

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ



УДК 622.772:552.124.4

© А.И.Романчук, Д.Я.Кошель, В.П.Ивановская, 2006

ПОЛУЧЕНИЕ МЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ИЗ КОМПЛЕКСНЫХ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ГЛУБОКОВОДНЫХ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ

А.И.Романчук, Д.Я.Кошель, В.П.Ивановская (ЦНИГРИ Роснедра МПР России)

Разработан способ осаждения меди из комплексных растворов гидрометаллургической переработки железомарганцевых конкреций. Эффективность и селективность способа подтверждены получением высококачественных концентратов, по составу близких к природным ковеллину и халькозину.

Россия, наряду с США, Францией, Японией, Китаем, Индией и другими странами, ведет работы по изучению минеральных ресурсов дна Мирового океана. Решением Международного органа по морскому дну Российской Федерации выделен участок морского дна площадью 75 тыс. км² в зоне разломов Клариион-Клиппертон Тихого океана для геологического изучения и промышленного освоения месторождения железомарганцевых конкреций (ЖМК). По составу ЖМК представляют собой комплексную медь-никель-кобальт-марганцевую руду (табл. 1), не имеющую аналогов на суше, поэтому одна из главных задач промышленного освоения глубоководных месторождений — создание эффективных технологий ее переработки.

Для извлечения из ЖМК цветных металлов и марганца в ЦНИГРИ разработана гидрометаллургическая технология, основанная на восстановлении марганца сернистым ангидридом с образованием растворимых сульфатов [1]. В результате выщелачивания ЖМК полезные компоненты (см. табл. 1) переходят в многокомпонентный раствор следующего состава, г/л: Cu 2,72, Ni 3,03, Co 0,37, Mn 67,66, Fe 0,89. Особенности раствора являются высокая концентрация марганца при относительно невысоких содержаниях цветных металлов и присутствие метастабильных форм серы с переменной валентностью (SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$). Переработка таких многокомпонентных растворов — одна из наиболее сложных задач в гидрометаллургии. В промышленности для выделения цветных металлов из

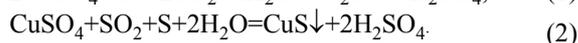
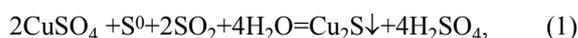
растворов выщелачивания руд и концентратов применяют методы осаждения их сульфидов [2]. В качестве реагентов-сульфидизаторов используют сероводород, сернистый натрий, смесь порошков элементарной серы и металлического железа. В работах ЦНИГРИ для выделения цветных металлов из сульфатных растворов выщелачивания ЖМК была рекомендована технология осаждения порошками металлического марганца и элементарной серы [3]. Очевидное преимущество этого процесса применительно к переработке конкреций состоит в исключении загрязнения сульфатных марганцевых растворов посторонними примесями и возможность регенерации марганца.

При осаждении меди указанным способом из растворов гидрометаллургической переработки ЖМК получен концентрат следующего состава, %: Cu 41,71, Ni 0,96, Co 0,11, Mn 0,15, Fe 0,06. Извлечение меди из раствора составило 91,39%. Для ее осаждения требуется 1,5 т восстановителя — порошка металлического марганца в расчете на 1 т меди. Поскольку регенерация металлического марганца и его измельчение требуют значительных энергетических затрат и сопровождаются безвозвратными потерями металла с отвальными продуктами, предложен новый способ осаждения меди из комплексных растворов выщелачивания ЖМК [4].

Сущность метода заключается в осаждении меди порошком элементарной серы в присутствии восстановителя — сернистого ангидрида. При этом возможно протекание следующих реакций:

1. Результаты химического, атомно-абсорбционного, пробирного и инструментального нейтронно-активационного анализов ЖМК

| Элементы, соединения | Содержание | |
|--------------------------------|------------|--------|
| | % | г/т |
| Cu | 1,36 | |
| Ni | 1,44 | |
| Co | 0,18 | |
| Mn | 32,07 | |
| Fe | 5,38 | |
| Pb | 0,04 | |
| Zn | 0,15 | |
| Mo | 0,059 | |
| S | 0,22 | |
| SiO ₂ | 10,54 | |
| Al ₂ O ₃ | 5,92 | |
| CaO | 3,34 | |
| MgO | 2,16 | |
| TiO ₂ | 0,44 | |
| NaO | 2,03 | |
| K ₂ O | 0,83 | |
| P ₂ O ₅ | 0,26 | |
| CO ₂ | 0,90 | |
| Au | | <0,02 |
| Ag | | 0,096 |
| Pt | | 0,052 |
| Pd | | 0,0053 |
| Zr | | 310 |
| Cr | | 35 |
| Sb | | 48 |
| As | | 70 |
| Ba | | 0,40 |
| Sn | | 105 |
| Sc | | 9,4 |
| W | | 64 |
| La | | 81 |
| Ce | | 192 |
| Nd | | 154 |
| Sm | | 24 |
| Eu | | 6,9 |
| Yb | | 11,1 |



Экспериментальную проверку предложенного способа проводили в реакторе объемом 2 л с механической мешалкой при температуре 90–95°C. Элементарную серу измельчали до крупности –0,074 мм и после предварительного активирования в растворе щелочи подавали в реактор.

Результаты исследований свидетельствуют о возможности достижения высоких показателей осаждения меди при расходах серы, близких или

превышающих стехиометрически необходимые по реакции (2). В указанных условиях извлечение меди в концентрат составляет 99,8–99,9% (табл. 2, опыты 4–10). Концентраты с наиболее высоким содержанием меди (54,30–56,03%) получены при расходах серы в пределах 80–120% от стехиометрически необходимых (опыты 4–6). Характерно, что эффективное осаждение меди происходит даже при снижении расхода серы до значений ниже стехиометрически необходимых (опыт 4). При недостатке серы заметную роль играет образование двойной соли меди ($\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Подтверждением этого служат результаты опыта 1, в котором сера вообще не подавалась. Тем не менее, 9,54% меди выпало в осадок с содержанием металла 14,00%.

Для изучения кинетики процесса осаждения меди были проведены эксперименты при постоянном расходе серы — 80% от стехиометрически необходимого количества (СНК). Их результаты свидетельствуют о высокой скорости осаждения меди (рис. 1). В течение первых 15 мин в концентрат извлекается почти 95% металла. В дальнейшем скорость осаждения снижается, и для достижения высоких показателей извлечения меди целесообразно принять время осаждения 50–60 мин. В этом случае извлечение меди составляет 99,8%.

В табл. 3 приведены показатели осаждения меди в оптимальном режиме. Как видим, применение нового способа осаждения меди обеспечивает высокую селективность процесса и полноту извлечения металла из раствора. Получен высококачественный концентрат, содержащий 54,45% меди при ее извлечении 99,87%. Содержание примесей в концентрате незначительное: Ni 0,019%, Co 0,004%, Mn 0,34%, Fe 0,157%. Таким образом, с медным концентратом соосаждается лишь 0,0312% Ni, 0,0528% Co, 0,025% Mn.

Минеральный состав полученного медного концентрата исследован с использованием сканирующего электронного микроскопа ISM-5300, оснащенного энергодисперсионным аналитическим спектрометром для качественного и полуколичественного анализов рельефных образцов и количественного анализа полированных образцов.

Установлено, что медный концентрат представлен комковатыми частицами (рис. 2), не имеющими кристаллографических очертаний, часто пористыми, и их агрегатами. Размеры частиц колеблются от 10 до 80 мкм (в поперечнике). Частицы не однородны по составу. Так, на одной и той же частице можно видеть участки более темные (обогащенные се-

2. Показатели осаждения медного концентрата из комплексных растворов в зависимости от расхода элементарной серы

| Номера опытов | Расход элементарной S от СНК, % | Остаточное содержание Cu в растворе, г/л | Содержание Cu в концентрате, % | Извлечение Cu в концентрат, % |
|---------------|---------------------------------|--|--------------------------------|-------------------------------|
| 1 | 0 | 2,46 | 14,00 | 9,54 |
| 2 | 40 | 0,82 | 47,33 | 71,36 |
| 3 | 60 | 0,395 | 53,85 | 87,64 |
| 4 | 80 | 0,0008 | 54,30 | 99,97 |
| 5 | 100 | 0,0049 | 54,60 | 99,84 |
| 6 | 120 | 0,0015 | 56,03 | 99,95 |
| 7 | 200 | 0,0037 | 54,46 | 99,88 |
| 8 | 300 | 0,0013 | 35,52 | 99,95 |
| 9 | 400 | 0,0029 | 26,51 | 99,91 |
| 10 | 500 | 0,0475 | 26,52 | 98,56 |
| 11 | 600 | 0,0008 | 25,47 | 99,97 |
| 12 | 800 | 0,001 | 25,02 | 99,95 |
| 13 | 1000 | 0,0032 | 17,99 | 99,89 |

рой) и более яркие (обогащенные медью). Полуколичественный анализ фрагментов частиц, выбранных визуально по цветовой разнице, показал, что они состоят преимущественно из соединений меди и серы. Полученное соединение отвечает в основном формуле CuS (ковеллин).

Концентрат для приготовления аншлифа и количественного анализа был получен специально осаждением меди элементарной серой крупностью

–3,0+0,2 мм. Применение при осаждении крупных частиц серы позволило четко определить границы образующегося сульфида меди (рис. 3).

На рис. 4 представлен фрагмент зерна, у которого выбраны две зоны: зона I — с массивным сульфидным образованием; зона II, расположенная вдоль кромки контакта сульфида меди и элементарной серы. Фрагменты зон с указанием точек, выбранных для анализа, приведены на рисунках 5 и 6.

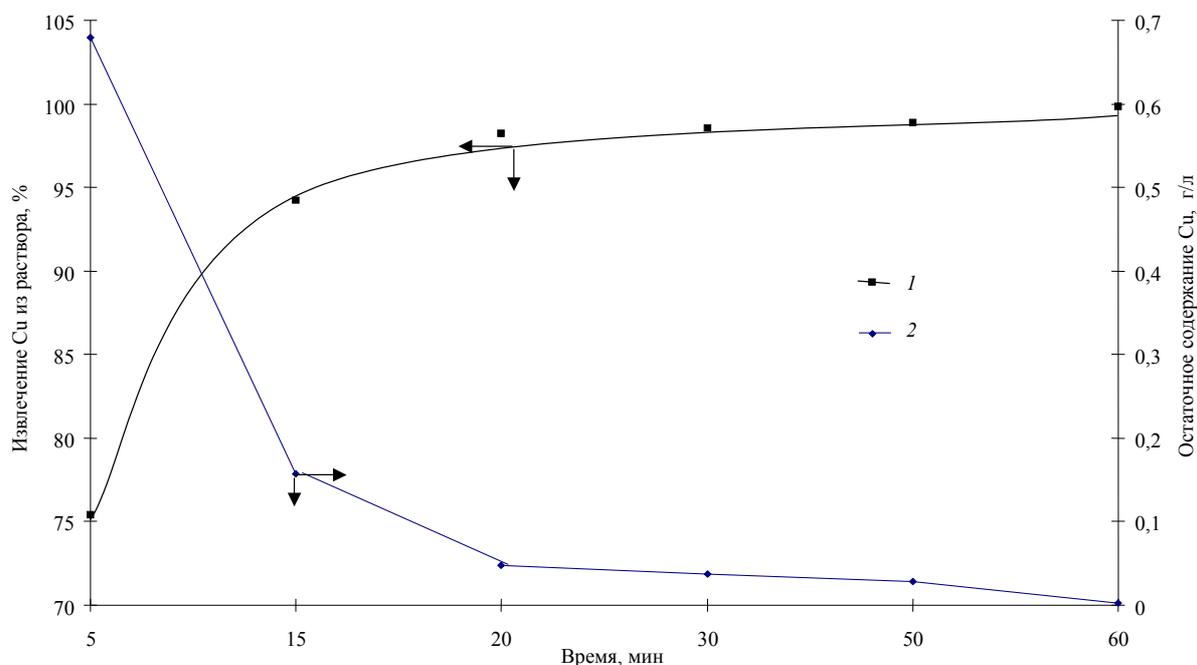


Рис. 1. Кинетика осаждения меди из раствора при 80%-ном расходе серы от стехиометрически необходимого для образования CuS:

1 — извлечение Cu из раствора; 2 — остаточное содержание Cu в растворе

3. Показатели осаждения меди по рекомендуемой технологии

| Продукты | Содержание, г/л, % | | | | | Извлечение, % | | | | |
|-------------------|--------------------|-------|---------|---------|--------|---------------|---------|---------|--------|--------|
| | Cu | Ni | Co | Mn | Fe | Cu | Ni | Co | Mn | Fe |
| <i>Поступило</i> | | | | | | | | | | |
| Раствор | 2,72 | 3,03 | 0,37 | 67,66 | 0,89 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| Итого | | | | | | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| <i>Получено</i> | | | | | | | | | | |
| Медный концентрат | 54,45 | 0,019 | 0,00393 | 0,34 | 0,157 | 99,87 | 0,0312 | 0,0528 | 0,025 | 0,88 |
| Раствор | 0,0039 | 3,275 | 0,39978 | 73,1277 | 0,9537 | 0,13 | 99,9688 | 99,9472 | 99,975 | 99,12 |
| Итого | | | | | | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

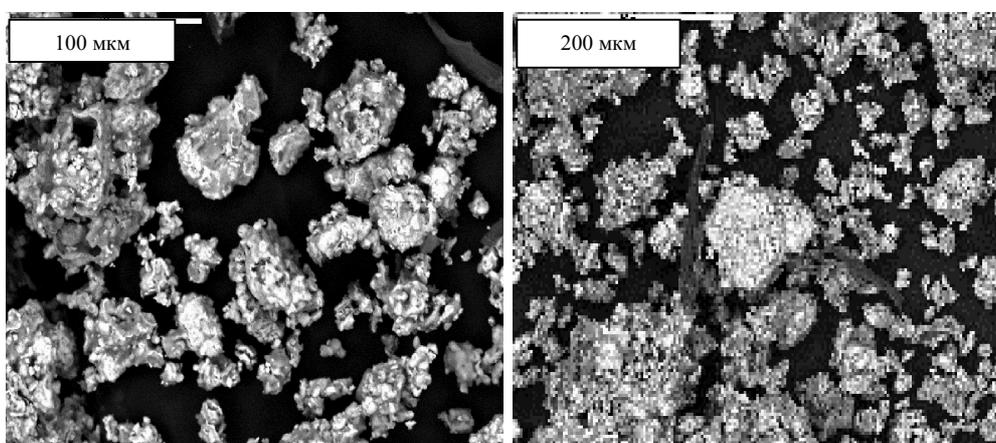


Рис. 2. Общий вид образца порошка медного концентрата

В зоне I (см. рис. 5) анализируемые участки пересекают массив от поверхности образовавшегося сульфида к границе с серой (точки 1–4).

В зоне II (см. рис. 6) для анализа выбрано шесть точек: 5–8 расположены по периметру фрагмента зерна и равно удалены от границы элементарной серы; 9 и 10 характеризуют более темные участки поверхности изучаемой частицы.

Химический состав участков медного концентрата методом электронной микроскопии приведен в табл. 4.

Полученные данные позволяют констатировать, что состав образовавшегося соединения стабилен по площади фрагмента зерна (точки 1–3), а в непосредственной близости от поверхности частицы элементарной серы наблюдается повышение со-

4. Химический состав исследуемого образца в точках 1–10, %

| Точки | Si | P | S | Ca | Ti | Cr | Mn | Fe | Ni | Cu | Zn | As | Cd | Sn | Sb | Сумма |
|-------|------|---|-------|------|------|------|------|----|----|-------|------|------|------|----|----|--------|
| 1 | 0,19 | – | 33,72 | – | – | 0,16 | – | – | – | 66,61 | 0,33 | – | – | – | – | 101 |
| 2 | 0,21 | – | 34,50 | – | – | 0,16 | – | – | – | 64,72 | – | – | – | – | – | 99,59 |
| 3 | 0,16 | – | 36,58 | – | 0,09 | – | 0,12 | – | – | 61,69 | 0,32 | – | – | – | – | 99,91 |
| 4 | 0,17 | – | 23,16 | – | 0,17 | 0,11 | – | – | – | 75,06 | – | – | – | – | – | 98,67 |
| 5 | 0,12 | – | 33,38 | – | – | – | – | – | – | 65,71 | – | – | – | – | – | 99,21 |
| 6 | – | – | 34,38 | – | – | – | – | – | – | 66,07 | – | – | 0,20 | – | – | 100,65 |
| 7 | 0,16 | – | 33,66 | 0,15 | – | – | – | – | – | 66,16 | – | – | – | – | – | 100,1 |
| 8 | – | – | 33,65 | – | – | – | 0,10 | – | – | 66,13 | – | 0,29 | – | – | – | 100,3 |
| 9 | 0,19 | – | 37,88 | – | – | – | 0,20 | – | – | 62,65 | – | – | – | – | – | 100,9 |
| 10 | 0,13 | – | 38,36 | 0,13 | – | – | 0,09 | – | – | 61,43 | – | – | – | – | – | 100,3 |

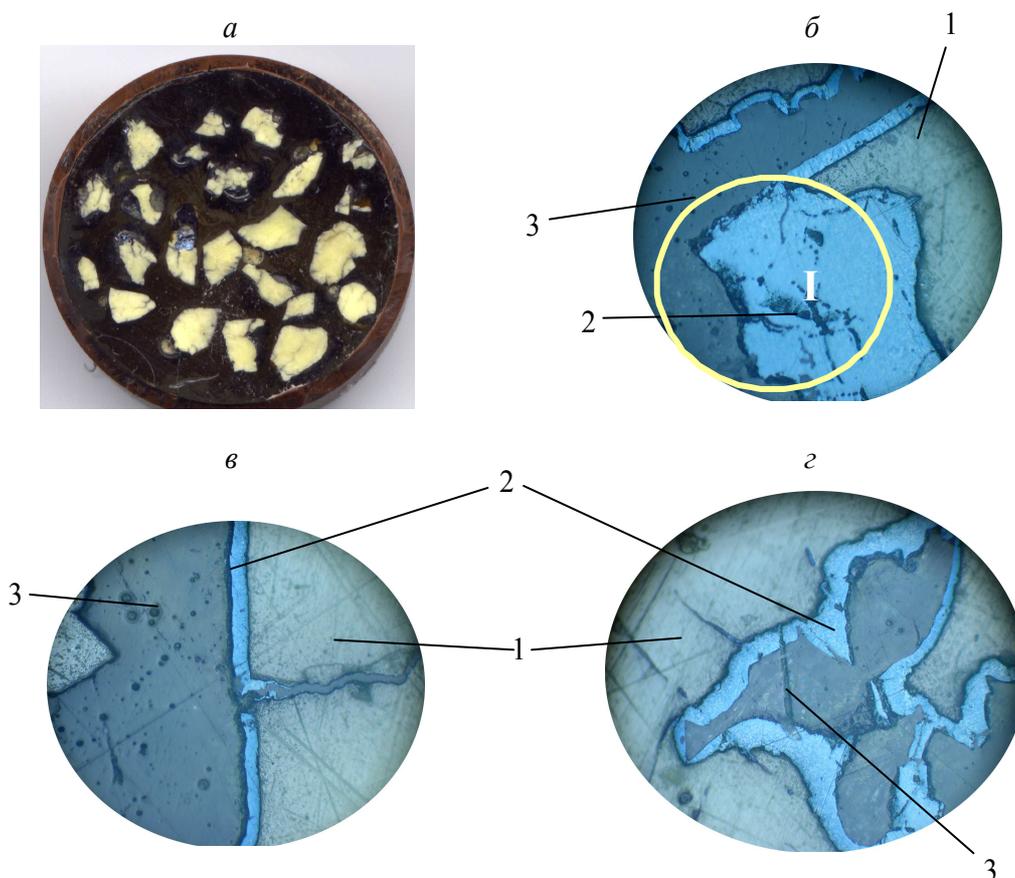


Рис. 3. Общий вид порошка медного концентрата:

a — общий вид аншлифа; *б* — фрагмент зерна с массивным образованием сульфида меди на поверхности серы (зона I); *в* — фрагмент зерна с трещиной в массиве серы, заполненной сульфидом меди; *г* — фрагмент зерна с каемками меди по поверхности частиц серы; 1 — частица элементарной серы; 2 — сульфид меди; 3 — основа аншлифа

держания меди (точка 4). Таким образом, если на большей части площади фрагмента зерна образуется соединение, идентичное природному ковеллину, то в приграничной с серой области по данным атомного состава диагностируется соединение, отвечающее формуле халькозина.

Результаты выполненных исследований позволяют сделать вывод о высокой эффективности и селективности предложенного способа осаждения меди из комплексных растворов с получением высококачественных концентратов, по химическому составу близких к природному ковеллину (CuS). В приграничной области (по границе раздела фаз сера – ковеллин) отмечено образование соединения с повышенным содержанием меди, близкого по составу к халькозину (Cu_2S).

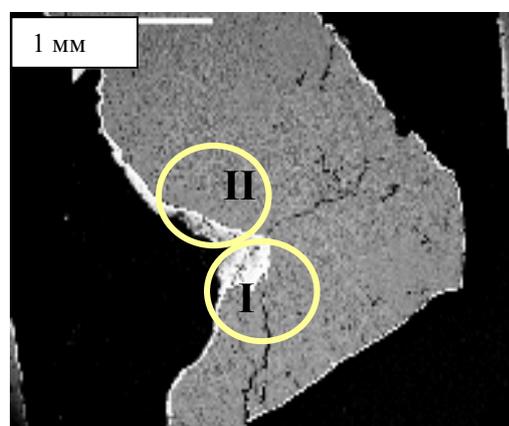


Рис. 4. Общий вид образца с фрагментом анализируемого зерна 1, ув. 35

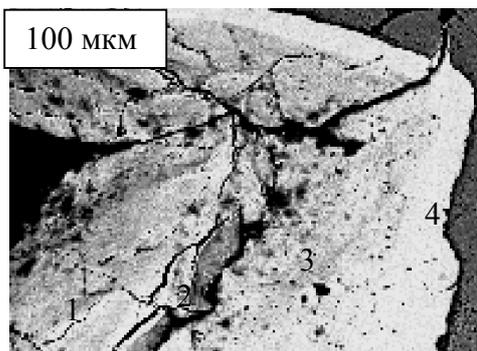


Рис. 5. Строение зоны I в зерне 1, ув. 1000

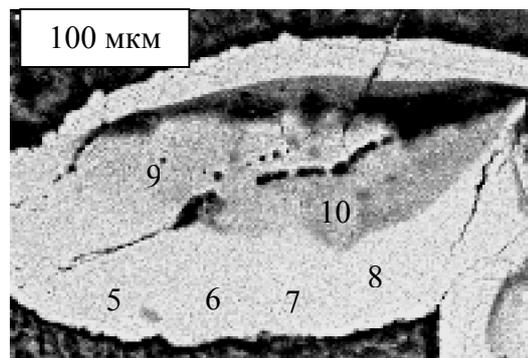


Рис. 6. Строение зоны II в зерне 1, ув. 1000

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент РФ № 2184163 А.И.Романчук, В.П.Ивановская, А.Б.Королев. Способ переработки подводных железомарганцевых руд. 2002. С22В 47/00, 3/00.
2. Резник И.Д., Соболев С.И., Худяков В.Н. Кобальт. Т. 1. – М.: Машиностроение, 1995.
3. Романчук А.И., Ивановская В.П., Мельников А.Н. Выделение ценных компонентов из комплексных растворов // Тр. ЦНИГРИ. 1988. Вып. 226.
4. Патент РФ № 2231569 А.И.Романчук, В.П.Ивановская, А.Б.Королев. Способ переработки подводных железомарганцевых руд. 2004. С22В 47/00, 3/00.