

УДК 622.346.5:622.765

**Б.О. Дуйсебаев, К.Д. Полиновский, М.П. Копбаева,  
Е.Н. Панова, А.С. Сарсенбаева**

## **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НИКЕЛЕВОЙ РУДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФТОРИРУЮЩИХ АГЕНТОВ**

*Проведены исследования по установлению принципиальной возможности переработки окисленной никелевой руды Кемпирсайского месторождения по фтораммонийной технологии.*

*Ключевые слова: биосфера, шихта, фтораммонийная технология, никелевая руда, силикатные материалы, пирогидролит.*

**Х**имическая технология неорганических веществ отличается энергоёмкостью выделения ценных компонентов из основной сырьевой массы и значительным отрицательным влиянием на биосферу. Тенденции развития химической и металлургической промышленности предъявляют всё более жесткие требования к качеству продукции при неуклонном стремлении к снижению её себестоимости. Эти факторы приводят к необходимости создания принципиально новых химических технологий, в которых минимизировано количество отходов. В идеальной химической технологии любой «отход производства» должен стать коммерческим продуктом, а реагенты, с помощью которых производят выделение продукта, должны подвергаться полной регенерации и возврату в производство.

В связи с этим, работы, направленные на поиск и разработку рентабельных, малоотходных комплексных технологий, являются актуальными. Одной из возможных технологий, отвечающей вышеизложенным требованиям, является фтороаммонийная тех-

нология [1, 2] переработки минерального сырья.

Целью данного исследования является установление принципиальной возможности переработки окисленной никелевой руды Кемпирсайского месторождения по фтораммонийной технологии.

Как известно, в сульфидных и окисленных никелевых рудах минералы никеля представляют собой, соответственно, сульфиды и силикаты. Окисленные руды или руды коры выветривания содержат никель в виде изоморфной смеси гидратированных силикатов никеля и магния типа  $n\text{NiSiO}_3 \cdot m\text{MgSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , образующей гарниерит  $(\text{Ni}, \text{Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , непуит  $(\text{Ni}, \text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , ревинскит и др. подобные минералы. Медь иногда присутствует в этих рудах, но в очень незначительных количествах. Никелю почти всегда сопутствует кобальт, оксиды его часто ассоциированы с минералами марганца. Обычное содержание никеля в окисленных рудах на сухую массу составляет 0,9—1,5 %, кобальта — до 0,15 %.

Пустая порода окисленных руд состоит из гидратированных оксидов

железа, алюмосиликатов, кварца и талька. Особенностью этих руд являются землистое строение, малая прочность кусков и большая гигроскопичность [3].

Предварительная подготовка исследуемой никелевой руды включала в себя измельчение до крупности частиц 0,05—0,1 мм и сушку при температуре 110—115<sup>0</sup>С в течение 4 ч. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре Atom-SCAN-25 был установлен средний элементный состав окисленной никелевой руды. Результаты анализов представлены в табл. 1.

Методика проведения экспериментов по фторированию:

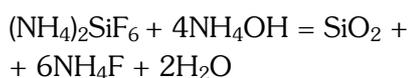
Навеска руды массой 5 г шихтуется с фторидом аммония, взятым с 30 %-ным избытком.

Шихта загружается в тигель, который помещается в реторту и выдерживается при температуре 200, 250<sup>0</sup>С в печи течение 30, 60, 90, 120 мин.

Профторированная масса в дальнейшем выдерживается в течение 1 ч в печи при температуре 350<sup>0</sup>С для обескремнивания руды.

Летучий продукт подвергается растворению в воде с последующим гидролитическим осаждением аммиаком.

Фториды аммония являются наиболее удобным фторирующим агентом для разложения силикатных материалов. Фториды аммония реагируют с оксидом кремния с образованием гексафторосиликата аммония, который при температуре выше 320<sup>0</sup>С сублимируется, таким образом, происходит отделение кремния от основной массы. Далее летучий гексафторосиликат аммония подвергается гидролитическому осаждению аммиачной водой:



Реакция между гексафторосиликатом аммония и аммиаком носит обратимый характер, на чем и основана возможность полной регенерации фторида аммония. Равновесие реакции зависит, прежде всего, от температуры процесса. При комнатной температуре (15—20<sup>0</sup>С) из раствора гексафторосиликата аммония при добавлении аммиака с некоторым избытком (4—7 г/л) практически моментально протекает осаждение «белой сажи». Обратная же реакция лимитируется скоростью испарения аммиака из раствора, поэтому протекает только при нагреве до 80—90<sup>0</sup>С со сравнительно низкой скоростью.

Важным экономическим фактором является возможность регенерации фторида аммония из гексафторосиликата и возвращение его в голову процесса.

На основании экспериментальных данных по содержанию кремния в продуктах фторирования после нагревания до 350<sup>0</sup>С построен график зависимости степени обескремнивания руды от времени фторирования фторидом аммония при температурах 200 и 250<sup>0</sup>С (рис. 1).

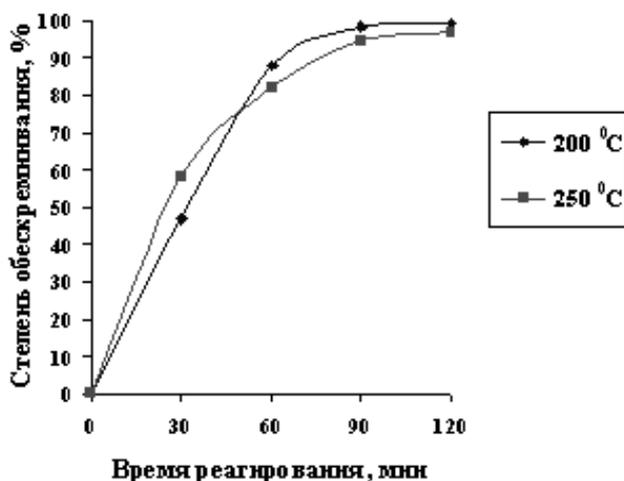
Как видно из рис. 1, наиболее полное отделение оксида кремния из массы руды происходит при температуре фторирования 200<sup>0</sup>С за 1,5 часа, а повышение температуры фторирования до 250<sup>0</sup>С приводит к понижению степени обескремнивания по причине преждевременного испарения фторида аммония. Можно видеть, что максимальная степень обескремнивания, достигнутая в проведенных экспериментах, составила 98 %.

Далее реакционную смесь нагревали в течение 1 ч при 350<sup>0</sup>С. Для отвода газов, содержащих гексафторосиликат аммония, к трубке реторты подсоединяли силиконовый шланг. Шланг опускали в колбу с водой. За-

Таблица 1

**Состав окисленной никелевой руды**

Элементы	Содержание в руде, %								
	Si	Fe	Mg	Ca	Al	Ni	Co	Cr	Cu
Исходная руда	20,2	12,9	2,65	0,57	0,68	0,91	0,022	0,054	0,001



тем в полученный раствор при температуре 50—70 °С добавляли аммиачную воду, в результате чего выпадал осадок аморфного оксида кремния («белая сажа»). Полученный осадок отфильтровывали, многократно промывали водой, сушили, прокаливали при 900 °С и анализировали на содержание кремния. По результатам анализа установлено, что полученное вещество на 80 % состоит из оксида кремния.

Таким образом, на данном этапе работы был успешно решен вопрос обескремнивания исходной руды, что позволило повысить степень ее обогащения по ценным компонентам и выделить кремний в виде «белой сажи».

В результате проведения процесса фторирования при 250 °С был получен нелетучий осадок, содержащий исходные компоненты руды в виде следующих соединений (состав соеди-

нений приводится на основании литературных данных по результатам изучения термограмм соответствующих систем):  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{NiF}_2$  (или  $(\text{NH}_4)_2\text{NiF}_4$ ),  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CoF}_2$  (или  $(\text{NH}_4)_2\text{CoF}_4$ ),  $\text{CrF}_3$  (или  $(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6$ ),  $\text{MgF}_2$ .

После охлаждения содержимое тигля взвешивали и подвергали пирогидролизу с целью дальнейшего разделения ценных компонентов руды.

Методика проведения пирогидролиза.

1) Твердый остаток после фторирования взвешивают и помещают во фторпластовую лодочку.

2) Лодочку с содержимым помещают в реторту и обрабатывают водяным паром при температуре 200–250 °С.

3) После охлаждения твердый остаток взвешивают, затем прокаливают при температуре 150—200 °С с целью его дегидратации.

Исходя из свойств фторидов исследуемых элементов, предполагается, что в результате проведения пирогидролиза при 250 °С железо должно перейти в оксидную форму. В твердом остатке также должны остаться фториды магния и кальция. Фториды кобальта, никеля, алюминия и хрома после выщелачивания перейдут в раствор, из которого могут быть извлечены путем дробного осаждения.

Извлечение растворимых соединений осуществляли путем выщелачива-

Таблица 2

**Результаты выщелачивания водой твердого остатка пирогидролиза в зависимости от температуры выщелачивающего раствора (Ж:Т=10:1,  $\tau_{\text{прокал.}} = 120$  мин,  $\tau_{\text{выщел.}} = 360$  мин)**

Температура выщелачивания, °С	Степень извлечения при выщелачивании, %				
	никель	кобальт	алюминий	железо	хром
20	14,3	32,9	1,6	0,03	4,5
50	50,7	70,0	8,6	5,5	25,4

ния водой. Навеску руды после пирогидролиза помещали в коническую колбу, приливали воду в соотношении Ж:Т=10:1 и периодически перемешивали, затем пульпу фильтровали на вакуум-фильтре. В растворе после выщелачивания определяли концентрацию никеля, кобальта, железа, алюминия и хрома. Извлечение никеля рассчитывали также по его остаточному содержанию в кеках выщелачивания.

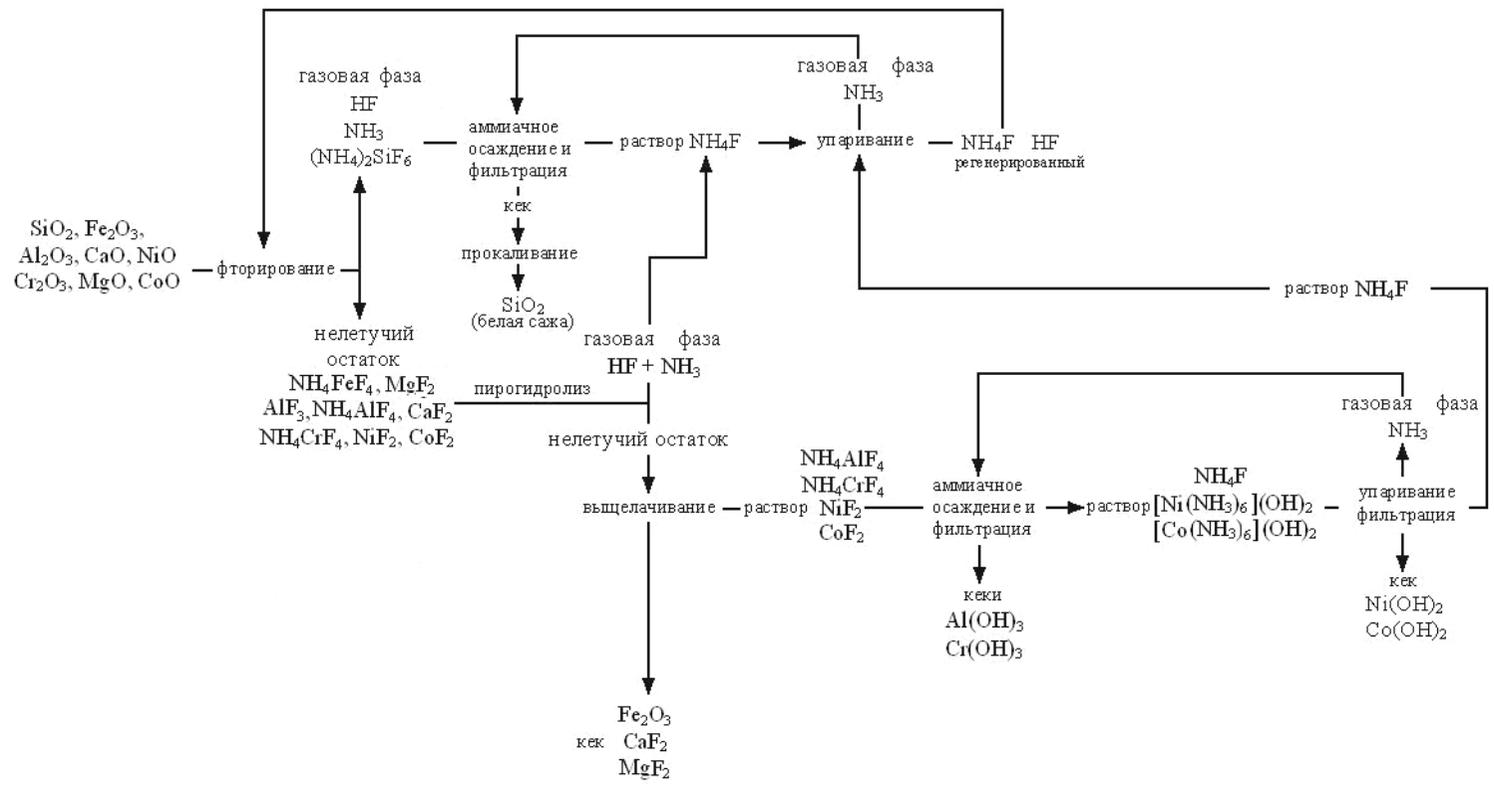
В табл. 2 приведены результаты выщелачивания водой твердого остатка пирогидролиза после прокаливания в зависимости от температуры выщелачивающего раствора.

Степень извлечения металлов при выщелачивании водой нелетучего остатка пирогидролиза существенно возрастает при повышении температуры. Для повышения степени извлечения при водном выщелачивании необходимо проводить выщелачивание при температуре 90-100 °С, причем желательно постоянно производить механическое удаление пассивирующих пленок (например, ультразвуком либо путем активного перемешивания пульпы), так как поверхность гранул фторидов экранируется оксидом железа, образовавшимся при пирогидролизе.

Известно, что оксиды указанных металлов, в отличие от фторидов, практически нерастворимы в воде. В то же время растворимость фторидов достаточно велика. Тот факт, что при температуре выщелачивания, равной 50 °С, наблюдается существенное извлечение железа в раствор, может

иметь следующее объяснение. Как указывалось выше, окисленные руды или руды коры выветривания содержат никель в виде изоморфной смеси гидратированных силикатов никеля и магния типа  $n\text{NiSiO}_3 \cdot m\text{MgSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , образующей гарниерит, непуит, ревдинскит и др. подобные минералы. Пустая порода окисленных руд состоит из гидратированных оксидов железа, алюмосиликатов, кварца и талька.

В рудных минералах никель может частично замещаться на железо (2+). В процессе выветривания железо сначала выщелачивается из руды карбонатными растворами и преосаждается в виде карбоната железа (2+), а затем окисляется в гидратированные оксиды железа (3+). Таким образом, в руде железо преимущественно присутствует в степени окисления (3+), однако неизбежно наличие незначительного количества в руде железа в степени окисления (2+). При фторировании руды гидратированные оксиды железа (3+) конвертируются в трифторид железа, легко разлагающийся при последующем пирогидролизе, а оксиды железа (2+) — в дифторид железа, который при пирогидролизе практически не разлагается. Этим и объясняется тот факт, что 5,5 % от содержащегося в руде железа переходит в дифторид железа и после пирогидролиза остается в негидролизованной форме.



**Рис. 2. Технологическая схема фтораммонийного разделения окисленной никелевой руды**

Для обеспечения полноты гидролиза железа необходимо вести фторирование с продувкой кислородом для полного перевода железа в степень окисления (3+).

Таким образом, в результате проведения эксперимента был получен твердый остаток, содержащий кальций, магний, железо, и раствор, содержащий в значительных количествах никель и кобальт. Не удалось добиться однозначного перевода алюминия и хрома в одну из фаз. Это связано с тем, что при фторировании и пирогидроллизе данных элементов протекает ряд сложных процессов с образованием смеси простых и комплексных фторидов, оксифторидов, оксидов и гидроксидов, имеющих различную растворимость в воде. Перевода алюминия и хрома в одну из фаз можно достичь путем варьирования условий фторирования и пирогидролиза. В том случае, если алюминий, хром, никель и кобальт переходят в раствор, их разделения можно достичь аммиачным осаждением. Этот процесс хорошо известен и основан на различии в рН осаждения и комплексообразующих свойств данных катионов [5].

После экспериментального подтверждения возможности протекания процессов фторирования смеси и

разделения ее на индивидуальные компоненты была составлена технологическая схема процесса, приведенная на рис. 2.

Все операции, показанные на технологической схеме, реализуемы в промышленных масштабах. Химической промышленностью выпускаются необходимые аппараты, основные из них: барабанные вращающиеся печи, аппараты с мешалками, вакуумные фильтры и пресс-фильтры.

Последующая переработка полученных продуктов и полупродуктов возможна по различным технологическим схемам. Основной продукт — кек гидроксидов никеля и кобальта — поступает непосредственно в никелевое производство, поскольку известен целый ряд технологий разделения никеля и кобальта, всегда сопутствующих друг другу в руде. Фторид кальция наиболее рационально использовать в качестве сырья для производства плавиковой кислоты либо различных неорганических фторидов (натрия, алюминия, аммония), что позволит вернуть в производство содержащийся в нем фтор. Гидроксид алюминия может быть использован в алюминиевом производстве, а гидроксид хрома — в производстве полировальных порошков.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Галогенаммонийное разделение минеральной оксидной смеси на индивидуальные компоненты // Химическая промышленность сегодня. — 2007. — №3. — С. 6—11.

2. Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Разделение кремний-железо-медно-никелевого концентрата фтороаммонийным методом на

индивидуальные оксиды // Изв. ТПУ. Серия химическая. — №9. — 2007.

3. Борбат В.Ф. Гидрометаллургия. М.: Metallurgy, 1986.

4. Раков Э.Г., Тесленко В.В. Пирогидролит неорганических фторидов. М.: Энергоатомиздат, 1987. — 153 с.

5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1989. **ПЛАЗ**

#### КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Дуйсебаев Б.О., Полиновский К.Д., Копбаева М.П., Панова Е.Н., Сарсенбаева А.С. — НАК «Казатомпром», Институт высоких технологий, Республика Казахстан, г. Алматы.