

УДК 546.73:669.334.6

ПОЛУЧЕНИЕ КОБАЛЬТА ИЗ СУЛЬФОАРСЕНИДНЫХ РУД ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОЦЕССОВ ОБЖИГА С ХЛОРИДОМ АММОНИЯ И ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Юсифова Н.В., Гейдаров А.А., Пашаджанов А.М., Алиев И.И.

*Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева Национальной академии наук
Азербайджана, Баку, e-mail: naile.yusifova@inbox.ru, aliyevimir@rambler.ru*

В настоящей работе исследован процесс переработки кобальтсодержащих руд Дашкесана с двухстадийным обжигом для разрушения кристаллической решетки кобальтина, дальнейшим спеканием полученного огарка с хлоридом аммония. Исследована кинетика выделения Со методом растворения кобальтовых руд. Для раскрытия механизма процесса были применены следующие методы анализа: термографический, рентгенофазовый и инфракрасная спектроскопия. Определена оптимальная температура нагрева смеси руда – хлорид аммония. Изучено влияние температуры на степень извлечения кобальта. Методом инфракрасной спектроскопии исследовано взаимодействие хлорида аммония с огарком кобальтовых руд. Проведенные исследования показали, что при переработке кобальтовых руд возможно использование процесса обжига с хлоридом аммония. Разработанный метод отличается эффективностью и может найти применение для извлечения Со из сульфидных руд.

Ключевые слова: кобальтин, хлористый аммоний, выщелачивание, обжиг

OBTAINING OF COBALT FROM SULPHOARSENIDE ORES USING ANNEALING PROCESS WITH AMMONIUM CHLORIDE AND LEACHING

Yusifova N.V., Geydarov A.A., Pashadzanov A.M., Aliev I.I.

*Academician M. Nagiev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of Azerbaijan National Academy
of Sciences, Baku, e-mail: naile.yusifova@inbox.ru, aliyevimir@rambler.ru*

The present work deals with the study of processing of cobalt-bearing ores of Dashkesan deposit with two-stage roasting for decomposition of crystalline lattice of cobaltine by sintering a cinder with ammonium chloride. The kinetics of precipitation of Co was studied by dissolution of cobalt ores. To find out the mechanism of the process we used the following analysis methods: thermography, X-ray phase and IR-spectroscopy. Optimum annealing time of ore-ammonium chloride mixture was determined. The effect of temperature on extraction degree of cobalt was studied. Using IR-spectroscopy we studied the interaction of ammonium chloride with cinder of cobalt ores. The researches showed that annealing process with ammonium chloride can be used in processing of cobalt ore. The developed method differs in effectiveness and can be used for extraction of Co from sulphoarsenide ores.

Keywords: cobaltine, chlorous ammonium, leaching, annealing

Дашкесан является важнейшим рудным районом в пределах Азербайджана. В Дашкесанский рудный комплекс, кроме месторождения железных руд, входят месторождения кобальтовых руд и алунитов. Для переработки высококремнистых алюминийсодержащих кобальтовых руд (Дашкесанская кобальтовая руда содержит 14,29% Al_2O_3 и 44,64% SiO_2) целесообразно применение кислотных способов, так как эти способы позволяют селективно выделять кремнезем руды уже на стадии ее кислотной обработки, что является своего рода химическим обогащением по кобальту. Обработка руды кислотами (HCl , H_2SO_4) разных концентраций не дает положительных результатов [1]. Вследствие наличия в составе руды труднорастворимых минералов кобальта и силикатных соединений, выщелачивание кобальта растворами соляной кислоты (7–20%) и серной кислоты (2н) происходит недостаточно эффективно. Извлечение Со при обработке соляной кисло-

той с дальнейшим выщелачиванием огарка водой составляет 77,4%, после обработки серной кислотой – 88,52% [2].

Для максимального перевода кобальта в растворимую форму необходимо предварительно его окислить до Со (III) и перевести в такие кобальтсодержащие соединения, которые бы обладали максимальной растворимостью в выбранном растворителе. В связи с поисками новых методов комплексной переработки минерального сырья, в последние 10 лет значительное внимание химиков, технологов привлекает изучение извлечения ценных металлов (Со, Cu, Zn, Ni) из различных руд и продуктов переработки с использованием хлорида аммония [2–6]. Показано, что добавление хлорида аммония к исходным материалам с дальнейшим обжигом положительно влияет на механизм растворения Ni, Co, Zn и Cu. В отличие от соляной кислоты хлорид аммония при нормальных условиях является неагрессивным и нетоксичным веществом. Преимущество

использования хлорида аммония заключается в селективном действии его на оксиды металлов. Хлорид аммония не реагирует с оксидами кремния и алюминия.

В настоящей работе исследован процесс переработки кобальтсодержащих руд Дашкесана с двухстадийным обжигом – сначала обжигом до 850 °С для разрушения кристаллической решетки кобальтина и дальнейшим спеканием полученного огарка с хлоридом аммония с целью избирательного извлечения кобальта в раствор. Помимо того, изучен характер распределения железа, магния, цинка, меди, алюминия, марганца и мышьяка и выявлены узлы их концентрирования в процессе переработки. В процессе взаимодействия оксидов металлов с хлоридом аммония образуются продукты, отличающиеся по физическим свойствам. Кобальт и медь, содержащиеся в сырье, образуют в щелочном растворе растворимые хлораммонийные комплексы с аммиаком, в то время как металлы примесей (железо, марганец, кальций и др.) в такой среде нерастворимы. Хлораммонийные комплексы при нагревании разлагаются на соответствующий хлорид металла, газообразные аммиак и хлороводород и выделяются из общей массы руды.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлась представленная проба кобальтовых дашкесанских руд. Куски руды размером 20–150 мм были измельчены на лабораторной щековой дробилке до крупности менее 3 мм. Для опыта руда предварительно измельчалась на шаровой мельнице до крупности 0,074 мм (~200 меш). Исходным материалом для опытов служила руда, химический состав которой представлен в табл. 1.

Из результатов минералогического анализа следует, что исследуемая кобальтовая руда содержит следующие минералы: α-кварц – 11,4%, клинохлор $(Mg,Al)_6[Si_{3-12}]_{0,9}(OH)_8$ – 44,2%; андрадит $Ca_3Fe_2SiO_{12}$ – 23,3%; кобальтин $CoAsS$ – 11,4%; гематит Fe_2O_3 – 7,5%; фосфид алюминия AlP – 2,2%. Кобальтин в полированных шлифах характеризуется слабыми эффектами анизотропии, обладает розовато-коричневым цветом. Он располагается в трещинах среди гранатовых скарнов, местами находясь в сростании саффоритом $(CoFe)As_2$, сопровождаемым пиритом. Химический анализ кобальтовой руды был выполнен с использованием прибора S2 PICOFOX (Германия). Минералогический состав кобальтовой руды до и после обжига выполнялся рентгенофазо-

вым анализом на приборе D2 Phaser «Bruker» (Германия). Термические анализы проводились на дериватографе фирмы NETZSCH, STA 449F-3. ИК-спектры были сняты на приборе NICOLET IS10.

Для разложения руды в инертной и окислительной средах, а также спекания с хлоридом аммония была создана установка, состоящая из трубчатой горизонтальной печи с использованием кварцевой трубки диаметром 40 мм. Смесь, состоящую из 2 г окисленной руды и двукратного избытка хлорида аммония, помещали в кварцевую лодочку, вставляли ее в трубку и далее помещали в трубчатую печь. Печь постепенно нагревалась до определенной температуры и выдерживалась при этой температуре в течение заданного промежутка времени. По завершении опыта кварцевую трубку с продуктами вынимали из печи, помещали в холодную зону и охлаждали до комнатной температуры. В дальнейшем полученный продукт взвешивали и анализировали на содержание Fe, Co, As, Cu, Al и т.д. Газ, образованный после процесса обжига (NH_3) , адсорбируется 5%-ным раствором HCl. Охлажденный продукт выщелачивался при 80 °С 1 час водой. Полученный раствор и кек анализировались на вышеуказанные элементы [7–8].

Результаты исследования и их обсуждение

Термическая обработка смеси «руда – NH_4Cl ». Для раскрытия механизма процесса были применены термографический и рентгенофазовый методы анализов. На рис. 1 представлена термограмма исходного сырья и обработанной смеси руда – NH_4Cl .

На основании предварительного дифференциально-термического анализа определены оптимальные температуры нагрева смеси руда – хлорид аммония с соотношением масс 1:2 (рис. 1). Эффекты на кривых ДТА в области температур 190–350 °С отражают процессы хлорирования с компонентами руды. Взаимодействие всех составляющих руды с хлоридом аммония начинается при 190 °С с выделением газообразного аммиака и хлороводорода. Условно принимаем, что в интервале температур 190,9–308,8 °С состав продукта описывается $MeCl_2 \cdot nNH_4Cl$, где $n \geq 1$, величина зависящая от избытка хлорида аммония, который выше 300 °С разлагается до хлоридов общей формулы $MeCl_n$, где $n = 2–3$.

Оптимальное извлечение кобальта (94%) при температуре обжига 300 °С в течение 160 мин.

Таблица 1

Химический состав кобальтовой руды

Проба №	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Fe ₂ O ₃	CoO	As ₂ O ₃
1	1,41	3,96	9,19	0,53	11,64	0,47	0,485	32,94	1,21	2,43	17,79	3,58	4,41
2	1,48	5,65	14,29	1,32	7,19	0,54	0,43	44,64	0,02	0,85	12,93	5,48	5,2

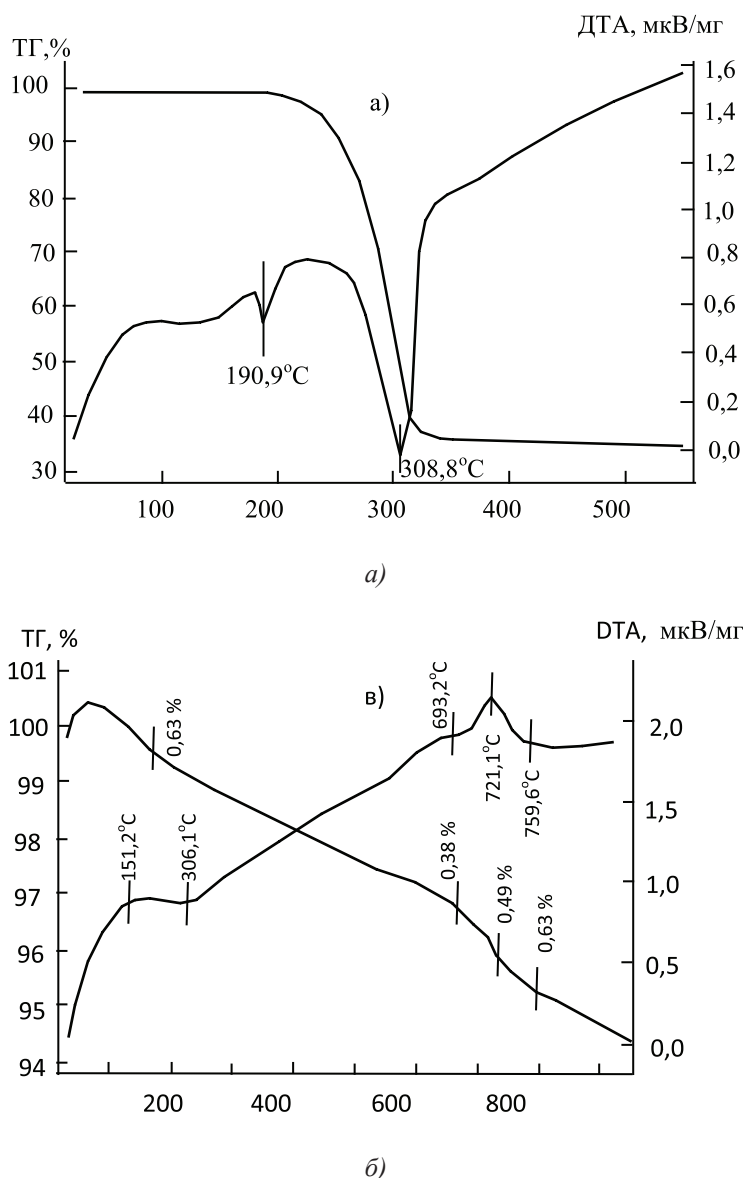


Рис. 1. Термограммы обработанной смеси руда – NH_4Cl (а), и исходного кобальтового сырья (б)

Продукт взаимодействия хлорида аммония с огарком кобальтовой руды, полученный при 300°C , исследован методом инфракрасной спектроскопии (рис. 3). ИК-спектр доказывает наличие колебаний связей: $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ -хлораммонийного комплекса при $1731, 96 \text{ см}^{-1}$ (а), $1754, 97 \text{ см}^{-1}$ (б) [9].

Для того, чтобы входящие в состав руды металлы легко реагировали с хлоридом аммония, исходная кобальтовая руда подвергалась термическому и окислительному обжигу. Опыты показали, что при нагревании кобальтовой руды до 950°C в инертной и окислительной средах исходная масса руды уменьшалась на $8,39\%$ в инертной среде и на $7,31\%$ в окислительной среде.

Из сопоставления полученных данных (табл. 2) можно заключить, что и при инертном, и при окислительном обжиге до температуры 950°C удаление мышьяка из руд не происходит. Содержание других ценных металлов (Al, Ca, Mn, Fe, Co) при обжиге в инертной среде в образце увеличивается в 1,23 раза, а в окислительной среде в 1,19 раз.

Мышьяк, оставшийся в огарке после окислительного обжига, содержится преимущественно в виде нелетучих арсенатов тяжелых металлов – $\text{MeO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$, а при обжиге в инертной среде – в виде CoAs и As_4S_4 , а кобальт в окислительной среде – CoO или Co_2O_3 и в инертной CoS .

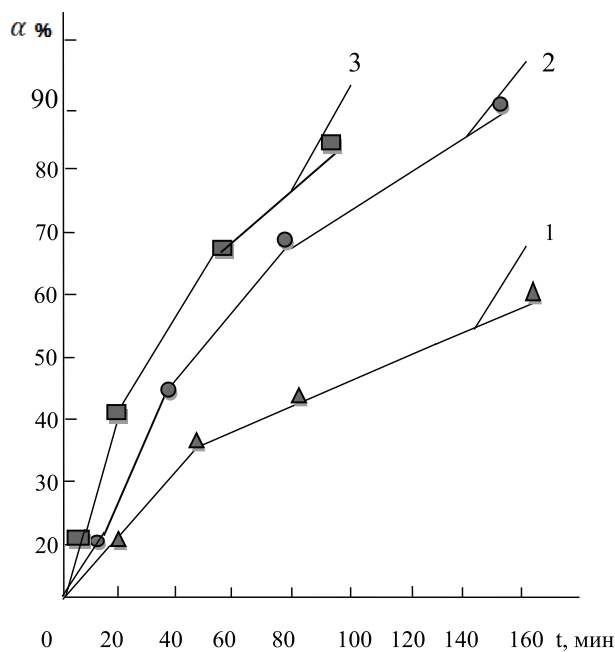


Рис. 2. Зависимость извлечения Co от продолжительности хлорирующего обжига: при 250 °С (1), 300 °С (2) и 350 °С (3)

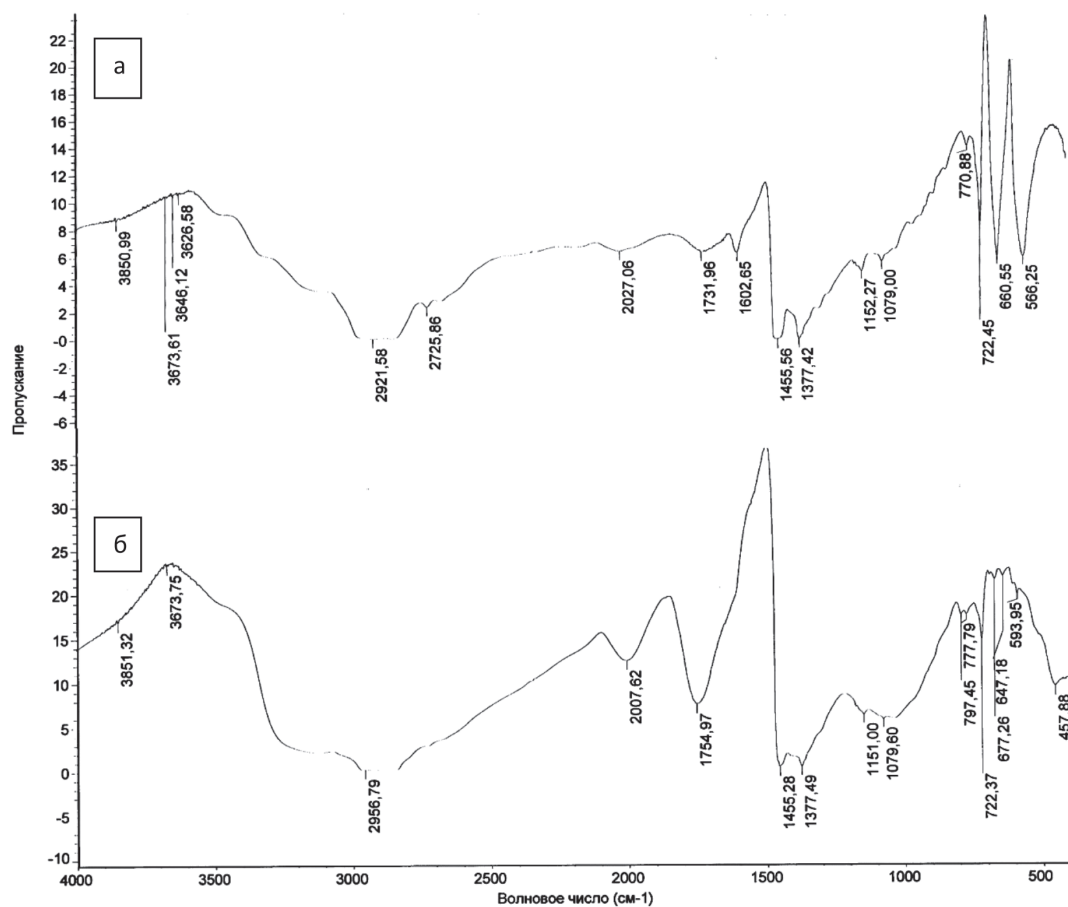


Рис. 3. ИК-спектр продукта взаимодействия CoO и NH_4Cl (а) и продукта взаимодействия руды и NH_4Cl (б)

Для увеличения перевода степени извлечения кобальта в водорастворимую форму изучен процесс спекания огарка кобальтовых руд с хлоридом аммония и последующее выщелачивание водой полученных хлоридов металлов, в том числе хлорида кобальта. Реакции термического разложения и окисления соединений кобальта условно могут быть описаны следующими уравнениями:

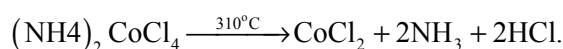
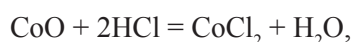
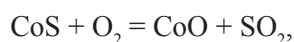
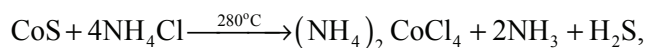


Таблица 2

Содержание основных компонентов руды, %

Материал	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe	Co	As
Исходн. руда	5,03	14,21	0,972	5,23	0,23	8,12	2,61	2,98
Руда, нагр. в инертн. ср. 950°C	6,15	17,41	0,25	6,27	0,29	9,94	3,19	3,66
Руда, нагр. в окисл. ср. 950°C	6,00	16,28	0,24	6,21	0,28	9,65	3,11	3,54

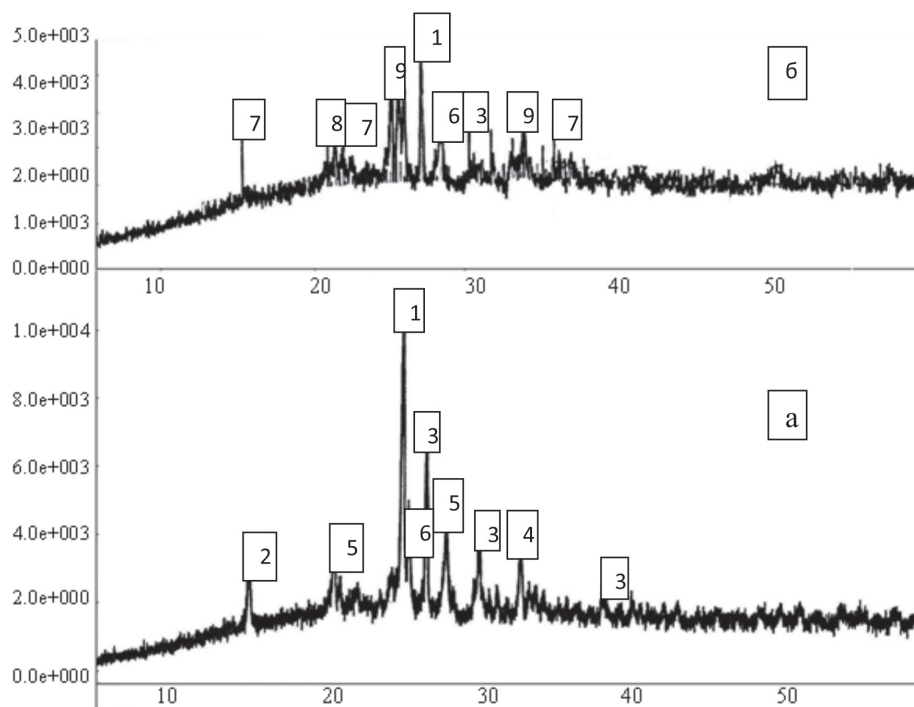


Рис. 4. Рентгенограмма исходной кобальтовой руды (а) и продукта обработки руды с NH_4Cl при обжиге 300°C (б). На рентгенограмме: 1 – андрадит, 2 – гематит, 3 – кварц, 4 – клинохлор железистый, 5 – кобальтин, 6 – албит 7 – CoCl_2 , 8 – $(\text{NH}_4)_2\text{CoCl}_4$, 9 – $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$

Из результатов лабораторных исследований выявлено, что хлорид аммония не реагирует с соединениями кремния, алюминия, магния, титана и марганца.

На рис. 4 показана рентгенограмма исходного продукта (а) и продукта обработки руды с NH_4Cl при обжиге 300°C (б). На рентгенограмме исходного сырья четко выражены линии минералов: α -кварца, полевого шпата, анальцина, клинохлора, андрадита, кобальтина.

На основании данных, полученных термогравиметрическим методом, рентгенофазовых анализов и инфракрасной спектроскопии пришли к выводу, что несмотря на неполное разложение минералов руды, извлечение кобальта в раствор в интервале температур $300\text{--}350^\circ\text{C}$ свидетельствует об образовании хлорида кобальта.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при переработке кобальтовых руд возможно использование процесса обжига с участием хлорида аммония.

Заключение

Термогравиметрическим методом доказано, что взаимодействие оксидов кобальта, железа, кальция, магния и марганца протекает через стадии образования хлораммонийных комплексов, которые термически последовательно разлагаются до простых хлоридов.

Исследована кинетика выделения Со методом растворения кобальтовых руд. Для раскрытия механизма процесса были применены термографический и рентгенофазовый методы анализа. Изучено влияние температуры на степень извлечения кобаль-

та. Определена оптимальная температура нагрева смеси руда – хлорид аммония. Методом инфракрасной спектроскопии исследовано взаимодействие хлорида аммония с огарком кобальтовых руд. Разработан способ переработки кобальтовой руды с помощью хлорида аммония.

Список литературы

1. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Переработка окисленных никелевых руд с применением хлорида аммония // Химическая технология. – 2010. – Т. 2, № 2. – С. 91–96.
2. Gaydarov A.A., Yusifova N.V. Research of leaching conditions of cobalt from high-silica, contained cobalt ores with mineral acids // Azerbaijan Chemical Journal. – 2016. – № 2. – P. 32–38.
3. Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Переработка оксидно-сульфидных медных руд с помощью хлорида аммония // Изв-я вузов. Цветная металлургия. – 2010. – № 5. – С. 3–6.
4. Жатканбаев Е.Е., Жабькбаев Г., Малтыкбаева А.Т. и др. Способ переработки кобальтсодержащих промпродуктов с использованием аммиаксодержащих реагентов // Горноинформ. аналит. бюллетень. – 2008. – № 19. – С. 213–217.
5. Cong Xu, Hongwei Cheng, Guangshi Li, Changyuan Lu, XingliZou, Xionggang Lu, and QianXu. Recovery of Nickel and Copper from polymetallic sulfide concentrate through salt roasting using NH_4Cl // 7-th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing. – 2016. – P. 683–690.
6. Mingzhu Zhang, Guocai Zhu, Yuna Zhao, Xiujuanfeng. A study of recovery of copper and cobalt from copper-cobalt oxide ores by ammonium salt roasting // Hydrometallurgy. – 2012. – vol. 129–130. – P. 40–144.
7. Medyanic N.L., Kalmukov V.N., Kalugina N.L., Leonteva E.V. Thermochemical method of chloro-ammonium processing of old flotation failings of pyrite ores // Mining Journal. – 2016. – № 5. – P. 152–157.
8. Накамото К. ИК-спектры и спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
9. Nadirov R.K., Syzdykova L.I., Zhussupova A.K., Ussebaev M.T. Recovery of value metals from copper smelter slag by ammonium chloride treatment // International Journal of Mineral Processing. – 2013. – Vol. 124. – P. 145–149.