

СУЛЬФИДИЗАЦИЯ ВАЛЛЕРИИТА $x(\text{Fe,Cu,Ni})\text{S} \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{Al}(\text{OH})_3$ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ SO_2

Лаптев Ю.В. (ИГМ СО РАН)

laptev@uiggm.nsc.ru; факс: (383) 335-64-58; тел.: (383) 333-30-26

Ключевые слова: *валлериит, сульфидизация, водные растворы, селективные фракции, извлечение цветных металлов*

Валлериит является сульфидно-гидроксидным минералом со смешанно-слоистой структурой. Он получил широкое распространение на крупнейших месторождениях Норильской рудной зоны (Россия), как продукт зонального гидротермально-метасоматического замещения сплошных сульфидных руд (пирротин, халькопирит, пентландит) в габбро-долеритовых вмещающих породах [1, 2]. Образуемый им тип валлериитсодержащих медистых руд имеет промышленную значимость по запасам меди и никеля, а также существенно обогащен металлами платиновой группы [3]. Прямое флотационное обогащение этих руд характеризуется низкими показателями по извлечению в сульфидный концентрат меди и никеля (на уровне 40 – 60%) из-за особых поверхностных свойств валлериита и его тесных сростаний с серпентином.

Химический и минералогический состав исследованной пробы валлериитсодержащей руды месторождения Талнах приведен в таблицах 1 и 2. По данным микрорентгеноспектрального анализа (прибор JEOL Flex Seam T566) состав валлериита соответствует формуле $2.0(\text{Fe}_{0.57}, \text{Cu}_{0.38}, \text{Ni}_{0.025})\text{S} \cdot 1.31\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 0.37\text{Al}(\text{OH})_3$. При содержании валлериита в этом типе руд на уровне 14% доля «валлериитовой» меди достигает 55-60% от ее общего содержания. Платина и палладий присутствуют в количествах 2,3 и 9,4 г/т руды, соответственно.

Таблица 1

Данные по содержаниям главных компонентов валлериитсодержащей медистой руды (% масс)

Fe	Cu	Ni	Co	S(общ)	CaO	MgO	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Сумма
19,0	4,1	1,35	0,027	12,9	6,18	17,7	0,065	16,7	4,78	82,8

Таблица 2

Содержание минералов по данным минералогического анализа (% масс)*

Val	Pу	Ср	Mag	Po	Pn	Serp	Pg	Ca	X	Сумма
14,0	8,1	6,1	5,9	3,8	0,6	43,7	7,6	7,6	2,6	100

* Валлериит - Val, пирит – Pу, халькопирит - Ср, магнетит - Mag, , пирротин - Po, пентландит - Pn, серпентин - Serp, плагиоклазы - Pg, карбонаты - Ca, другие рудные минералы - X.

Цель настоящего исследования - отработка способа направленной сульфидизации валлериита в гидротермальных условиях с получением новообразованных сульфидов меди и никеля с высокой флотационной способностью. Нами впервые было открыто, что в водных растворах сернистого ангидрида SO_2 уже при температуре 95°C и парциальном давлении $P_{\text{SO}_2}=0.1\text{МПа}$ происходит интенсивное преобразование валлериита с высвобождением сульфидов цветных металлов и растворением гидрооксидов магния и алюминия. Сернистый ангидрид SO_2 является отходным и избыточным компонентом действующих производств ОАО «ГМК «Норильский никель» (Россия) при окислительном обжиге сульфидных руд цветных металлов, что делает весьма доступным его использование в качестве реагента в предлагаемой гидрометаллургической технологии.

Кинетика взаимодействия ВМР с растворенным в воде SO_2 была исследована при $t=90\div95^\circ\text{C}$ с использованием установки для гидротермальных исследований (УГИ - 90, разработана и создана в ИГМ СО РАН) с объемом реактора 110 см³. Загрузка руды составляла 10 г при измельчении пробы на лабораторном дезинтеграторе I50A с 5-рядными пальцевыми роторами из сплава ВК8 до крупности частиц меньше 45 мкм. Отношение вода/ твердое было равно 8. Скорость перемешивания пульпы в реакторе - 2000 об/мин на электромагнитной турбинной мешалке. Сернистый газ подавался в реактор из микробаллона, где он находился в сжиженном состоянии ($P_{\text{SO}_2} = 0,22\text{ МПа}$ при 20°C), по гибкой тефлоновой трубке. Это позволяло регистрировать текущий расход сернистого

ангидрида (около 7 г на опыт) по потере веса микробаллона с помощью электронных весов с точностью $\pm 0,02$ г. Скорость потребления SO_2 определялась его заданным парциальным давлением $P_{\text{SO}_2} = 0,1 \text{ МПа}$, постоянная величина которого поддерживалась ручной регулировкой впускного вентиля на реакторе по показаниям общего манометрического давления $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{SO}_2} = 0,18 \text{ МПа}$.

Потребление SO_2 при взаимодействии с рудой отвечает сложной кинетической зависимости с последовательными остановками процесса на стадиях 1 - 4 (рис. 1). Это обусловлено быстрым обменным взаимодействием сернистого ангидрида с кальцитом в составе руды (7,8 % масс. CaCO_3 - см. табл. 2), что приводит к накоплению углекислого газа CO_2 в составе газовой фазы при ее фиксированном общем давлении. Для возобновления основного процесса сульфидизации валлериита в конце каждой стадии производилось стравливание газовой фазы до атмосферного давления. При общем расходе SO_2 в количестве 7,1 г его потери при стравливании не превышают 0,9 г, причем в основном на конечных стадиях 3 и 4 в условиях практически полного исчезновения карбонатов.

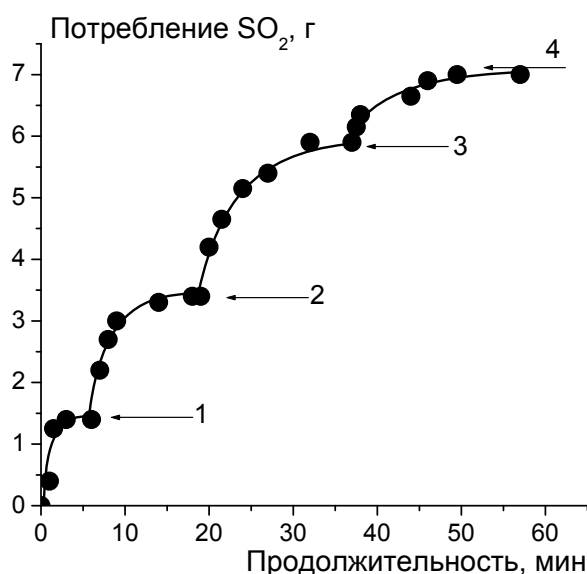


Рис.1. Кинетика потребления SO_2 при его взаимодействии с валлериитсодержащей рудой в водной пульпе. Условия экспериментов: $t = 95^\circ\text{C}$, $P_{\text{общ}} = 0,18 \text{ МПа}$ ($P_{\text{SO}_2} = 0,1 \text{ МПа}$), отношение вода/твердое равно 8; крупность частиц $< 45 \text{ мкм}$. Стрелки 1, 2, 3, 4 соответствуют уровню потребления SO_2 в конце каждой кинетической стадии

Содержания основных химических элементов руды в твердой фазе и растворе после опыта при балансовом расходе SO_2 , равному 6,2 г представлены в табл. 3. Даже при создании повышенной кислотности растворов ($\text{pH} = 0,8 \div 1,2$) концентрации растворенных меди и никеля не превышают величин 0,001 - 0,01 г/л. Это определяет их практически полное извлечение в твердую фазу ($\epsilon_{\text{ТВ}} \sim 100\%$). Кобальт частично обогащает раствор ($c = 0,004 \text{ г/л}$, $\epsilon_{\text{р-р}} = 12\%$). Общее содержание цветных металлов в остаточной твердой фазе за счет интенсивного выщелачивания железа, магния и алюминия (13,04, 7,95 и 1,52 г/л, соответственно) повышается с 5,48 до 9,68%. Содержания SiO_2 в твердом возрастают с 16,7 до 20,89% при минимальном переходе кремния в раствор (0,01 г/л). Содержание серы в остаточной твердой фазе повышается с 12,9 до 34,1%. Распределение различных форм серы в продуктах опыта при ее общем количестве 4,34 г (исходная и потребленная) следующее: твердая фаза: S (сульфидная) - 17,5%, S (элементарная) - 25,0%; раствор: S (полиитионатная) - 44,3%, S (сульфатная) - 7,8%, S (сульфитная) - 5,4%.

Таблица 3

Содержания химических элементов в твердом (%) до и после опыта (строки 1 и 2, соответственно) и их концентрации в растворе (г/л) после опыта (строка 3)

№ строки	Cu	Ni	Co	Fe	S	MgO	SiO_2	Al_2O_3
1	4.10	1.35	0.027	17.20	12.90	17.70	16.70	4.78
2	7.24	2.40	0.039	11.16	34.10	15.30	20.89	4.36
3	0.001	0.01	0.004	13.04	24.22	7.95	0.01	1.52

В составе кека от выщелачивания руды рентгенографическим методом установлено присутствие в качестве преобладающих фаз серпентина, элементарной серы S(эл) и гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Рефлексы валлериита практически не регистрировались (рис. 2). Рефлексы новообразованных

сульфидов меди и никеля, как предполагаемых продуктов превращения валлериита, отсутствовали в пределах чувствительности метода. Они были обнаружены только в сульфидном концентрате, как конечном продукте разделения кека с использованием сульфидной флотации и экстракции элементарной серы (рис. 3). На дифрактограмме этого продукта при отсутствии главных валлериитовых рефлексов ($2\theta = 7.8^\circ$ и 15.5°) хорошо проявляются интенсивные рефлексы, отвечающие ковеллину CuS [JCPDS data cards PDF 76-1725] и пириту FeS_2 [PDF 71-2219]. При отсутствии самостоятельной никельсодержащей фазы нами предполагается возможность концентрирования никеля или в смешанном медно-никелевом сульфиде $(\text{Cu},\text{Ni})\text{S}$ или в новообразованном никельсодержащем пирите $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{S}_2$ по механизму изоморфной смесимости.

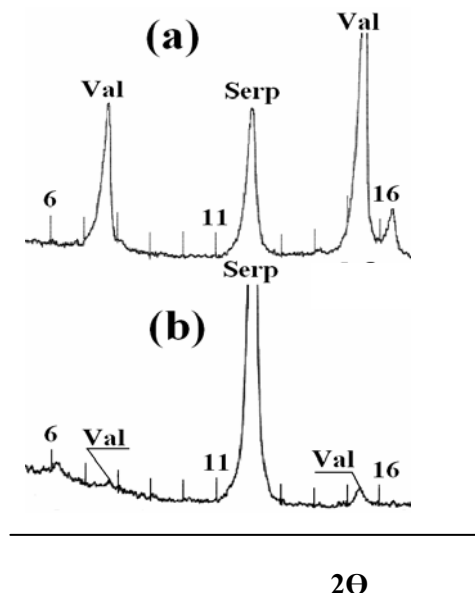


Рис.2. Фрагмент дифрактограммы валлериитсодержащей руды в исходном состоянии (а) и после ее выщелачивания (б). ДРОН-3, Cu Kα излучение, Fe-фильтр

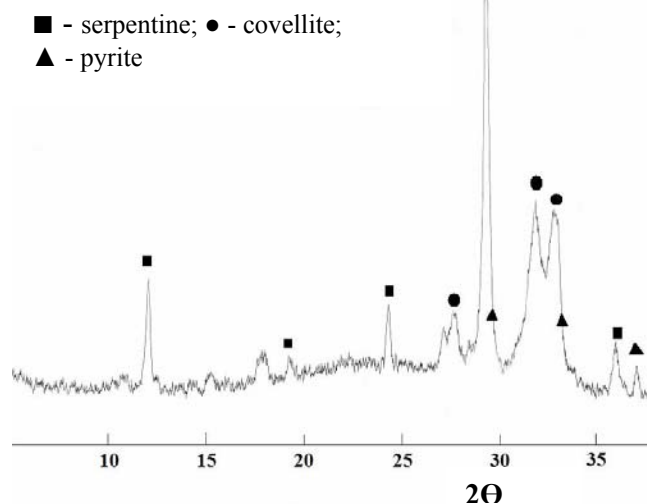


Рис.3. Дифрактограмма полученного сульфидного концентрата. ДРОН-3, Cu Kα излучение, Fe-фильтр

Перевод меди и никеля в хорошо флотируемые формы обеспечивает достижение требуемых технологических показателей по извлечению цветных металлов из валлериитсодержащей руды по комбинированной схеме ее переработки с предварительной стадией сульфидизации валлериита (табл. 4).

Таблица 4

Сравнительные показатели по содержаниям и извлечению Cu, Ni, Pt, Pd в сульфидный концентрат из валлериитсодержащей медистой руды по обычной и комбинированной схеме

Вариант обогащения валлериитовой руды	Содержания				Извлечение, %			
	% масс		г/т					
	Cu	Ni	Pt	Pd	Cu	Ni	Pt	Pd
Исходная руда	4.0	1.3	2.3	9.4	100	100	100	100
Прямая сульфидная флотация	5.1	1.7	4.4	19.8	40.8	42.5	61.0	67.3
Комбинированный вариант	14.4	5.2	9.3	36.3	92.9	97.6	96.5	92.6
Технологический эффект комбинированного варианта, %	+9.3	+3.5	+4.9	+16.5	+52.1	+55.1	+35.5	+25.3

Выполнено посредством финансирования ОАО «ГМК «Норильский никель» (Россия), проект 33-04-НН/1033-2004

Литература

1. Генкин А.Д., Дистлер В.В., Гладышев Г.Д. и др., Сульфидные медно-никелевые руды норильских месторождений // М.: Наука. 1981. 234с.
2. Harris D.C., Cabry L.J., Stewart J.M. A “valleriite-type” mineral from Noril’sk, Western Siberia // American Mineralogist. 1970. V. 55. P. 2110-2114.
3. Додин Д.А. Металлогения Таймыро-Норильского региона // Санкт-Петербург. Наука. 2002. 374с.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(27) 2009

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2009 года (ЕСЭМПГ-2009)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/hydroterm-22.pdf

Опубликовано 1 сентября 2009 г.

© *Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2009*

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна