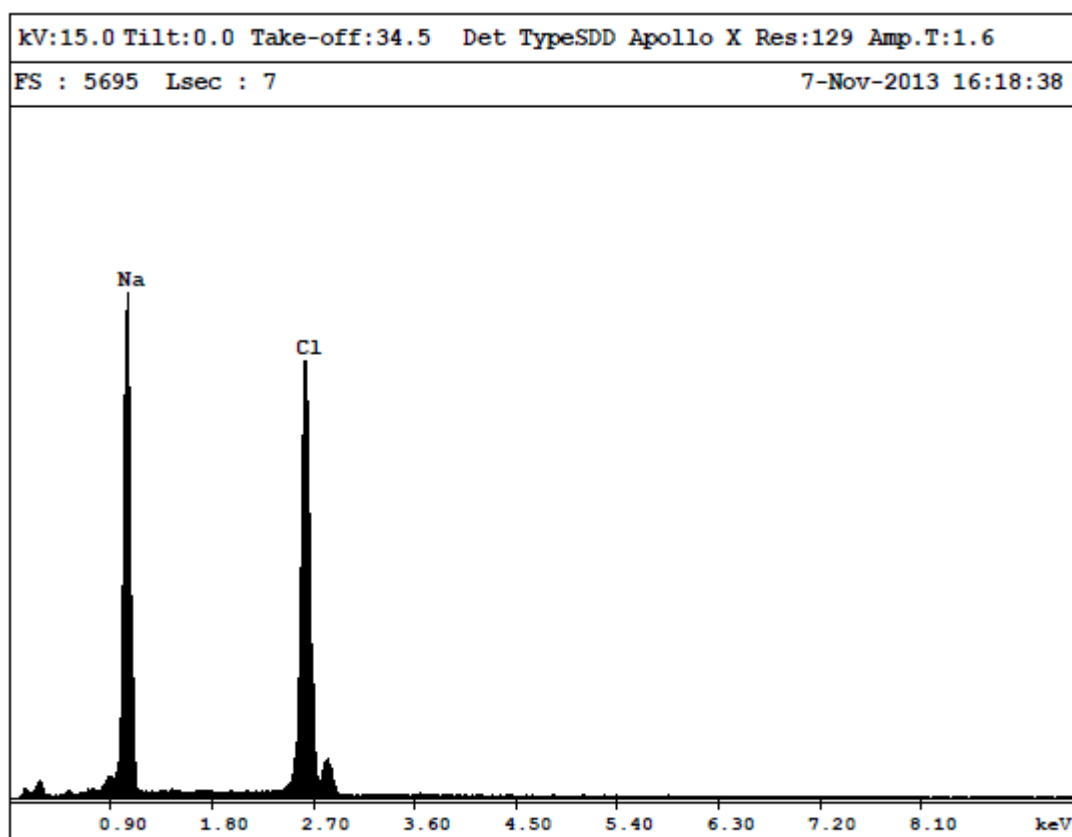


Рисунок Б4 – Рентгенофлуоресцентный спектр в точке 3 (рисунок 3.2)

Приложение В

Патент на изобретение №2533294: «Способ переработки сульфидного никелевого сырья»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2533294

СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНОГО НИКЛЕВОГО СЫРЬЯ

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2013117282

Приоритет изобретения 16 апреля 2013 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 17 сентября 2014 г.

Срок действия патента истекает 16 апреля 2033 г.

Врио руководителя Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий



Приложение Г

Свидетельство о регистрации ноу-хау №5-341-2015: «Способ очистки гидроксида никеля от примесей»



**СВИДЕТЕЛЬСТВО
О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ**

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ «МИСиС», утвержденного ректором «7» апреля 2014 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау):

**СПОСОБ ОЧИСТКИ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ
ОТ ПРИМЕСЕЙ**

Правообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

Авторы: **Медведев Александр Сергеевич
Имидеев Виталий Александрович**

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС»
№ 5-341-2015 ОИС от “ 3 ” февраля 2015 г.

Проректор по науке и инновациям
 /М.Р. Филонов/



Приложение Д

Акт испытаний щелочных никель-кадмиевых аккумуляторов типа KL250P, активная масса которых изготовлена из гидроксида никеля, полученного по предлагаемому способу

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор НИТУ «МИСиС»
по науке и инновациям

М.Р. Филонов
2015 г.

«УТВЕРЖДАЮ»

Технический директор
ПАО «Завод автономных источников тока»

В.В. Волинский
«06» апреля 2015 г.

АКТ испытаний

гидроксида никеля, полученного способом, разработанным в диссертации Имидеева В.А.

«Исследование и разработка комбинированного способа переработки сульфидных никелевых концентратов с получением гидроксида никеля»

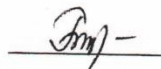
Мы, нижеподписавшиеся, составили настоящий акт в том, что в период с 04.02.2015 по 07.02.2015 г. в ПАО «Завод автономных источников тока» (г. Саратов) были проведены испытания опытной партии $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в количестве 10 кг, полученного способом, разработанным в диссертации Имидеева В.А., в качестве активной массы электродов аккумуляторов никель-кадмиевой электрохимической системы. Для этого были изготовлены шесть аккумуляторов типа KL250P. Из них три аккумулятора изготовлены согласно действующей технологической документации и три аккумулятора, оксидно-никелевые электроды которых изготовлены из активной массы на основе $\text{Ni}(\text{OH})_2$, полученного по способу Имидеева В.А. Положительный и отрицательный электроды использовались ламельной конструкции, количество пластин в блоке: 12 положительных и 11 отрицательных электродов. В качестве электролита использовали водный раствор КОН плотностью $1,19 \pm 1,21 \text{ г/см}^3$ с добавкой 10 г/л LiOH. После проведения формовки оба варианта аккумуляторов были подготовлены и испытаны. Аккумуляторы контрольного и опытного вариантов KL250P полностью соответствовали требованиям ТУ 3482-006-05758523-97 (таблица 1).

Таблица 1 – Результаты испытаний аккумуляторов KL250P на соответствие требованиям ТУ 3482-006-05758523-97

Испытания	Емкость, А·ч								Требования ТУ
	контрольные				опытные				
	1	2	3	Сред.	1	2	3	Сред.	
Определение номинальной емкости $t_{20}=(20\pm2)^{\circ}\text{C}$	282,0	287,3	282,5	283,9	287,9	284,5	289,4	287,3	≥ 250
Определение емкости при заряде при постоянном напряжении $t_{20}=(20\pm2)^{\circ}\text{C}$	259,9	260,5	260,2	260,2	270,5	271,9	272,0	271,5	≥ 250
Определение емкости при заряде при постоянном напряжении 1,5 В, $t_{20}=(40\pm2)^{\circ}\text{C}$	171,0	169,0	172,5	170,8	180,5	182,7	180,3	181,2	≥ 120
Определение емкости при заряде при постоянном напряжении 1,6 В, $t_{20}=(20\pm2)^{\circ}\text{C}$	203,6	204,2	205,8	204,5	210,3	206,8	212,3	209,8	≥ 125
Определение емкости при заряде при постоянном напряжении 1,6 В, $t_{20}=(40\pm2)^{\circ}\text{C}$	112,6	112,0	112,5	112,4	117,0	119,2	122,8	119,7	≥ 75
Определение ресурса (приведена емкость на 1000 цикле наработки)	173,8	174,0	173,6	173,8	173,5	176,5	175,3	175,1	≥ 150


При этом опытный вариант показал на всех испытаниях более высокие характеристики по сравнению с контрольным: снятие номинальной емкости током 50 А – на 1,17 % (3,3 А·ч), разряд при постоянном напряжении и температуре +20°C – на 4,33 % (11,3 А·ч), разряд током 120 А при температуре +40 °С – на 6,05 % (10,3 А·ч), разряд током 50 А при температуре -20 °С – на 2,57 % (5,3 А·ч), разряд током 50 А при температуре -40°C – на 6,5 % (7,3 А·ч).

От ПАО «Завод
автономных источников
тока»
Начальник контрольно-
испытательной станции



Н.В. Борисова

От «НИТУ «МИСиС»
Инженер



В.А. Имидеев