

УДК 669.243.82:66.081

А.М. Ключников, канд. техн. наук, научный сотрудник, kl-anton-mih@yandex.ru
 М.Д. Вислинский, специалист службы заместителя генерального директора, vislinskiy_md@umbr.ru

Открытое акционерное общество «Уралмеханобр»

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКОГО ОБОГАЩЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД УРАЛА

Оралдын тотиктырылган никельди кендерин химиялык байытуудун технологиялык схемасы ээирленген. Никельди шогыраандыруу гидратты койыртып аминкарбонкислота иониттерде сорбиялау жолымен аткарылады, ошун эри курамында 30-35 кг/м³. Никель бар ертте адалган десорбия журтунд, ошун никель гидрототтыгынын шогыры шогыртпиди. Мундай схема ерттедеги никельди 96,5% кем емес деңгейдеги шогыр ретинде азуды камтамасыз етеди.

Разработана технологическая схема химического обогащения окисленных никелевых руд Урала. Концентрирование никеля осуществляется путем сорбции из гидратной пульпы на аминокрбонкислотных ионитах, далее проводится десорбция с получением раствора с содержанием никеля 30-35 кг/м³, из которого осаждается концентрат гидроокиси никеля. Данная схема обеспечивает извлечение никеля из раствора в концентрат на уровне не менее 96,5%.

A flowsheet was proposed for the treatment of solutions obtained by sulfuric acid leaching of Ural nickel oxide ores. Nickel was concentrated in solution by means of sorption from hydroxide slurry using amino carboxylic ion exchange resins, then nickel was stripped from loaded resin to obtain a strip solution containing about 30-35 kg/m³ nickel. Nickel was precipitated in the form of hydroxide precipitate from the purified leach solution that resulted in no less than 96,5% nickel extraction from leach solution to the concentrate.

Түйінді сөздер: сорбия, ионитер, тотиктырылган никельди кендер, сілтіміз, кальций оксиді, гидроокисид, ионит.

Ключевые слова: сорбция, осаждение, окисленные никелевые руды, выщелачивание, оксид кальция, гидроксид, ионит.

Key words: sorption, precipitation, nickel oxide ore, leaching, calcium oxide, hydroxide, ionite.

Как известно, окисленные никелевые руды являются важным сырьем никелевой промышленности России. В частности, в Уральском регионе сосредоточены достаточно большие запасы никеля в виде данного типа руд [1]. В основу технологии переработки окисленных руд на Урале положены пирометаллургические процессы, предусматривающие либо шахтную плавку на штейн, либо восстановительную электроплавку на ферроникель [2]. Однако, оба варианта эффективны для относительно богатых руд, содержащих не менее 1,4% никеля [3]. В то же время, запасы богатых руд стремительно истощаются, в связи с чем традиционная схема производства никеля из уральских руд становится все менее рентабельной.

Выход может быть найден при полной или частичной замене пирометаллургических процессов на гидрометаллургические. Предполагается, что никель из окисленных руд можно эффективно переводить в растворы способами кислотного выщелачивания. Ряд исследователей показали возможность реализации гидрометаллургического вскрытия руд методами кучного и чанового выщелачивания [4, 5]. В дальнейшем полученные растворы необходимо перерабатывать по гидрометаллургической схеме. В то же время, многокомпонентный элементный состав полученных растворов сильно осложняет технологию выделение никеля из них.

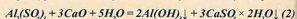
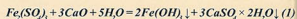
В рамках данной работы была разработана и в крупномасштабных лабораторных масштабах испытана гидратно-сорбционная технология переработки данных растворов. Для разработки ее использовались реальные технологические растворы после выщелачивания руд ряда месторождений Урала, имеющие следующий состав, кг/дм³: 1,5-1,7 Ni; 0,01-0,03 Co; 4-15 Fe; 0,3-0,85 Al; 5-15 Mg; 0,3-0,6 Ca; 0,3-1,6 Si; 0,05-0,23 Cr; 0,2-0,66 Mn; 2-5 H₂SO₄. Содержание никеля в пробах руд, используемых для получения никелевых продуктивных растворов, варьировалось от 0,73% до 1,10%. Таким образом,

использованные пробы наиболее полно характеризуют запасы забалансовых никелевых руд Урала, отработка которых пирометаллургическими способами в настоящее время нерентабельна [3-5].

Реализованная технологическая схема предполагает сорбционное концентрирование никеля на аминокрбонкислотном амфолите с последующей десорбцией и переработкой десорбата до товарных соединений никеля. В качестве ионитов могут быть использованы различные аминокрбонкислотные смолы отечественного и импортного производства [6, 7]. Основные операции технологической схемы приведены на рисунке. Все операции схемы (за исключением осаждения никелевого концентрата) отработаны при температуре 20-22°C, то есть подогрева больших потоков растворов и пульпы не требуется.

Поскольку для эффективного сорбционного концентрирования никеля и кобальта необходимо добиться максимальной очистки раствора от алюминия и железа [6-8], первоначальным этапом целесообразно осуществить операцию частичной нейтрализации продуктивного никелевого раствора суспензией известкового молока с выделением данных примесей в виде нерастворимых гидроокисей. Кроме того, в осадок переходит кальций в виде гипса. При этом необходимо минимизировать потери никеля с гидратным осадком.

Процесс нейтрализации протекает по следующему реакциям:



Отмечается также частичное выпадение гидроокиси никеля по схеме:



Время достижения равновесия на данной операции составляло около 2,5 часа. Выявлено, что оптимальная область pH нейтрализации находится в интервале 3,5-4,0. Дальнейшее повышение pH нейтрализации нецелесообразно, так как приводит к резкому росту потерь никеля с осадком: от 4,1% – при $pH = 4,0$ до 8,8-12,8% при $pH = 4,5-5,5$. Образующаяся на стадии нейтрализации I пульпа далее направляется на противоточную сорбцию в каскаде из последовательно соединенных аппаратов (сорбционных пачуков).

Режимы сорбции отработаны в лабораторном противоточном процессе. При этом на стадию сорбции подается ионит в водородной форме, что обуславливает необходимость корректировки pH пульпы в сорбционных пачуках известковым молоком. Было выявлено, что проведение противоточного процесса из пульпы, нейтрализованной до $pH = 3,5-4,0$, позволяет обеспечить содержание никеля в хвостовой пульпе на выходе из каскада на уровне 0,02-0,05 кг/м³. При этом происходит обогащение фазы ионита по никелю до концентрации 30-35 кг/м³. Далее проводится отделение смолы от пульпы на виброгорхоте с последующей отмывкой оборотной водой. После этого ведется донасыщение ионита товарным регенератом до содержания никеля в смоле на уровне 45-47 кг/м³.

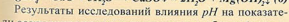
Десорбция никеля с донасыщенного сорбента осуществляется раствором серной кислоты 80-100 кг/м³. Образующийся десорбат направляется частично на донасыщение, а основная часть поступает на переработку с выделением товарного продукта.

Полученный товарный регенерат, направляемый на получение товарного концентрата, характеризуется следующим составом, кг/м³: $Ni - 30-35$, $Fe \leq 0,20$; $Al \leq 0,05$; $Cr \leq 0,01$; $Mn \leq 0,60$; $Mg - 1-2$; $Ca - 0,2-0,6$; $SO_2 - 60-80$, $H_2SO_4 \leq 10$.

После десорбции смола, находящаяся в катионной форме, отмывается от содержащейся в поровом пространстве зерен серной кислоты промывным оборотным раствором, после чего подается в цикл сорбции. Перезарядка смолы в натриевую форму не требуется (смола находится в кальциевой форме). Маточный раствор промывки смешивается с маточным раствором донасыщения, после чего объединенный раствор направляется на приготовление десорбирующего раствора.

Как известно, при выщелачивании окисленных никелевых руд в раствор переходят очень большие количества магния, находящегося в растворе. Таким образом, необходимо химическими способами выводить магний из оборотного раствора, то есть вводить в схему операцию магниевой очистки. Данный процесс (нейтрализация II) наиболее целесообразно проводить путем осаждения гидроксида магния из хвостовой пульпы сорбции никеля.

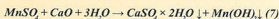
Процесс осаждения магния протекает по схеме:



Результаты исследований влияния pH на показатели осаждения магния представлены в таблице (на примере пробы хвостовой пульпы со стадии сорбции, содержащей 13,0 кг/м³ магния).

Во всех случаях время установления указанных значений pH составляло около 2 часов, что можно принять за рекомендуемую длительность операции в технологическом процессе.

По данным таблицы можно рекомендовать проводить операцию очистки от магния при $pH = 10-11$. В данном случае, при небольшом избытке известкового молока (не более 5% от стехиометрически необходимого) обеспечивается достаточно полное выделение примесей магния и сульфатов в осадок сульфата кальция и гидроксида магния, так называемый гипсогидратный осадок. Кроме того, вместе с магнием при указанных значениях pH полностью осаждаются гидроокись марганца:



Пульпа, получаемая в операции доосаждения магния, поступает на фильтрацию, после чего осадок отправляется в отвал, а очищенный раствор поступает в оборотное использование внутри технологической схемы: часть раствора – на выщелачивание, а часть используется на операции промывки и приготовления десорбирующего раствора.

Большой выход гидратного осадка после нейтрализации II (250-300 кг/м³) позволяет исключить применение процесса сгущения, так как полученная пульпа совершенно не уплотняется. Поэтому рекомендовано направлять пульпу непосредственно на фильтрацию без стадии сгущения. Отфильтрованный осадок гипсогидратов содержит, в расчете на сухое, %: $Ni - 0,01-0,02$; $Fe - 3,5-4,7$; $Al - 0,3-0,7$; $Mn - 0,2-0,5$; $Mg - 6-10$; $Ca - 20-25$; $SO_2 - 43-50$.

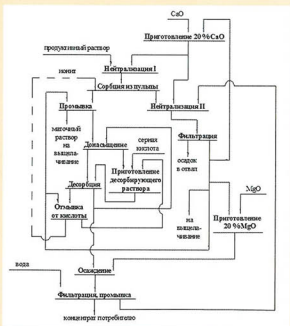


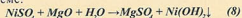
Рисунок. Технологическая схема переработки растворов после выщелачивания окисленных никелевых руд.

Показатели осаждения магния в зависимости от расхода осадителя

	Значения показателей процесса в зависимости от конечного значения pH пульпы					
	9,0	9,5	10,0	10,5	11,0	11,5
Концентрация Mg в фильтрате, кг/м ³	5,10	2,21	0,560	0,460	0,350	0,250

Осаждение никелевого концентрата осуществляется 20% суспензией жженой магнезии (MgO) при pH = 7,0-7,5. В качестве жженой магнезии использовался продукт ОАО «Магнезит» (г. Сатка).

Процесс получения концентрата никеля протекает по схеме:



Полученный осадок гидроокиси никеля отфильтровывается, промывается оборотной водой и отправляется потребителю. Содержание никеля в твердой фазе товарного концентрата составляет 35-43%. При осаждении необходимо поддерживать температуру среды не ниже 60°C (при более низкой температуре осаждения не происходит). Повышение pH осаждения концентрата выше 7,5 нецелесообразно, так как приводит к значительному перерасходу реагента-осадителя и резкому снижению качества концентрата.

Выбор окиси магния в качестве осадителя гидроокиси никеля обусловлен изначальным наличием в схеме узла вывода магния из оборотных растворов. В результате, маточные растворы, содержащие магний, после осаждения и промывки концентрата направляются на операцию магниевой очистки (нейтрализации II), что позволяет создать полностью замкнутый водооборот в технологической схеме. Кроме того, использование оксида магния вместо гидроксида натрия благоприятно из экологических соображений,

так как позволяет исключить накопление натрия в оборотных растворах.

В целом, сквонное извлечение никеля из продуктивного раствора в химконцентрат достигает 96,5-98,0% при рабочей обменной емкости сорбента по никелю около 30-35 кг/м³, что является весьма высоким технологическим показателем, особенно в условиях отсутствия в схеме технологических операций, связанных с подогревом растворов и пульпы.

Выводы

Разработана и испытана в укрупненных лабораторных масштабах технологическая схема переработки растворов после выщелачивания окисленных никелевых руд, предполагающая сорбционное концентрирование никеля из гидратных пульп. Показана высокая эффективность работы данной схемы при переработке бедных никелевых растворов. При регенерации ионита содержание никеля в товарном десорбате составляет 30-35 кг/м³, что обеспечивает, в свою очередь, двадцатикратное концентрирование никеля в растворах, очищенных от примесей. Осаждение химконцентрата из данных растворов позволяет получить товарный продукт с содержанием никеля не менее 35% при извлечении на уровне 96,5-98,0%. Применение в качестве щелочных реагентов извести и оксида магния позволяет организовать оборотное использование воды в схеме и исключить появление сточных вод.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнейерсон Я.М. Никель: в 3 т. – М.: ООО «Наука и технологии», 2001. Т.2. – 468 с.
2. Пименов Л.И., Михайлов В.И. Переработка окисленных никелевых руд. – М.: Металлургия, 1972. – 329 с.
3. Основные направления развития технологии переработки окисленных никелевых руд / Резник И.Д., Ермаков Г.П., Тарасов А.В. // Цветные металлы. – 2003, №3. – С. 22-27.
4. Аленичев В.М. Физико-химические особенности процесса кучного выщелачивания окисленных никелевых руд Урала с использованием растворов серной кислоты / В.М. Аленичев, А.Б. Уманский, А.М. Ключников // Вестник Воронежского государственного университета. Сер.: Химия. Биология. Фармация. 2013, №2. – С. 9-14.
5. Аленичев В.М. Гидрометаллургическая технология переработки окисленных никелевых руд Урала / В.М. Аленичев, А.Б. Уманский, А.М. Ключников // Вестник Тюменского государственного университета, 2013, №5. – С. 170-177.
6. Maurizia Seggiana, Sandra Vitoloa, Salvatore D'Antoneb. Recovery of nickel from Orimulsion fly ash by iminodiacetic acid chelating resin. Hydrometallurgy, Volume 81, Issue 1, January 2006. – P. 9-14.
7. Исследование свойств амфолитов применительно к извлечению меди из сернокислых пульп / Заставный А.М., Гизанов Г.П., Слобцов Л.Е. // Цветные металлы. 1980, №6. – С. 20-23.
8. Сорбционное разделение кобальта, марганца, никеля и меди в производственных растворах / Панов Д.С., Суднев А.Г., Скороходов В.И. // Металлург. 2012, №3. – С. 85-86.