



Металлургия и обогащение

УДК 622.7: 622.34

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ХРОМИТОВЫХ РУД ДУНИТОВЫХ МАССИВОВ

Г.В.ПЕТРОВ¹, Я.М.ШНЕЕРСОН², Ю.В.АНДРЕЕВ³

¹ Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

² ООО «НИЦ «Гидрометаллургия», Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

В настоящее время основными сырьевыми источниками металлов платиновой группы в РФ являются комплексные сульфидные медно-никелевые руды Таймырского региона и россыпи. Однако ввиду неизбежных потерь платиновых металлов при металлургической переработке исходных руд и ухудшения качества рудного сырья, наряду с уменьшением доли добычи платины из россыпей, возникает необходимость в поиске новых нетрадиционных сырьевых источников металлов платиновой группы. В качестве перспективного платиносодержащего сырья выступают дуниты Среднего Урала. Использование гравитационно-магнитной схемы обогащения хромитовых руд дунитовых массивов позволяет выделить магнитный платиносодержащий концентрат с высоким содержанием магнетита и платиножелезистых сплавов, для доводки которого требуется применение химико-металлургических способов. В представленной статье отражены результаты исследований по установлению особенностей технологического поведения хрома, железа и благородных металлов при механическом обогащении коренной хромитовой руды. Определены кинетические закономерности сернокислотного разложения магнетита. Установлены оптимальные технологические параметры сернокислотного выщелачивания железа из магнитных продуктов обогащения хромитовых руд. На основании проведенных исследований предложена аппаратурно-технологическая схема комплексной переработки хромитовых руд дунитовых массивов, обеспечивающая получение богатого платиносодержащего концентрата и качественного хромитового концентрата, удовлетворяющего требованиям химического производства.

Ключевые слова: металлы платиновой группы, дунитовые массивы, хромитовые руды, магнетит, сернокислотное выщелачивание

Как цитировать эту статью: Петров Г.В. Извлечение платиновых металлов при переработке хромитовых руд дунитовых массивов / Г.В.Петров, Я.М.Шнеерсон, Ю.В.Андреев // Записки Горного института. 2018. Т. 231. С. 281-286. DOI: 10.25515/PMI.2018.3.281

Введение. В настоящее время Россия является одним из крупнейших производителей платиновых металлов в мире. Минерально-сырьевая база РФ металлов платиновой группы состоит преимущественно из запасов платиноидов крупнейших сульфидных медно-никелевых месторождений Таймырского региона. Производство металлов платиновой группы (МПГ) из норильских месторождений в совокупности с уменьшением добычи платины из россыпей не сможет обеспечить сохранение высоких объемов экспорта и, соответственно, валютных поступлений. Существенным обстоятельством, осложняющим перспективы России как производителя МПГ, является тенденция изменения цен – при сравнительно стабильной цене на платину резко (в 3,5-4 раза) уменьшилась стоимость палладия [2-4,6,13].

Анализ зарубежного сырьевого потенциала МПГ свидетельствует об обратном – существуют большие возможности наращивания производства платиноидов в ЮАР и увеличения добычи палладия в США и Канаде (на 20-40 т ежегодно до 2020 г.) [7,12,14,15]. Это в определенной мере означает, что Россию могут потеснить на мировом рынке МПГ, где РФ является ведущим партнером [1].

Для удержания традиционно сильных позиций на мировом рынке МПГ увеличение производства платины становится необходимым и принципиально важным направлением развития российского платинометалльного комплекса. Поиск руд с иными, по сравнению с норильскими, типами платинометалльной минерализации и введение их в отработку в сочетании с разработкой эффективных технологий извлечения МПГ приведет к увеличению добычи платиновых металлов в России и, в конечном счете, к ее независимому положению на мировом рынке [1,4].

Наиболее значимым по своему металлогеническому потенциалу является платинометалльное оруденение зональных дунит-пироксенит-габбровых комплексов Урала, Алдана и Камчатки, являющихся коренными источниками ныне отработанных уникальных россыпных платиновых месторождений.



Возможность использования хромосодержащих руд в качестве источника дефицитных платиновых металлов является новой для РФ проблемой. До сих пор в соответствии со сложившейся российской и мировой практикой дуниты зональных комплексов Среднего Урала рассматривались как минеральное сырье для производства хромомagneзитовых огнеупоров без учета МПГ. С учетом экономической значимости платиносодержащих дунитов возникает вопрос не только об оценке их ресурсного потенциала, но и о разработке технологических методов попутного извлечения из них металлов платиновой группы [9].

Исследованиями российских ученых показана перспективность на МПГ российских дунитовых руд зональных массивов Среднего Урала (Нижнетагильский и Светлоборский), Алданского щита (Кондерское и Инаглинское месторождения) и Гальмознанского массива Камчатки, характеризующихся преимущественно платиновой специализацией [8,10]. Установлено, что платина присутствует в дунитах исключительно в собственных свободных минеральных формах, которые представлены преимущественно (65 %) платино-железистыми сплавами. Рудная платино-хромитовая минеральная ассоциация выделена в качестве основной для руд с высоким содержанием платины.

Сравнительный анализ обогатимости аллювия и элювия Нижнетагильского месторождения и различных морфологических типов руд Алдана позволил сделать заключение о целесообразности сочетания гравитационных и магнитно-электростатических методов для выделения богатых концентратов, в которых содержание суммы МПГ может достигать 500-1000 г/т. При этом за рамками детальных технологических исследований осталось поведение коренных руд Среднего Урала, отличающихся более низким содержанием МПГ и представленными значительными запасами [4].

Гравитационная технологическая схема обогащения коренных руд Камчатки (Гальмознанский массив) с выделением платинового богатого концентрата (до 5 кг/т), апробированная в полупромышленных условиях, предложена к внедрению при строительстве обогатительной фабрики мощностью 5 млн т руды в год (ЗАО «Корякгеолдобыча») [10].

Принципиально отличаясь от продуктов переработки сульфидных медно-никелевых руд по своему химическому и фазовому составу, платинометалльные концентраты механического обогащения дунитов не могут непосредственно быть переданы на аффинажное производство, несмотря на серьезное снижение входных требований к качеству аффинируемого сырья (с 5 до 1 % МПГ).

В настоящее время существует значительное число пиро- и гидрометаллургических способов переработки платинометалльного сырья, ориентированных, прежде всего, на получение богатых селективных концентратов металлов платиновой группы, в дальнейшем поступающих на аффинаж.

С учетом сидерофильного характера дунитов Среднего Урала и имеющихся данных о высоком содержании платино-железистых сплавов в продуктах их гравитационного и магнитного обогащения в качестве перспективного метода доводки платиносодержащего концентрата может рассматриваться химическое обогащение магнетитового концентрата путем растворения железа в серноокислой среде в присутствии восстановителя. Очевидным достоинством восстановительного серноокислотного выщелачивания является гарантия полного отсутствия перехода металлов платиновой группы в раствор. Применение в качестве восстановителя железного порошка обеспечивает получение богатого платинометалльного продукта и насыщенных сульфатных растворов, из которых возможно выделение железного купороса. Таким образом, можно предположить, что сочетание методов гравитационно-магнитного обогащения и восстановительного серноокислотного выщелачивания при переработке дунитов обеспечивает получение кондиционного платинометалльного концентрата.

Теоретические и экспериментальные исследования. Исследования осуществлялись на укрупненной технологической пробе коренной руды Нижнетагильского массива (карьер «Дунитовый») следующего состава, %: 1,6 Cr; 6,3 Fe; 22,5 Mg; 39,1 SiO₂; 0,21 г/т Pt; 0,08 г/т Rh. Минеральный состав рудных проб изучался на поляризованном микроскопе Zeiss Axiolab. Микроанализ минералов выполнен на электронном микроскопе CamScan S4 с энергодисперсионным спектрометром Pentafet SuperATW и системой микроанализа Link ISIS 200. Результаты минералогических исследований, выполненных с использованием выделенных трех фракций (–1,4+0,1; –0,1+0,071; –0,071+0 мм) руды, свидетельствуют, что рудные минералы представлены хромитом трех разновидностей (содержание

хрома варьируется от 37 до 56 % по массе), тонкими включениями сульфидов (миллерита, пентландита, халькозина), а также магнетита (рис.1). Магнитная фракция в руде составляет не более 1-2 % по объему. Платина представлена преимущественно Pt-Fe (до 65 %) и Pt-Cu-сплавами, обладающими ферромагнитными свойствами.

Изучение поведения хрома, железа и МПГ осуществляли по обогащательной схеме, принятой для руд, содержащих ценные удельно-тяжелые минералы. Схема включает грохочение с рассевом на классы и последующей их отсадкой ($-6+3$, $-3+1$ мм) и классификацией ($-1+0$ мм). Концентраты, промпродукты и хвосты этих операций после доизмельчения и грохочения на узкие классы ($-1+0,4$; $-0,4+0,2$; $-0,2+0$ мм) подвергались концентрации на столе для выделения «головки», обогащенной МПГ, и хромитовых концентратов. Доработка гравиконцентратов осуществлялась последовательным применением магнитной и коронно-электростатической сепарации (КЭС).

Развернутое гравитационное фракционирование хромитовой руды позволяет обеспечить высокую степень концентрирования минералов хрома и МПГ в гравитационном продукте (до 80 % хрома и 70 % платины). С использованием мокрой магнитной сепарации из гравиконцентрата выделена сильномагнитная фракция, содержащая до 54 % Fe преимущественно в форме магнетита Fe_3O_4 . Извлечение платины в компактный магнитный продукт (выход 0,35 %) составляет не менее 70 % при стократном обогащении относительно исходной руды (содержание платины превышает 20 г/т). Дальнейшая переработка платиносодержащего магнитного продукта обогащательными методами с целью извлечения МПГ без получения богатых промпродуктов затруднительна. Из гравитационных концентратов с помощью электростатической сепарации возможно выделение кондиционных хромитовых концентратов (выход 3 %), содержащих 43,5 % Cr_2O_3 . Хвосты гравитационного обогащения соответствуют требованиям, предъявляемым к сырью для производства хромомagneзитовых и форстеритовых огнеупоров [4].

В рамках разработки химико-металлургического способа рафинирования платиносодержащего концентрата от железа выполнен термодинамический анализ системы $[\text{Fe}_3\text{O}_4 - (\text{H}_2\text{SO}_4) - \text{Fe}_{\text{мет}} - \text{H}_2\text{O}]$ с построением диаграмм Пурбе и $\text{pFe} - \text{f}(\text{pH})$, результаты которого свидетельствуют, что равновесные условия существования сульфата железа (II) при восстановительном сернокислотном разложении магнетита определяются редокс-потенциалом и pH среды, а также условиями формирования малорастворимого гидрата двухвалентного железа [11].

Исследование физико-химических закономерностей сернокислотного восстановительного разложения осуществлялось на модельном магнетитовом концентрате следующего состава, %: 52,1 Fe_3O_4 ; 1,2 MgO; 15,1 SiO_2 ; 24,9 Al_2O_3 . Контрольные эксперименты выполнялись на платино-металльной сильномагнитной фракции (СМФ), выделенной при обогащении хромитовой руды Нижнетагильского дунитового массива следующего состава, %: 5,8 Cr; 54,6 Fe; 3,32 MgO; 2,6 SiO_2 ; 2,7 Al_2O_3 ; 1050,0 г/т Pt.

Исследовалось влияние основных технологических параметров выщелачивания на поведение железа (продолжительность 0,5-1,5 ч, содержание серной кислоты 50-250 г/л, температура 20-75 °C). Расход восстановителя варьировался до 3-кратного избытка от теоретически необходимого количества по реакции:

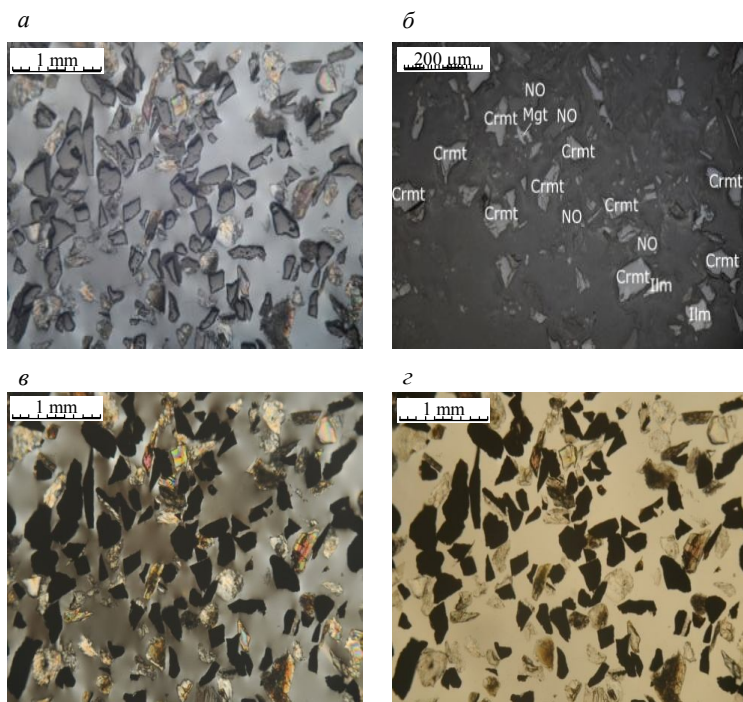


Рис.1. Минералы хромитовой руды (фракция $-1,4+0,1$ мм): а – зерна хромита (серый цвет) на фоне нерудных минералов (серпентита, хлорита и кварца) в режиме отраженного света с анализатором; б – зерна хромита (Crmt), магнетита (Mgt) и ильменита (Ilm) в режиме отраженных электронов; в – зерна хромита в режиме проходящего света, николи параллельны; з – зерна хромита в режиме проходящего света, николи скрещены (зерна черного цвета, не пропускающие свет, – хромит)

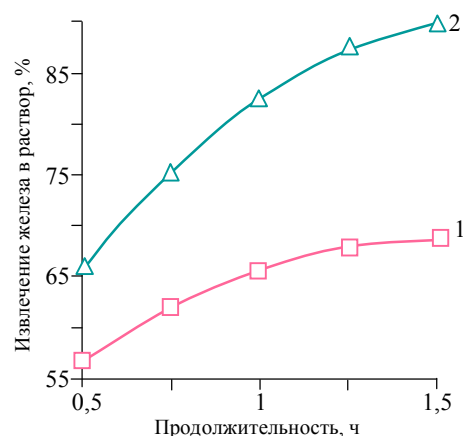


Рис.2. Влияние продолжительности выщелачивания и концентрации серной кислоты на вскрытие магнетитового концентрата
1 и 2 – 150 и 250 г/л H₂SO₄ соответственно.
Условия: масса навески 20 г, Ж:Т = 10:1; Т = 70 °С, 3-кратный расход восстановителя

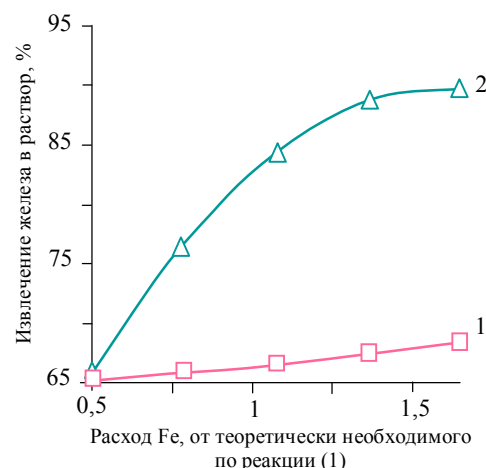


Рис.3. Влияние расхода восстановителя и концентрации серной кислоты на поведение железа
1 и 2 – 150 и 250 г/л H₂SO₄ соответственно.
Условия: масса навески 20 г, Ж:Т = 10:1, Т = 70 °С

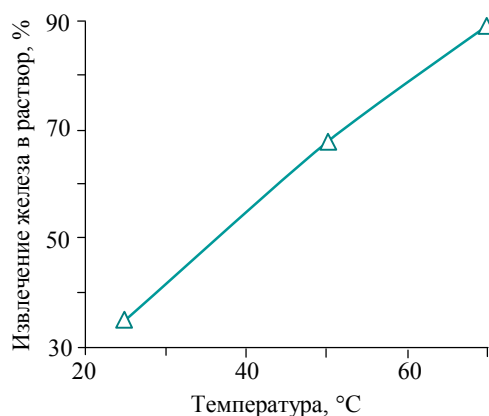


Рис.4. Влияние изменения температуры на извлечение железа в раствор
Условия: масса навески 20 г, Ж:Т = 10:1, 250 г/л H₂SO₄, 3-кратный расход восстановителя

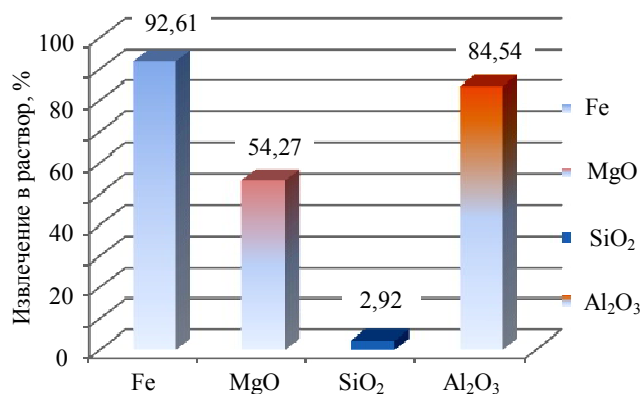


Рис.5. Поведение железа и породообразующих компонентов при сернокислотном восстановительном выщелачивании модельного магнетитового концентрата



Результаты экспериментов свидетельствуют, что увеличение продолжительности выщелачивания существенно влияет на показатели вскрытия магнетитового концентрата: при кислотности 250 г/л H₂SO₄ увеличение времени процесса до 90 мин сопровождается повышением перехода железа в сернокислый раствор на 20-25 %, что позволяет обеспечить практически полное удаление железа (рис.2).

Значительное влияние на показатели процесса оказывает расход восстановителя, что особенно заметно при высокой кислотности (250 г/л) раствора: извлечение железа в раствор достигает 90 % (рис.3).

При повышении температуры процесс существенно интенсифицируется: с увеличением температуры с 25 до 70 °С количественные показатели растворения железа возрастают почти в 3 раза – с 35,3 до 89,5 %. При этом выход нерастворимого остатка составляет 20,86 % от исходной шихты (рис.4).

Проведение восстановительного выщелачивания при кислотности 250 г/л, 3-кратном избытке восстановителя и температуре 70 °С сопровождается переходом в сульфатный раствор основных породообразующих компонентов магнитного концентрата, за исключением кремнезема: в нерастворимом остатке сохраняется не более 45 % MgO и 15 % Al₂O₃ (рис.5).

При химическом кондиционировании богатого платиносодержащего концентрата (1050,0 г/т) Pt при оптимальных параметрах (навеска 80 г, содержание серной кислоты 200 г/л, 2-кратный избыток металлического железа от теоретически необходимого, температура 70 °С, продолжительность 1,5 ч, Ж:Т=10:1) выход нерастворимого остатка составляет 12,9 % при практически полном извлечении железа и хрома в сернокислый раствор (по данным анализа раствора на уровне 95,1 и 98,9 % соответственно). Содержание платины в кеке составило 0,59 %, родия – 130 г/т [5,11].

На основании результатов исследований разработана аппаратурно-технологическая схема комплексной переработки разнотипных хромитовых руд Нижнетагильского дунитового массива (рис.6). Исходная руда без дополнительного измельчения подвергается грохочению с последующей отсадкой. Концентраты отсадки крупных фракций после измельчения до крупности –2+0 мм и грохочения смешиваются с мелкой фракцией грохотов и поступают на гидравлическую классификацию. Выделенные фракции различной крупности обогащаются на концентрационных столах. Объединенный гравитационный концентрат подвергается разделению методами мокрой магнитной и электростатической сепарации с получением хромитового концентрата, сильномагнитного продукта, обогащенного МПГ, и диэлектрической фракции, представляющей собой порообразующие магнезиальные силикаты. Объединенные хвосты гравитационного обогащения и электростатической сепарации после классификации используются при производстве огнеупоров или строительных материалов.

Магнитный продукт, выделенный на обогатительной стадии, подвергается гидрометаллургической переработке методом восстановительного сернокислотного выщелачивания с получением богатого платинометалльного концентрата.

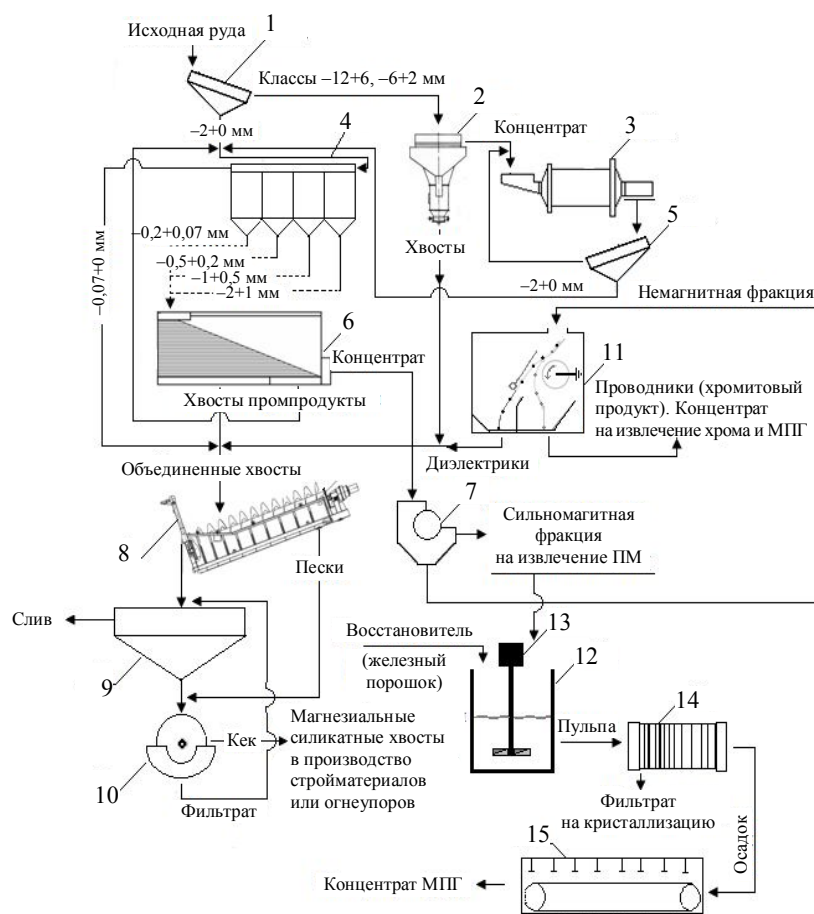


Рис.6. Аппаратурно-технологическая схема извлечения МПГ и хрома из хромитовой руды Нижнетагильского дунитового массива

1, 5 – грохот; 2 – осадочная машина; 3 – шаровая мельница; 4 – гидравлический классификатор; 6 – концентрационный стол; 7 – магнитный сепаратор; 8 – спиральный классификатор; 9 – сгуститель; 10 – вакуум-фильтр; 11 – коронно-электростатический сепаратор; 12 – реактор; 13 – перемешанное устройство; 14 – фильтр-пресс; 15 – туннельная сушилка

Выводы

1. На основании изучения особенностей вещественного состава хромитовых руд Нижнетагильского дунитового массива установлено, что платина представлена преимущественно Pt-Fe (до 65 %) и Pt-Cu-сплавами, обладающими ферромагнитными свойствами.

2. Выявлено, что гравитационно-магнитное обогащение разнотипных хромитовых руд обеспечивает высокое (более 70 %) концентрирование металлов платиновой группы в компактном магнетитовом продукте.



3. Установлено, что рафинирование железистого продукта при оптимальных условиях серно-кислотного восстановительного выщелачивания (содержание серной кислоты 200 г/л, 2-кратный избыток металлического железа, температура 70 °С, продолжительность 1,5 ч, Ж:Т = 10:1) обеспечивает практически полный перевод железа в сульфатный раствор с получением платиносодержащего концентрата.

4. Разработана технология комплексной переработки хромитовых руд дунитовых массивов, обеспечивающая получение богатого платиносодержащего концентрата и качественного хромитового концентрата, удовлетворяющего требованиям химического производства.

5. Внедрение разработанной технологии с годовым объемом переработки 200 тыс. т бедной коренной руды (1,64 % Cr и 0,21 г/т Pt) на предприятиях по производству хромомagneзитовых огнеупоров дополнительно обеспечит получение 15 кг платины в виде товарного концентрата и 6 тыс.т хромитового концентрата. Использование схемы для переработки богатой руды, содержащей 43,4 % Cr_2O_3 и 1,76 г/т Pt, позволит получить 23 тыс.т хромового концентрата и 160 кг платины в виде богатого платинового концентрата (0,6 % Pt), близкого к требованиям аффинажного производства.

Благодарность. Исследования выполнены в рамках АВЦП 1.3.08 «Развитие физико-химических основ ресурсосберегающих процессов и технологий при комплексной переработке сырья цветных металлов» (2008-2012 г.) и по госбюджетной тематике № 18.44.24 «Технологические основы получения глинозема, редкометалльно продукции, карбоалюминатов и их производных высшего качества при комплексной переработке низкокачественного рудного и техногенного сырья цветных металлов» (2014-2016 г.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2011 году» / Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. М., 2012. 333 с.
2. Лазаренков В.Г. Месторождения платиновых металлов / В.Г.Лазаренков, С.В.Петров, И.В.Таловина. СПб: Недра, 2002. 297 с.
3. Обзор рынка металлов платиновой группы (МПГ) в СНГ и мире. М.: ИГ Инфолайн, февраль 2012. Вып. 5. 112 с.
4. Петров Г.В. Концентрирование платиновых металлов при переработке традиционного и нетрадиционного платинометаллического сырья / Санкт-Петербургский горный ин-т. СПб, 2001. 106 с.
5. Петров Г.В. Вовлечение в переработку техногенных платиносодержащих отходов горно-металлургического комплекса / Г.В.Петров, М.Л.Л.Диаките, А.Ю.Спыну // Обогащение руд. 2012. № 1. С. 25-28.
6. Платина России: состояние и перспективы / Д.А.Додин Т.С.Додина, К.К.Золотов, В.А.Коротеев, Н.М.Чернышов // Литосфера. 2010. № 1. С. 3-36.
7. Ставский А.П. Минеральное сырье: от недр до рынка. Т.1. Благородные металлы и алмазы. Золото, серебро, платиноиды, алмазы. М.: Научный мир, 2011. 400 с.
8. Толстых Н.Д. Платиновая минерализация Светлогорского и Каменушинского массивов платиноносного пояса Урала / Н.Д.Толстых, Ю.М.Телегин, В.М.Чубаров // Материалы III Международной конференции «Ультрабазит-базитовые комплексы складчатых областей и связанные с ними месторождения» / Уральский горный университет. Екатеринбург. 2009. Т.2. С. 216-219
9. Чантурия В.А. Дунитовые руды – новый вид платиносодержащего сырья / В.А.Чантурия, А.П.Козлов, Н.Д.Толстых // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2011. Отдел. вып. № 1. С. 553-566.
10. Чантурия В.А. Платиносодержащие дунитовые руды и их обогатимость / В.А.Чантурия, А.П.Козлов. М.: УРАН ИПКОН РАН, 2009. 148 с.
11. Diakite L.L. Les perspectives d'extraction des métaux de platine et de chrome à partir des dunites / Mohamed L.L.Diakite, G.V.Petrov // France: Paris: Revue de Métallurgie «EDP sciences». 2011. Vol.108. N 7-8. P.447-450.
12. Mudd G.M. Platinum group metals: a unique case study in the sustainability of mineral resources // The 4th International Platinum Conference, Platinum in transition «Boom or Bust» / The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2010. P.113-120.
13. Platinum 2013: review // England: Johnson Matthey Public Limited Company URL: <http://www.platinum.matthey.com/documents/market-review/2013/full-review/english.pdf> (date of access 20.04.2017).
14. Thomas R. Yager. The Mineral Industry of South Africa // U.S. Geological survey minerals yearbook – 2010. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/country/2010/myb3-2010-sf.pdf> (date of access 20.04.2017).
15. Wilburn David, Bleiwas Donald. Platinum-Group Metals - World Supply and Demand (2004) // U.S. Geological Survey Open-File. Report. URL: <http://pubs.usgs.gov/of/2004/1224/2004-1224.pdf> (date of access 20.04.2017).

Авторы: Г.В.Петров, д-р техн. наук, профессор, petroffg@yandex.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия), Я.М.Шнеерсон, д-р техн. наук, генеральный директор, src@gidrometall.ru, (ООО «НИЦ «Гидрометаллургия», Санкт-Петербург, Россия), Ю.В.Андреев, канд. техн. наук, доцент, juri19@yandex.ru (Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия).

Статья поступила в редакцию 24.04.2017.

Статья принята к публикации 07.05.2018.