

УДК 546.71, 66.0

Переработка окисленных никелевых руд с применением хлорида аммония

Канд. техн. наук А. А. Андреев, д-р техн. наук А. Н. Дьяченко, канд. хим. наук Р. И. Крайденко

Томский политехнический университет

E-mail: kraydenko@tpu.ru

Поступила в редакцию 24.04.2009 г.

Рассмотрен способ переработки никелевой руды с помощью хлорида аммония. Приведены результаты термодинамических расчетов реакций взаимодействия оксидных компонентов никелевой руды с хлоридом аммония. Проведены термогравиметрические и кинетические исследования. Разработана технологическая последовательность разделения окисленной никелевой руды на индивидуальные оксиды.

Ключевые слова: окисленная никелевая руда, хлорид аммония, хлороаммонийное выщелачивание.

Введение

В настоящее время большая часть никеля производится пирометаллургическим методом из сульфидных никелевых концентратов, полученных после флотационного обогащения соответствующих никелевых руд [1]. В то же время запасы никеля в окисленных рудах превышают его содержание сульфидных. Проблема переработки окисленных никелевых руд (ОНР) заключается в невозможности их рентабельного обогащения и выделения никелевого концентрата. Содержание никеля в ОНР составляет 1...2 %, основная масса руды — пустая порода, состоящая из кварца, силикатов кальция и магния, оксидов железа. Переработка таких руд пирометаллургическими методами, требующими переплавки всей рудной массы становится нерентабельной [2].

По существующей технологии, ОНР просушиваются, брикетируются с серосодержащими добавками и направляются в плавку. Силикатные руды подвергаются непосредственному металлургическому переделу: железистые — гидрометаллургическим (при содержании магния менее 3 %) или пирометаллургическим методами, магниезиальные — только пирометаллургическим. Окисленные и смешанные руды перерабатываются либо по сложным ком-

бинированным схемам, включающим сульфидизацию окисленных минералов и флотационное выделение получаемого материала, либо гидрометаллургическим способом — путем химического выщелачивания металлов и последующего их осаждения [3].

Возрастающая цена на энергоносители, ужесточение требований к экологической безопасности заставляют искать альтернативные способы извлечения никеля и других ценных компонентов из ОНР.

Постановка задачи

Предлагается рассмотреть научные основы принципиально нового метода переработки ОНР с помощью хлорида аммония. Суть метода заключается в твердофазном хлорировании ОНР хлоридом аммония при температуре 600 К, с последующим водным выщелачиванием из прохлорированной руды растворимых хлоридов никеля и других ценных компонентов.

Хлорид аммония, NH_4Cl при нормальных условиях твердое, не токсичное вещество, при нагревании выше 611 К разлагается до газообразных аммиака и хлороводорода, таким образом хлорид аммония является удобным и безопасным носителем хлорид-иона.

Важным преимуществом использования хлорида аммония является его селективность по отношению к компонентам сырья, подвергаемого обработке. Хлорид аммония при нагревании не взаимодействует с оксидами кремния, хрома, титана; взаимодействует с оксидами никеля, железа, марганца, кобальта.

Преимущество использования хлорида аммония, для выделения ценных компонентов из руд, является возможность его полной регенерации.

Для апробации переработки окисленных никелевых руд с помощью хлорида аммония была использована руда Кимперсайского никель-кобальтового месторождения Актюбинской области Республики Казахстан.

По данным рентгенофлуоресцентного и атомно-эмиссионного анализов был определен количественный состав руды. Ниже приведен состав руды Кимперсайского месторождения, перечислены элементы (в пересчете на оксиды) содержание которых превышает 0,1 %: SiO_2 — 51; Al_2O_3 — 5; Fe_2O_3 — 26; MgO — 6; NiO — 1,2; MnO — 0,6; CaO — 0,6; Cr_2O_3 — 0,4; CoO — 0,1.

Ранее проведенные исследования показали, что хлорид аммония не взаимодействует с оксидами кремния, алюминия, хрома [4]. Взаимодействие хлорида аммония с оксидами кальция и магния протекает быстро с образованием растворимых хлоридов. Для определения технологических параметров процесса гидрохлорирования ОНР и состава полученных хлоридов были проведены термогравиметрическое и кинетическое исследования поведения оксидов железа, марганца, никеля и кобальта при твердофазном спекании их с хлоридом аммония в зависимости от температуры и времени.

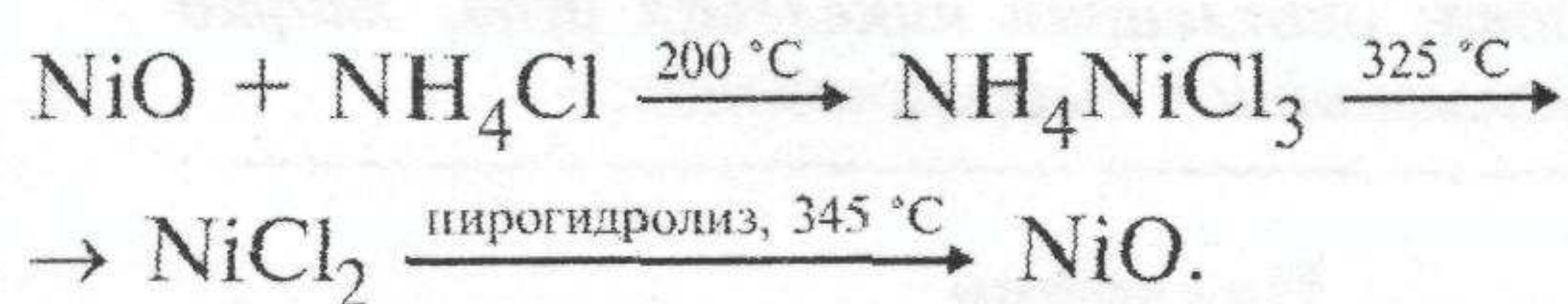
Термодинамический анализ и термогравиметрические исследования

Определение равновесия химических реакций производили методом Темкина — Шварцмана, с учетом, что теплоемкость веществ не зависит от температуры [5]. При расчетах учитывалось, что хлорид аммония при 611 К полностью разлагается на аммиак и хлороводород. По результатам термодинамического расчета (таблица) равновесие процессов гидрохлорирования оксидов смещено в сторону образования продуктов: для оксида никеля выше 525 К; для оксида кобальта выше 475 К, для оксида марганца выше 455 К; для оксида железа выше 691 К.

Для определения вида соединений, образующихся в результате гидрохлорирования хлоридом аммония компонентов ОНР, температур их разложения был проведен термогравиметрический анализ на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА дериватографе марки *SDT Q600*. Скорость нагрева 5 °/мин, атмосфера — воз-

дух. Хлорид аммония брался с двойным избытком относительно стехиометрически необходимого для образования хлорида металла. Взаимодействие всех оксидов никеля, кобальта, марганца, железа, кальция, магния начинается при 200 °С, с выделением газообразного аммиака и хлороводорода.

Взаимодействие оксида никеля с хлоридом аммония (рис. 1, а) идет с образованием $\text{NiCl}_2 \cdot n\text{NH}_4\text{Cl}$. В результате нагревания NH_4NiCl_3 разлагается до NiCl_2 при 325 °С, который в свою очередь при 345 °С подвергается пирогидролиту с образованием оксихлорида никеля, который заканчивается при 560 °С образованием оксида никеля. На основании термических анализов можно представить следующую последовательность протекания реакции гидрохлорирования оксида никеля хлоридом аммония:



Взаимодействие оксида кобальта с хлоридом аммония (рис. 1, б) идет с образованием $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{NH}_4\text{Cl}$. При 285 °С возгоняется избыточный хлорид аммония в виде газообразных аммиака и хлороводорода. В результате нагре-

Энергия Гиббса реакции хлорирования различных оксидов хлоридом аммония

ΔG (кДж/моль) при T , К						
298	400	600	800	1000	1200	
$\text{NiO} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NiCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} (I \leq 600\text{ K})$ $\text{NiO} + 2\text{HCl} = \text{NiCl}_2 + \text{H}_2\text{O} (I > 600\text{ K})$						
98	53	-32	-35	2	26	
$\text{CoO} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{CoCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} (I \leq 600\text{ K})$ $\text{CoO} + 2\text{HCl} = \text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O} (I > 600\text{ K})$						
76	31	-54	-45	-20	-5	
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{Cl} = 2\text{FeCl}_3 + 6\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} (I \leq 600\text{ K})$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} (I > 600\text{ K})$						
510	374	116	138	204	272	
$\text{MnO} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{MnCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} (I \leq 600\text{ K})$ $\text{MnO} + 2\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} (I > 600\text{ K})$						
67	23	-62	-52	-28	-3	

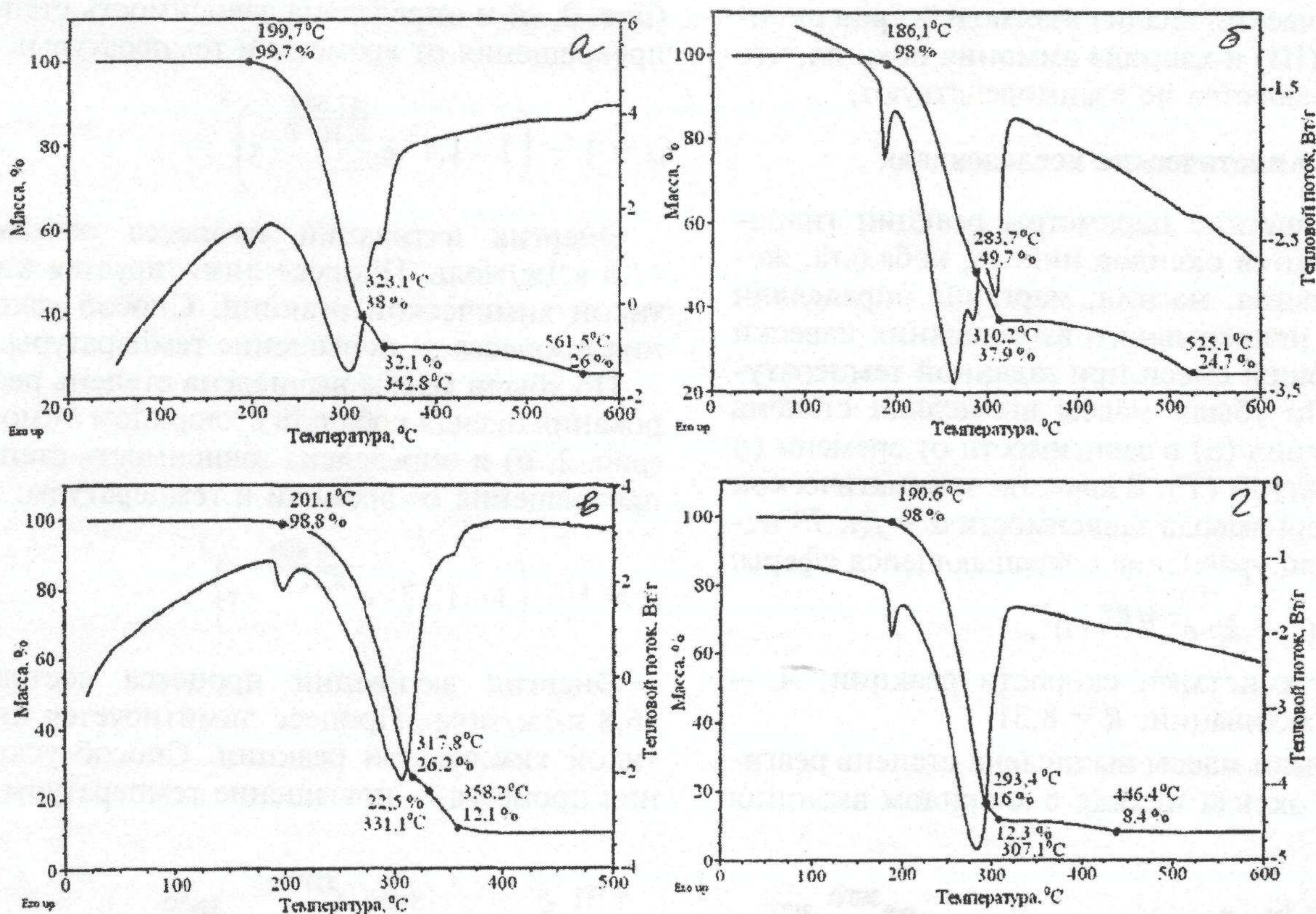
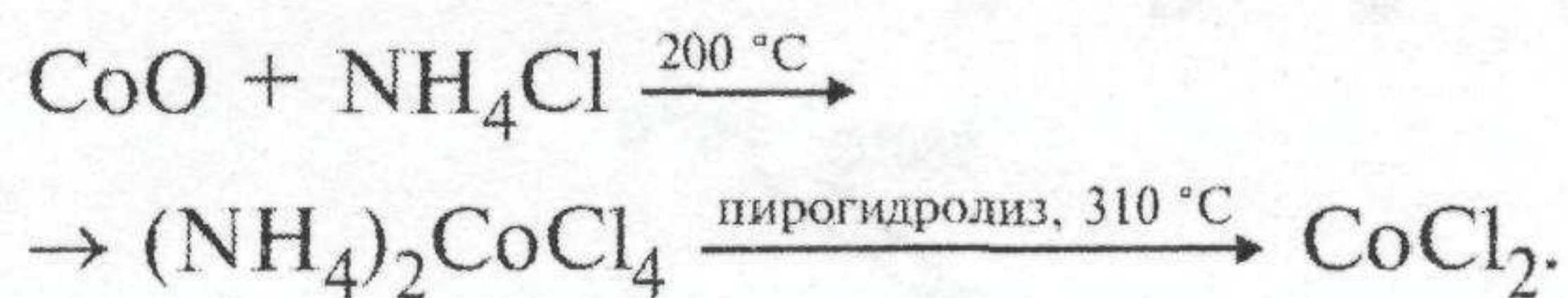


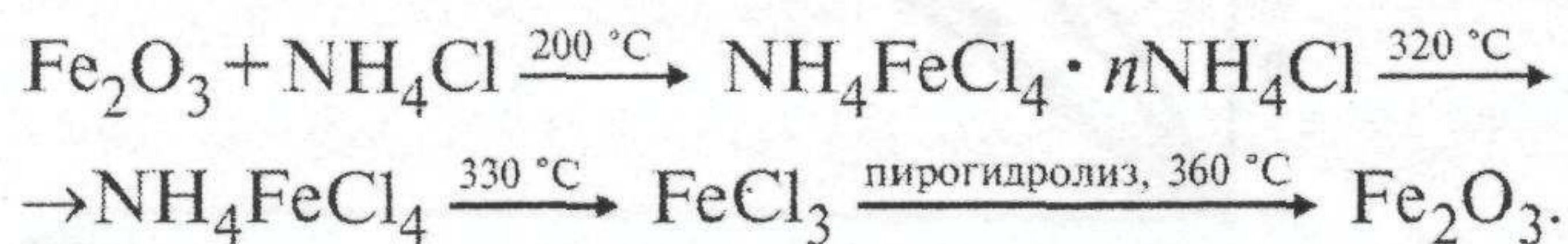
Рис. 1. Термогравиметрический и дифференциально-термический анализы взаимодействия хлорида аммония с различными оксидами: а — никеля(II); б — кобальта(III, II); в — железа(III); г — марганца(IV)

вания $(\text{NH}_4)_2\text{CoCl}_4$ разлагается до CoCl_2 при 525 °С. На основании термических анализов можно представить следующую последовательность протекания реакции гидрохлорирования оксида кобальта хлоридом аммония:

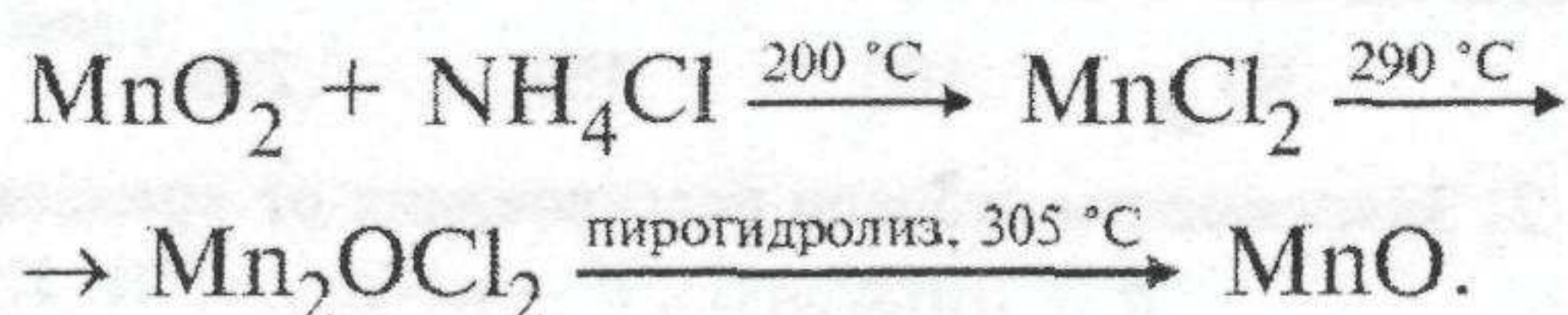


Взаимодействие оксида железа(III) с хлоридом аммония (рис. 1, в) идет с образованием хлороаммонийного комплекса железа $\text{NH}_4\text{FeCl}_4 \cdot n\text{NH}_4\text{Cl}$, который разлагается до NH_4FeCl_4 — 318 °С (26 % массы навески). NH_4FeCl_4 при нагревании (331 °С, 22,5 % массы навески) разлагается до трихлорида железа. Образующийся хлорид железа подвергается пирогидролу. Реакция взаимодействия Fe_2O_3 с NH_4Cl и реакции диссоциации хлороаммонийных комплексов железа эндотермичны. На основании термических анализов можно представить следующую последова-

тельность протекания реакции гидрохлорирования оксида железа хлоридом аммония:



Взаимодействие оксида марганца(IV) с хлоридом аммония (рис. 1, г) идет с образованием $\text{MnCl}_2 \cdot n\text{NH}_3\text{Cl}$. При 290 °С возгоняется избыточный хлорид аммония в виде газообразных аммиака и хлороводорода. В результате нагревания MnCl_2 подвергается пирогидролу с образованием оксихлорида марганца при 305 °С, который в свою очередь при 445 °С переходит в оксид марганца(II). На основании термических анализов можно представить следующую последовательность протекания реакции гидрохлорирования оксида марганца хлоридом аммония:



Термический анализ взаимодействия оксида хрома(III) и хлорида аммония показал, что данные вещества не взаимодействуют.

Кинетические исследования

Кинетические параметры реакций гидрохлорирования оксидов никеля, кобальта, железа, кальция, магния, марганца определяли методом непрерывного взвешивания навески реагирующей смеси при заданной температуре [6]. По убыли массы вычисляли степень превращения (α) в зависимости от времени (t) и температуры (T). В качестве математической модели для вывода зависимости $\alpha = f(t, T)$ использовали уравнение сокращающейся сферы:

$$\alpha = 1 - (1 - k \cdot e^{-A/RT} \cdot t)^3,$$

где k — константа скорости реакции; A — энергия активации; $R = 8,31$.

По убыли массы вычислена степень реагирования оксида никеля с хлоридом аммония

(рис. 2, а) и определена зависимость степени превращения от времени и температуры:

$$\alpha = 1 - \left(1 - 1,1 \cdot e^{-\frac{47\,600}{8,31 \cdot T} \cdot \tau} \right)^3.$$

Энергия активации процесса составила 47,6 кДж/моль. Процесс лимитируется кинетикой химической реакции. Способ ускорения процесса — повышение температуры.

По убыли массы вычислена степень реагирования оксида кобальта с хлоридом аммония (рис. 2, б) и определена зависимость степени превращения от времени и температуры:

$$\alpha = 1 - \left(1 - 1,18 \cdot e^{-\frac{46\,800}{8,31 \cdot T} \cdot \tau} \right)^3.$$

Энергия активации процесса составила 46,8 кДж/моль. Процесс лимитируется кинетикой химической реакции. Способ ускорения процесса — повышение температуры.

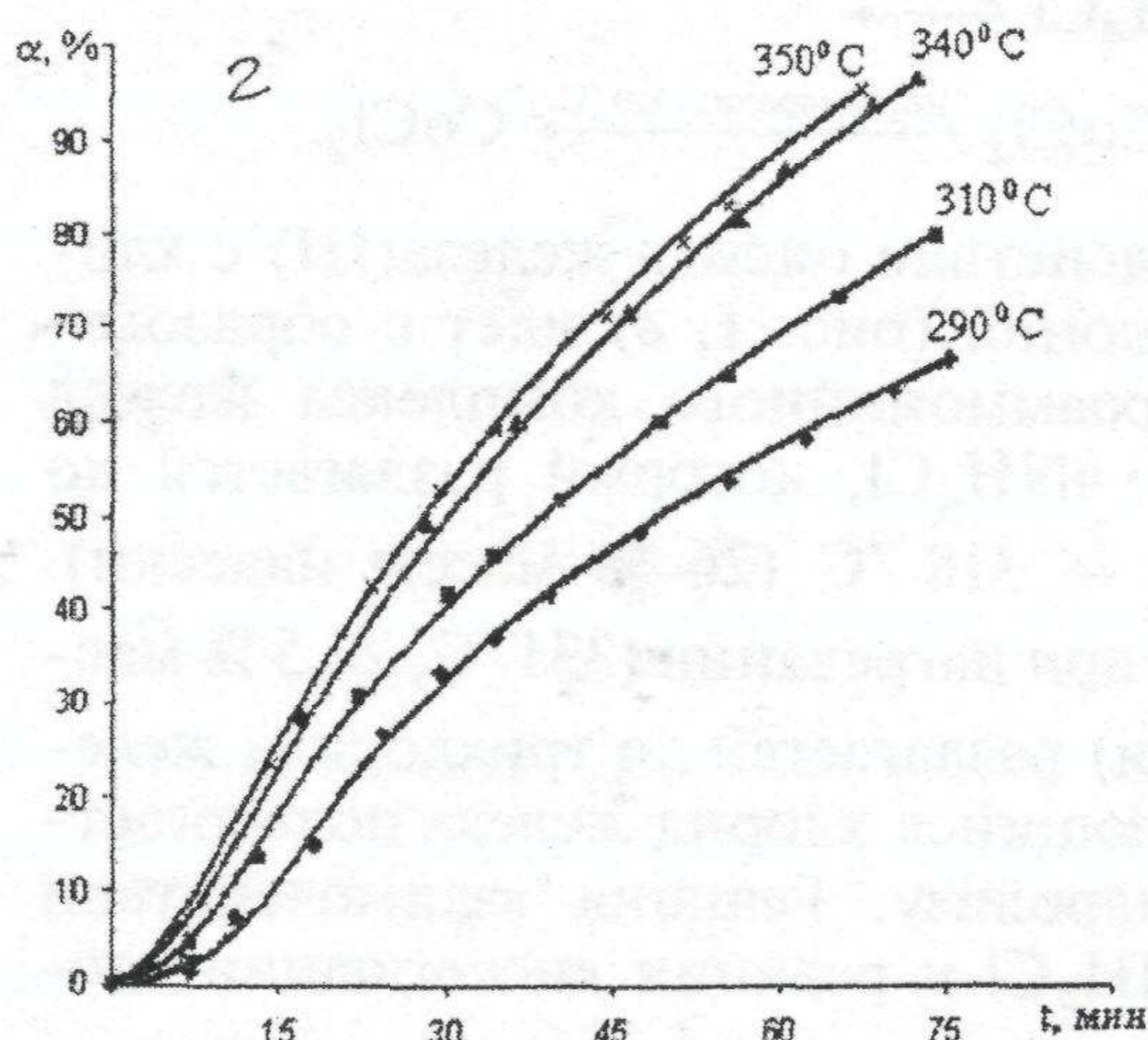
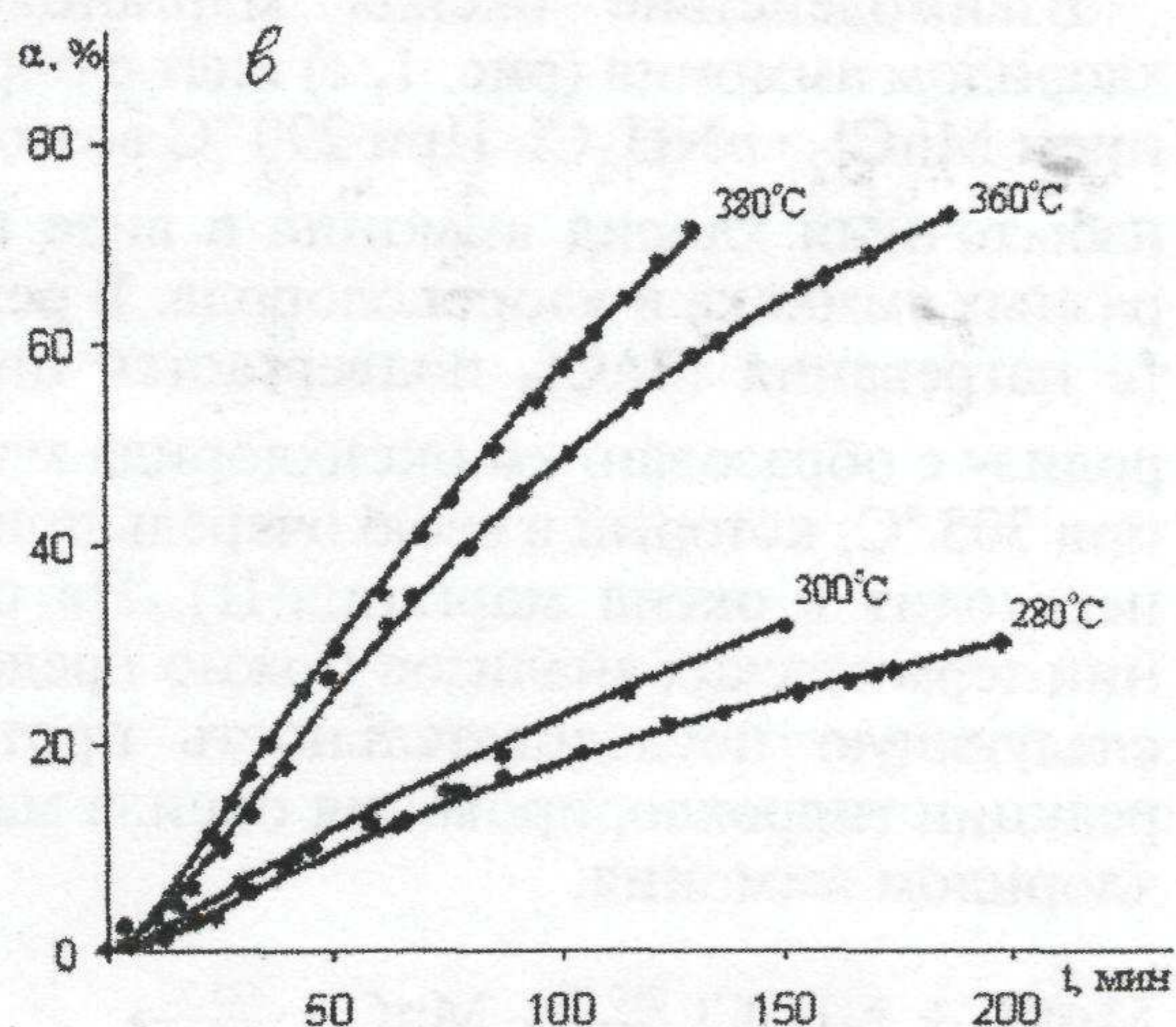
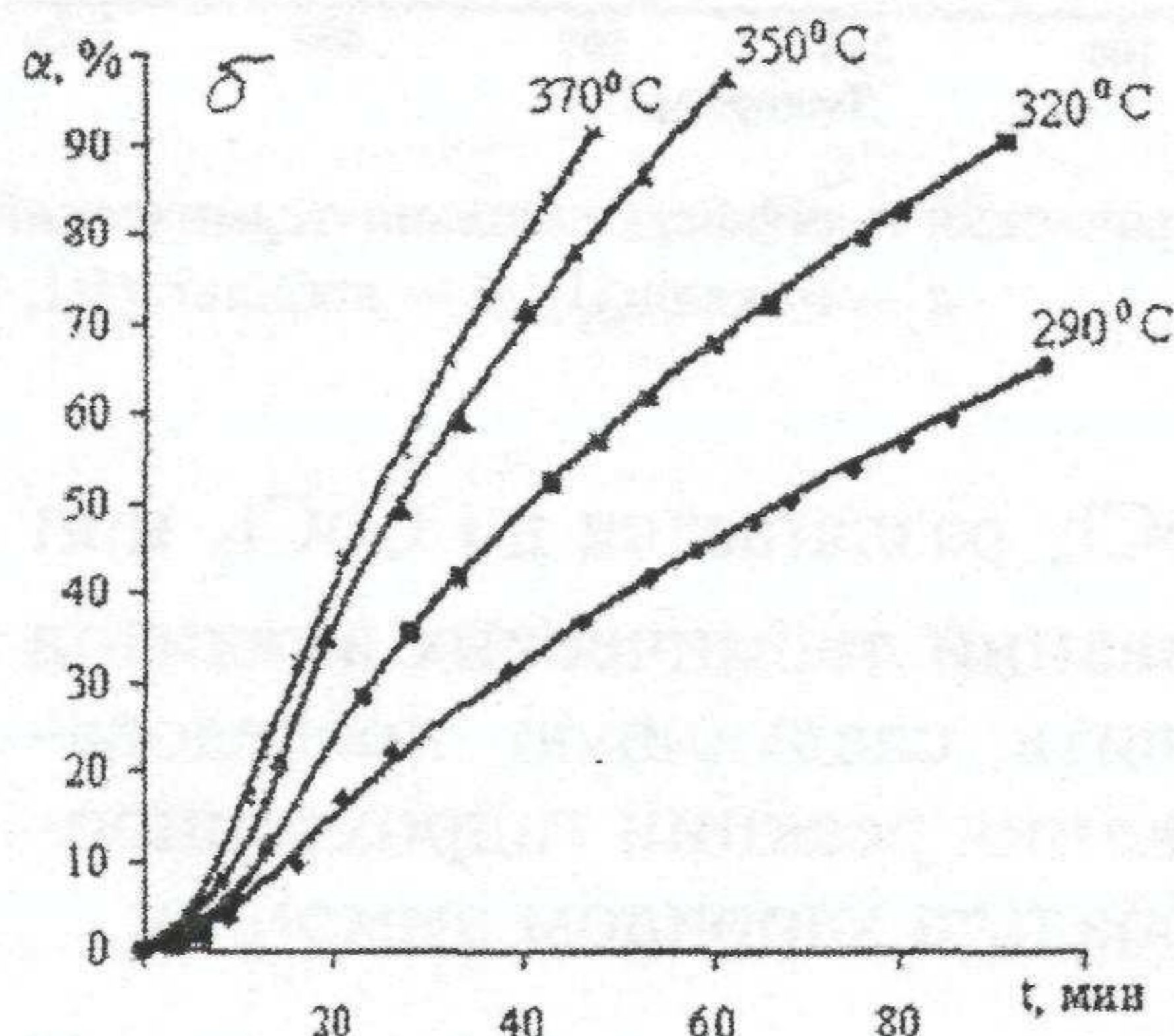
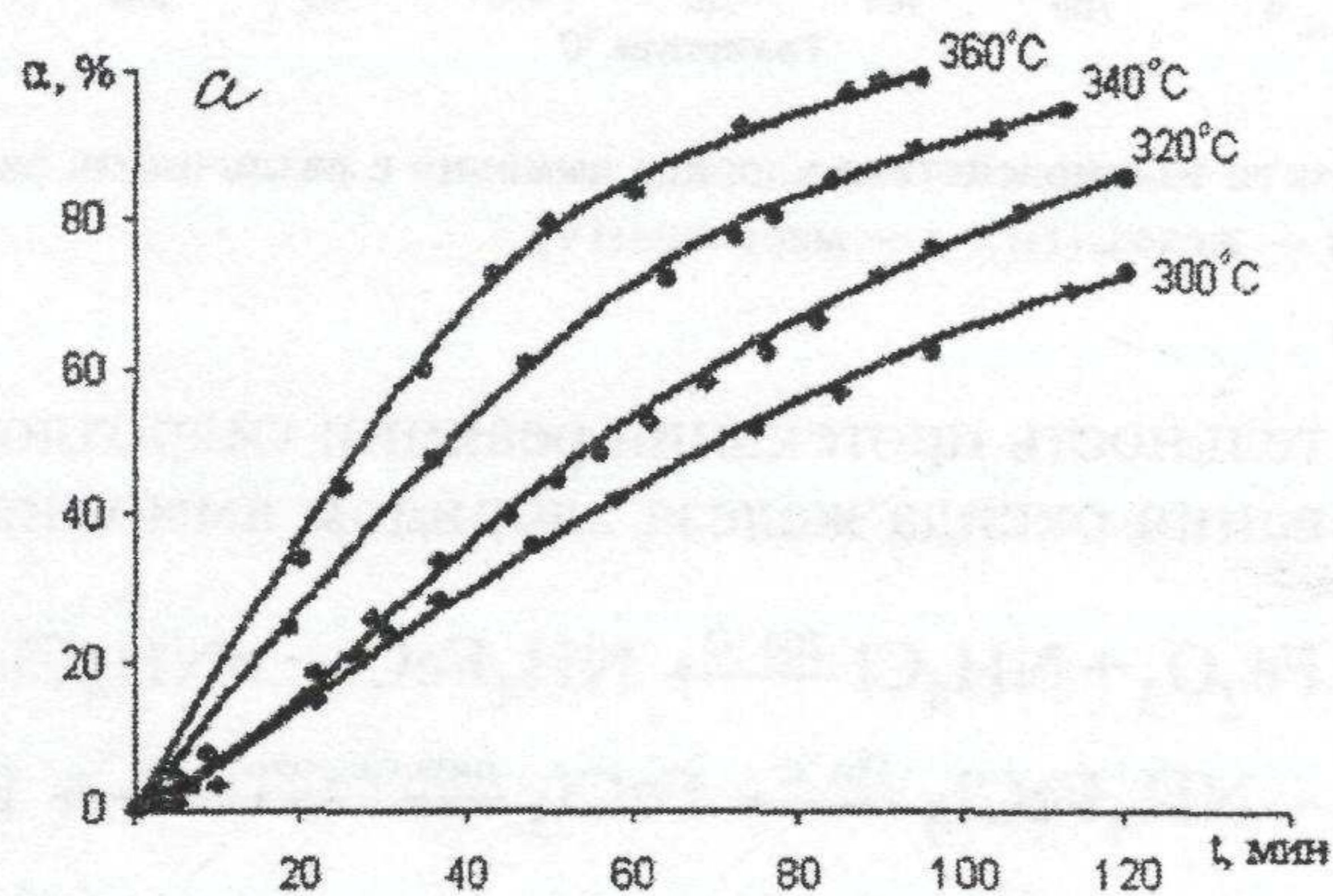


Рис. 2. Зависимости степени реагирования от времени для процесса хлорирования с различными оксидами:
а — никеля(II); б — кобальта(III, II); в — железа(III); г — марганца(IV)

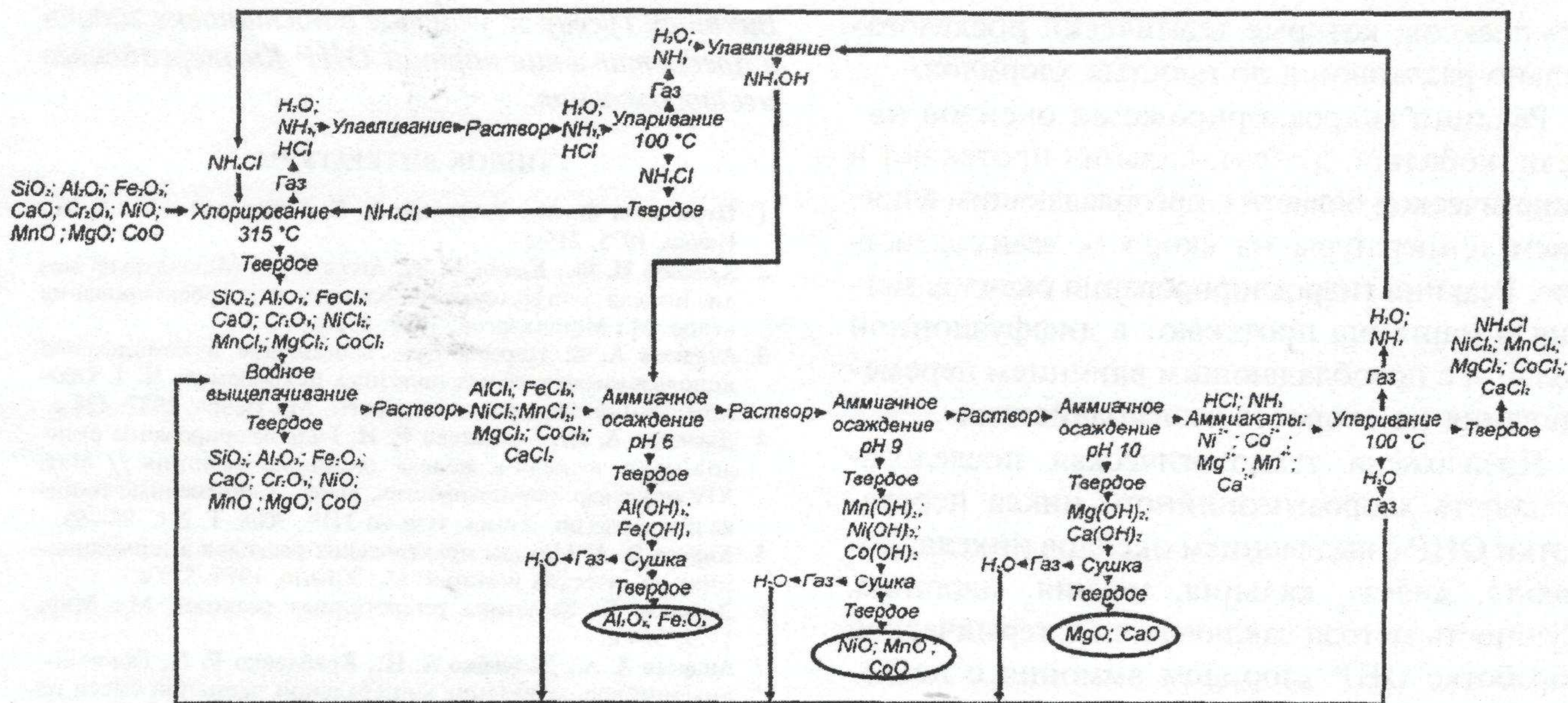


Рис. 3. Последовательность разделения ОНР хлороаммонийным методом

По убыли массы вычислена степень реагирования оксида железа(III) с хлоридом аммония (рис. 2, в) и определена зависимость степени превращения от времени и температуры:

$$\alpha = 1 - \left(1 - 0,09 \cdot e^{\frac{41\,600}{8,31 \cdot T} \cdot \tau} \right)^3$$

Энергия активации процесса составила 41,6 кДж/моль. Процесс протекает в кинетической области реагирования. Способ ускорения процесса — повышение температуры.

Определена зависимость степени превращения от времени и температуры для процесса хлорирования оксида марганца (рис. 2, г):

$$\alpha = 1 - \left(1 - 0,03 \cdot e^{\frac{28\,000}{8,31 \cdot T} \cdot \tau} \right)^3$$

Энергия активации процесса составила 28 кДж/моль. Процесс лимитирует как диффузия, так и кинетика химической реакции, это предполагает влияние не только температуры, но и интенсивности перемешивания реакционной массы на скорость химической реакции.

Технологическая последовательность операций хлороаммонийной переработки ОНР

На основании проведенных исследований процессов взаимодействия оксидов никеля, кобальта, железа, кальция, магния, марганца

с хлоридом аммония была разработана и апробирована технологическая последовательность процесса разделения ОНР на индивидуальные оксиды (рис. 3).

Единственным реагентом, используемым для данного процесса является хлорид аммония, который регенерируется и возвращается в голову процесса для разложения новой партии ОНР. Регенерация хлорида аммония происходит при аммиачном осаждении гидроксидов металлов при различных значениях pH [7]. Таким образом, на основании выше представленных исследований была решена задача вскрытия ОНР и выделения из нее ценных компонентов, а именно железо-алюминиевой, никель-кобальт-марганцевой и кальций-магниевого оксидных фракций. Основные технологические приемы и режимы предложенного способа изложены в авторских патентах [8, 9].

Заключение

Термодинамическими расчетами показано, что оптимальная температура гидрохлорирования хлоридом аммония оксидов никеля, кобальта, железа, кальция, магния, марганца 600 ± 10 К.

Термогравиметрическим методом доказано, что взаимодействие оксидов никеля, кобальта, железа, кальция, магния, марганца протекает через стадии образования хлороаммонийных

комплексов, которые термически последовательно разлагаются до простых хлоридов.

Реакции гидрохлорирования оксидов никеля, кобальта, железа, кальция протекают в кинетической области с преобладающим влиянием температуры на скорость взаимодействия. Реакции гидрохлорирования оксидов магния и марганца протекают в диффузионной области с преобладающим влиянием перемешивания на скорость взаимодействия.

Предложена технологическая последовательность хлороаммонийного цикла переработки ОНР с выделением оксидов никеля, кобальта, железа, кальция, магния, марганца. Сущность метода заключается в термической обработке ОНР хлоридом аммония с последующим разделением хлоридов, регенерацией и возвращением в цикл хлорида аммония.

Авторский коллектив выражает благодарность ТОО "4А-Инжиниринг" (г. Алматы, респ. Казахстан) и в частности Едге Нурхайдарову и

Виктору Гусеву за участие в постановке задачи и предоставление партии ОНР Кимперсайского месторождения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перельман Ф. М., Зворыкин А. Я. Кобальт и никель. М.: Наука, 1975. 215 с.
2. Худяков И. Ф., Кляйн С. Э., Агеев Н. Г. Metallургия меди, никеля, сопутствующих элементов и проектирование цехов. М.: Metallургия, 1993. 432 с.
3. Абрамов А. А. Переработка, обогащение и комплексное использование твердых полезных ископаемых. Ч. 1. Обогащительные процессы и аппараты. М.: Недра, 1987. 428 с.
4. Дьяченко А. Н., Крайденко Р. И. Гидрохлорирование оксидов меди, никеля и железа хлоридом аммония // Мат. XIV междунар. научно-практич. конф. "Современные техника и технология". Томск: Изд-во ТПУ, 2008. Т. 2. С. 94—95.
5. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1975. 520 с.
6. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 554 с.
7. Андреев А. А., Дьяченко А. Н., Крайденко Р. И. Галогено-аммонийное разделение минеральной оксидной смеси на индивидуальные компоненты // Хим. пром-сть сегодня. № 3. 2007. С. 6—11.
8. Пат. 2314354. РФ. Способ хлороаммонийного обезжелезивания минерального сырья / А. Н. Дьяченко, Р. И. Крайденко // Оpubл. 2008.
9. Пат. 2324746. РФ. Способ разложения оксидной смеси на индивидуальные оксиды / А. Н. Дьяченко, Р. И. Крайденко // Оpubл. 2008.

УДК 669.052

Особенности технологии комплексной переработки титаномагнетитов

Д-р техн. наук В. А. Козлов¹, А. А. Карпов², Е. А. Васин², В. В. Вдовин², Р. А. Шаяхметова¹

¹ Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья, Алматы, Республика Казахстан

² ОАО "Чусовской механический завод", Чусовой

E-mail: galiya-omar@mail.ru

Поступила в редакцию 14.10.2008 г.

Рассмотрена физико-химическая система Fe—Ti—V—Cr—Mn—O—C, эволюция которой в окислительно-восстановительной среде связана с формированием разнообразных химически сложных соединений в ряду титаномагнетитов. Показано, что важнейшим научным приоритетом черной металлургии на сегодняшний день является разработка теоретических основ и создание технологии комплексной переработки средне- и высокотитановых магнетитов, в которых сосредоточено основное количество железа, титана, ванадия и других элементов.

Ключевые слова: титаномагнетиты, физико-химическая система, железо, титан, ванадий, хром, марганец.

Введение

Попытки фундаментального подхода к разработке теоретических основ и созданию технологии комплексной переработки средне- и высокотитановых магнетитов пред-

принимались неоднократно. Достаточно указать на серию работ ИМет РАН им. А. А. Байкова [1—3], УНИИМ [4—6], ИМет УрО РАН [7], ЧусМЗ [8] и НТМК [9]. Однако до сих пор теория плавки титаномагнетитов (ТМ) осно-