

*На правах рукописи*

**КШУМАНЕВА Елена Сергеевна**

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА  
ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ  
ОСТАТКОВ СИНТЕЗА КАРБОНИЛЬНОГО НИКЕЛЯ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных,  
цветных и редких металлов

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Апатиты  
2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананева Кольского научного центра РАН.

**Научный руководитель** кандидат химических наук, доцент,  
Касиков А.Г.

**Официальные оппоненты** доктор технических наук, профессор  
Соложенкин П.М.

доктор технических наук  
Захаров В.И.

**Ведущая организация** ОАО «Кольская ГМК»

Защита состоится «25» марта 2011 г. в 11 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета при Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН по адресу: 184209 Мурманская область, г. Апатиты, Академгородок, д. 26 А.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН, г. Апатиты.

Автореферат разослан «    » февраля 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета, к.т.н.

П.Б.Громов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

**Актуальность работы.** Мировой рост потребления продукции карбонильной металлургии вызывает необходимость увеличения объемов ее производства. Расширение объемов карбонильного производства сопряжено с получением больших количеств остатков синтеза (ОС), в которых концентрируются медь, кобальт и платиновые металлы (ПМ). В связи с тем, что содержание ПМ в ОС, образующихся в ОАО «Кольская ГМК», на порядок меньше чем в анодных шламах, их совместная переработка невозможна. В настоящее время ОС подвергают обжигу, сопровождающемуся выделением сернистого газа, и направляют в рафинировочный цех на получение никелевых анодов, что приводит к обогащению никелевого материала медью и потере цветных и платиновых металлов.

Более рациональной представляется переработка ОС гидromеталлургическими способами. В настоящее время за рубежом действует технология компании INCO, основанная на двустадийном автоклавном сернокислотном выщелачивании ОС. Кроме высокой энергоемкости процесса при автоклавном выщелачивании существуют жесткие требования к гранулометрическому составу сырья, что обуславливает необходимость дополнительных операций его измельчения и классификации.

Гидromеталлургические процессы, основывающиеся на выщелачивании в хлоридных средах, позволяют перерабатывать сульфидные материалы с более крупным размером частиц при атмосферном давлении с высокой степенью эффективности независимо от масштаба производства.

Совершенствование и практическое применение гидрохлоридных процессов при переработке минерального и техногенного сырья, обеспечивающее снижение вредных выбросов, вовлечение в производство низкокачественных, нетрадиционных промпродуктов и повышение комплексности его использования, требует расширения и углубления знаний о физико-химических и химических закономерностях поведения фазовых составляющих этих материалов с целью создания эффективных методов извлечения ценных компонентов.

В связи с изложенным, разработка комплексной гидromеталлургической технологии переработки ОС является актуальной задачей, решение которой позволит повысить извлечение цветных металлов и получить кондиционные концентраты ΣПМ, снизить энергозатраты, а также вывести медь из цикла рафинирования никеля.

Исследования выполнялись в соответствии с планом НИР ИХТРЭМС КНЦ РАН («Разработка и совершенствование технологических процессов переработки промпродуктов и отходов медно-никелевого производства»),

тема 6-95-3415 номер гос. регистрации: 01.2.00.102653), при финансовой поддержке РФФИ(грант 08-03-98813-р\_север\_a) и гранта «Ведущие научные школы» (проект № НШ - 4383.2006.3).

**Цель работы.** Разработка гидрометаллургической технологии остатков синтеза карбонильного никеля с получением кондиционных концентратов платиновых металлов и солей кобальта.

Для достижения цели потребовалось решение *следующих задач*:

- уточнение минералогического состава ОС;
- изучение физико-химических закономерностей процессов растворения сульфидов меди, никеля и кобальта в хлоридных и сульфатных средах;
- выбор состава растворов и оптимизация режима гидрохлоридного выщелачивания ОС;
- изучение реакционной способности промежуточных фаз – тиошпинелей – в хлоридных и сульфатных средах и при хранении в атмосферных условиях;
- определение оптимальных условий экстракционного извлечения меди с получением оборотных растворов для исходного выщелачивания;
- разработка технологической схемы переработки ОС;
- выбор оптимальных условий получения основного карбоната кобальта из растворов хлорида кобальта(II) с низким содержанием Na и Cl.

**Научная новизна.** Впервые показано, что:

- полное растворение халькозина ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) в хлоридной среде с использованием в качестве окислителя ионов  $\text{Cu(II)}$  происходит при окислительно-восстановительном потенциале  $(\text{ОВП}) \leq 0.4$  В, поддерживаемом подачей газообразного хлора;
- выщелачивание пентландита  $((\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8)$  в системе  $\text{FeCl}_3\text{-CuCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$  протекает без образования промежуточных фаз и сопровождается рядом синергетических эффектов, зависящих от соотношения компонентов системы и характеризующихся значительным увеличением скорости растворения исходного материала;
- фазовые преобразования Со-пентландита  $(\text{Co}, \text{Me})_9\text{S}_8$  (где Me – Ni, Fe, Cu) при выщелачивании в хлоридной среде зависят от его состава. При изоморфном замещении кобальта в  $\text{Co}_9\text{S}_8$  такими элементами, как Fe и Cu в хлоридных средах при  $\text{ОВП} > 0.04$  В Со-пентландит преобразуется в устойчивые Со-Ni тиошпинели  $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$ ;
- тонкодисперсные тиошпинели  $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$  в атмосферных условиях обладают высокой активностью и в присутствии воды относительно быстро окисляются с образованием кристаллогидратов сульфатов кобальта и никеля;
- в хлоридных средах тиошпинели  $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$  растворяются при окислении сульфидной серы до сульфатной при  $\text{ОВП} > 0.5$  В с опережающим переходом никеля в раствор выщелачивания.

Выполненные физико-химические исследования послужили основой для разработки новых методов переработки ОС.

Определены основные факторы, влияющие на состав основного карбоната кобальта при осаждении его раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  из растворов  $\text{CoCl}_2$ , и найдены оптимальные условия получения соли с низким содержанием  $\text{Cl}$  и  $\text{Na}$ .

Научная новизна проведенных исследований подтверждается разработкой двух новых технологических процессов, защищенных патентами РФ.

**Практическая значимость полученных результатов.** Разработана комбинированная технологическая схема переработки ОС, включающая гидрохлоридное выщелачивание меди с последующим извлечением ее экстракцией и получением оборотных растворов для выщелачивания исходного сырья. Её основные технологические переделы испытаны в полупромышленном масштабе на комбинате «Североникель».

Полученные физико-химические закономерности поведения сульфидов меди, никеля и кобальта в хлоридных и сульфатных средах могут быть использованы при создании экологически чистых гидрометаллургических технологий переработки сульфидного сырья в качестве альтернативы его пирометаллургической переработки.

По разработанной гидрометаллургической технологии остатков синтеза карбонильного никеля получены концентраты с содержанием от 1 до 10 мас. %  $\Sigma\text{ПМ}$ .

По разработанному способу на комбинате «Североникель» Кольской ГМК произведено более 1500 т соли основного карбоната кобальта.

***Основные положения, выносимые на защиту:***

- данные по кинетике и механизмам гидрохлоридного выщелачивания фазовых составляющих ОС в системах  $\text{HCl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2\text{-Cl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2\text{-Cl-Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,
- данные по изучению реакционной способности тиошпинелей в системах  $\text{HCl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2\text{-Cl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2\text{-Cl-Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O-O}_2$ ,
- технологическая схема переработки ОС путём гидрохлоридного выщелачивания с селективным извлечением из полученных растворов меди анионообменной жидкостной экстракцией и получением 1÷10 мас.% концентратов  $\Sigma\text{ПМ}$ ,
- способ производства основного карбоната кобальта из растворов  $\text{CoCl}_2$ .

**Личный вклад автора** состоит в проведении экспериментальных исследований, опытных испытаний, интерпретации и обобщении полученных результатов, формулировке выводов, публикации полученных

результатов.

**Апробация работы.** Результаты работы доложены и обсуждены на II и IV Ферсмановской научной сессии Кольского отделения Российского минералогического Общества (г.Апатиты, 2005 и 2007гг.), Международной конференции «Наука и образование» (г.Мурманск, 2005г.), Международном совещании «Современные проблемы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья» (г.Санкт-Петербург, 2005г.), XVIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (г.Москва, 2006г.), IV Ферсмановской научной сессии Кольского отделения Российского минералогического общества (г.Апатиты, 2007г.), V Международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (г.Санкт-Петербург, 2008г.), Всероссийской научной конференции с международным участием «Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов» (г.Апатиты, 2008г.), I научно-практической конференции «Новые подходы в химической технологии и практика применения процессов экстракции и сорбции» (г.Санкт-Петербург, 2009г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 32 научные работы, в том числе 6 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, и получено 2 патента РФ.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, выводов и 3 приложений. Работа изложена на 197 страницах основного текста, включая 25 таблиц и 74 рисунка, список использованных источников из 241 наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

**Во введении** обоснована актуальность исследований, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** рассмотрены известные способы переработки остатков синтеза карбонильного никеля (ОС) за рубежом и в России, а также основные гидрометаллургические способы переработки сульфидных материалов, содержащих Ni-Cu-Co и ПМ, включающие выщелачивание в аммиачной, сульфатной, сульфатно-хлоридной и хлоридной среде. Приведены данные об использовании гидрометаллургических технологий переработки сульфидных материалов в промышленности.

**Во второй главе** охарактеризованы объекты исследования и используемые реагенты, описаны методики проведения экспериментов, приведены химические и физико-химические методы анализа, которые применялись в работе.

Минералогические исследования образцов выполнялись с

использованием микроскопа «Ультрафот-3» фирмы Opton, основные фазы анализировались рентгеноспектральным методом (РСМА) на микронзондовом анализаторе MS-46 Cameca. Дифференциально-термический анализ проводили на дериватографе Q-1500D системы Паулик–Паулик–Эрдеи (Венгрия) в платиновых и кварцевых тиглях. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре «ДРОН-2» в  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении. Удельную площадь поверхности образцов проводили на анализаторе Flow Sorb 2300 П. Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) в растворах измеряли на вольтметре «В7-77» (электрод сравнения — хлорсеребряный (Ag/AgCl), индикаторный — платиновый). Морфологию поверхности частиц исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Leo-420.

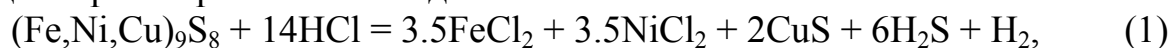
Для математической обработки экспериментальных данных, полученных в ходе выщелачивания, были использованы уравнения: Ерофеева-Колмогорова, Яндера, Гистлинг-Броунштейна и «сжимающейся сферы». Полученные величины констант скорости реакций использовали для определения кажущихся энергий активации процессов графическим методом в координатах Аррениуса ( $\ln k$  от  $1/T$ ). Статистическая обработка результатов экспериментальных данных выполнялась в табличном процессоре Excel 2007 и программе STATISTICA 6.0.

**В третьей главе** исследованы закономерности растворения сульфидов цветных металлов при выщелачивании ОС в хлоридных средах в зависимости от  $T$ , продолжительности процесса,  $T:Ж$ , концентрации окислителей и хлоридного иона, а также ОВП в растворе.

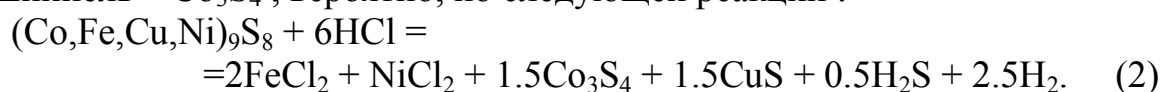
Определен фазовый состав ОС, который представлен халькозином  $\text{Cu}_2\text{S}$  (50 %) и многокомпонентной фазой (50 %), включающей: пентландит ( $\text{Ni}_{3,2}\text{Fe}_{3,4}\text{Cu}_{2,2}\text{Co}_{0,2}\text{S}_8$ ), кобальтпентландит ( $\text{Co}_{4,8}\text{Fe}_{2,1}\text{Cu}_{1,3}\text{Ni}_{0,8}\text{S}_8$ ) и медный твердый раствор ( $\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{S}$ ).

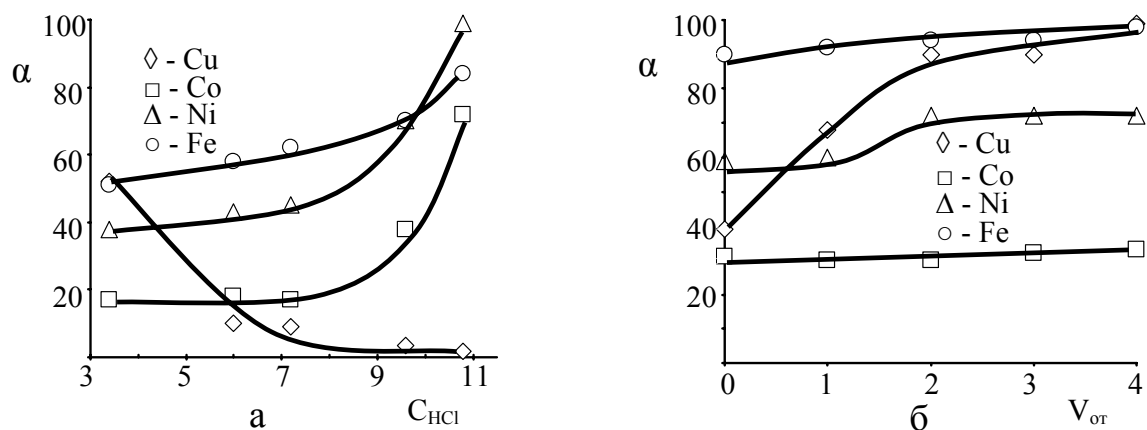
*Выщелачивание ОС в системе HCl-H<sub>2</sub>O.* Процесс неокислительного выщелачивания осуществляли в двух режимах: замкнутом и с принудительным удалением парогазовой фазы (ПГФ).

В замкнутом режиме (рис. 1, а) при концентрации  $\text{HCl} \leq 3.5$  моль/л и температуре  $> 60^\circ\text{C}$  степень извлечения меди в раствор не превышает 56.7%. При повышении концентрации  $\text{HCl} > 3.5$  моль/л происходит ускорение процесса растворения пентландита:



Значительная часть Со-пентландита (~25%) преобразуется в тиошпинель –  $\text{Co}_3\text{S}_4$ , вероятно, по следующей реакции:





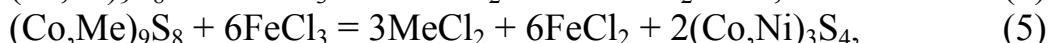
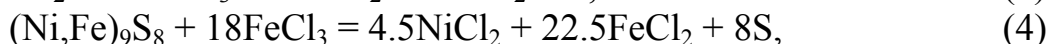
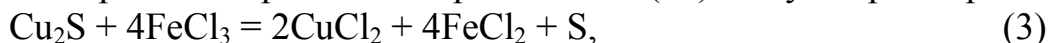
**Рис. 1.** Зависимость степени извлечения компонентов ОС (α, %):  
 а – от концентрации HCl (C<sub>HCl</sub>, моль/л) при t = 80°C в замкнутой системе Т:Ж = 1:2, τ = 5 ч; б – от скорости отгонки ПГФ (V<sub>отг</sub>, л/мин) t = 80°C; C<sub>HCl</sub> = 6 моль/л, Т:Ж = 1:4

При создании ОВП в растворе <0 В введением восстановителя, например, металлического никеля, полное растворение Со-пентландита протекает по реакции (1) без образования тиошпинели.

Максимальное извлечение Ni, Co и Fe в раствор при концентрации 11 моль/л HCl и температуре выше 80°C за 5 часов составляет, мас. %: 99.0, 74.0 и 86.0 соответственно. При этом ПМ и большая часть меди (97.5 %) концентрируются в твердом остатке.

Выщелачивание ОС растворами HCl с отгонкой ПГФ (рис. 1,б) показало, что при скорости отгонки 4 л/мин пентландит и халькозин при температуре 80°C за 4-5 часов практически полностью растворяются при концентрации 6.0÷6.5 моль/л HCl. Растворение Со-пентландита протекает по реакции (2) с образованием тиошпинели (Co,Ni)<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, которая при варьировании всех исследованных в этой системе параметров остается инертной.

Выщелачивание ОС в системах FeCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O и FeCl<sub>3</sub>-HCl-H<sub>2</sub>O показало, что окислительное растворение халькозина и пентландита при стехиометрическом расходе хлорида железа(III) по суммарным реакциям:

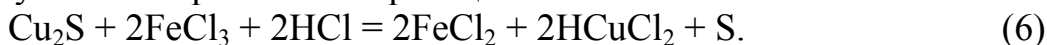


(где Me - Ni, Cu, Fe) достигается при Т:Ж=1:5, температуре 80°C и концентрации FeCl<sub>3</sub> 3.8 моль/л за 4 часа с извлечением, %: Cu – 99.6, Fe – 99.5, Ni – 83.4. Разложение Со-пентландита в этих условиях сопровождается образованием тиошпинели (Co,Ni)<sub>3</sub>S<sub>4</sub> с переходом кобальта в раствор на 27.3%.

Увеличение концентрации свободного хлоридного иона введением HCl



в раствор хлорида железа(III) способствует стабилизации хлоридного комплекса меди(I) в виде  $\text{CuCl}_2^-$ . В результате растворение халькозина в этих условиях протекает по реакции:



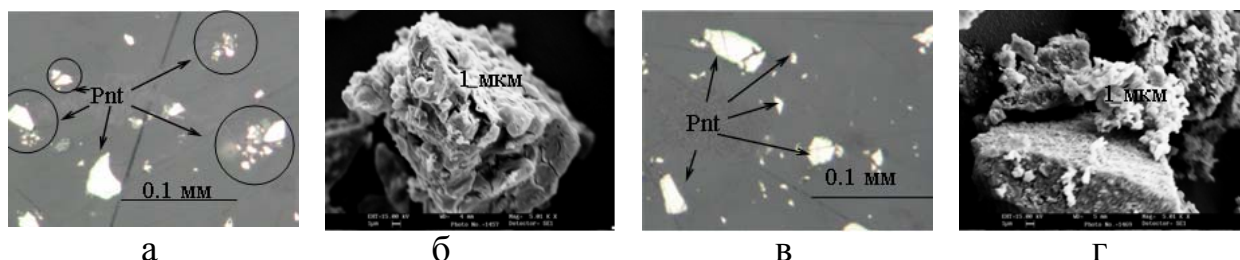
Кобальт независимо от условий выщелачивания на 70-80% остается в виде тиошпинели  $(\text{Co},\text{Ni})_3\text{S}_4$  в твердом остатке, содержащем также элементарную серу и ПМ.

Зависимость степени растворения пентландита от концентрации  $\text{FeCl}_3$  и в большей степени от концентрации  $\text{HCl}$  носит экстремальный характер. Кроме того, при прочих равных условиях на поведение пентландита влияет присутствие в исходном материале  $\text{Cu}_2\text{S}$ . В связи с этим нами было изучено его растворение в хлоридных растворах, содержащих  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{HCl}$ .

*Выщелачивание пентландита в системе  $\text{FeCl}_3\text{-CuCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$*  изучали на мономинеральной фракции природного минерала  $(\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8$  (~95%) и синтезированной смеси сульфидов кобальта, содержащей ~40% стехиометрического кобальтпентландита.

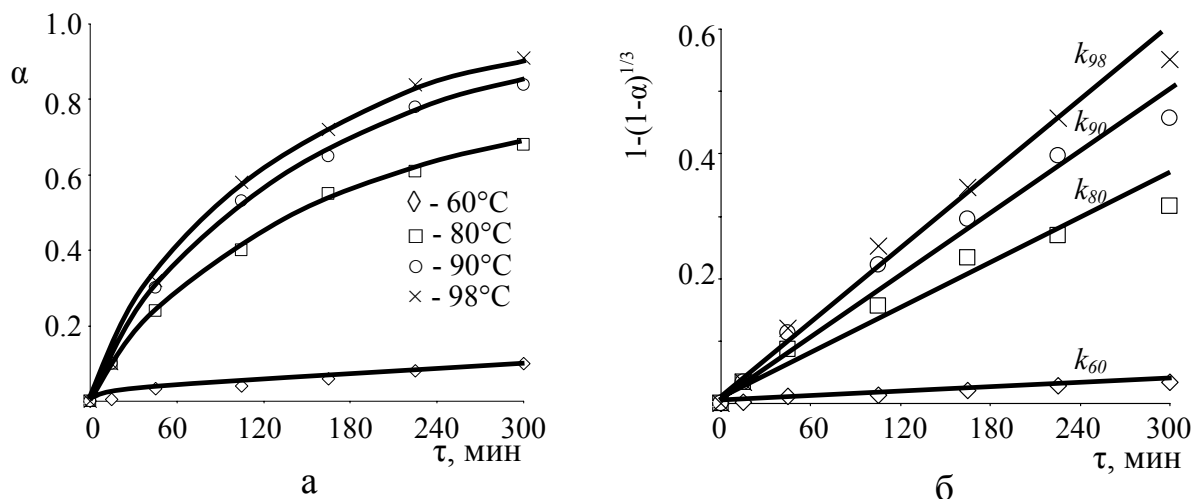
Эксперименты показали, что при растворении пентландита (независимо от происхождения) в бинарных системах при общей концентрации компонентов системы 4 моль/л ( $C_{\text{общ}}$ ) наблюдаются два синергетических эффекта при соотношении  $\text{FeCl}_3:\text{HCl} = 1:1 \div 1.5:2.5$  и  $\text{CuCl}_2:\text{FeCl}_3 = 1:1 \div 1:3$ , выражающихся в увеличении скорости реакции. Наблюдаемые эффекты, скорее всего, связаны с образованием в растворе при названных соотношениях компонентов устойчивых хлоридных полиядерных комплексов типа:  $[\text{HFeCl}_4]$  и  $[\text{CuFeCl}_5]$ .

Минералогический анализ показал, что растворение пентландита протекает без образования промежуточных фаз. Выщелачивание в системе  $\text{FeCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$  сопровождается окклюзией мелких зерен пентландита элементарной серой с их последующей агрегацией вокруг исходного зерна (рис. 2, а, б). При выщелачивании в системе  $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$  при мольном соотношении  $\text{CuCl}_2:\text{FeCl}_3 = 1:1 \div 1:3$  поверхность зерен неразложившегося пентландита чистая (рис. 2, в, г).



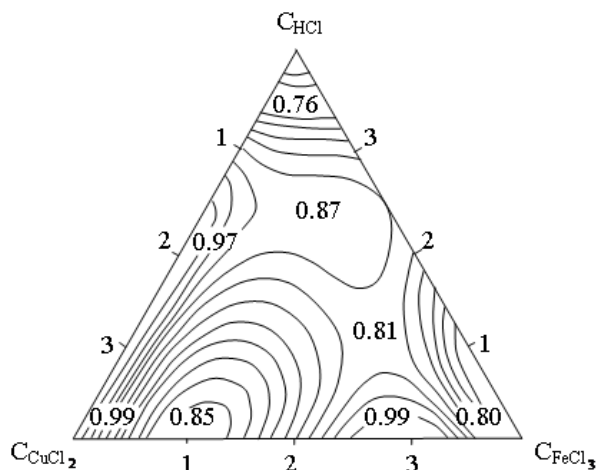
**Рис. 2.** Микрофотографии остатков выщелачивания пентландита: а –  $\text{FeCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ ; в –  $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ . Электронные микрофотографии (СЭМ) отложений серы: б – при выщелачивании в растворе  $\text{FeCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ ; г – при выщелачивании в растворе  $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$

Процесс растворения пентландита (рис. 3) при мольном соотношении  $\text{FeCl}_3:\text{CuCl}_2=1:1$  в интервале температур  $60-98^\circ\text{C}$  контролируется химической реакцией с кажущейся энергией активации ( $E_a$ )  $78.1\pm 5.6$  кДж/моль. Найдено, что константа скорости при увеличении температуры возрастает,  $\text{мин}^{-1}$ :  $k^{60}=0.1\cdot 10^{-3}$ ,  $k^{80}=1.1\cdot 10^{-3}$ ,  $k^{90}=1.6\cdot 10^{-3}$ ,  $k^{98}=1.9\cdot 10^{-3}$ .



**Рис. 3.** Кинетические кривые растворения пентландита (а) и зависимости степени его растворения от времени, представленные в координатах  $1-(1-\alpha)^{1/3}$ -  $\tau$  (б). Состав раствора, моль/л:  $\text{FeCl}_3 - 2$ ,  $\text{CuCl}_2 - 2$ ,  $\text{HCl} - 1$

Моделирование влияния состава раствора на степень растворения пентландита при  $98\pm 0.5^\circ\text{C}$  в тройной системе (поверхность отклика представлена на рис. 4) с использованием симплекс-вершинных планов и обработкой результатов в программе STATISICA 6.0 показало, что процесс адекватно описывается полной кубической моделью (коэффициент детерминации  $R^2 - 0.996$ ,  $p$ -уровень  $- 0.024$ ,  $F$ -критерий  $-40.0$ ) с уравнением регрессии:  $\alpha = 1.00\cdot X + 0.81\cdot Y + 0.76\cdot Z + 0.18 X\cdot Y + 0.38\cdot X\cdot Z + 0.44\cdot Y\cdot Z - 2.27\cdot X\cdot Y\cdot(X-Y) - 0.50\cdot X\cdot Z\cdot(X-Z) - 0.47\cdot Y\cdot Z\cdot(Y-Z) - 2.08\cdot X\cdot Y\cdot Z$  (где  $X - C_{\text{CuCl}_2}/C_{\text{общ}}$ ,  $Y - C_{\text{FeCl}_3}/C_{\text{общ}}$ ,  $Z - C_{\text{HCl}}/C_{\text{общ}}$ ).

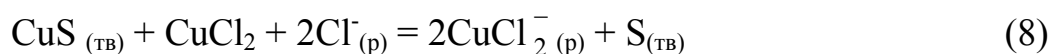
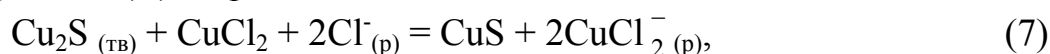


**Рис. 4.** Диаграмма состав-степень разложения пентландита в системе  $\text{FeCl}_3\text{-CuCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ . Условия опытов:  $t - 98^\circ\text{C}$ ,  $\tau - 2$  ч,  $C_{\text{общ}} - 4$  моль/л

Стехиометрический Со-пентландит в аналогичных условиях практически не растворяется. С учетом полученных данных можно предположить, что на образование промежуточных кобальтовых фаз при растворении Со-пентландита в окислительных условиях влияет его состав. Таким образом, образование тиошпинелей происходит в результате диффузии изоморфных примесей (Fe и Cu) из кристаллической решетки Со-пентландита, содержащегося в ОС, в хлоридный раствор.

Выщелачивание ОС в системах  $\text{CuCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$  и  $\text{CuCl}_2\text{-Cl-HCl-H}_2\text{O}$  было проведено с целью снижения содержания железа в растворах выщелачивания. Способность ионов меди образовывать в концентрированных хлоридных средах устойчивые хлорокомплексы приводит к увеличению ОВП пары  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  до  $0.53\div 0.75$  В и делает хлоридные растворы меди(II) эффективными окислителями при выщелачивании сульфидов (рис. 5, а).

Кинетические исследования растворения халькозина при концентрации хлоридного иона 4 и 8 моль/л (рис. 5, б и в) и стехиометрическом расходе хлорида Cu(II) по реакциям:

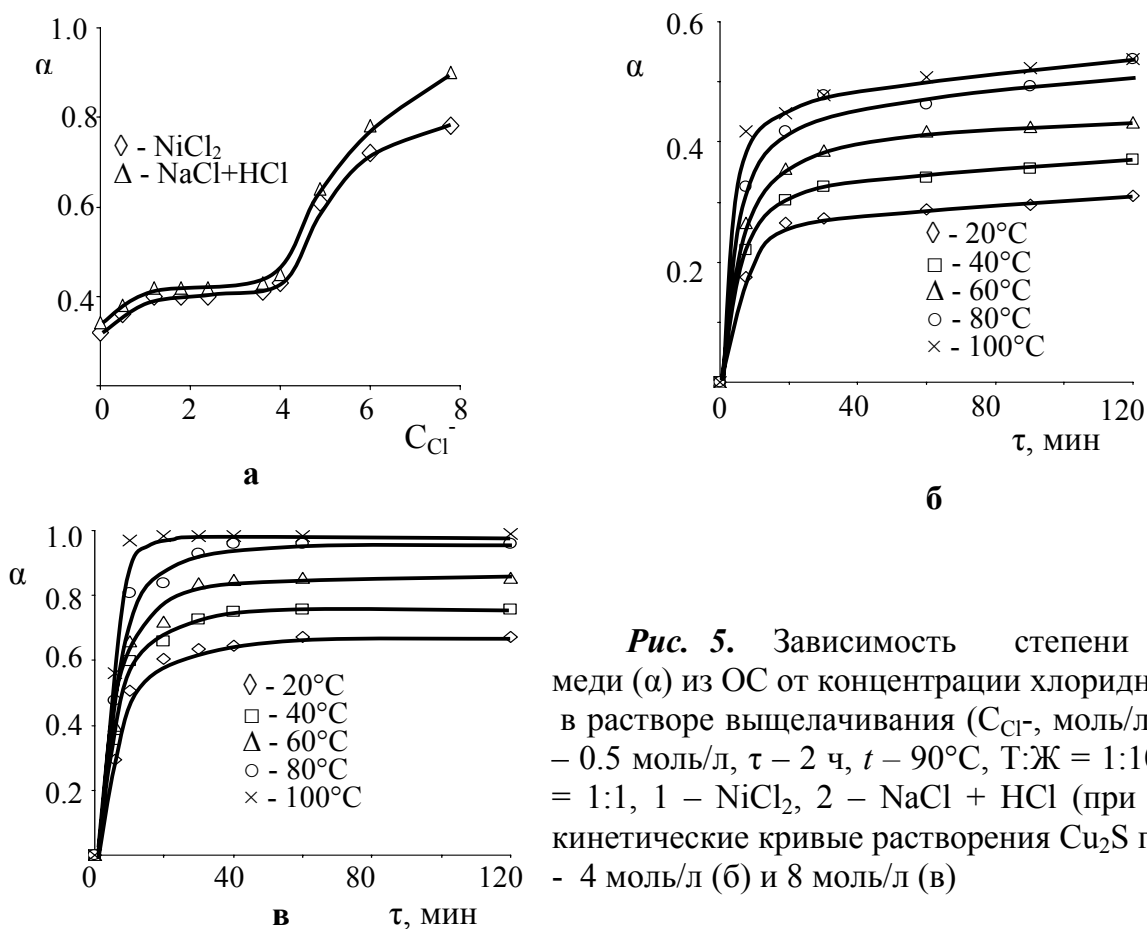


показали, что при концентрации хлоридного иона 4 моль/л полное превращение  $\text{Cu}_2\text{S}$  в  $\text{CuS}$  в интервале температур 293-333 К происходит при  $E_a = 15.7 \pm 0.6$  кДж/моль. Кинетика превращения описывается уравнением Яндера:  $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = k\tau$  ( $k$  – константа скорости реакции), согласно которому процесс протекает в диффузионной области. Найдено, что константа скорости при увеличении температуры возрастает,  $\text{мин}^{-1}$ :  $k^{20}=0.2 \cdot 10^{-3}$ ,  $k^{40}=0.3 \cdot 10^{-3}$ ,  $k^{60}=0.4 \cdot 10^{-3}$ ,  $k^{80}=0.6 \cdot 10^{-3}$ .

Растворение  $\text{Cu}_2\text{S}$  при концентрации хлоридного фона 8 моль/л происходит с образованием  $\text{CuS}$  на первой стадии с  $E_a = 7.2 \pm 0.4$  кДж/моль и может быть описано уравнением:  $\alpha_{\text{хальк.}} = k \cdot \tau_{\text{хальк.}}$ . Константа скорости при увеличении температуры возрастает,  $\text{мин}^{-1}$ :  $k^{20}=5.1 \cdot 10^{-2}$ ,  $k^{40}=6.0 \cdot 10^{-2}$ ,  $k^{60}=6.6 \cdot 10^{-2}$ ,  $k^{80}=8.1 \cdot 10^{-2}$ .

Энергия активации процесса растворения ковеллина на второй стадии, полученная в результате математической обработки экспериментальных кривых с применением уравнения Гистлинг-Броунштейна:  $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3} = k \cdot \tau_{\text{ков.}}$ , составила  $45.9 \pm 0.9$  кДж/моль. Константа скорости при увеличении температуры возрастает,  $\text{мин}^{-1}$ :  $k^{20}=0.6 \cdot 10^{-4}$ ,  $k^{40}=2.0 \cdot 10^{-4}$ ,  $k^{60}=8.0 \cdot 10^{-4}$ ,  $k^{80}=12.0 \cdot 10^{-4}$ .

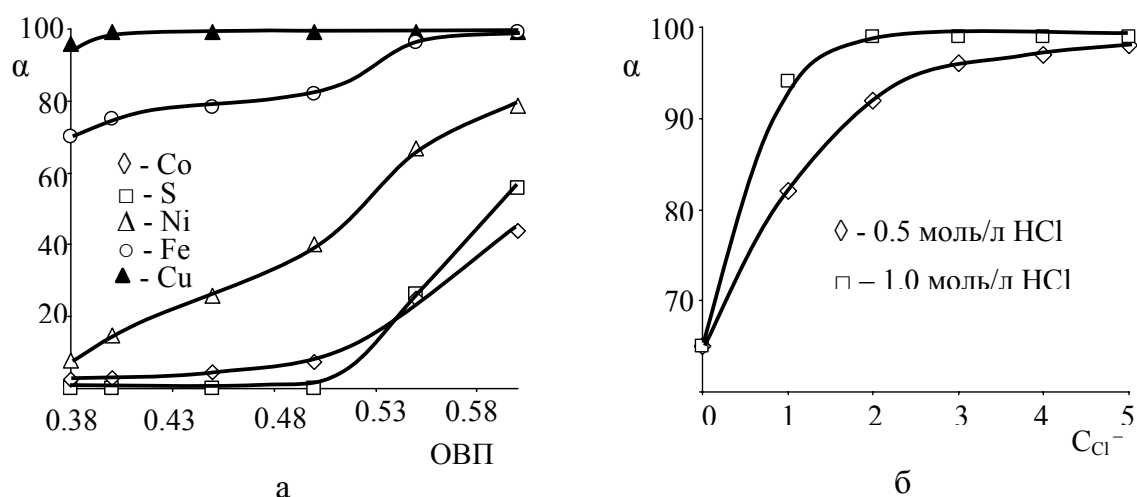
Таким образом, значение  $E_a$  для процесса растворения  $\text{Cu}_2\text{S}$  хлоридом меди(II) с образованием  $\text{CuS}$  при высокой концентрации хлоридного иона несколько ниже, что свидетельствует об увеличении скорости процесса.



**Рис. 5.** Зависимость степени извлечения меди ( $\alpha$ ) из ОС от концентрации хлоридного иона в растворе выщелачивания ( $C_{Cl^-}$ , моль/л): (а)  $C_{HCl} = 0.5$  моль/л,  $\tau = 2$  ч,  $t = 90^\circ C$ , Т:Ж = 1:10,  $CuCl_2:Cu = 1:1$ , 1 –  $NiCl_2$ , 2 –  $NaCl + HCl$  (при  $C_{NaCl}:C_{HCl}$ ); кинетические кривые растворения  $Cu_2S$  при  $C_{Cl^-} = 4$  моль/л (б) и 8 моль/л (в)

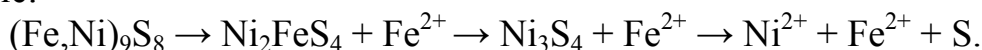
При концентрации хлоридного иона 8 моль/л и температуре  $100^\circ C$  за 0.5 ч в раствор переходит около 98 % меди. Однако увеличение содержания хлоридного иона приводит к частичному переходу ПМ в раствор. При 8 моль/л  $Cl^-$  степень их извлечения достигала, %: Pd – 4.2, Pt – 0.4, Rh – 9.9, Ru – 16.5. Средний химический состав остатков от выщелачивания в этих условиях, %: Cu – 2.3, Ni – 15.6, Co – 23.4, Fe – 1.3, S – 41.6, в том числе  $S_{эл.} = 11.6$ ,  $\sum$  ПМ – 0.23. Результаты РФА показали, что фазовый состав остатка представлен тиошпинелью и элементарной серой.

*Выщелачивание ОС в системе  $CuCl_2-FeCl_3-Cl^-/Cl_2-HCl-H_2O$*  было изучено методом «потенциал-подача» при температуре  $90^\circ C$  (рис. 6). В ходе выщелачивания окислительная способность  $Cu(II)$  или  $Fe(III)$  восстанавливалась подачей в пульпу газообразного хлора. Установлено, что при ОВП в растворе  $\leq 0.4$  В и концентрации 4 моль/л  $Cl^-$  можно селективно извлечь  $Cu$  и большую часть  $Fe$ , при этом переход  $Ni$  и  $Co$  составляет не более 15 и 5 % соответственно. В остатках выщелачивания при этом обнаруживаются в основном тиошпинели и элементарная S.



**Рис. 6.** Зависимость степени извлечения основных компонентов ОС ( $\alpha$ , %): а – от величины ОВП в растворе (ОВП, В).  $t = 90^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 5$  часов, Т:Ж = 1:10,  $C_{Cl^-} = 3$  моль/л,  $C_{CuCl_2} = 0.4$  моль/л,  $C_{FeCl_3} = 0.1$  моль/л,  $C_{HCl} = 1$  моль/л; б – от концентрации HCl и общего хлоридного иона ( $C_{Cl^-}$ , моль/л) в исходном растворе

Полученные результаты позволили предположить, что в интервале 0.38÷0.50 В пентландит разлагается с образованием метастабильного виоларита  $Ni_2FeS_4$ , переходящего за счет диффузии ионов железа из кристаллической решетки в полидимит  $Ni_3S_4$  с его последующим растворением по следующей схеме:

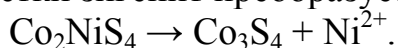


Образец, полученный при 0.50 В, содержит две основные фазы (40% S и 50 % зигенита  $Co_2NiS_4$ ), при этом переход серы в раствор в виде сульфатного иона доходит до 8%. Увеличение ОВП  $> 0.5$  В приводит к частичному окислению сульфидной серы до сульфатной по общему уравнению:



(9)

Одновременно в результате диффузии ионов  $Ni^{2+}$  из кристаллической решетки зигенит преобразуется в линнеит по следующей схеме:

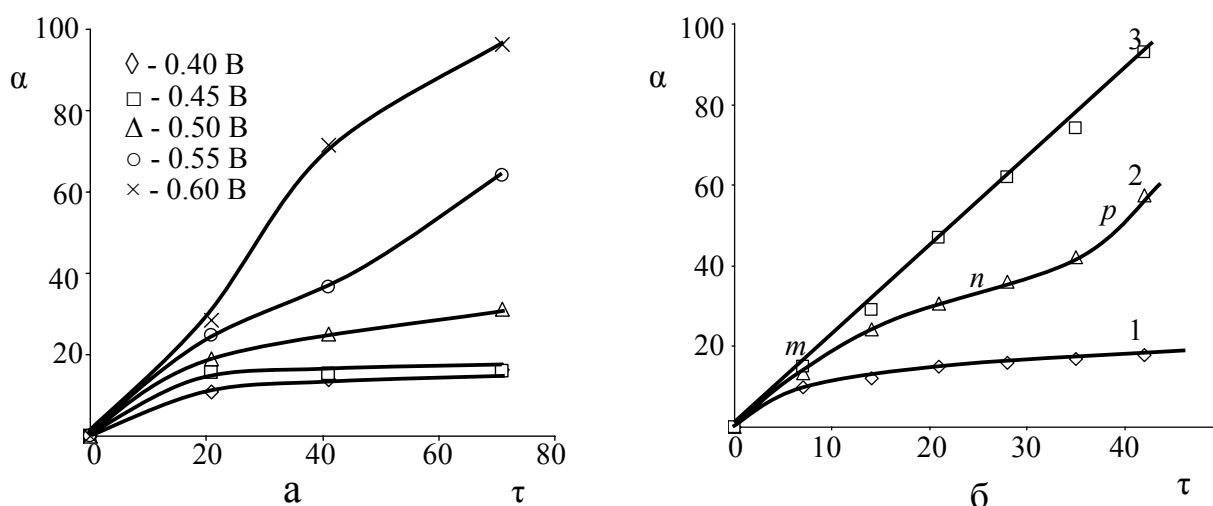


Зависимость степени извлечения меди из ОС от концентрации HCl в исходном растворе свидетельствуют о том (рис. 6, б), что при снижении ее концентрации  $< 1$  моль/л необходимо увеличивать концентрацию общего хлоридного иона, что приводит к переходу ПМ в раствор. Рост концентрации HCl  $> 1$  моль/л в исследованных условиях практически не оказывает влияния на растворение сульфидных фаз. Концентрация Cu(II) в растворе  $\geq 0.1$  моль/л не влияет на степень растворения  $Cu_2S$ , а снижение температуры  $< 90^\circ\text{C}$  приводит к падению скорости выщелачивания.

На основании проведенных исследований был выбран оптимальный режим селективного извлечения меди при ОВП в растворе выщелачивания  $0.39 \pm 0.01$  В: температура  $\geq 90^\circ\text{C}$ , концентрация ионов хлора  $\geq 2$  моль/л и  $\text{HCl} \geq 0.5$  моль/л. Средний химический состав Co-Ni концентрата, полученного в этих условиях, мас. %: Co – 25, Ni – 14, Cu – 2, Fe – 2.5,  $\Sigma\text{ПМ} = 0.4$ , S – 41 (в том числе  $\text{S}^0 = 8\%$ ). Переход ПМ в раствор составил не более 0.3%.

**В четвертой главе** с целью извлечения Co и Ni из обезмеженных остатков и получения концентратов ПМ изучены свойства тиошпинелей. Основными сульфидными фазами остатков гидрохлоридного выщелачивания, полученных при различных ОВП раствора, являются: 0.40 В –  $(\text{Co},\text{Ni})_3\text{S}_4$  и  $\text{Ni}_2\text{FeS}_4$ , 0.50÷0.55 В –  $(\text{Co},\text{Ni})_3\text{S}_4$ ,  $\geq 0.60$  В –  $\text{Co}_3\text{S}_4$ .

Установлено, что тиошпинель  $(\text{Co},\text{Ni})_3\text{S}_4$  при температурах ниже  $100^\circ\text{C}$  является очень устойчивым соединением, неразлагающимся в концентрированной  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , растворах щелочей, сульфатов и хлоридов  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Fe(III)}$ .



**Рис. 7.** Зависимость степени окисления образцов Co-Ni концентратов ( $\alpha$ , %) от времени хранения ( $\tau$ , сут):

а – без орошения; б – образец, полученный при 0.4 В: линия 1 – без орошения, линия 2 – с орошением: на участке *m-n* пауза между орошениями 8 ч, на участке *n-p* пауза между орошениями 7 сут; линия 3 – с орошением, пауза между орошениями 7 сут. Условия опытов: температура –  $15^\circ\text{C}$   $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.2$  моль/л, вес пробы – 50 г, плотность орошения –  $0.5 \text{ дм}^3/\text{кг}$ .

Длительная выдержка тех же образцов в сушильном шкафу при температуре  $\sim 100^\circ\text{C}$  не приводит к окислению тиошпинелей. Это позволяет утверждать, что в окислении этих соединений важную роль играет вода, и процесс может быть представлен следующим уравнением:

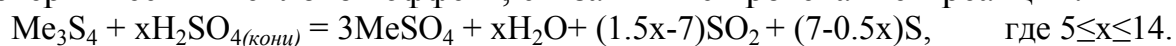


Зафиксировано изменение реакционной способности тиошпинелей в

ряду  $(\text{Co},\text{Ni})_3\text{S}_4 \rightarrow \text{Co}_3\text{S}_4$ , которое, по-видимому, связано не с изменением ее состава (поскольку  $\text{Co}_3\text{S}_4$  является наиболее устойчивым соединением), а с образованием в ходе выщелачивания субмикронных частиц ( $\leq 1$  мкм) и увеличением присущих границам зерен дефектов структуры.

Максимальная степень окисления Co-Ni концентрата, полученного в оптимальном режиме при ОВП в растворе  $0.39 \pm 0.01$  В, без орошения достигается за 10-14 дней, затем процесс окисления практически останавливается. Перколяционное выщелачивание материала, осуществляемое просачиванием раствора через слой материала, позволяет увеличить скорость окисления, которая зависит от условий орошения и массы образца (рис. 8, б). При влажности воздуха  $\sim 8 \div 15$  г/м<sup>3</sup>, паузе между орошениями 7 суток, плотности орошения 0.5 дм<sup>3</sup>/кг, массе образца 50 г через 42 дня степень извлечения кобальта достигает 96%.

Для интенсификации процесса разложения тиошпинели  $(\text{CoNi})_2\text{S}_4$  проводили ее обработку  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $>9$  моль/л) в интервале температур 94-243°C. При изучении этого процесса на кривой ДТА наблюдали один эндотермический тепловой эффект, связанный с протеканием реакции:



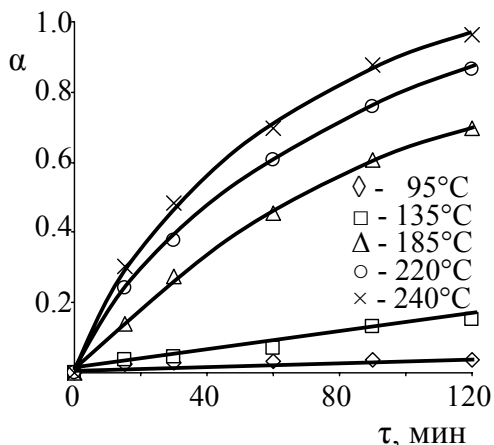
Соотношение образующихся в результате реакции  $\text{SO}_2$  и  $\text{S}^0$  растет с увеличением температуры и концентрации кислоты. По данным РФА в изученных условиях основными продуктами сульфатизации являются сульфаты  $\text{MeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (где Me – Co, Ni;  $n = 0 \div 1$ ) и  $\text{S}^0$ .

При соотношении Т:Ж=1:5÷17 можно получать концентраты, содержащие 5÷10 мас.% ΣПМ, при этом Pd и Pt более чем на 20% переходят в раствор после водного выщелачивания спеков сульфатизации. Снижение расхода  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Т:Ж = 1:2÷5) позволяет сконцентрировать Pd и Pt в остатках и получить селективные концентраты. Переход Rh и Ru в раствор при последующем водном выщелачивании спека во всех исследованных режимах достигает  $>80\%$ .

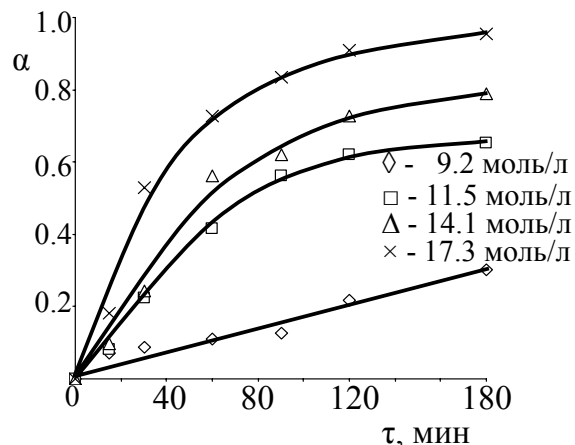
Математическая обработка экспериментальных кинетических кривых сульфатизации Co-Ni концентрата  $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрацией 17.3 моль/л при отношении Т:Ж=1:3.4 (рис. 8) показала, что процесс разложения  $(\text{Co},\text{Ni})_3\text{S}_4$  контролируется химической реакцией с кажущейся энергией активации  $55.2 \pm 2.8$  кДж/моль и наиболее адекватно описывается уравнением «сжимающейся сферы». Константа скорости при увеличении температуры возрастает, мин<sup>-1</sup>:  $k^{96} = 0.4 \cdot 10^{-4}$ ,  $k^{133} = 0.4 \cdot 10^{-3}$ ,  $k^{186} = 2.7 \cdot 10^{-3}$ ,  $k^{220} = 3.8 \cdot 10^{-3}$ ,  $k^{240} = 5.2 \cdot 10^{-3}$ .

Зависимость влияния концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на степень разложения  $\text{Co}_2\text{NiS}_4$  (рис. 9) при температуре 220°C выражается уравнением:

$$\alpha = 0.23 \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{1/2}.$$



**Рис. 8.** Кинетические кривые разложения зигенита  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$  (17.3 моль/л) при Т:Ж = 1:3.4



**Рис. 9.** Зависимость разложения  $\text{Co}_2\text{NiS}_4$  от концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $t = 220^\circ\text{C}$ )

Увеличение на стадии сульфатизации соотношения Т:Ж позволяет сократить расход  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и получить на стадии водного выщелачивания растворы с содержанием 1 моль/л Со и 2 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Повышение температуры сульфатизации при соотношении Т:Ж=1:2 до  $240^\circ\text{C}$  приводит к сокращению продолжительности процесса до 2 часов с высоким извлечением (до 97%) Со и Ni при водном выщелачивании спеков. Твердый остаток от водного выщелачивания содержит, мас. %: 5.4 – ΣПМ, 27.5 –  $\text{S}^0$  и ~ 65 упорных оксидов и силикатов, в состав которых входят недовыщелоченные цветные металлы, железо и ПМ.

Таким образом, полученные из остатков синтеза карбонильного никеля Со-Ni концентраты могут быть переработаны малозатратным способом перколяционного выщелачивания или путем твердофазной сульфатизации – с получением концентратов ΣПМ. Кроме того, обезмеженные остатки могут быть направлены на переработку в рафинировочный цех.

**Пятая глава** включает описание укрупненных испытаний переработки ОС в условиях Кольской ГМК и разработку технологической схемы, основанной на гидрохлоридном выщелачивании необожженных ОС.

На первом этапе рассматривалось направление по переработке обожженных ОС, поскольку в настоящее время их декарбонилирование на комбинате «Североникель» осуществляется кратковременным обжигом. В данной главе представлены результаты опытно-промышленных испытаний двух технологических схем переработки огарков.

Первая включала две последовательные стадии серноокислотного атмосферного и автоклавного выщелачивания огарка. Проведенные испытания показали, что конструкция и режим работы действующей автоклавной установки не позволяют эффективно растворять упорные сульфидные и оксидные ( $\text{Me}_3\text{S}_4$  и  $\text{Me}_3\text{O}_4$ , где Me – Ni, Со) фазы,



образующиеся в процессе обжига ОС.

Вторая технологическая схема отличалась тем, что на второй стадии остаток атмосферного выщелачивания подвергали гидрохлоридному выщелачиванию при концентрации хлоридного иона  $\sim 3.5$  моль/л с подачей в пульпу газообразного хлора в качестве окислителя при контролируемых ОВП (0.4 В) и рН. В результате был получен концентрат с содержанием СПМ  $> 1$  %, что позволило направить его на совместную переработку с анодными шламами. Образующиеся при этом сульфатно-хлоридные растворы могут быть переработаны в цехе электролиза никеля.

Укрупненные лабораторные испытания показали также возможность использования для выщелачивания обожженных ОС различных производственных растворов, содержащих серную кислоту: промывную серную кислоту, осветленные растворы химико-металлургического цеха с концентрацией  $> 250$  г/л  $H_2SO_4$  и отсечной электролит от производства меди методом электроэкстракции. Последующее извлечение меди из полученных растворов осуществлялось кристаллизацией медного купороса при охлаждении раствора до  $10-15^\circ C$ .

Результаты испытаний показали, что переработка ОС по каждой из приведенных схем позволяет получить кондиционные концентраты СПМ, однако для полного извлечения меди требуется глубокое окисление (в отличие от используемого на производстве кратковременного обжига) с переводом большей части сульфидной серы в сульфатную. При этом остается проблема утилизации сернистого газа и пылевыноса исходного материала. Кроме того, образующиеся при обжиге или последующем выщелачивании упорные сульфидные и оксидные фазы, в которых концентрируются никель и кобальт, требуют дополнительной операции их извлечения с применением HCl, поскольку использование сульфатных сред при этом неэффективно.

С целью исключения операции предварительного обжига ОС была разработана технологическая схема, включающая извлечение меди гидрохлоридным выщелачиванием, обеспечивающая регенерацию выщелачивающего раствора и работу схемы в замкнутом цикле.

В третьей главе показано, что в результате выщелачивания ОС в системе  $CuCl_2-Cl/Cl_2-HCl-H_2O$  в оптимальном режиме образуются хлоридные растворы, содержащие до 1 моль/л Cu. Медь в растворе присутствует в виде анионных комплексов, что позволяет проводить ее эффективное извлечение с использованием анионообменных экстрагентов – третичных аминов.

Жидкостную экстракцию основной части меди и железа осуществляли органической смесью, содержащей, об. %: 30 ТиОА, 20 октанол-1, 50 Эскайд, при О:В=1÷5:1 на 1-3 ступенях. Из изотерм экстракции Cu(I) ( $20 \pm 0.5^\circ C$ ) методом сдвига равновесия определен состав извлекаемого

комплекса: при  $C_{Cl^-} \geq 4$  моль/л медь экстрагировалась в форме  $CuCl_2^-$ , а при  $C_{Cl^-} = 8$  моль/л –  $CuCl_2^-$  и  $CuCl_3^{2-}$ .

Изучение экстракции  $Cu(I)$  показало, что, поддерживая при экстракции отношение  $O:B = 1.5 \div 2:1$ , можно селективно выделить медь из раствора, при этом серебро остается в рафинате, который направляется в оборот на гидрохлоридное выщелачивание.

В результате реэкстракции меди в присутствии кислорода воздуха был получен чистый раствор хлорида меди(II), из которого выделена чистая двуххлористая медь.

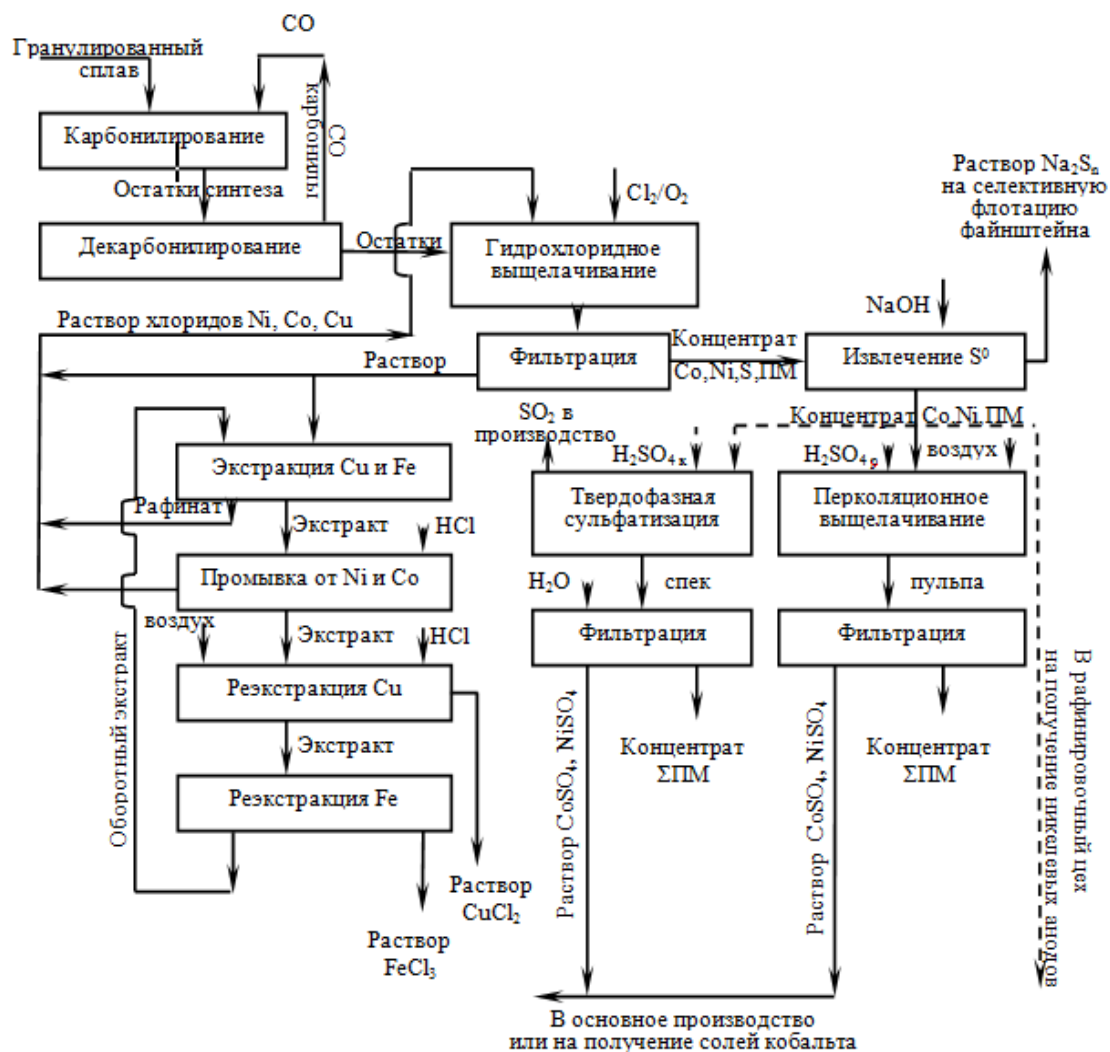
С целью более глубокого обогащения остатков выщелачивания по ПМ проводили их обессеривание методом щелочной «разварки». При этом было установлено, что полученные серусодержащие щелочные растворы могут быть использованы в качестве флотореагента при селективной флотации медно-никелевого файнштейна.

На основании проведенных исследований была разработана технологическая схема переработки ОС (рис. 10), включающая: декарбонилирование ОС, гидрохлоридное выщелачивание (ГХВ) ОС с извлечением  $Cu$  и  $Fe$  из полученных растворов экстракцией смесями на основе третичных аминов и возвратом рафината на стадию выщелачивания, удаление элементарной серы из остатков ГХВ, переработку обессеренных остатков ГХВ перколяционным выщелачиванием слабым раствором серной кислоты или твердофазной сульфатизацией с получением концентрата, содержащего  $>1\%$  ПМ и сернокислого раствора, направляемого в основное производство на получение солей кобальта.

Декарбонилирование необходимо осуществлять отгонкой карбонил никеля под вакуумом при температуре  $20-45^\circ C$  при остаточном давлении  $0.013-13$  кПа, что позволяет утилизировать  $CO$ .

Декарбонилированные ОС подвергают гидрохлорированию при температуре  $\geq 90^\circ C$  и ОВП  $0.39 \pm 0.01$  В с переводом в раствор выщелачивания преимущественно  $Cu$  и  $Fe$ . Для предотвращения накопления никеля и кобальта в оборотном растворе  $\geq 10\%$  его необходимо выводить в действующее производство на получение кобальтового концентрата.

Жидкостная экстракция основной части меди и железа осуществляется смесью на основе третичных аминов при  $O:B = 1 \div 1.5:1$  на 2 ступенях, при этом рафинат направляется на стадию выщелачивания в голову процесса. Разделение  $Cu$  и  $Fe$  осуществляют на стадии реэкстракции раствором  $1$  моль/л  $HCl$  при подаче воздуха или  $H_2O_2$  с получением раствора хлорида меди(II). Реэкстракцию  $Fe(III)$  проводят на второй стадии при  $O:B = 0.3 \div 1:1$  на 2-5 ступенях.



**Рис. 10.** Технологическая схема переработки остатков синтеза карбонильного никеля

Извлечение серы из остатков ГХВ осуществляется выщелачиванием раствором карбоната или гидроксида натрия при температуре  $> 80^{\circ}\text{C}$  с получением раствора полисульфидов натрия, направляемого на селективную флотацию файнштейна в качестве модификатора.

Обезмеженные влажные остатки ГХВ могут быть переработаны по действующей технологии, т.е. направлены в рафинировочный цех на выплавку анодов. Однако целесообразнее Co-Ni концентрат переработать методом перколяционного выщелачивания путем орошения его раствором с исходной концентрацией 0.2 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , что позволяет за 40 суток при температуре  $\sim 15^{\circ}\text{C}$  извлекать Co и Ni на  $\sim 96\%$  каждого.

Процесс сульфатизации концентратов ПМ концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  относительно непродолжительный процесс – позволяет при температуре  $\leq 220^{\circ}\text{C}$  получать спек, после водного выщелачивания которого последующей фильтрации пульпы получают сульфатные Co-Ni растворы и концентрат,

содержащий > 1 мас.% ΣПМ. Последний может быть направлен на переработку с анодными шламами

**Шестая глава.** Дальнейшая переработка сульфатных никель-кобальтовых растворов в условиях Кольской ГМК может быть осуществлена по существующей схеме, основанной на гидролитическом осаждении кобальта(III) с получением кобальтового концентрата и переработкой последнего по гидрохлоридной экстракционной технологии с получением чистых растворов хлорида кобальта.

Из чистых растворов  $\text{CoCl}_2$  возможно получение металлического Co методом электроэкстракции, однако на практике его значительная часть используется в виде солей. Одной из наиболее востребованных является основной карбонат кобальта –  $\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2$  и поэтому в работе были также проведены исследования по получению данной соли из растворов хлорида кобальта.

Исследования проводили на промышленных растворах, отобранных на опытной установке по переработке кобальтового концентрата по гидрохлоридной технологии ОАО «Кольской ГМК» с содержанием  $1.0 \div 1.5$  моль/л Co. Установлено значительное влияние температуры процесса, соотношения  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  к  $\text{CoCl}_2$ , начальной концентрации  $\text{CoCl}_2$ , продолжительности контакта свежесажденного карбоната кобальта с маточным раствором, концентрации исходных реагентов, способа подачи реагентов (при добавлении раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в раствор  $\text{CoCl}_2$  и наоборот), а также продолжительности загрузки осадителя на состав образующихся осадков.

При использовании методов измерения кажущегося объема осадков, потенциометрического титрования и многофакторного планирования экспериментов определены оптимальные условия осаждения чистого  $\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2$ . Установлено, что при подаче раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в раствор  $\text{CoCl}_2$  получение хорошо фильтрующихся гидрофильных осадков с содержанием хлоридного иона менее 0.8 % возможно при быстрой подаче осадителя в исходный раствор (рис. 11 и таблица). При этом в начальный период происходит образование аморфного осадка гидроксида кобальта по реакции:



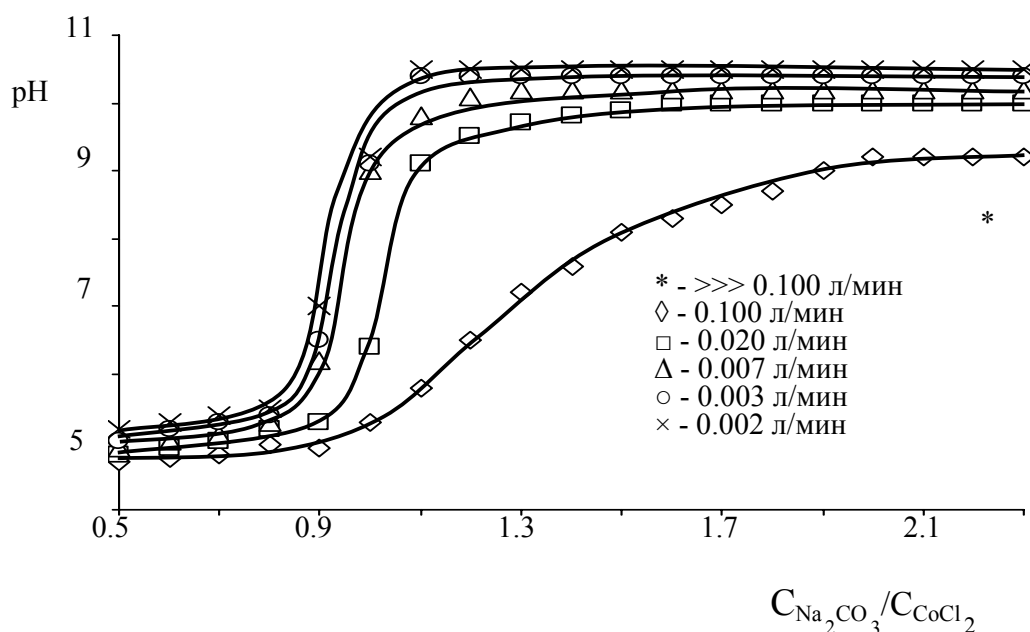
При выдержке осадка в маточном растворе происходит взаимодействие между кислой и основной солью:



что приводит к снижению содержания хлоридного иона, входящего в структуру свежесажденной соли, до 0.005 %.

Гидроксид кобальта кристаллизуется в стабильной форме слоистых гексагональных решеток таким образом, что каждый слой, состоящий из ионов металла, покрыт с обеих сторон аналогично построенными слоями из гидроксильных групп. Для  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  характерно наличие упорядоченных и

неупорядоченных реакционноспособных промежуточных слоев в соотношении 4:1. Переход от структуры гидроксида к структуре основной соли совершается за счет этих слоев путем замещения гидроксильных групп на другие анионы. В исследуемых растворах это могут быть анионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , способность которых входить в состав основных солей возрастает в последовательности:  $\text{Cl}^- \ll \text{CO}_3^{2-}$ . При медленной подаче раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в раствор  $\text{CoCl}_2$  осаждение основной соли протекает при постоянном избытке хлоридного иона, что при скорости загрузки 0.003 л/мин приводит к образованию основной соли состава  $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.30}\text{Cl}_{0.13}(\text{OH})_{1.27}(\text{H}_2\text{O})_{2.0}$ .



**Рис. 11.** Зависимость pH среды в системе  $\text{CoCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$  от мольного соотношения компонентов в исходной смеси при варьировании скорости загрузки  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $t - 90 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{CoCl}_2} = 0.25$  л,  $V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} : V_{\text{CoCl}_2} = 1:1$ ,  $\tau_{\text{загрузки}} = \tau_{\text{осаждения}}$ ;  $C_{\text{CoCl}_2} - 1.5$  моль/л

**Таблица.** Содержание Cl и Na в  $\text{Co}(\text{CO}_3)_x\text{Cl}_y(\text{OH})_z$  при  $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} : C_{\text{CoCl}_2} = 2.3$

№/№	Скорость загрузки, л/мин	Содержание Cl, мас. %	Содержание Na, мас. %
*	$\gg 0.100$	0.74	0.19
1	0.100	1.40	0.16
2	0.040	1.50	0.08
3	0.014	4.84	0.08
4	0.007	5.58	0.06
5	0.003	7.61	0.05

Снижению содержания Na в осадках способствует использование в качестве осадителя смешанных растворов, содержащих  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$ . При этом на образование аморфного гидроксида кобальта расходуется стехиометрическое количество  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а избыток карбонат-ионов в растворе создается введением  $\text{NaHCO}_3$ . Это позволяет снизить концентрацию  $\text{Na}^+$  в маточном растворе более чем в 2 раза и получить осадок  $\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2$  с содержанием Cl и Na  $\leq 0.01$  мас.% каждого.

В промышленных условиях воспроизвести режим быстрой подачи осадителя в исходный раствор и избежать локальных пересыщений сложно, поэтому при получении  $\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2$  осуществляли медленную подачу раствора  $\text{CoCl}_2$  в раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , обеспечивая при этом постоянный избыток гидроксид- и карбонат-ионов, что позволило получить на комбинате «Североникель» более 1500 т соли с содержанием Cl и Na  $\leq 0.05\%$  каждого.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что растворение халькозина  $\text{Cu}_2\text{S}$  в системе  $\text{CuCl}_2\text{-Cl}^-$ - $\text{H}_2\text{O}$  при концентрации хлоридного иона 4 и 8 моль/л протекает через образование  $\text{CuS}$  с энергией активации  $15.7 \pm 0.6$  и  $7.2 \pm 0.4$  кДж/моль соответственно и лимитируется диффузией меди через пограничный слой образующегося  $\text{CuS}$ . Растворение  $\text{CuS}$  при концентрации хлоридного иона 8 моль/л протекает в смешанном режиме с энергией активации  $49.4 \pm 2.5$  кДж/моль.

2. Показано, что селективное извлечение меди из ОС выщелачиванием хлоридным раствором, содержащим в качестве окислителя ионы  $\text{Cu}(\text{II})$ , происходит при ОВП  $0.39 \pm 0.01$  В, поддерживаемом подачей газообразного хлора, с получением Co-Ni концентрата, содержащего  $\sim 0.4$  мас.% ΣПМ.

3. Установлено, что растворение пентландита в системе  $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-HCl}$  при мольных соотношениях  $\text{FeCl}_3\text{:HCl} = 1:1 \div 1.5:2.5$  и  $\text{CuCl}_2\text{:FeCl}_3 = 1:1 \div 1:3$  сопровождается резким увеличением скорости реакции и протекает без образования промежуточных фаз. При этом в системе  $\text{CuCl}_2\text{:FeCl}_3 = 1:1$  в интервале температур  $60\text{-}98^\circ\text{C}$  процесс лимитируется химической реакцией с энергией активации  $78.1 \pm 5.6$  кДж/моль. В системе  $\text{CuCl}_2\text{-Cl}^-/\text{Cl}_2$  при поддержании ОВП в интервале  $0.4 \div 0.5$  В пентландит  $(\text{Ni,Fe,Cu})_9\text{S}_8$ , содержащийся в ОС, в отличие от природного  $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$ , растворяется с образованием метастабильной тиошпинели  $(\text{Ni,Fe})_3\text{S}_4$ .

4. Показано, что фазовые преобразования Co-пентландита  $(\text{Co,Me})_9\text{S}_8$  (где Me – Ni, Fe, Cu), входящего в состав ОС, в хлоридной среде зависят от его состава. Присутствие таких изоморфных примесей, как Fe и Cu, при ОВП в растворе выщелачивания  $> 0.04$  В приводит к образованию тиошпинели  $(\text{Co,Ni})_3\text{S}_4$ , в то время как синтезированный кобальтпентландит стехиометрического состава  $\text{Co}_9\text{S}_8$  в изученных условиях остается инертным.

Тиошпинель  $(\text{Co},\text{Ni})_3\text{S}_4$  в системе  $\text{CuCl}_2\text{-Cl}/\text{Cl}_2$  растворяется при окислении сульфидной серы до сульфатной при ОВП  $> 0.5$  В с опережающим переходом никеля в раствор выщелачивания.

5. По результатам изучения способности тиошпинелей, содержащихся в остатках гидрохлоридного выщелачивания, к окислению в атмосферных условиях определен оптимальный режим их перколяционного выщелачивания с извлечением в раствор  $\text{Co}$  и  $\text{Ni} \geq 96\%$  и получением концентрата, содержащего  $> 1$  мас. %  $\Sigma\text{ПМ}$ . Также показано, что процесс окисления может быть интенсифицирован путем обработки ОС концентрированной серной кислотой при температуре свыше  $100^\circ\text{C}$ , что позволило получить концентраты, содержащие  $> 10$  мас.%  $\Sigma\text{ПМ}$ .

6. На основании произведенных физико-химических исследований разработана технологическая схема комплексной переработки ОС, включающая их гидрохлоридное выщелачивание; экстракционное извлечение меди и железа из полученных растворов с получением чистого раствора хлорида меди(II) и направлением рафината на выщелачивание ОС; переработку остатков гидрохлоридного выщелачивания перколяционным выщелачиванием или сульфатизацией с получением  $\text{Co-Ni}$  сульфатных растворов, направляемых в действующее производство.

7. Разработан способ получения основного карбоната кобальта из его хлоридных растворов. На действующем производстве комбината «Североникель» Кольской ГМК наработано более 1500 т соли с содержанием  $\text{Cl}$  и  $\text{Na}$  менее 0.05% каждого.

*Автор выражает глубокую благодарность к.г.-м.н. Ю.Н.Нерадовскому и к.т.н. П.Б.Громову за помощь при анализе и обсуждении полученных результатов.*

### **Основные результаты изложены в следующих публикациях:**

1. Касиков А.Г., Демидов К.А., Хомченко О.А., Дьякова Л.В., Кшуманева Е.С., Склокин Л.И. Экстракционная гидрохлоридная технология получения кобальтового концентрата // Цветные металлы. – 2000. – № 10. – С. 22-25.

2. Кшуманева Е.С., Ртвеладзе В.В., Багрова Е.Г., Касиков А.Г. Гидрохлоридное выщелачивание остатков синтеза карбонилирования комбината «Североникель» // Сб. тр. «Новые процессы в металлургии цветных, редких и благородных металлов». – Апатиты, 2001. – С. 158-161.

3. Касиков А.Г., Кшуманева Е.С., Хомченко О.А., Копкова Е.К. Гидрохлоридная переработка отходов производства карбонильного никеля // Сб. тр. Российско-индийского симпозиума «Металлургия редких и цветных металлов». – М., 2002. – С. 204-209.

4. Касиков А.Г., Кшуманева Е.С., Садовская Г.И. Осаждение меди из растворов солянокислотного выщелачивания гидратных концентратов

кобальта(III) // Химическая технология. – 2004. – № 9. – С.19-24.

5. Касиков А.Г., Кшуманева Е.С., Нерадовский Ю.Н. Исследование фазового состава остатков синтеза карбонильного никеля и продуктов их переработки // Минералогия во всем пространстве сего слова: сб. тр. II Ферсмановской научн. Сессии Кольского отд. Росс. минерал. общества. – Апатиты, 2005. – С. 155-158.

6. Кшуманева Е.С., Касиков А.Г., Нерадовский Ю.Н. Поведение сульфидов цветных металлов при солянокислотном выщелачивании остатков синтеза // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78, вып. 2. – С. 185-190.

7. Кшуманева Е.С., Касиков А.Г. О влиянии условий осаждения карбоната кобальта (II) из хлоридных растворов на вхождение ионов хлора в структуру образующихся осадков: сб. тр. Межд. конф. «Наука и образование». – Мурманск, 2005. – Ч.5. – С. 143-146.

8. Кшуманева Е.С., Касиков А.Г. О поведении сульфидов кобальта при гидрохлоридном выщелачивании остатков синтеза карбонильного никеля: сб. тр. Межд. конф. «Наука и образование». – Мурманск, 2005. – Ч.5. – С. 146-149.

9. Касиков А.Г., Кшуманева Е.С., Максимов В.И. Использование элементарной серы для приготовления модификатора флотации медно-никелевых руд // Цветная металлургия. – 2006. – № 2. – С. 16-21.

10. Кшуманева Е.С., Касиков А.Г., Нерадовский Ю.Н. Сравнительный анализ поведения пентландита и Со-пентландита в хлоридных средах // Геология и минерагения Кольского региона: тр. Всеросс. (с международным участием) науч. конф. и IV Ферсмановской науч. сессии, посвященных 90-летию со дня рождения акад. А.В. Сидоренко и д.г.-м.н. И.В. Белькова, г.Апатиты, 4-6 июня 2007 г. – Апатиты: К&М, 2007. – С. 299-303.

11. Кшуманева Е.С., Касиков А.Г. Выщелачивание остатков синтеза карбонильного никеля растворами хлорида железа (III) // Журнал прикладной химии. 2007. – Т. 80, вып. 4. – С. 549-554.

12. Кшуманева Е.С., Касиков А.Г., Нерадовский Ю.Н. и др. Исследование поведения халькозина при выщелачивании остатков синтеза карбонилирования никеля растворами хлорида меди(II) // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т.82, вып.5. – С. 720-726.

13. Кшуманева Е.С., Касиков А.Г., Нерадовский Ю.Н. и др. Выщелачивание пентландита в системе  $\text{FeCl}_3\text{-CuCl}_2\text{-HCl}$  // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т.82, вып.8. – С. 1233-1238.

14. Dyakova L.V., Kasikov A.G., Kshumaneva E.S., Drogobuzhskaya S.V. Cobalt salts production by using solvent extraction // Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry. – 2010. – V. 5 (1). – P. 90-94.

15. Пат. №2240287 РФ, МПК<sup>7</sup> C01 G 51/06. Способ получения карбоната двухвалентного кобальта / Касиков А.Г., Анхимов А.А., Демидов К.А., Кшуманева Е.С., Романова Л.М., Спиридонов В.Р., Субач Г.И., Хомченко



О.А.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН – № 2003107372/15; заявл. 17.03.03; опубл. 20.11.04, Бюл. № 32.

16. Пат. № 2398030 РФ, МПК С 22 В 7/00, 15/00, 23/00 (2006.01). Способ переработки остатков синтеза карбонильного никеля / Касиков А.Г., Кшуманева Е.С.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН – № 2009119992/02; заявл. 26.05.09; опубл. 27.08.10, Бюл. № 24.

Автореферат

КШУМАНЕВА Елена Сергеевна

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА  
ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ  
ОСТАТКОВ СИНТЕЗА КАРБОНИЛЬНОГО НИКЕЛЯ

Технический редактор

Лицензия ПД 00801 от 06 октября 2000 г.

Подписано к печати 25.01.2011

Формат бумаги 60x84 1/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Гарнитура Times/Cyrillic

Уч.-изд.л. 1.5. Заказ № Тираж 100 экз.

---

*Российская Академия Наук*

Ордена Ленина Кольский научный центр им.С.М.Кирова  
184209, Апатиты, Мурманская область, ул.Ферсмана, 14