

ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЫРЬЯ НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННЫХ И ПРИРОДНЫХ РАСТВОРОВ

А.С. Латкин, Т.П. Белова (НИГТИ ДВО РАН)

Приведены данные по экспериментальным исследованиям переработки медно-никелевых руд комплексам кислот, получение которых возможно из техногенных и природных растворов. Анализ результатов показывает перспективность использования техногенных и концентрированных конденсатов высокотемпературных геотермальных потоков для ведения гидрометаллургических процессов при переработке минерального сырья.

The article gives the data on experimental research of copper-nickel ore processing by acid complexes, produced from natural and technogenic solutions. The analyses of the results shows the perspective of using technogenic and concentrated condensates of high-temperature geothermal streams for conducting hydrometallurgical processes during raw materials' processing.

Решение экологических проблем, связанных с переработкой минерального сырья, зависит от степени комплексности использования его ресурсов [1]. В настоящее время при переработке сырья наиболее широко применяются гидрометаллургические методы (в частности, процессы выщелачивания), позволяющие, по сравнению с другими, при соответствующей организации процесса производства существенно снизить возможный ущерб окружающей среде. Одним из способов повышения степени извлечения ценных компонентов из сырья является разрушение силикатного каркаса минералов – как правило, механическими способами. В процессах выщелачивания этого можно достигнуть химическими способами за счет применения плавиковой кислоты.

Исследования в лабораторных условиях показали перспективность использования комплекса кислот (например, H_2SO_4 , HCl , HF) в результате повышения суммарного эффекта, превосходящего последовательное действие каждой кислоты в отдельности. Однако стоимость технических кислот таких комплексов высока, что не позволяет реализовать метод в производстве.

Вместе с тем имеются возможности получения таких комплексов на основе техногенных и природных растворов, а именно:

1. Технологические газы, выбрасываемые из труб химических и металлургических комбинатов, содержат указанные химические соединения в значительных количествах. Установив соответствующее оборудование в линиях очистки технологических газов, можно выделить необходимые компоненты, объединив которые можно получить реагенты требуемого состава.

2. Не менее перспективным, на наш взгляд, является направление использования природных растворов. К примеру, Камчатско-Курильская зона располагает широким спектром геотермальных теплоносителей, обладающих кислотными свойствами – это различные термальные воды и парогазовые теплоносители с температурой до 120°C. Однако имеются геотермальные теплоносители с высокими термодинамическими параметрами, температурой выше 600°C и давлением в несколько десятков атмосфер. Они формируются магматическими очагами и относятся к разряду магматогенных геотермальных флюидов (активная воронка кратера Мутновского вулкана). Термодинамические параметры обуславливают высокую степень активности водяного газа, вследствие чего конденсаты магматогенных флюидов представляют из себя водяные растворы серосодержащих кислот (от 4 до 10%), соляной (от 0,5 до 2%) и плавиковой (до 0,1%) кислот.

Наличие таких природных смесей кислот в высокотемпературных геотермальных флюидах [2, 3] дает возможность получить кислотные растворы в местных условиях для ведения гидрометаллургических процессов переработки полиметаллического сырья, что может значительно повысить рентабельность технологических процессов. Вместе с тем на Дальнем Востоке существует большое количество месторождений полиметаллического сырья, перспективного для переработки гидрометаллургическими методами. Только в пределах Камчатской области и Курильских островов выявлено около 170 точек с повышенным содержанием меди и более 20 точек рудопроявлений никеля. Кроме существенно медных проявлений с содержанием золота, серебра, цинка, молибдена и других металлов известны медно-полиметаллические проявления с золотом и серебром, медно-никелевые с кобальтом и медно-молибденовые [4].

В южной части Срединного Камчатского хребта в 1956 г. открыта Кирганикская медно-рудная зона. В 1958 г. выявлено однотипное с Кирганикским Шаромское рудопроявление. В пределах юго-западной части Срединно-Камчатского выступа располагаются Дукукское и Кувалорожское медно-никелевые рудопроявления. Высокую оценку получили также рудопроявления на участках Северный и Аннабергитова Щель. В центральной части Камчатки отмечены линзовые минерализованные участки с повышенным содержанием меди и никеля по р. Левая Коль и ручью Темный в бассейне р. Кимитина. В восточной части Камчатки медно-никелевые рудопроявления представлены Кроноцкой группой. В Охотско-Чукотском вулканическом поясе медная минерализация прослежена в верховье р. Ус и бассейне р. Тыкляваям, на острове Карагинском – в бассейне р. Маркеловая. На территории Курильских островов известны полиметаллические месторождения Валентиновское и Докучаевское и рудопроявления Филатовское (о. Кунашир), Чистореченское (о. Итуруп) и др. На Южно-Курильских островах проводились поисково-опробовательские работы на золото-серебряное и медно-полиметаллическое оруденения.

Текстура руд может быть вкрапленной, прожилково-вкрапленной, гнездовой, в различной степени окисленной и выщелоченной с поверхности. По минеральному составу руды делятся на пирит-халькопиритовые, халькопирит-пирротиновые, магнетит-халькопиритовые, реже встречаются малахит и азурит. Содержание рудных элементов колеблется в следующих пределах: Cu – от 0,30 до 4,66%; Ni – от 0,1 до 7,55%; Mo – до 0,2%; Co – до 0,23%.

Другими важными компонентами сульфидных медно-никелевых руд являются платина и платиноиды, а также кобальт, основная часть которого связана с пентландитом. Содержание его пропорционально содержанию никеля и составляет 3–4% последнего. Для подготовки руды к переработке ее необходимо измельчить. Задачей этой операции является полное или частичное раскрытие рудосодержащих минералов. Операции дробления, и особенно тонкого измельчения, являются энергоемкими, и расходы на них составляют значительную долю энергозатрат (от 40 до 60%), так как затраты энергии при размоле руды обратно пропорциональны кубу радиуса получаемых частиц [5]. Кроме того, остро встает вопрос улавливания сверхтонких частиц [6].

В большинстве случаев гравитационные процессы обогащения минерального сырья являются подготовительными. Совершенствование и интенсификация гравитационных методов разделения приобретают все большую роль. Предварительное оценочное обогащение медно-никелевых руд Хим-Кирганикской рудной зоны с содержанием меди (до 0,76%), никеля (2,5%) методом двухстади-

альной коллективной флотации с доизвлечением пирротинового концентрата из хвостов коллективной флотации показывает, что в промпродукт идет более 40% руды с содержанием 2,07% меди и 6,58% никеля, а в хвосты – до 56% руд с содержанием 0,03% меди и 0,23% никеля [7]. Однако необходимо отметить, что работа проводилась с рудой, измельченной до $-0,074$ мм.

Целью настоящей работы явилось выяснение возможности использования техногенной или природной смеси кислот для процессов выщелачивания при переработке наиболее перспективных видов полиметаллического сырья Камчатки – медно-никелевых руд.

Руды исследованных медно-никелевых месторождений по своему минералогическому составу характеризуются разнообразием минеральных форм, тонким взаимным проращением минералов, а также наличием нескольких кристаллических модификаций одного и того же минерала.

В нашей работе были использованы образцы медно-никелевых с кобальтом руд трех наиболее характерных и перспективных (в плане разработки) для Камчатско-Курильского региона месторождений.

В образце № 1 руды вкрапленные, прожилково-вкрапленные. Богатые руды составляют 35–40% всей массы породы. Главные рудные минералы – это халькопирит, пирротин, пентландит, пирит, минералы группы виоларита, содержащие Ni (4,66%), Co (0,13%), Cu (0,62%), Zn (0,003%). В образце № 2 рудная минерализация представлена вкрапленниками и прожилками сульфидов никеля, меди и железа: Ni – 1,45%; Co – 0,122%; Cu – 0,35%, Zn – 0,007%.

Для анализа продуктивных растворов использовался рентгено-флуоресцентный спектральный анализ [10]. Спектры снимались на сканирующем кристалл-дифракционном спектрометре «Спектроскан» с рентгеновской трубкой БС-1 с Mo-анодом. В качестве аналитических были выбраны линии NiK_{α} (1 655,0 мА), CuK_{α} (1 540,0 мА), ZnK_{α} (1 435,0 мА).

Известно, что при использовании для подземного выщелачивания серной кислоты растворы ее, взаимодействуя с рудоносными породами, обогащаются не только полезными компонентами, но и элементами, входящими в состав породообразующих минералов, среди которых наибольшее значение имеют Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, принадлежащие к числу самых распространенных петрогенных элементов [11, 12, 14, 15].

Для определения оптимальных концентраций кислот нами была проведена серия экспериментов в статических условиях. Исследовались растворы серной кислоты в концентрациях 10, 15, 20, 30, 40 г/л; соляной кислоты в концентрациях 10, 20, 30, 40, 50 г/л. Навеску руды с фракцией 0,4–0,25 мм и массой 5 г заливали 100 мл раствора. Пробы отбирали по 1 мл и анализировали рентгено-флуоресцентным методом. Оптимальными концентрациями для H_2SO_4 и HCl явилась концентрация 20 г/л. В последующем смесь кислот H_2SO_4 и HCl в концентрациях по 20 г/л использована для процессов выщелачивания в динамических условиях. Эксперименты проводились на установке, показанной на рис. 1.

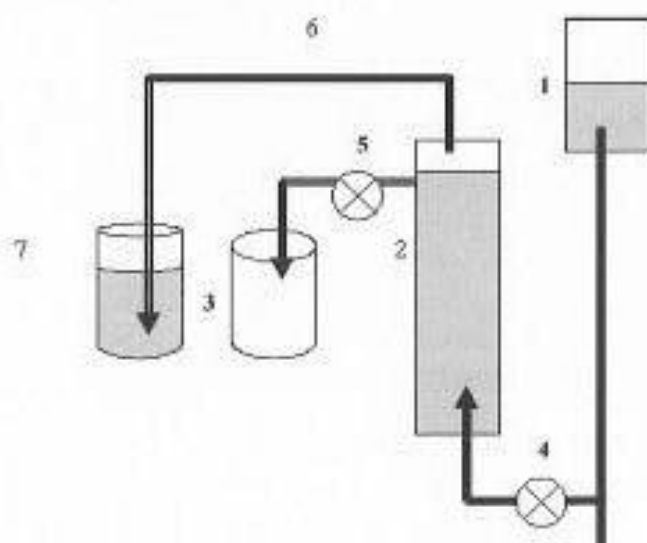


Рис. 1. Схема лабораторной установки для проведения испытаний в динамических условиях:

- 1 – сосуд с реагентом; 2 – фильтрационная колонка с материалом; 3 – приемник (мерная колба); 4, 5 – регулировочные вентили; 6 – газоотводная трубка; 7 – барбатер

Реагент, представляющий собой индивидуальные кислоты или их смесь, из сосуда 1 через соединительную трубку подавался в фильтрационную колонку 2. С помощью зажимов 4, 5 регулировалась скорость фильтрации. Она составляла 0,1–0,2 мл/мин. Продуктивный раствор поступал в приемник 3. В качестве приемника использовалась мерная колба, объем которой варьировался в зависимости от условий проведения опытов. Процесс взаимодействия сульфидных руд с растворами кислот осложняется выделением газообразного сероводорода, а в некоторых случаях – и водорода, поэтому испытания проводили фильтрацией снизу вверх, что обеспечивало выход газообразных продуктов через газоотводную трубку 6 в барбатер 7, где происходило поглощение сероводорода.

Результаты представлены на графике (рис. 2). Анализ результатов показывает,

что массовая доля меди в продуктивном растворе на всем протяжении эксперимента остается практически неизменной и составляет $(3,5-4,5)10^{-3}\%$.

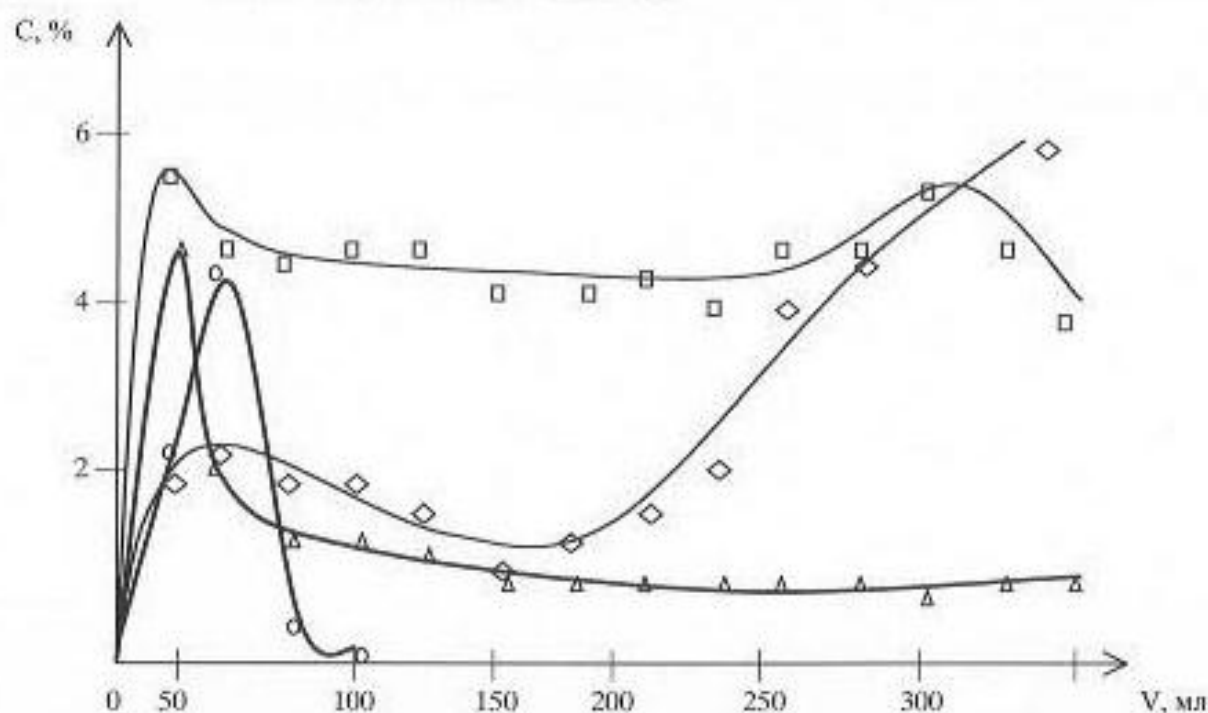


Рис. 2. Выщелачивание медно-никелевой руды раствором комплекса кислот в динамических условиях:
 □ – Cu, $C(\text{Cu}) = n \cdot 10^{-2}$; ○ – Zn, $C(\text{Zn}) = n \cdot 10^{-2}$; Δ – Ni, $C(\text{Ni}) = n \cdot 10^{-1}$; ◇ – Fe, $C(\text{Fe}) = n \cdot 10^{-1}$

Массовая доля цинка в первых порциях продуктивного раствора увеличивается, достигает максимального значения, равного $3,78 \cdot 10^{-2}\%$, и резко падает. Массовая доля никеля сначала резко возрастает до 0,43%, затем монотонно уменьшается до 0,095%. Интересным оказалось поведение железа: его концентрация сначала несколько возрастает, затем остается почти на одном уровне и в десятой пробе продуктивного раствора начинает нарастать.

Выводы

Проведен анализ месторождений полиметаллического сырья Курило-Камчатского региона.

Проведен анализ природных и техногенных растворов для ведения процессов выщелачивания минерального сырья.

Изготовлена экспериментальная установка для ведения гидрометаллургических процессов переработки минерального сырья.

Полученные результаты показывают перспективность использования техногенных и концентрированных конденсатов высокотемпературных теплоносителей для ведения процессов выщелачивания при переработке медно-никелевых руд.

Полученные продуктивные растворы имеют высокое содержание полезных компонентов (граммы и десятки г/л) и могут быть переработаны в целевые продукты известными способами [13].

Анализ результатов экспериментальных исследований позволил определить оптимальные соотношения компонентов кислотного состава выщелачивающего раствора (возможно, в агитационном режиме), что необходимо для составления технико-экономического обоснования, а также выяснения влияния солевой составляющей.

Литература

1. Состояние и перспективы мирового и внутреннего рынков цветных, редких и благородных металлов: Информационно-аналитический обзор. – М.: ИНФОМЕТГЕО, 2002. – Вып. 5: Никель.
2. Трухин Ю.П., Степанов И.И., Шувалов Р.А. Ртуть в современном гидротермальном процессе. – М.: Наука, 1986. – 200 с.
3. Вакин Е.А., Кирсанов И.Т., Кирсанова Т.П. Термальные поля и горячие источники Мутновского вулканического района // Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. – Владивосток: Дальнаука, 1976. – С. 85.

4. Геологическая изученность СССР. Т. 23: РСФСР. Камчатская область и Курильские острова Сахалинской области. Период 1976–1980. – Вып. 1, 2. – М.: Недра, 1993. – С. 214.
5. *Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В.* Металлургия благородных металлов. – М.: Metallurgia, 1972. – 368 с.
6. *Латкин А.С.* Научные и технологические основы повышения эффективности переработки дисперсного минерального сырья на базе вихревых аппаратов: Дис. ... докт. техн. наук. – Хабаровск, 1995. – 386 с.
7. Отчет «Камчатгеологии» по поисково-оценочным работам в пределах северо-западной части Хим-Кирганикской рудной зоны (Шанучское рудное поле), проведенным в 1977–1979 гг. в с. Мильково Камчатской области. Т. 2. – 1979. – 40 с.
8. Способ концентрирования ценных компонентов из жидкости и устройство для его осуществления. А. с. СССР № 1.692.196 от 15.07.1991 г. / Ю.П. Трухин, А.С. Латкин и др.; МКИ E 21 B 4/26, B 01 D 9/04.
9. *Грабовников В.А.* Геотехнологические исследования при разведке металлов. – М.: Недра, 1983. – 120 с.
10. *Бахтиаров А.В.* Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии и геохимии. – Л.: Химия, 1985. – 144 с.
11. *Бахуров В.Г., Руднева И.К.* Химическая добыча полезных ископаемых. – М.: Химия, 1972. – 134 с.
12. *Латкин А.С., Белова Т.П.* О применении техногенных и природных растворов для реализации гидрометаллургических процессов // Физико-техн. пробл. разраб. полезных ископаемых. – 1998. – № 2. – С. 104–109.
13. *Мухленов И.П., Авербух А.Я., Кузнецов В.Л.* Общая химическая технология. – М.: Высш. шк., 1984. – 386 с.
14. *Белова Т.П., Латкин А.С.* Интенсификация переработки минерального сырья на основе разрушения силикатных каркасов химическими методами // Рациональное освоение месторождений полезных ископаемых Дальнего Востока. – Владивосток: Дальнаука, 1997. – С. 114–119.
15. *Латкин А.С., Белова Т.П.* Переработка полиметаллического сырья техногенными и природными растворами // Тр. междунар. совещ. «Экологические проблемы и новые технологии комплексной переработки минерального сырья (Плаксинские чтения)». – Чита: ЧитГТУ, 2002. – Ч. 2. – С. 111–117.