

Научная статья
УДК 669.334:541.124.2
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.041

ГЛУБОКАЯ МЕДЕОЧИСТКА НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВЫХ РАСТВОРОВ АКЦИОНЕРНОГО ОБЩЕСТВА «КОЛЬСКАЯ ГМК»

**Максим Игоревич Рябушкин¹, Дмитрий Сергеевич Савоськин², Александр Павлович Тюкин³,
Алексей Владимирович Рабчук⁴, Константин Владимирович Смирнов⁵,
Павел Владимирович Смирнов⁶, Дмитрий Владимирович Степанов⁷,
Константин Михайлович Волчек⁸, Александр Георгиевич Касиков⁹**

^{1–8}Кольская горно-металлургическая компания, Мончегорск, Россия

⁹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

Автор, ответственный за переписку: Максим Игоревич Рябушкин, RyabushkinMI@kolagmk.ru

Аннотация

Установлено, что при использовании для осаждения смеси металлического железа и серы возможна глубокая медеочистка хлоридных никель-кобальтовых растворов. Проведены промышленные испытания медеочистки растворов выщелачивания кобальтового концентрата железо-серным реагентом, в ходе которых достигнуто снижение концентрации меди до 10 и менее мг/л.

Ключевые слова:

никель-кобальтовый раствор, глубокая медеочистка, железо-серный осадитель

Для цитирования:

Глубокая медеочистка никель-кобальтовых растворов акционерного общества «Кольская ГМК» / М. И. Рябушкин [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 218–222. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.041

Original article

DEEP COPPER PURIFICATION OF NICKEL-COBALT SOLUTIONS OF KOLA MMC

**Maksim I Ryabushkin¹, Dmitry S Savoskin², Aleksandr P Tyukin³, Aleksey V Rabchuk⁴,
Konstantin V Smirnov⁵, Pavel V Smirnov⁶, Dmitriy V Stepanov⁷. Konstantin M. Volchek⁸,
Alexander G. Kasikov⁹**

^{1–8}"Kola Mining and Metallurgical Company" JSC, Monchegorsk, Russia

⁹I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

Corresponding author: Maksim I. Ryabushkin, RyabushkinMI@kolagmk.ru

Abstract

It has been established that when using a mixture of metallic iron and sulfur for precipitation, deep copper purification of nickel-cobalt chloride solutions is possible. Industrial tests of copper purification of cobalt concentrate leaching solutions with an iron-sulfur reagent were carried out, during which a decrease in copper concentration to 10 mg/l or less was achieved.

Keywords:

nickel-cobalt solution, deep copper purification, iron-sulfur precipitator

For citation:

Deep copper cleaning of nickel-cobalt solutions of Kola MMC / M. I. Ryabushkin [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 218–222. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.041

Введение

При экстракционной переработке растворов гидрохлоридного выщелачивания гидратных кобальтовых концентратов образуются концентрированные никель-кобальтовые растворы, содержащие различные примеси, включая медь. При проведении жидкостной экстракции хлорокомплексов кобальта(II) третичными аминами удается отделить кобальт от основной массы примесей. Исключение составляет медь(II), коэффициенты распределения которой при экстракции третичными аминами близки к кобальту(II), вследствие чего медь необходимо предварительно удалять из никель-кобальтового раствора. Одним из возможных вариантов предварительной очистки растворов от меди может быть ее жидкостная экстракция в виде хлорокомплексов меди(I). Данный процесс ранее был

реализован в кобальтовом производстве Кольской ГМК и в основном обеспечивал глубокую очистку растворов выщелачивания кобальтового концентрата от меди [1]. Однако в результате аварийной ситуации на кобальтовом производстве возникла необходимость использования альтернативного метода проведения глубокой медео очистки хлоридных никель-кобальтовых растворов.

Распространенным способом очистки растворов от меди является ее извлечение методом цементации с использованием различных металлов [2]. Для проведения цементационной очистки хлоридных кобальтовых растворов на комбинате «Североникель» ранее применяли активный никелевый порошок, но при его использовании не удавалось достичь глубокой очистки от меди [3]. В работе [3] также показано, что остаточное содержание меди может быть снижено при использовании для цементации порошка железа, который ранее использовали для очистки от меди и серебра хлоридных растворов [4]. При использовании для осаждения металлических порошков на практике столкнулись с обратным растворением меди в процессе отделения цементного осадка, что периодически приводило к получению кобальтовых растворов с повышенным содержанием меди. Снизить остаточное содержание меди также возможно при одновременном введении в раствор с металлическим восстановителем элементарной серы [3, 5, 6], однако этот способ не вошел в промышленную практику.

Целью данной работы являлось проведение проверки в промышленном масштабе работоспособности схемы глубокой медео очистки (остаточное содержание меди < 10 мг/л) хлоридного раствора кобальтового производства (КП) цеха электролиза никеля (ЦЭН) смесью измельченной серы и железных окатышей.

Результаты

В ходе лабораторных испытаний было установлено, что наиболее глубокая очистка хлоридных кобальтовых растворов возможна при использовании смеси серы с железным порошком. Промышленные испытания разработанного способа проводились в два этапа. В ходе проведения первого этапа промышленных испытаний произведено измельчение железистых окатышей с добавлением комовой серы в шаровой мельнице МШР 0,9 × 1,8. Гранулометрический и химический состав окатышей приведен в таблицах 1 и 2. Загрузка мельницы производилась вручную, через загрузочный бункер-воронку, непосредственно в мельницу. Дозирование компонентов осуществлялось подсчетом загруженных лопат серы и окатышей. На три лопаты окатышей подавали одну лопату серы. По причине отсутствия приборов учёта расхода подачи воды в мельницу, оценка объёма подаваемой воды велась визуально. Оценочное содержание твёрдого в пульпе разгрузки мельницы составляла 25–40 %. Пульпа измельчённой смеси из мельницы поступала в разгрузочный бак (зумпф) и далее на начальном этапе центробежным насосом подавалась на пресс фильтр. В последующем смонтирована линия для подачи пульпы от насоса бака разгрузки мельницы в загрузочный бункер мельницы, за счёт этого организовали циркуляционный поток. На начальном этапе в загрузку подавались только окатыши и сера. На последующих этапах к исходному сырью добавлялись зачистки зумпфа. В некоторых операциях перерабатывались только зачистки. В ходе проведения испытаний специалистами Кольской ГМК велись хронометражные наблюдения за процессами измельчения и фильтрации. С периодичностью 1 раз в 20 мин отбирались пробы пульпы разгрузки мельницы, из частных проб сформированы пробы пульпы при различных режимах работы. Определено содержание твёрдого, результаты представлены в табл. 3.

Таблица 1

Гранулометрический состав окатышей по ГОСТ 27562-87

Фракция крупности, мм	3–20	0–3
Содержание, %	97,3	2,7

Таблица 2

Химический состав окатышей

Материал	Содержание, % мас.									Степень металлизации
	Fe _{общ}	Fe _{мет}	C	SiO ₂	S	P	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	
Окатыши	91,9	88,2	0,18	6,2	0,011	0,013	0,71	0,40	0,49	96,0

Таблица 3

Содержание твёрдого в пульпе разгрузки мельницы

Дата	Режим	Содержание твёрдого, %
13.10	Скорость вращения мельницы 7,5 об/мин	58,8
	Питание — зачистки бака разгрузки мельницы	
	Скорость вращения мельницы 7,5 об/мин	1,72
	Питание — оборотная пульпа из бака разгрузки мельницы	
13.10	Скорость вращения мельницы 11 об/мин	24,4
	Питание мельницы — окатыши	
14. 10	Скорость вращения мельницы 15 об/мин	11,5
	Питание мельницы — окатыши	
15.10	Скорость вращения мельницы 15 об/мин	45,6
	Питание мельницы — зачистки	
	Скорость вращения мельницы 15 об/мин Загрузка прекращена	7,28
16.10	Скорость вращения мельницы 15 об/мин Питание мельницы — окатыши	35,8

Второй этап испытаний проведен на промышленном растворе первичной цементационной медеоочистки кобальтового производства никелевым порошком. Концентрация меди в исходном хлоридном растворе составляла 0,5–0,7 г/л. Раствор после цементационной медеоочистки из сборника 1–17 (рис. 1) по существующей схеме подавали на фильтр-пресс № 1–16.

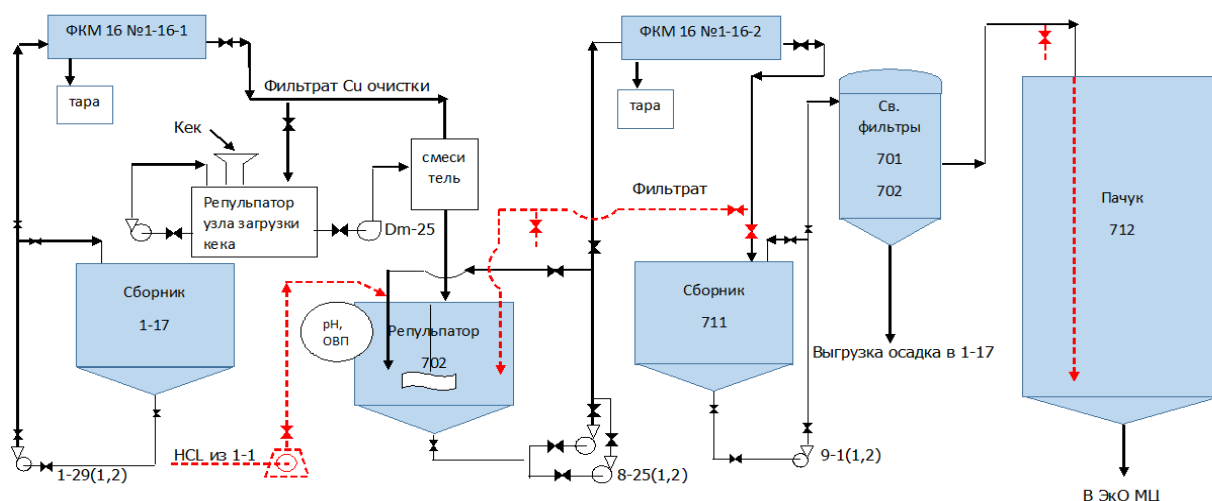
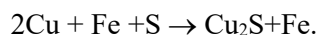


Рис. 1. Аппаратурно-технологическая схема установки глубокой очистки от меди кобальтового раствора перелода вскрытия и медеоочистки КП ЦЭН

Фильтрат поступал в репульсатор 702 (см. рис. 1), в котором проводили глубокое осаждение меди по реакции:



Анализ цемента показал, что совместно с медью происходило частичное соосаждение сульфида никеля, как это наблюдали ранее при использовании в качестве осадителя смеси никеля и серы [3, 6].

В процессе промышленных испытаний контролировали и определяли следующие параметры: расход раствора; расход смеси измельчённых железных окатышей и серы; температура процесса; рН и редокс-потенциал относительно хлор-серебрянного электрода сравнения; параметры фильтрования пульпы; содержание меди в очищенном растворе; содержание железа и кобальта в очищенном растворе. Проведено шесть операций по доочистке раствора (одна из них через узел репульпации кека). Достигнуто остаточное содержание меди в фильтрате менее 5 мг/л. На рис. 2 приведены результаты испытаний за период с 18.10.2022 — 19.10.2022.

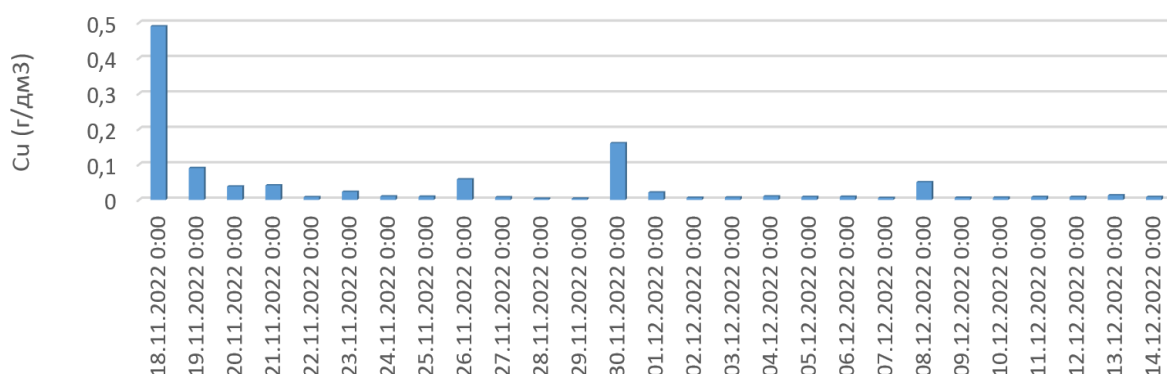


Рис. 2. Остаточное содержание меди при проведении опытно-промышленных испытаний технологии глубокой медеоочистки кобальтовых растворов

Выводы

1. Показана возможность глубокой медеоочистки кобальтовых растворов КП ЦЭН железо-серным осадителем.
2. В ходе промышленных испытаний достигнуты стабильные показатели по остаточному содержанию меди в кобальтовом растворе до менее 10 мг/л.
3. Схема глубокой медеоочистки кобальтовых растворов КП ЦЭН железо-серным осадителем была внедрена в промышленное производство Кольской ГМК.

Список источников

1. Захаров А. В., Мальц И. Э., Хомченко О. А., Касиков А. Г. Освоение экстракционных технологий в ОАО «Кольская ГМК» при производстве кобальта и меди // Цветные металлы. 2013. № 10.
2. Алкацев М. И. Процессы цементации в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1981. 114 с.
3. Касиков А. Г., Кшуманева Е. С., Садовская Г. И. Осаждение меди из растворов от соляно-кислотного выщелачивания гидратных кобальтовых концентратов // Хим. технология. 2004. № 9. С. 19–24.
4. Епископан М. Л., Каковский И. А. Изучение кинетики цементации меди и серебра металлическим железом из хлористых растворов // Цветные металлы. 1965. № 10. С. 15–20.
5. Затицкий Б. Э., Волков Л. В., Шалыгина Е. М. Медеоочистка хлоридных никелевых растворов смесью никелевого концентрата и серы // Новые процессы в металлургии цветных, редких и благородных металлов: сб. тр. Апатиты, 2001. С. 5–14.
6. Цапах С. Л., Лутова Л. С., Четверкин А. Ю. Механизм осаждения меди из хлоридных растворов в присутствии элементной серы и восстановителя // Цветные металлы. 2012. № 4. С. 26–31.

References

1. Zakharov A. V., Malts I. E., Khomchenko O. A., Kasikov A. G. Osvoeniye ekstraktsionnykh tekhnologiy v ОАО "Kol'skaya GMK" pri proizvodstve koba'l'ta i medi [Development of extraction technologies in Kola MMC in the production of cobalt and copper]. *Tsvetnyye metally* [Non-ferrous metals], 2013, no. 10. (In Russ.).
2. Alkatsev M. I. *Protsessy tsementatsii v tsvetnoy metallurgii* [Carburization processes in non-ferrous metallurgy]. Moscow, Metallurgiya, 1981, 114 p. (In Russ.).
3. Kasikov A. G., Kshumaneva E. S., Sadovskaya G. I. Osazhdeniye medi iz rastvorov ot solyano-kislotnogo vyshchelachivaniya gidratnykh koba'l'tovykh kontsentrato'v [Deposition of copper from solutions from hydrochloric acid leaching of hydrated cobalt concentrates]. *Khim. Tekhnologiya* [Chem. Technology], 2004, no. 9, pp. 19–24. (In Russ.).
4. Episkopyan M. L., Kakovskij I. A. Izucheniye kinetiki tsementatsii medi i serebra metallicheskim zhelezom iz khloristykh rastvorov [Study of the kinetics of cementation of copper and silver with metallic iron from chloride solutions]. *Cvetnyye metally* [Non-ferrous metals], 1965, no. 10, pp. 15–20. (In Russ.).
5. Zatitsky B. E., Volkov L. V., Shalygina E. M. *Medeochistka khloridnykh nikelovykh rastvorov smesi nikelovogo kontsentrata i sery* [Copper treatment of nickel chloride solutions of a mixture of nickel concentrates and sulfur]. *Novyye protsessy v metallurgii tsvetnykh, redkikh i blagorodnykh metallov: sb. tr.* [New processes in the metallurgy of non-ferrous, rare and noble metals. Coll. of works]. Apatity, 2001, pp. 5–14. (In Russ.).
6. Capah S. L., Lutova L. S., Chetverkin A. Yu. Mekhanizm osnovaniya medi iz khloridnykh rastvorov v priblizhennoy elementnoy sere i vosstanovitele [The Mechanism of Copper Deposition from Chloride Solutions in the Presence of Elemental Sulfur and a Reducing Agent]. *Tsvetnyye metally* [Cvetnyye metally], 2012, no. 4, pp. 26–31. (In Russ.).

Информация об авторах

М. И. Рябушкин — первый заместитель генерального директора — главный инженер, RyabushkinMI@kolagmk.ru;
Д. С. Савоськин — начальник научно-технического центра, SavoskinDS@kolagmk.ru;

А. П. Тюкин — начальник научно-технического отдела, DM@kolagmk.ru;
А. В. Рабчук — начальник технического управления, RabchukAV@kolagmk.ru;
К. В. Смирнов — начальник цеха электролиза никеля, SmirnovKV@kolagmk.ru;
П. В. Смирнов — начальник гидрометаллургического отдела, SmirnovPV@kolagmk.ru;
Д. В. Степанов — начальник пирометаллургического отдела, StepanovDV@kolagmk.ru;
К. М. Волчек — главный специалист, VolchekKM@kolagmk.ru;
А. Г. Касиков — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, cobaltag@yandex.ru,
<https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>.

Information about the authors

M. I. Ryabushkin — First Deputy General Director — Chief Engineer, RyabushkinMI@kolagmk.ru;
D. S. Savoskin — head of the scientific and technical center, SavoskinDS@kolagmk.ru;
A. P. Tyukin — head of the scientific and technical department, DM@kolagmk.ru;
A. V. Rabchuk — head of the technical department, RabchukAV@kolagmk.ru;
K. V. Smirnov — Head of Nickel Electrolysis, SmirnovKV@kolagmk.ru;
P. V. Smirnov — head of the hydrometallurgical department, SmirnovPV@kolagmk.ru;
D. V. Stepanov — head of the pyrometallurgical department, StepanovDV@kolagmk.ru;
K. M. Volchek — chief specialist, VolchekKM@kolagmk.ru;
A. G. Kasikov — Candidate of Chemical Sciences, Leading Researcher, cobaltag@yandex.ru,
<https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.