УДК 669.2/.8

М.И.КАЛАШНИКОВА
ОАО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург

ОСАЖДЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ОСАДИТЕЛЯМИ

Проведены исследования по осаждению тяжелых цветных металлов из сульфатных растворов серосодержащими осадителями различного состава. Показано, что в зависимости от состава осадителя и параметров процесса цветные металлы осаждаются из растворов в виде соединений разных форм с различным содержанием того или иного компонента.

Researches on precipitation of heavy nonferrous metals from sulphatic solutions by sulphur containing precipitators of various structure were carried out. It is shown, that depending on structure of precipitator and parameters of process nonferrous metals are besieged from solutions as the compounds of different forms with the various contents of this or that component.

При гидрометаллургической переработке бедного рудного сырья часто возникает проблема переработки растворов с относительно низким содержанием ценных компонентов. Одним из вариантов является выделение из них цветных металлов в виде богатых селективных или коллективных концентратов. В рамках данной работы в качестве осадителей использовали штейны пирометаллургического производства, тиосульфатсодержащие растворы и пульпы, железный порошок с элементарной серой и сульфит кальция.

Все предшествующие исследования по осаждению цветных металлов с применением указанных реагентов показывали, что медь в рассмотренных вариантах всегда осаждается в виде ковеллина CuS, а никель может быть выделен в форме миллерита NiS во всех случаях, кроме использования тиосульфатсодержащих осадителей, когда идет образование ваэсита NiS_2. Осаждение моносульфидов в упрощенном виде может быть представлено уравнением

$$Me^{2+} + S^{2-} \rightarrow MeS + 2H^{+}, \qquad (1)$$

где Me – Cu, Ni, Co.

Что касается применения тиосульфатсодержащих осадителей, то в литературе* процесс формирования бисульфидов рассматривается как взаимодействие ионов металла (Ni, Co, Fe) с растворенной серой и сероводородом одновременно:

$$Me^{2+} + S^{0}_{раств} + H_2S \rightarrow MeS_2 + 2H^{+}. \qquad (2)$$

Однако, как показали проведенные в рамках данной работы исследования, механизм этих процессов значительно сложнее и возможно выделение цветных металлов в виде соединений разных форм с различным содержанием того или иного компонента в зависимости как от состава реагента, так и от условий ведения процесса. Наряду с рассмотренными формами никель в ряде случаев осаждается в виде хизлевудита Ni_3S_2 и полидимита Ni_3S_4, а медь кроме ковеллина также в виде металлической меди, закиси меди Cu_2O, дигенита $Cu_{1,765}S$ и джарлеита $Cu_{1,96}S$.

Осаждение штейнами. Предполагалось, что осаждение цветных металлов (Ni, Cu, Co) может протекать по одному из двух механизмов: либо моносульфидом железа FeS, содержащимся в исходном штейне, либо сероводородом, выделяющимся при взаимодействии его с кислотой:

$$Me^{2+} + FeS \rightarrow MeS + 2H^{+}; \qquad (3)$$

$$Me^{2+} + H_2S \rightarrow MeS + 2H^{+}, \qquad (4)$$

* *Лаптев Ю.В.* Сера и сульфидообразование в гидрометаллургических процессах / Ю.В.Лаптев, А.Л.Сиркис, Г.Р.Колонин. Новосибирск: Наука, 1987. 257 с.

причем с повышением содержания свободной кислоты возрастает доля реакции (4).

Однако, как показали результаты рентгеноспектрального анализа, если используется штейн с высокой степенью металлизации, осаждение никеля происходит преимущественно в форме хизлевудита:

$$3Ni^{2+} + 2H_2S + Fe_{мет} \rightarrow$$

$$\rightarrow Ni_3S_2 + Fe^{2+} + 4H^+. \qquad (5)$$

Соотношение содержаний миллерита и хизлевудита в выделяемом продукте определяется, во-первых, степенью металлизации штейна, а во-вторых, условиями перемешивания. Доля реакции (5) возрастает с увеличением содержания металлического железа в исходном штейне и с уменьшением концентрации сероводорода в зоне реакции, что наблюдается при повышении интенсивности перемешивания. Если применяется штейн с низким содержанием металлической составляющей, интенсификация перемешивания приводит к увеличению доли реакции (3).

Осаждение металлическим железом и серой. В этом случае наблюдается явление, аналогичное отмеченному при использовании штейнов. С повышением интенсивности перемешивания возрастает доля никеля, выделяющегося в виде хилевудита.

Медь во всех этих случаях выделяется в форме ковеллина, благодаря высокой скорости взаимодействия ее ионов с сероводородом. Кобальт, напротив, более склонен к цементационному осаждению, чем к сульфидированию. По данным электронно-микроскопических исследований при осаждении металлизированными штейнами наблюдается обогащение ферроникеля, содержащегося в исходном штейне, кобальтом.

Осаждение тиосульфатными осадителями. В этом случае наряду с ваэситом в ряде случаев рентгеноструктурным анализом был диагностирован полидимит, причем количество его возрастает с повышением кислотности конечного раствора. Это явление достаточно хорошо укладывается в понимание механизма осаждения тиосульфатом как одновременного взаимодействия с растворенной серой и сероводородом по реакции (1). По мере подкисления раствора в процессе осаждения никеля в форме ваэсита снижается растворимость серы, что приводит к изменению отношения концентраций сероводорода и растворенной серы в зоне реакции и способствует формированию полидимита:

$$3Ni^{2+} + S^0_{раств} + 3H_2S \rightarrow Ni_3S_4 + 6H^+. \qquad (6)$$

Если в исходном растворе присутствуют значительные количества кобальта, то в начальный период вместо ваэсита осаждается сложный дисульфид никеля и кобальта $(Ni_xCo_{(1-x)})S_2$. Такой ход процесса способствует большему подкислению раствора, чем при осаждении такого же количества никеля в виде ваэсита, что приводит к увеличению доли полидимита в осаждаемом концентрате.

Во всех рассмотренных выше случаях медь осаждается в форме ковеллина. Совсем другая картина наблюдается при использовании сульфита кальция с добавкой различных количеств элементарной серы.

Осаждение сульфитом кальция с элементарной серой. Как показали исследования, в зависимости от содержания элементарной серы в осадителе, температуры процесса и условий перемешивания меняется состав и раскристаллизованность формирующихся медьсодержащих фаз. Рентгеноструктурный анализ показал в разных случаях присутствие металлической меди, закиси меди, дигенита, джарлеита и ковеллина.

Образование металлической меди происходит при низком содержании элементарной серы в осадителе. По-видимому, в этом случае протекает процесс

$$Cu^{2+} + CaSO_3 + H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow Cu + CaSO_4 + 2H^+. \qquad (7)$$

Этот процесс может протекать как напрямую, так и ступенчато через формирование закиси меди:

$$2Cu^{2+} + CaSO_3 + 2H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow Cu_2O + CaSO_4 + 4H^+; \qquad (8)$$

$$Cu_2O + CaSO_3 \rightarrow 2Cu + CaSO_4. \qquad (9)$$

Термодинамические расчеты показали возможность реализации и того и другого механизма. Кроме того, выделяющееся в процессе осаждения меди некоторое количество сернистого газа позволяет предположить протекание, наряду с упомянутыми реакциями, процесса

$$Cu^{2+} + 2CaSO_3 \rightarrow Cu + 2CaSO_4 + SO_2. \quad (10)$$

Хорошо раскристаллизованная металлическая медь была диагностирована в концентрате, полученном при температуре 130 °С. В пробах, полученных при более низкой температуре (90 °С), обнаружена закись меди. Ее присутствие может быть объяснено либо протеканием преимущественно реакции (8), либо формированием по реакциям (7) или (9) мелкодисперсной металлической меди, которая окислялась в процессе сушки.

При низком содержании элементарной серы в осадителе выделение сульфидов меди типа джарлеита и дигенита происходит только при интенсификации перемешивания. С повышением содержания элементарной серы в осадителе возрастает доля сульфидов в осадке, и их формы меняются в ряду джарлеит – дигенит – ковеллин. Сульфидирование в этом случае может быть описано так:

$$CaSO_3 + H_2O + S \rightarrow CaSO_4 + H_2S, \quad (11)$$

$$(2\text{-}x)Cu^{2+} + (2\text{-}x)CaSO_3 + (2\text{-}x)H_2O + H_2S \rightarrow$$

$$\rightarrow Cu_{2\text{-}x}S + (2\text{-}x)CaSO_4 + (4\text{-}x)H^+. \quad (12)$$

Таким образом, все описанные случаи могут быть представлены как сложный процесс, где в качестве сульфидизатора выступает пара (металл, сульфит или растворенная сера) и сероводород. От отношения концентраций составляющих этих пар в зоне реакции зависит формирование тех или иных форм осаждаемых соединений.