

Т. П. Белова (к.т.н., в.н.с.), Л. С. Авфукова (м.н.с.), Т. И. Ратчина (вед. инж.)

КИНЕТИКА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФИДНОЙ КОБАЛЬТ-МЕДНО-НИКЕЛЕВОЙ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШАНУЧ (КАМЧАТКА)

Научно-исследовательский геотехнологический центр
Дальневосточного отделения Российской Академии наук
683002, г. Петропавловск-Камчатский, Северо-Восточное шоссе, 30,
а/я 56; e-mail: ludmila-ershova93@mail.ru

T. P. Belova, L. S. Avfukova, T. I. Ratchina

LEACHING KINETICS OF COBALT-COPPER-NICKEL SULPHIDE ORE IN THE SHANUCH DEPOSIT (KAMCHATKA)

Scientific Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences
30, Severo-Vostochnoye Shosse Str., PO box 56, 683002, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia; e-mail: ludmila-ershova93@mail.ru

Представлены результаты экспериментального моделирования совмещенного процесса химического выщелачивания и сорбции сульфидных кобальт-медно-никелевых руд месторождения Шануч (Камчатка). В качестве реагента использовали раствор железа (III), в качестве сорбента – катионит КУ-2-8. Установлено, что совмещенный процесс выщелачивания и сорбции позволяет сократить время переработки как минимум в три раза, за 24 ч извлечение никеля и кобальта достигает 25.1 и 24.1 %, соответственно. В реакторе без сорбента извлечение никеля составило 8.5%, а кобальта 11.5%. Для повышения степени извлечения рекомендуется более частая смена сорбента и повышение температуры.

Ключевые слова: выщелачивание; десорбция; извлечение; катионит; кобальт; медь; никель; серная кислота; сорбция; сульфидные кобальт-медно-никелевые руды.

In this article data is presented for the results of experimental modelling of the combined process of chemical leaching and sorption of sulphide cobalt-copper-nickel ores from the Shanuch deposit (Kamchatka). Iron (III) solution was used as a reagent and cationite KU-2-8 was used as a sorbent. It was found that the combined process of leaching and sorption can reduce the processing time by at least three times. For 24 hours the recovery of nickel and cobalt reached 25.1 and 24.1 % respectively. In the reactor without sorbent, nickel recovery was 8.5% and the recovery of cobalt constituted 11.5%. In order to increase the recovery rate, more frequent change of sorbent and higher temperature are recommended.

Key words: cationite; cobalt; cobalt-copper-nickel sulphide ores; copper; desorption; leaching; nickel; recovery; sorption, sulphuric acid.

В развитии современного горно-перерабатывающего комплекса возрастающую роль играют процессы обогащения полезных ископаемых. Их целью является повышение содержания ценных компонентов в промпродуктах переработки. Обогащение минерального сырья осуществляют с помощью пиро-, гидро- и электрометаллургии. Исторически основными являются первые два способа. Главенствующее положение по масштабам производства и многообразию процессов занимает пирометаллургия, однако ее высокая энергоем-

кость требует повышения эффективности гидро-металлургических процессов.

Мировые запасы никеля в рудах по US Geological Survey на 2021 год оценивались в более 95 млн т, а выявленные наземные ресурсы никеля составляли 300 млн т. Никель содержится в латеритных (60%) и в сульфидных месторождениях (40%). Значительные ресурсы никеля сосредоточены также в глубоководных конкрециях. Запасы никеля распределены по миру очень неравномерно. Основная их доля приходится на тройку стран лидеров: Индонезию (21 млн т), Австралию (21 млн т) и Бразилию (16 млн т). Россия занимает

Дата поступления 05.04.22

четвертое место в списке стран по мировым запасам никеля (7.5 млн т) ¹.

Камчатский край является богатой минерально-сырьевой провинцией России. На Камчатке добывают сульфидную никельсодержащую руду на месторождении Шануч. Месторождение Шануч, располагающееся в южной части Срединного хребта Камчатки, слагают тела массивных, брекчиевых, прожилковых и вкрапленных халькопирит-пентландит-пирротиновых руд ². Рудные минералы представлены пирротин, пентландитом, халькопиритом, виоларитом, пиритом. Сульфидная руда относится к комплексной, характеризуется взаимным прорастанием минералов и присутствием в кристаллической решетке минералов атомов других металлов: в пирротине – никеля, в пентландите – кобальта и меди, в халькопирите – кобальта, в пирите – никеля и кобальта ³. Среди месторождений и проявлений сульфидно-медно-никелевой формации Шануч является наиболее изученным. Его кобальт-медно-никелевые руды характеризуются очень высоким средним содержанием никеля – до 4.96–5.59 %. Кроме основного компонента – никеля, месторождение содержит сопутствующие ценные элементы – медь, кобальт, палладий, платину и золото, что делает его инвестиционно-привлекательным объектом. Наряду с никелем медь (0.3–1.5 %) и кобальт (0.16%) имеют промышленное значение ⁴.

В настоящее время стоит вопрос о поиске оптимальной технологии переработки никельсодержащей руды, которая позволила бы получить никель и его соединения высокой степени чистоты. Создание комбинированной гидрометаллургической технологии переработки руды обеспечило бы получение высокочистых товарных продуктов цветных металлов.

По литературным данным, исследования в области химического выщелачивания никельсодержащих руд ориентированы на использование различных кислот, таких как серная, азотная, соляная, уксусная, лимонная и щавелевая, а также различных добавок – окислителей, восстановителей, комплексообразователей, для повышения эффективности выщелачивания.

Так, при использовании серной кислоты с добавками для выщелачивания никельсодержащей руды района Калдаг (Турция) достигнуто высокое извлечение никеля при повышенной температуре. Применение добавок приводит к уменьшению времени выщелачивания ⁵. При переработке никельсодержащей руды Урала (Россия) в присутствии серной кислоты и фторида кальция ⁶ извлекали никель, кобальт и железо из латеритных

руд Калдага, используя атмосферное сернокислотное выщелачивание. Извлечение никеля составило 91.9% ⁷. В работе ⁸ польский и греческий латерит подвергали сернокислому выщелачиванию, в результате чего было достигнуто 90%-ное извлечение никеля. Эффективным является извлечение никеля соляной кислотой (провинция Юньнань, Китай) ⁹. При выщелачивании соляной кислотой никельсодержащую руду Серовского месторождения (Северный Урал, РФ) было получено 83%-ное извлечение никеля ¹⁰. Эффективность выщелачивания в 79.6% смесью серной и лимонной кислоты, была достигнута Ndlovu S. и другими (Южная Африка) ¹¹.

Сорбционные процессы, особенно процесс сорбции из пульпы, представляют значительный интерес в гидрометаллургии никеля. Пашков Г.Л. и другие сравнили методы катионообменного выщелачивания и растворения никельсодержащей руды Усть-Порожинского месторождения концентрированной соляной кислотой. За три стадии процесса прямого катионообменного выщелачивания руды Усть-Порожинского месторождения катионит КУ-2-8 извлекает 46% никеля, а в ходе кислотного растворения достигается 94%-ное выщелачивание никеля. Однако авторы установили, что селективность извлечения никеля при катионообменном выщелачивании существенно выше, чем при кислотном ¹².

Возможность сорбционного извлечения никеля из растворов выщелачивания окисленных никелевых руд Буруктаьского месторождения рассмотрено Маковской О.Ю. и другими ¹³. Навеску смолы в перфорированной емкости загружали в реактор с пульпой. Продолжительность процесса 24 ч с перемешиванием, температура 25 °С, Т: Ж=1:4. После сорбции определяли концентрацию никеля в растворе. Ионит подвергали десорбции 20% раствором H₂SO₄. При сорбции из пульпы емкость по никелю составила 5.44 мг/г, по железу – 25.17 мг/г.

Ранее нами было показано, что сорбционное извлечение никеля, меди и кобальта из растворов бактериально-химического выщелачивания сульфидных руд месторождения Шануч может быть реализовано методом статической сорбции ¹⁴, динамической ¹⁵ или последовательной сорбции ¹⁶.

Целью настоящей работы является экспериментальное моделирование совмещенного процесса химического выщелачивания и сорбции сульфидных кобальт-медно-никелевых руд месторождения Шануч (Камчатка) с использованием в качестве реагента раствор железа (III), в качестве сорбента – катионита КУ-2-8.

Материалы и методы исследования

Выщелачивание проводили в химических стаканах при перемешивании воздухом, который поступал из лабораторного компрессора. Соотношение Т:Ж поддерживалось на уровне 1:10. Образцы руды были предоставлены добывающей компанией НПК «Геотехнология» из партии сульфидно-медно-никелевой руды месторождения Шануч (Камчатский край) в 2020 г. Перед экспериментальными исследованиями образцы руды были измельчены нами на дробильно-мельничном оборудовании FRITSCH (Германия) степень измельчения ~44 мкм.

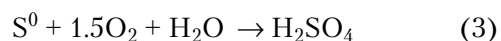
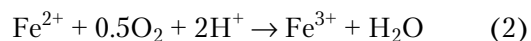
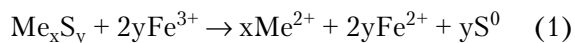
Сульфидная кобальт-медно-никелевая руда имела размеры частиц 0.074 мкм и содержание, % мас.: Ni – 4.10; Cu – 0.66; Co – 0.109; Fe₂O₃ – 33.48. Рабочий раствор содержал 7.1 г/л железа (III), для подавления гидролиза использовали серную кислоту. Для сравнения выщелачивание проводили в присутствии 2 мл катионита КУ-2 в Н⁺-форме и без него. Через определенные промежутки времени отбирали пробы раствора на анализ и извлекали отработанный катионит. В реактор помещали следующую порцию катионита. Десорбцию с одновременной регенерацией катионита проводили в четыре этапа в статическом режиме. Время выдерживания катионита и десорбента составляло 1 ч. В качестве десорбента использовали серную кислоту с концентрацией 20%. В продуктивных растворах и в растворах десорбции анализировали содержание ионов цветных металлов и железа атомно-абсорбционным методом на приборе AA-6300 Shimadzu (Япония).

Результаты и их обсуждение

Принцип совмещенного химического выщелачивания и ионообменного извлечения ценных компонентов из продуктивного раствора при гидрометаллургической переработке никельсодержащих руд позволяет существенно снизить временные и производственные затраты. Сорбция из пульпы обеспечивает более эффективное протекание процесса выщелачивания. Выщелачивание – это гетерогенный процесс, который замедляется по мере накопления целевого компонента в продуктивном растворе. Увеличение степени извлечения достигается за счет смещения равновесия между рудой и продуктивным раствором, т. к. находящийся в реакторе сорбент отводит продукты выщелачивания из зоны реакции.

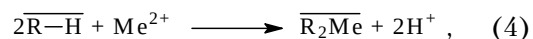
Сульфидная руда, использованная в экспериментальных исследованиях приблизительно на 55–60 % состоит из рудных минералов, таких как пирротин Fe₇S₈ – 51–54 %; пентландит (FeNi)₉S₈ –

3.0–3.6 %; халькопирит CuFeS₂; виоларит FeNi₂S₄. На долю нерудных минералов приходится 40–45 % вещества. Схематично сульфидные минералы можно представить в виде Me_xS_y, где Me – это ионы меди, никеля, кобальта и железа. Окисление сульфидных минералов раствором железа (III) в кислой среде в присутствии кислорода можно представить рядом сопряженных гетерофазных реакций:



Реакция (1) характеризует окисление сульфидных минералов раствором трехвалентного железа, в результате чего в реакторе накапливается элементарная сера, двухвалентное железо и ионы целевых металлов. Затем под действием кислорода воздуха, образовавшееся в реакции (1) двухвалентное железо окисляется до трехвалентного (2), элементарная сера – до серной кислоты (3).

Одновременно в реакторе происходит ионный обмен по схеме:



где $\overline{\text{R}-\text{H}}$ – катионит в водородной форме;

$\overline{\text{R}_2\text{Me}}$ – металл в фазе катионита.

Таким образом, благодаря реакции (2) происходит не только поддержание концентрации железа (III), но и увеличение ее за счет выщелачивания железа из сульфидных минералов. Реакции (3) и (4) обеспечивают поддержание кислотности среды.

На рис. 1 представлены зависимости извлечения ионов цветных металлов в зависимости от времени выщелачивания.

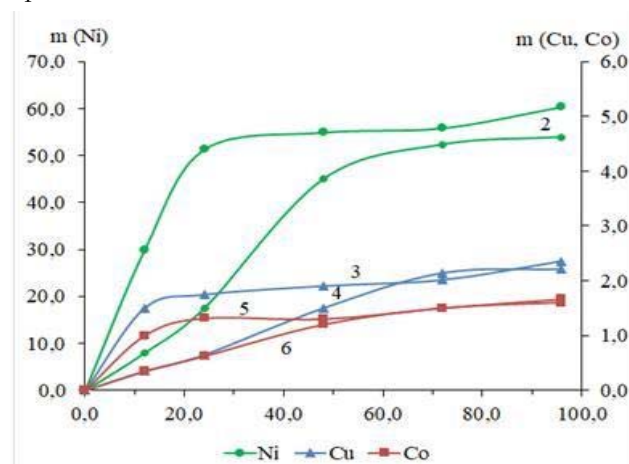


Рис. 1. Выщелачивание цветных металлов в зависимости от времени: 1, 2 – извлечение никеля; 3, 4 – меди; 5, 6 – кобальта; 1, 3, 5 – выщелачивание в присутствии сорбента; 2, 4, 6 – без сорбента

Извлечение цветных металлов в зависимости от времени выщелачивания, %:
 1 – в присутствии сорбента; 2 – без сорбента

Время выщелачивания, ч	Никель		Медь		Кобальт		Железо	
	1	2	1	2	1	2	1	2
24	25.1	8.5	5.3	2.0	24.1	11.5	15.0	–
48	26.8	22.0	5.8	4.5	23.9	22.1	19.2	15.4
72	27.3	24.1	6.1	6.5	25.5	29.0	26.6	25.3
96	29.5	26.3	7.1	6.7	30.5	32.1	32.7	33.2

В первые сутки выщелачивания в присутствии сорбента наблюдается более интенсивное выщелачивание, чем без него. Количество извлеченного металла рассчитывали, суммируя количество металла в продуктивном растворе и количество металла, извлеченное из сорбента в результате десорбции.

Эта тенденция замедляется к исходу вторых суток, к концу четвертых суток количество меди и кобальта в продуктивном растворе выравниваются, а содержание никеля в реакторе с сорбентом на 12% больше, чем без сорбента. Таким образом, наибольшая скорость выщелачивания наблюдается в первые сутки. Вероятно, это связано с химической реакцией, происходящей на поверхности твердой фазы при контакте с реагентом. В реакторе с сорбентом выщелачивание никеля, меди и кобальта происходит более интенсивно за счет отвода продукта гетерогенной реакции из зоны окисления (табл. 1).

Извлечение никеля и кобальта уже в первые сутки достигает 25.1 и 24.1%, соответственно. В то время как в реакторе без сорбента извлечение никеля составило 8.5%, а кобальта 11.5. Близкие значения извлечения никеля и кобальта свидетельствуют о том, что кобальт изоморфно замещает никель в пентландите и при разрушении пентландита указанные выше металлы переходят в раствор. Медь в руде находится в халькопирите и в

условиях эксперимента разрушение халькопирита происходит медленнее, чем пентландита. Однако, такие показатели извлечения ценных компонентов из руд не могут быть окончательными. Для повышения степени извлечения может быть применена многоступенчатая схема, предусматривающая смену реагента, более частая смена сорбента, повышение температуры и изменение других параметров, но это выходит за рамки настоящей работы, и будет предметом наших дальнейших исследований.

Таким образом, химическое выщелачивание кобальт-медно-никелевых руд с использованием растворов железа (III) целесообразно проводить в присутствии катионита КУ-2-8 в водородной форме. Совмещенный процесс выщелачивания и сорбции позволяет сократить время переработки как минимум в три раза. Окисление сульфидных минералов раствором железа (III) в кислой среде в присутствии кислорода сопровождается рядом сопряженных гетерофазных реакций, благодаря которым происходит не только поддержание концентрации железа(III), но и увеличение ее за счет выщелачивания железа из сульфидных минералов. Реакции окисления серы кислородом воздуха и ионный обмен на катионите в водородной форме обеспечивают поддержание кислотности среды.

Литература

1. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2022, 202 p. [Электронный ресурс]. – URL: <https://doi.org/10.3133/mcs2022>.
2. Степанов В.А. Медно-никелевые месторождения Востока Евразии (Литературный обзор современных представлений) // Вестник КРАУНЦ. Серия: Науки о Земле. – 2009. – №1(13). – С.139-149.
3. Кунгурова В.Е. Минералогический и вещественный состав сульфидной руды, использованной в экспериментах по бактериально-химическому выщелачиванию (месторождение Шануч, Камчатка) // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2016. – №S31. – С.319-327.
4. Трухин Ю.П., Степанов В.А., Сидоров М.Д., Кунгурова В.Е. Шанучское медно-никелевое рудное поле (Камчатка) // Вестник Северо-Восточного научного центра ДВО РАН. – 2011. – №1. – С.20-26.
5. Basturkcü H., Acarkan N. Leaching behaviour of a turkish lateritic ore in the presence of additives //

Referenses

1. [U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2022], 202 p. URL: <https://doi.org/10.3133/mcs2022>.
2. Stepanov V.A. *Medno-nikelevye mestorozhdeniya Vostoka Evrazii: (Literaturnyy obzor sovremennykh predstavleniy)* [Copper-nickel deposits of the East of Eurasia (Literary review of modern concepts)]. *Vestnik KRAUNTs. Nauki o Zemle* [Bulletin of KRAESC». Earth Sciences], 2009, no.1(13), pp.139-149.
3. Kungurova V.E. *Mineralogicheskii i veshchestvennyy sostav sul'fidnoy rudy, ispol'zovannoy v eksperimentakh po bakterial'no-khimicheskomu vyshchelachivaniyu (mestorozhdeniye Shanuch, Kamchatka)* [Mineralogical and mineral composition of sulfide ore used in the experiments of bacterial-chemical leaching (Shanuch deposit, Kamchatka)]. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten' (nauchno-tekhnicheskii zhurnal)* [Mining informational and analytical bulletin (scientific and technical journal)], 2016, no.S31, pp.319-327.
4. Trukhin Yu.P., Stepanov V.A., Sidorov M.D., Kungurova V.E. *Shanuchskoe medno-nikelevoe rudnoye pole (Kamchatka)* [Shanuch Cu-Ni Ore Field (Kamchatka)]. *Vest-*

- Physicochemical Problems of Mineral Processing.– 2016.– №52(1).– Pp.112-123.
6. Ключников А.М., Уманский А.Б. Использование добавок фторидов при выщелачивании окисленных никелевых руд Урала // Вестник ВСГУТУ.– 2013.– №3.– С.5-9.
 7. Kursunoglu S., Kaya M. Atmospheric pressure acid leaching of Caldag lateritic nickel ore // International Journal of Mineral Processing.– 2016.– №150.– Pp.1-8.
 8. Makinen J. et al. Metal Recovery from Low Grade Ores and Wastes Plus // D3.6 Report on metal extraction of low-grade ores and wastes. METGROW+H2020 project, grantagreement N690088.– 2018.– 20 p.
 9. Li J., Xu Z., Wang R., Yang Gao Y., Yang Y. Study on leaching kinetics of laterite ore using hydrochloric acid // Physicochemical Problems of Mineral Processing.– 2019.– №55(3).– Pp.711-720.
 10. Колмачихина О.Б., Маковская О.Ю., Лобанов В.Г., Польшгалов С.Э. Двухстадийное солянокислородное выщелачивание окисленной никелевой руды Серовского месторождения // Известия вузов. Цветная металлургия.– 2020.– №4.– С.16-21.
 11. Ndlovu S., Simate G. The leaching of nickel laterite ore using acidic media and ferric ions. XXII ENTMM / VII MSHMT – Ouro Preto-MG., november 2007.– Pp. 197-202.
 12. Пашков Г. Л. Катионообменное выщелачивание окисленных никелевых руд Усть-Порожинского месторождения / В кн. Цветные металлы.– М.: Издательский дом Руда и металлы, 2018.– С.52-56.
 13. Makovskaya O. Yu., Bryantseva N. I. Nickel Sorption from Sulphate Solutions of Oxidized Nickel Ores Leaching // Defect and Diffusion Forum.– 2021.– V.410.– Pp.394-399.
 14. Белова Т.П., Ершова Л.С. Сорбция цветных металлов из продуктивных растворов БХВ катионитом КУ-2-8 // Естественные и технические науки.– 2018.– №4(118).– С.98-102.
 15. Белова Т.П., Ратчина Т.И. Сорбционная переработка продуктивных растворов бактериально-химического выщелачивания кобальт-медно-никелевых руд в динамическом режиме // Естественные и технические науки.– 2018.– №11(125).– С.266-269.
 16. Белова Т.П. Экспериментальные данные переработки продуктивных растворов бактериально-химического выщелачивания кобальт-медно-никелевых руд методом последовательной сорбции // Камчатка-7: Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал).– 2018.– №S57.– С.148-153.
 5. Basturkc H., Acarkan N. [Leaching behaviour of a turkish lateritic ore in the presence of additives]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2016, no.52(1), pp.112-123.
 6. Klyushnikov A.M., Umanskiy A.B. *Ispol'zovanie dobavok ftoridov pri vyshchelachivaniy okislennykh nikel'evykh rud Urala* [Application of Fluorides to a Process of Leaching of Oxidized Nickeliferous Ores from the Ural]. *Vestnik VSGUTU* [The Bulletin of ESSTUM], 2013, no.3, pp.5-9.
 7. Kursunoglu S., Kaya M. [Atmospheric pressure acid leaching of Caldag lateritic nickel ore]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, no.150, pp.1-8.
 8. Makinen J. et al. [Metal Recovery from Low Grade Ores and Wastes Plus]. *D3.6 Report on metal extraction of low-grade ores and wastes. METGROW+ H2020 project, grantagreement no.690088*, 2018, 20 p.
 9. Li J., Xu Z., Wang R., Yang Gao Y., Yang Y. [Study on leaching kinetics of laterite ore using hydrochloric acid]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2019, no.55(3), pp. 711-720.
 10. Kolmachikhina O.B., Makovskaya O.Yu., Lobanov V.G., Polygalov S.E. *Dvukhstadiynoye solyanokisloye vyshchelachivaniye okislennoy nikel'evoy rudy Serovskogo mestorozhdeniya* [Two-stage hydrochloric acid leaching of oxidized nickel ore from the Serov deposit]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya* [News of higher educational institutions. Non-ferrous metallurgy], 2020, no.4, pp.16-21.
 11. Ndlovu S., Simate G. [The leaching of nickel laterite ore using acidic media and ferric ions]. XXII ENTMM/VII MSHMT. Ouro Preto-MG., november 2007, pp.197-202.
 12. Pashkov G. L. *Kationoobmennoe vyshchelachivaniye okislennykh nikel'evykh rud Ust'-Porozhinskogo mestorozhdeniya* [Cation-exchange leaching of oxidized nickel ores of the Ust-Porozhinsky deposit]. *V knige Cvetnye metally* [In the book Non-ferrous metals]. Moscow, Ruda i metally Publ., 2018, pp.52-56.
 13. Makovskaya O. Yu., Bryantseva N. I. [Nickel Sorption from Sulphate Solutions of Oxidized Nickel Ores Leaching]. *Defect and Diffusion Forum*, 2021, vol.410, pp.394-399.
 14. Belova T.P., Ershova L.S. *Sorbtsiya tsvetnykh metallov iz produktivnykh rastvorov BHV kationitom KU-2-8* [Sorption of non-ferrous metals from BCM productive solutions by KU-2-8 cation exchanger]. *Estestvennye i tekhnicheskie nauki* [Natural and technical sciences], 2018, no.4(118), pp.98-102.
 15. Belova T.P., Ratchina T.I. *Sorbtsionnaya pererabotka produktivnykh rastvorov bakterial'no-khimicheskogo vyshchelachivaniya kobal't-medno-nikel'evykh rud v dinamicheskom rezhime* [Sorption processing of productive solutions of bacterial-chemical leaching of cobalt-copper-nickel ores in dynamic mode]. *Estestvennye i tekhnicheskie nauki* [Natural and technical sciences], 2018, no.11(125), pp.266-269.
 16. Belova T.P. *Ekspperimental'nyye dannyye pererabotki produktivnykh rastvorov bakterial'no-khimicheskogo vyshchelachivaniya kobal't-medno-nikel'evykh rud metodom posledovatel'noy sorbtsii* [Experimental data on the processing of productive solutions of bacterial-chemical leaching of cobalt-copper-nickel ores by the method of successive sorption]. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten' (nauchno-tekhnicheskiy zhurnal)* [Mining informational and analytical bulletin (scientific and technical journal)], 2018, no.S57, pp.148-153.