

**ХЛОРАММОНИЙНОЕ ОБОГАЩЕНИЕ РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ\***

А. Н. ДЬЯЧЕНКО, Р. И. КРАЙДЕНКО (Томский политехнический университет)\*\*

Предложен принципиально новый способ химического обогащения руд цветных металлов с помощью хлорида аммония. Кратко описаны физико-химические основы взаимодействия хлорида аммония с компонентами руды. Приведены примеры обогащения окисленных никелевых, марганцевых, медных, свинцово-цинковых руд. Дана краткая сравнительная технико-экономическая оценка хлораммонийной технологии переработки окисленной никелевой руды

**Ключевые слова:** цветные металлы, химическое обогащение, хлорид аммония, хлораммонийная технология.

Россия обладает крупными месторождениями цветных металлов и предствительно выгладит на мировом рынке меди, никеля, цинка. Проблема сектора цветной металлургии заключается в высокой себестоимости передела минерального сырья до готовой продукции [1]. В настоящее время на обогатительных фабриках используются технологии, разработанные в первой половине 20 века и включающие операции физического и физико-химического обогащения руд до концентратов с последующим пирометаллургическим переделом и восстановительной плавкой металла. Физические и физико-химические методы обогащения — флотация, гравитационная и магнитная сепарация — являются самыми экономичными, но зачастую малоселективными. В результате производятся низкокачественные концентраты, часто содержащие три — четыре основных компонента. Некоторые руды вообще не поддаются физическим методам обогащения. Ряд применяемых в промышленности технологий обогащения и переработки руд не отвечает современным требованиям: эффективности, комплексности использования сырья и экологичности [2, 3].

Простота и дешевизна физических методов обогащения до настоящего времени позволяла рентабельно работать большинству предприятий горно-обогатительного и металлургического секторов промышленности. Наступает время, когда богатые рудные месторождения начинают истощаться. В передел все чаще вовлекаются бедные руды и отвалы горно-обогатительных комбинатов. Физические методы обогащения становятся все менее рентабельными.

*Физико-химические основы хлораммонийного цикла*

Раньше первичный химический передел считался экономически невыгодным, поскольку стоимость хи-

мических реагентов достаточно высока, а содержание ценного компонента в руде, как правило, на порядок ниже пустой породы-носителя. Еще недавно в качестве основного химического реагента при переработке руд и концентратов применялась серная кислота. Ее стоимость за последние пять лет увеличилась в 4–5 раз и достигла 200 дол./т. Регенерация серной кислоты практически невозможна, а ее производство и утилизация приводят к негативным экологическим последствиям. Современные достижения в области химических технологий позволили использовать новые вскрывающие реагенты и разработать способы их применения и регенерации. Одним из наиболее перспективных реагентов для переработки руд цветных металлов можно считать хлорид аммония [4].

В нормальных условиях хлорид аммония — твердое неагрессивное вещество, не представляет экологической опасности и реализуется на мировом рынке как отход некоторых химических производств по цене около 250 дол./т. При температуре выше 338 °С хлорид аммония, минуя стадию плавления, разлагается на газообразные аммиак и хлороводород. Уже при 300 °С давление паров хлорида аммония над твердым веществом достигает 0,03 МПа. Возгон при остывании вновь десублимируется в кристаллический хлорид аммония. Таким образом, существует достаточно узкий рабочий интервал температур (300–340 °С), в котором хлорид аммония из инертного вещества превращается в сильный хлорирующий агент. Выше 340 °С хлорирование затруднено вследствие интенсивного разложения хлорида аммония, при этом скорость разложения значительно превышает скорость химических реакций и происходит нецелевой расход реагента вследствие его сублимационных потерь. Хлорирующие свойства хлорида аммония обусловлены различием скоростей диффузии хлоридного и аммиачного аддуктов возгона. Хлорирование сырья хлоридом аммония осуществляется шихтованием и нагреванием при температуре 300–340 °С в барабанной вращающейся печи. В результате ценные компоненты рудного сырья переходят в хлориды, которые подвергаются водному выщелачиванию (в случае хлорирования цветных металлов: меди, никеля, цинка, марганца и др.) или возгоняются (в случае необходимости отделения трихлорида железа). Пустая порода (кремнезем и глинозем) с хлоридом аммония не взаимодействует. Таким образом, достаточно простой технологической операцией производится хлорирование руды или концентрата, выделение необходимой фракции хлоридов металлов, отброс хвостов пустой породы. Дальнейшее разделение хлоридов и их аффинаж

\* Статья публикуется в порядке обсуждения.

\*\* Дьяченко Александр Николаевич — профессор, atom@tpu.ru; Крайденко Роман Иванович — старший научный сотрудник, kraydenko@tpu.ru.

## ТЕХНОЛОГИЯ ОБОГАЩЕНИЯ

достаточно широко используются в химической промышленности. Хлораммонийная переработка руд и концентратов цветных металлов позволяет, без применения физического обогащения и пирометаллургии, в одну стадию выделить хлориды или гидроксиды металлов. Производство металла из химически чистого хлорида или гидроксида также не представляет сложности. Важным экономическим преимуществом хлорида аммония является возможность его регенерации. Наглядно схему хлораммонийного цикла переработки руды и регенерации хлорида аммония можно представить на примере окисленной железной руды (рис. 1) [5].

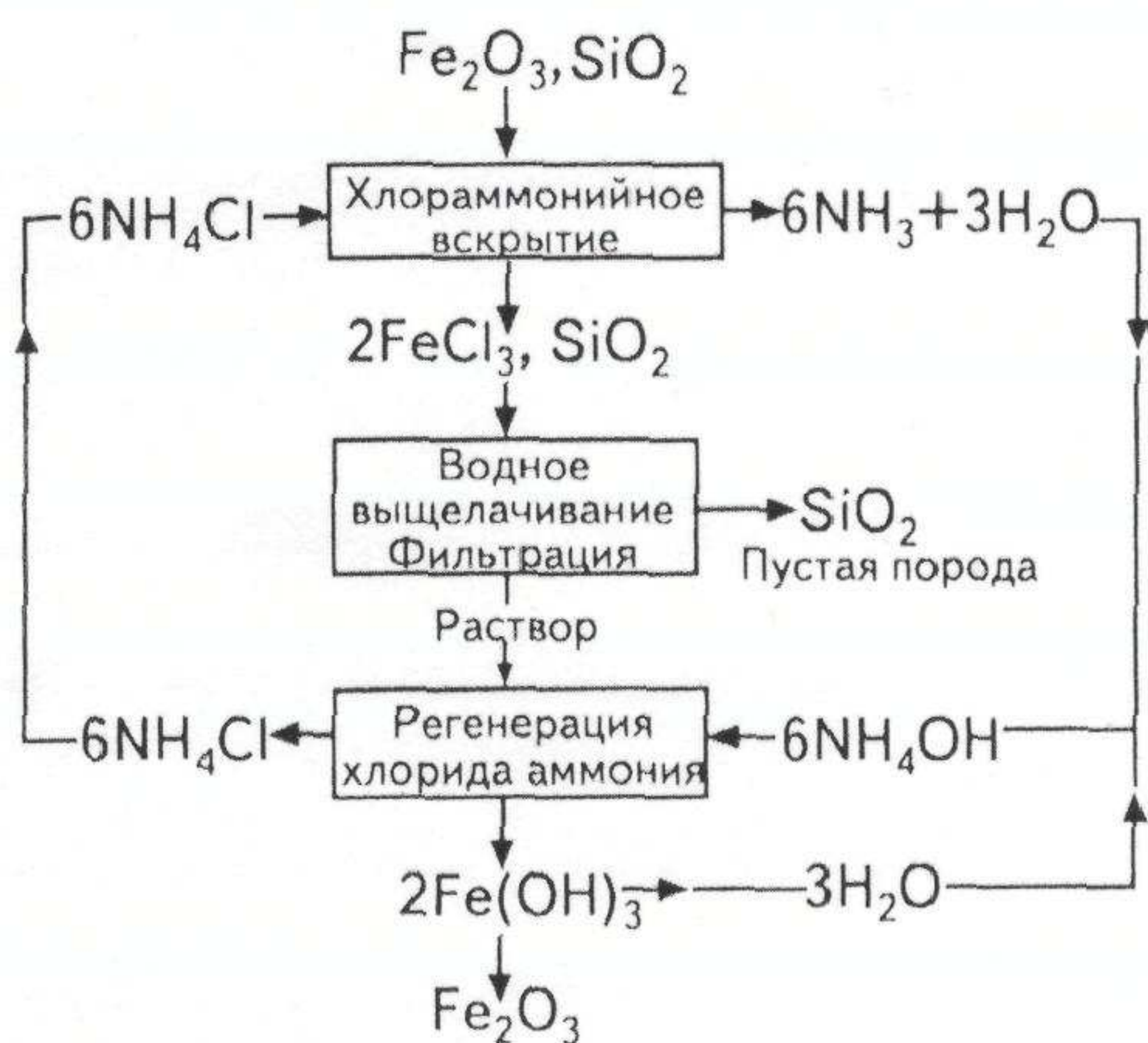


Рис. 1. Хлораммонийный цикл переработки железистой руды

Таким образом, с помощью хлорида аммония при использовании стандартных химических переделов: спекания (при 300 °С), фильтрации, осаждения, — и стандартной химической аппаратуры осуществляется химическое обогащение и производство из рудного материала химически чистого оксида железа (III), применяющегося в качестве охры или сурика. Схема на рис. 1 приведена, чтобы наглядно с химической точки зрения показать реализацию принципа хлораммонийной переработки минерального сырья. Явный экономический эффект становится очевидным при проектировании хлораммонийной технологии на процессы химического обогащения руд цветных металлов. Содержание цветных металлов в рудах и даже концентратах, как правило, незначительное: от 20 % для меди и марганца до 1–2 % для никеля. При пирометаллургическом переделе таких руд и концентратов для выделения ценного компонента приходится подвергать переплавке всю массу, включая пустую породу.

Наиболее показательны результаты хлораммонийного вскрытия руд некоторых цветных металлов.

### Хлораммонийная технология переработки окисленных никелевых руд

Россия обладает крупнейшими в мире запасами никеля, подавляющая часть которых сконцентрирована в Красноярском крае (69 %), Мурманской области (18 %) и на Урале (10 %). Более двух третей отечественных балансовых запасов никеля — это сульфид-

ные медно-никелевые месторождения Норильского рудного района. Руды разрабатываемых в районе объектов характеризуются невысоким содержанием никеля: в среднем — 1,7 %, а в богатых рудах — 2,64–2,91 %. Качество силикатных руд Урала также невысокое — среднее содержание никеля в них ниже 1 %.

Забалансовые запасы никеля более чем на 70 % заключены в окисленных никелевых рудах (ОНР). Проблема их вовлечения в коммерческий передел состоит в том, что ОНР не поддаются физическим методам обогащения, а пирометаллургический передел столь бедных руд нерентабелен. На некоторых предприятиях, перерабатывающих ОНР, проводят искусственное сульфидирование руды с последующим выделением никеля по стандартной технологии. Использование хлораммонийной технологии позволит ввести ОНР в высокорентабельный коммерческий оборот.

Разработана и апробирована технологическая последовательность операций (рис. 2), позволяющая с помощью хлорида аммония произвести выделение никелевого концентрата из ОНР [6].

Основной процесс хлорирования ОНР проводили в опытно-промышленной барабанной вращающейся печи. Ее производительность — 10 т/год (1 кг/ч). Температура процесса — 310 °С. Время нахождения шихты в горячей зоне печи — 1,5–2 часа. Шихтование ОНР с хлоридом аммония происходит непосредственно перед загрузкой в печь в шнековом дозаторе-смесителе. Хлорирование осуществляется в стандартных химических аппаратах, специальных требований к оборудованию нет. Реакционная среда не является высококоррозионной, реторта печи выполнена из стали Ст3.

Одним из решающих факторов внедрения новых технологий является энергосбережение, поэтому важно определить удельный расход энергоносителя на единицу получаемой продукции и сравнить эту величину с энергозатратами существующих и внедренных процессов. Рассчитано, что при хлораммонийной тех-

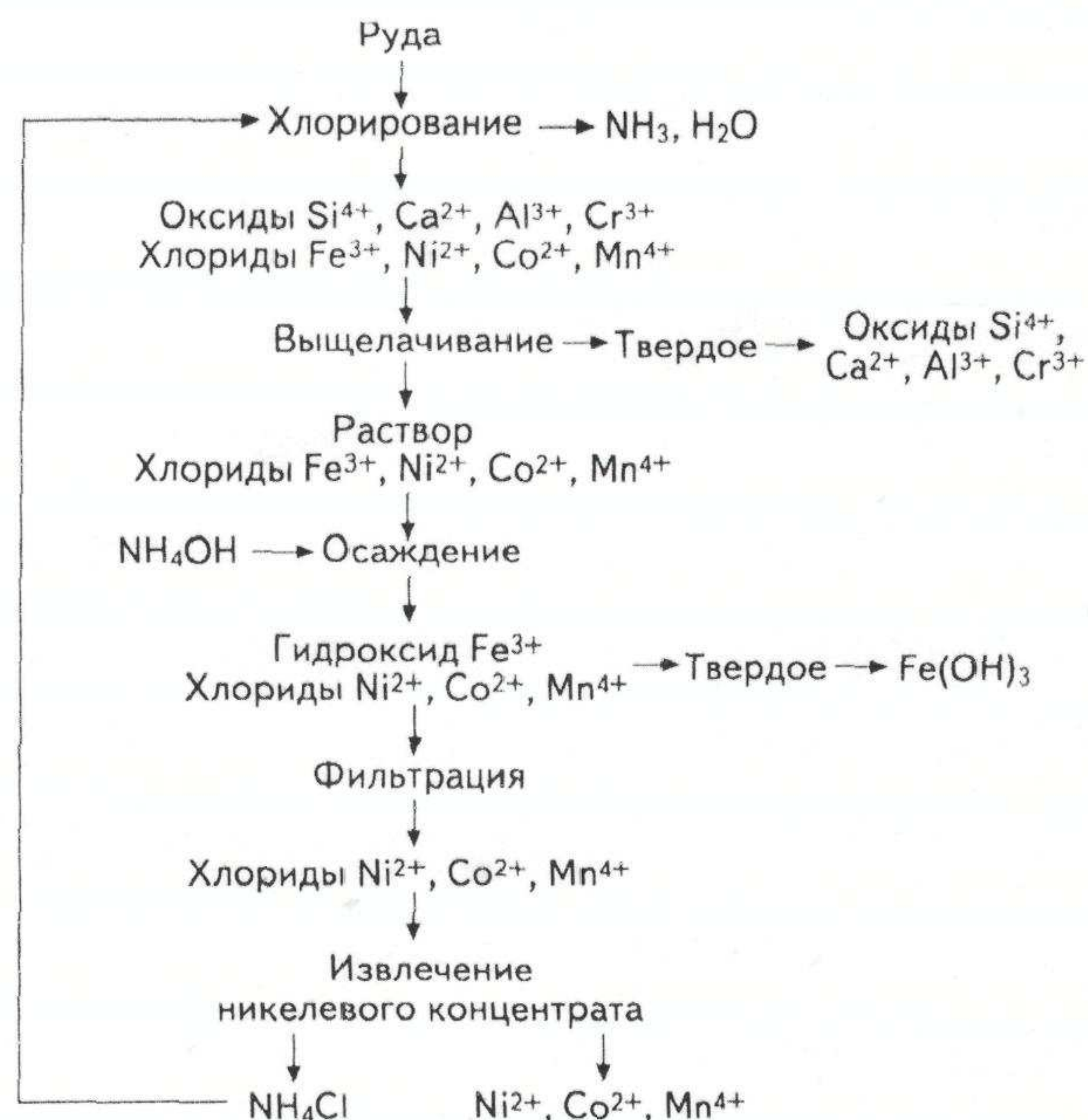


Рис. 2. Технологическая последовательность хлораммонийного передела ОНР

Сравнительные характеристики процесса ПЖВ и хлораммонийной технологии

Процесс	Объем переработки ОНР, т	Энергозатраты, (кВтч)/т	Сквозное извлечение, %	Получено никеля, т
ПЖВ	1	3731,5	80–85	0,722
Хлораммонийная технология	1	1200	75	0,637

нологии энергозатраты на переработку 1 т ОНР до Ni-Co концентрата составят 0,8–1,2 кВтч. В связи с ростом цен на энергоносители представляет интерес сравнительный анализ энергозатрат процесса ПЖВ (печь Ванюкова) [7] и хлораммонийной технологии (таблица).

Результаты сравнительного анализа:

- 1) при разнице в извлечении 5–10 % энергозатраты различаются более чем в три раза;
- 2) на дополнительные 5–10 % извлечения ПЖВ затратит на 2500 кВтч (200 %) больше;
- 3) при одинаковых энергозатратах по хлораммонийной технологии никеля будет получено в 2,75 раза больше.

Снижение энергозатрат при реализации хлораммонийной технологии предполагает использование электроэнергии только на электроприводы оборудования. Основное энергопотребление приходится на хлорирование шихты в барабанной печи и выпаривание раствора хлорида аммония. Самой энергозатратной стадией технологии является процесс выпаривания. Современные вакуумные выпарные кристаллизаторы позволяют снизить температуру кипения до 30–40 °С, что в сочетании с использованием теплового насоса уменьшает удельное потребление электроэнергии до 70–100 кВтч на тонну полученного дистиллята [8].

Основные потери никеля происходят на стадии хлорирования вследствие неполноты вскрытия рудного материала. Вероятно, это связано с частичным присутствием никеля в ОНР в виде силикатов. Максимальная степень его извлечения в хлорид составила 78 % для фракции, оставшейся между ситами 0,16–0,315 мм. Опыты с доизмельчением руды не привели к увеличению выхода никеля в хлорид.

Лабораторная апробация метода проводилась на руде Кимперсайского месторождения (Актюбинская область Республики Казахстан) [9].

Необходимо отметить, что приведенную технологию можно спроецировать на переработку марганцевых руд с выделением в целевую фракцию хлорида или оксида марганца. Результаты переработки опытной партии марганцевой руды Усинского месторождения Кемеровской области показали возможность организации перспективного освоения практически не существующего на сегодняшний день производства российского марганца.

#### Хлораммонийная технология переработки медных руд

Медь является одним из основных экспортных товаров Российской Федерации, занимая около 4–

7 % в общем объеме поступающей экспортной выручки. По разведанным запасам, добыче и производству меди Россия лидирует среди стран СНГ и находится в первой десятке в мире. Однако по показателю потребления рафинированной меди на душу населения Россия на порядок отстает от развитых стран и уступает некоторым развивающимся. Переориентация на внутреннего потребителя позволила производителям увеличивать объемы выпуска меди и продукции из нее. Одним из наиболее благоприятных факторов может стать низкая себестоимость российской меди, полученной с использованием хлораммонийной технологии. Ее технологическая последовательность (рис. 3) включает операции хлорирования руды путем ее шихтования с хлоридом аммония и дальнейший стандартный передел [10]. В зависимости от него из схемы можно осуществить отвод как гидроксида (или оксида), так и хлорида меди, чтобы иметь возможность получить металл электролизом.

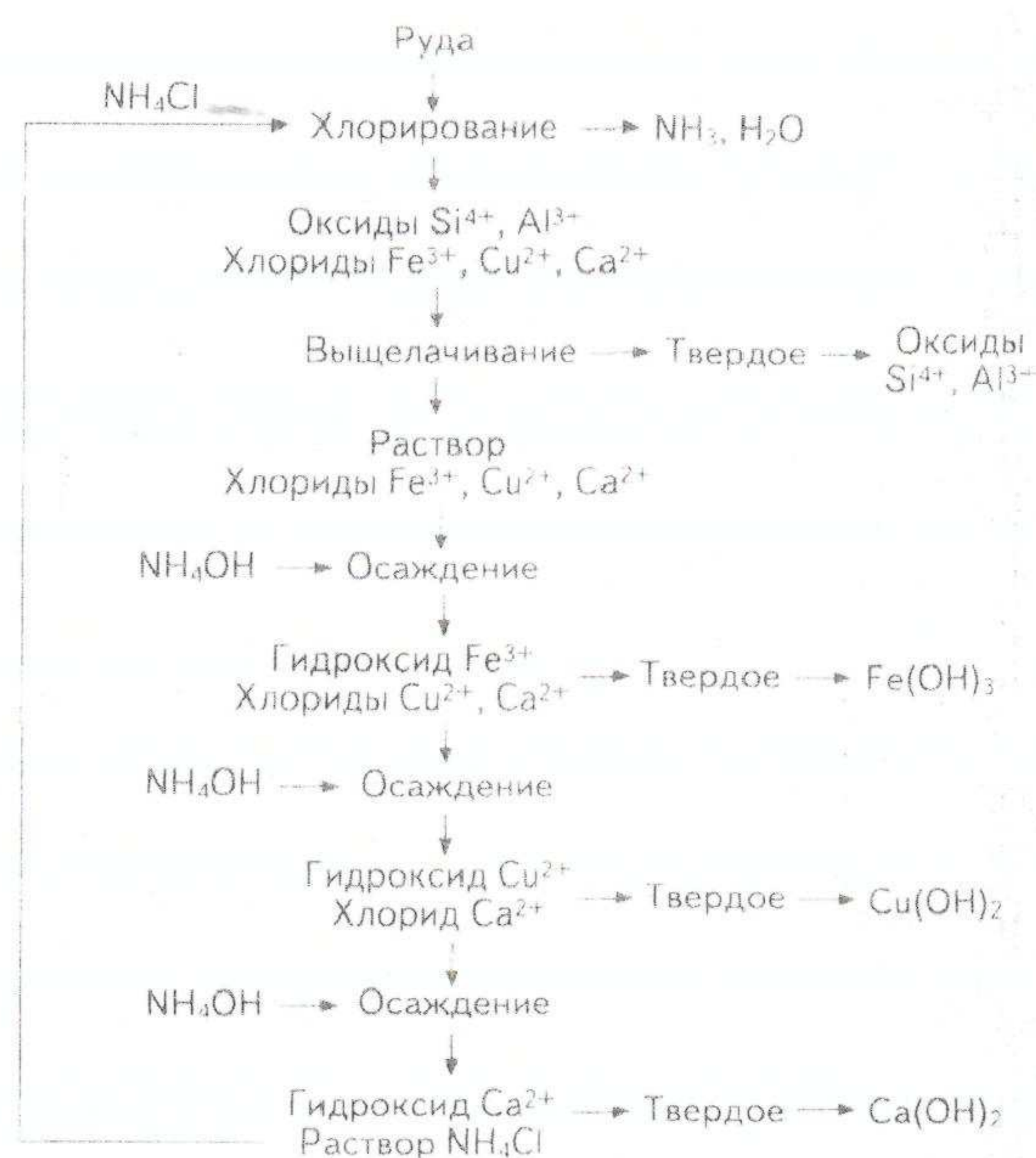


Рис. 3. Технологическая последовательность хлораммонийного передела медной руды

Лабораторная апробация предложенной последовательности химических операций переработки смешанной медной руды Удоканского месторождения с использованием в качестве вскрывающего агента хлорида аммония показала степень извлечения железа 95 %, меди — 98 %.

#### Хлораммонийная технология переработки свинцово-цинковых руд

По разведанным запасам цинковых руд Россия занимает первое место в мире (17 % от общемировых), но их добыча и производство металлического цинка составляют 1,7 % мировых. Это связано с низким качеством добываемого сырья: среднее содержание цинка — 3,9–4,7 %, для богатых руд — 15,3 %. Имеющиеся в стране мощности позволяют выпускать только 236 тыс. т цинка в год.

## ТЕХНОЛОГИЯ ОБОГАЩЕНИЯ

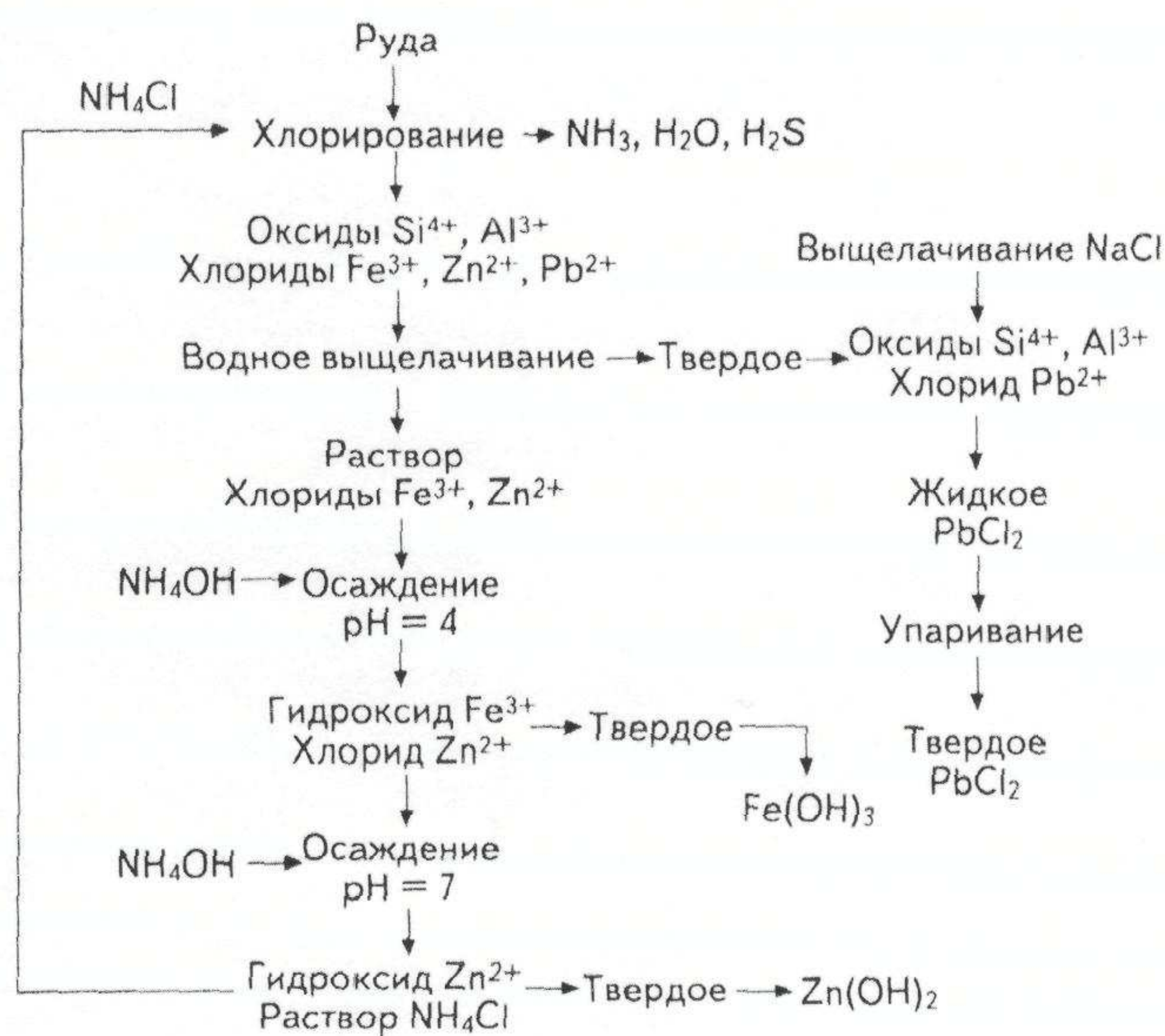


Рис. 4. Технологическая последовательность хлораммонийного передела свинцово-цинковых руд

Существующие способы переработки свинцовых и свинцово-цинковых руд не обеспечивают комплексности переработки сырья, хвосты обогащения содержат 10–30 % неизвлеченных ценных компонентов. Технологические процессы протекают при температурах выше 1000 °С, технологии энергозатратны и являются многостадийными. При переработке цинксодержащих руд образуется диоксид серы, загрязняющий атмосферу. Поэтому разработка экономичной и эффективной технологии переработки цинковых руд является актуальной.

Хлораммонийная технология выделения ценных компонентов из руд совмещает в себе стадии химического обогащения и переработки руды. Разработана технологическая последовательность операций, позволяющая провести химический передел цинковой руды с помощью хлорида аммония (рис. 4).

Лабораторная апробация предложенной последовательности химических операций переработки цинксодержащих руды с использованием в качестве вскрывающего агента хлорида аммония показала степень извлечения железа 95 %, цинка — 97 %, свинца — 95 %.

### Заключение

Хлораммонийная технология переработки минерального сырья позволяет вовлечь в коммерческий передел не используемые до настоящего времени месторождения и значительно повысить рентабельность отрасли.

Приведенные в настоящей статье исследования показывают универсальность предложенного способа. Хлораммонийную технологию можно спроециро-

вать на другие виды минерального сырья, в достаточно короткий срок провести лабораторную апробацию и дать сравнительную технико-экономическую оценку различных методов рудопередела.

### Список литературы

1. Пинчук А. В. Стратегия развития металлургической промышленности России: докл. // Стратегия развития металлургического предприятия: от разработки до внедрения: круглый стол. Департамент промышленности Министерства промышленности и торговли РФ. 22.11.2005. URL: <http://www.minprom.gov.ru/activity/metal/appearance/6>.
2. Сухов П. Медный век // Энергия промышленного роста. 2006. № 9. С. 14–17.
3. Абрамов А. А. Переработка, обогащение и комплексное использование твердых полезных ископаемых. Ч. 1. Обогащительные процессы и аппараты. М.: Недра. 1987. 428 с.
4. Крайденко Р. И. Выделение ценных компонентов из медно-никелевого концентрата хлороаммонийным методом // Химическая промышленность сегодня. 2008. № 11. С. 13–17.
5. Пат. 2314354 Российская Федерация, МПК<sup>8</sup> С 22 В 3/14. Способ хлороаммонийного обезжелезивания минерального сырья / Дьяченко А. Н., Крайденко Р. И. № 2006105368/15; заявл. 20.02.2006; опубл. 10.01.2008, Бюл. № 1.
6. Пат. 2324746 Российская Федерация, МПК<sup>8</sup> С 22 В 7/00. Способ разложения оксидной смеси на индивидуальные оксиды / Дьяченко А. Н., Крайденко Р. И. № 2006139585/15; заявл. 07.11.2006; опубл. 20.05.2008, Бюл. № 4.
7. Энергоэкологический анализ выплавки никелевого штейна в шахтной печи и печи Ванюкова / З. Г. Салихов, В. Г. Лисиенко, А. Е. Пареньков и др. // Цветные металлы. 2008. № 1. С. 101–104.
8. URL: <http://www.schell-eurasia.com>.
9. Разработка и предварительная технико-экономическая оценка хлораммонийной технологии переработки окисленных никелевых руд: отчет о НИР / Томский политехн. ун-т; рук. Андреев А. А., исполн.: Дьяченко А. Н., Крайденко Р. И. Томск, 2008. 72 с. № ГР 01200808987. Инв. № 02200805033.
10. Пат. 2352651 Российская Федерация, МПК<sup>8</sup> С 22 В 15/00. Способ хлороаммонийного выделения оксидов меди и никеля из сырья с их последующим разделением / Дьяченко А. Н., Крайденко Р. И. № 2007137531/02; заявл. 09.10.2007; опубл. 20.04.2009, Бюл. № 11.

### CHLORIDE-AMMONIUM DRESSING OF BASE METALS ORES

A. N. DYACHENKO, R. I. KRAIDENKO

A principally new method of chemical dressing of base metals ores by means of ammonium chloride is proposed. The basics of ammonium chloride physical-chemical interaction with ore components are described in brief. Examples of oxidized nickel, manganese, copper, lead-zinc ores dressing are presented. A brief comparative technical-economic estimate of oxidized nickel ore chloride-ammonium dressing technology is given.

**Key words:** base metals, chemical dressing, ammonium chloride, ore-processing stage, chloride-ammonium technology.