

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПОПУТНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ОКЕАНИЧЕСКИХ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ

А.И.Романчук,  
Д.Я.Кошель,  
А.В.Карева

ФГУП Центральный научно-исследовательский  
геологоразведочный институт цветных  
и благородных металлов,  
г. Москва

В.М.Юбко,  
И.Н.Пономарёва

ГНЦ ФГУП «Южморгеология»,  
г. Геленджик

*Приведены результаты исследований в области гидрометаллургической переработки ЖМК, основанной на выщелачивании меди, никеля, кобальта и марганца сернистым ангидридом. Получены медный, никель-кобальтовый и марганцевый концентраты, а также выявлен характер распределения основных и попутных полезных компонентов по продуктам переработки. Установлено, что основная часть цинка концентрируется в никель-кобальтовом концентрате, откуда может быть извлечена при его дальнейшей переработке. Молибден полностью остаётся в нерастворимом остатке. Экспериментально показана возможность его выщелачивания растворами соды с последующим извлечением на анионообменную смолу АМ-2Б. Проанализировано распределение редкоземельных металлов (РЗМ) по продуктам переработки ЖМК.*

*Ключевые слова: медь, никель, кобальт, марганец, цинк, молибден, редкоземельные металлы, гидрометаллургическая технология, ЖМК.*

В рамках реализации прав на доступ к минеральным ресурсам Международного района морского дна (Района), предусмотренных Конвенцией ООН по морскому дну и морскому праву 1982 г., Российской Федерацией в лице ГНЦ ФГУП «Южморгеология» заключён пятнадцатилетний контракт на разведку ЖМК в пределах участка дна Района площадью 75 тыс. км<sup>2</sup>, расположенного в зоне Кларион-Клиппертон Тихого океана. По сути, контракт представляет собой лицензионное соглашение на пользование участком недр Района, предусматривающее, в том числе, разработку технологии переработки ЖМК. Основные полезные компоненты глубоководных руд – медь, никель, кобальт и марганец [3]. Наряду с ними ЖМК содержат попутные компоненты – цинк и редкие металлы (молибден, редкоземельные элементы, главным образом цериевой группы), возможность извлечения

которых зависит от характера распределения по конечным продуктам переработки ЖМК.

Ранее ФГУП «ЦНИГРИ» провёл ряд исследований в области гидрометаллургической технологии переработки ЖМК, основанной на выщелачивании цветных металлов и марганца сернистым ангидридом с последующим получением из раствора медного, никель-кобальтового и марганцевого концентратов [5, 6]. Установлено, что извлечение меди из продуктивных растворов эффективно достигается осаждением элементарной серой в присутствии восстановителя, а никеля и кобальта – порошками элементарной серы и металлического марганца (рис. 1). Марганцевый концентрат или электролитический марганец получают из оставшегося сульфатного раствора.

Разработанная технологическая схема обеспечивает эффективную переработку ЖМК при

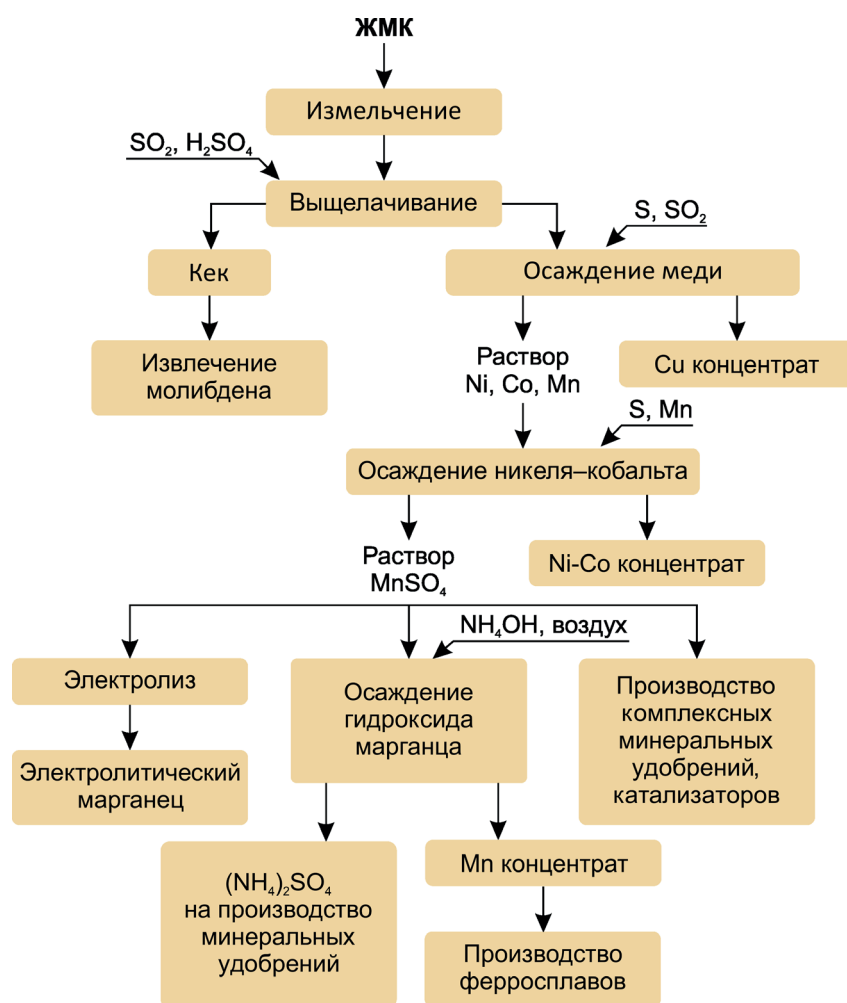


Рис. 1. Технологическая схема переработки ЖМК

минимальных энергетических затратах и расходах реагентов. В целях оценки возможности извлечения по этой схеме попутных полезных компонентов на пробе ЖМК, отобранной на лицензионном участке ГНЦ ФГУП «Южморгеология» в зоне Кларион-Клиппертон, выполнены специальные исследования. Содержание металлов в руде, %: 1,14 Cu, 1,41 Ni, 0,22 Co, 29,0 Mn, 5,24 Fe, 0,15 Zn, 0,063 Mo. Выщелачивание ЖМК проводили в реакторе-турбоаэраторе. Содержание  $\text{SO}_2$  в газо-воздушной смеси 12 об. %. Для осаждения концентратов цветных металлов и марганца использовали реакторы с механическими мешалками. Содержания Cu, Ni, Co, Mn, Zn, Mo в исходных рудах и полученных продуктах определяли количественными методами химического анализа, редких металлов – приближённо-количественным масс-спектрометрическим (МС ИСП) методом.

В результате переработки ЖМК по приведённой на рис. 1 технологической схеме получены медный, никель-кобальтовый и марганцевый концентраты (табл. 1). Извлечение в концентрат Cu составило 88,3, Ni – 97,0, Co – 92,2, Mn – 95,1%. Основная часть цинка извлекается в никель-кобальтовый концентрат, где его содержание достигает 0,72%. Поскольку цинк является вредной примесью как в никелевых, так и в кобальтовых продуктах, в процессе промышленной переработки никель-кобальтовых концентратов проводится очистка от цинка [4]. Таким образом, конечные цинковые продукты могут быть получены на стадии переработки никель-кобальтовых концентратов традиционными методами.

Молибден практически полностью остаётся в нерастворимом остатке (кеке), выход которого составляет 36,6% от массы исходной руды,

## 1. Показатели извлечения металлов при гидрометаллургической переработке ЖМК, %

| Продукты         | Содержание   |              |             |              |              |             |      | Извлечение  |             |             |             |             |            |             |
|------------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|-------------|------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|
|                  | Cu           | Ni           | Co          | Fe           | Mn           | Mo          | Zn   | Cu          | Ni          | Co          | Fe          | Mn          | Mo         | Zn          |
| ЖМК              | 1,14         | 1,41         | 0,22        | 5,24         | 29,0         | 0,063       | 0,15 |             |             |             |             |             |            |             |
| Cu концентрат    | <b>59,40</b> | 0,02         | 0,003       | 0,13         | 0,03         | -           | 0,02 | <b>88,3</b> | -           | -           | -           | -           | -          | 0,2         |
| Ni-Co концентрат | 0,319        | <b>11,62</b> | <b>1,72</b> | 0,66         | 6,91         | -           | 0,72 | 3,3         | <b>97,0</b> | <b>92,2</b> | 1,5         | 2,5         | -          | <b>56,8</b> |
| Mn концентрат    | 0,001        | 0,001        | 0,001       | 0,60         | <b>52,30</b> | -           | 0,08 | 0,1         | 0,1         | 0,4         | 7,1         | <b>95,1</b> | -          | <b>32,4</b> |
| Отвальный кека   | 0,25         | 0,11         | 0,04        | <b>12,60</b> | 2,10         | <b>0,17</b> | 0,04 | 8,3         | 2,9         | 7,4         | <b>91,4</b> | 2,4         | <b>100</b> | 10,6        |

## 2. Показатели выщелачивания молибдена растворами $\text{Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{H}_2\text{SO}_4$

| Выщелачивание $\text{Na}_2\text{CO}_3$    |                                             |               |                  | Выщелачивание $\text{H}_2\text{SO}_4$    |                                            |               |                  |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------|------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------|------------------|
| Концентрация $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , % | Расход $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , кг/т кека | Выход кека, % | Извлечение Mo, % | Концентрация $\text{H}_2\text{SO}_4$ , % | Расход $\text{H}_2\text{SO}_4$ , кг/т кека | Выход кека, % | Извлечение Mo, % |
| 10                                        | 197                                         | 90,9          | 56,7             | 14                                       | 149                                        | 62,8          | 59,8             |
| 15                                        | 282                                         | 92,3          | 59,2             | 22                                       | 216                                        | 59,1          | 75,6             |
| 20                                        | 355                                         | 90,5          | 65,8             | 39                                       | 432                                        | 50,7          | 98,1             |

за счёт чего содержание Mo увеличивается до 0,17% против 0,063% в ЖМК. Для его извлечения необходима организация отдельной технологической цепочки.

Основным промышленно значимым минералом для получения молибдена из традиционного сырья является молибденит  $\text{MoS}_2$ . Его содержание в рудах невелико – десятки доли процента и менее, но при обогащении руд получают сульфидные флотационные концентраты с содержанием Mo >40%. Молибденовые концентраты направляют на обжиг с последующим выщелачиванием щелочными растворами. В кеках переработки ЖМК содержание Mo достаточно высокое – 0,17%. Но нужно учитывать, что присутствие молибдена в кеках в окисленной форме делает невозможным его концентрирование относительно простыми методами флотации. Следовательно, необходимо решать задачу извлечения молибдена с использованием более затратных гидрометаллургических технологий, которые применяют для переработки молибденовых концентратов. Так, при переработке обожжённых молибденовых концентратов ис-

пользуют аммиачные растворы, в которых хорошо растворяются молибденовый ангидрид и молибдаты цветных металлов. Более универсальный реагент – раствор соды, растворяющий все молибдаты. В промышленности выщелачивание 8–10%-ными растворами соды применяют для переработки бедных повеллитовых концентратов [1]. Учитывая, что кеки выщелачивания ЖМК получены в сернокислотных растворах, в качестве реагента для извлечения молибдена целесообразно также исследовать возможность применения серной кислоты.

Эксперименты по извлечению молибдена из кеков выщелачивания ЖМК растворами соды и серной кислоты выполнены в следующих условиях: отношение Т:Ж=1:4,  $T$  90°C, продолжительность выщелачивания 2 ч, концентрация соды или кислоты в растворе – переменная. При выщелачивании 10%-ным раствором соды извлечение молибдена составило 56,7%, расход соды – 197 кг/т кека (табл. 2). Повышение концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в растворе до 20% позволяет увеличить извлечение Mo до 65,8%, однако при этом расход соды возрастает на 80% – до

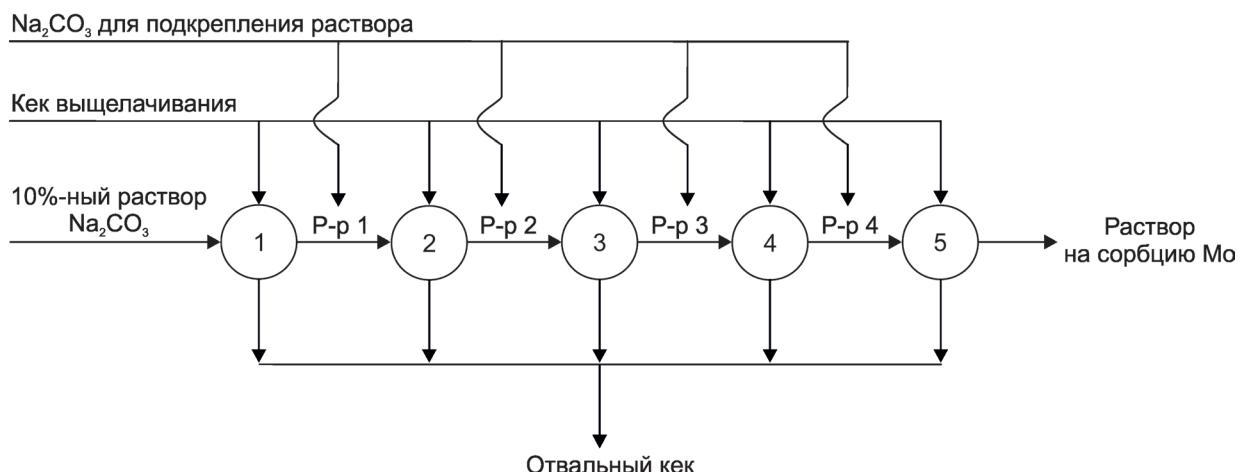


Рис. 2. Схема пятиступенчатого выщелачивания кека с получением молибденового раствора

355 кг/т кека. Принимая во внимание это обстоятельство, в качестве оптимального рекомендуется выщелачивание молибдена 10%-ным раствором соды, что соответствует практике переработки бедных молибденовых продуктов.

При выщелачивании молибдена растворами серной кислоты извлечение его составило 59,8–98,1% в зависимости от концентрации кислоты. Расход кислоты 149–432 кг/т кека, причём основная её часть затрачивается на растворение нерудных компонентов, на что указывает снижение выхода кека до 38–50% от его исходной массы. Таким образом, в случае применения серной кислоты в продуктивные растворы переходят нежелательные примеси, что усложняет извлечение из них молибдена, поэтому применение сернокислотного выщелачивания молибдена не рекомендуется.

Содержание молибдена в растворах выщелачивания содой не превышает 0,3 г/л. Для увеличения концентрации металла в продуктивном растворе проведено пятиступенчатое выщелачивание с подкреплением раствора после каждой стадии до достижения концентрации

соды 10% (рис. 2). Это позволило увеличить содержание Мо в продуктивном растворе до 1,23 г/л (табл. 3).

В щелочных растворах молибден присутствует в виде комплекса  $(\text{MoO}_4)^{2-}$ . Для его извлечения применяли анионообменную смолу АМ-2Б, содержащую обменные группы  $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ . Сорбцию проводили при pH 4,  $T$  25°C; загрузка смолы составляла 5% от объёма раствора. Смолу предварительно выдерживали в 0,1 н растворе NaOH или дистиллированной воде.

Кинетика сорбции молибдена на ионообменную смолу свидетельствует об эффективности процесса (табл. 4, рис. 3). Уже в течение первого часа обеспечивается извлечение на смолу 97,8–98,6% Мо. При увеличении продолжительности сорбции до двух часов извлечение Мо превышает 99% независимо от метода её предварительной подготовки и в дальнейшем изменяется незначительно. Переработка молибденовых растворов после десорбции металла со смолы аммиачными растворами возможна традиционными методами [2].

### 3. Суммарные показатели пятиступенчатого выщелачивания молибдена

| Продукты             | Выход, л, г | Содержание Мо, г/л, % | Извлечение Мо, % |
|----------------------|-------------|-----------------------|------------------|
| Мо раствор           | 0,6         | 1,23                  | 52,4             |
| Отвальный кек        | 910         | 0,09                  | 47,6             |
| Мо кек выщелачивания | 1000        | 0,172                 | 100,0            |



Содержание редких элементов в изученной пробе ЖМК по результатам приближённо-количественного масс-спектрометрического анализа приведено в табл. 5, распределение по конечным продуктам гидрометаллургической переработки ЖМК – в табл. 6. Наиболее высокие содержания в исходных рудах определены для Се 294 г/т и Nd 113 г/т. Обращает на себя внимание повышенная концентрация Sr 577 г/т.

Основные рудные минералы при промышленном производстве редкоземельных металлов в настоящее время – бастнезит (фторокarbonат редкоземельных металлов), монацит, лопарит. Крупнейшими ресурсами РЗМ обладает Китай, на долю которого приходится ~96% мирового производства. В России извлечение РЗМ ведётся только на Ловозерском лопаритовом месторождении в Мурманской области. Его руды содержат редкоземельные элементы преимущественно цериевой группы (в среднем ~1,12%). При обогащении руд получают лопаритовые (комплексные титан-тантал-ниобий-редкоземельные) концентраты, содержащие не менее 95% лопарита. Из концентрата гидрометаллургическими методами получают карбонаты и оксиды редких земель. Производство чистых металлов в России не осуществляется. Учитывая низкое содержание редких металлов в ЖМК, экономическая целесообразность их извлечения зависит от степени концентрирования в продуктах переработки конкреций.

Анализ результатов определений содержания редких металлов в конечных продуктах

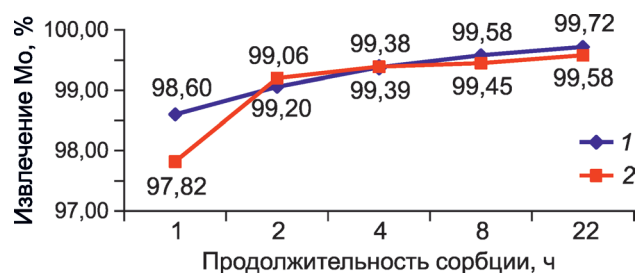


Рис. 3. Кинетика сорбции молибдена из раствора:

1 – обработка смолы АМ-2Б 0,1 н раствором NaOH;  
2 – обработка смолы АМ-2Б дистиллированной водой

гидрометаллургической переработки ЖМК показывает, что извлечение РЗМ в медный концентрат незначительно и не превышает долей процента. В никель-кобальтовом концентрате содержание иттрия и редкоземельных элементов цериевой группы, за исключением церия, выше, чем в исходных ЖМК и остальных продуктах его переработки. В никель-кобальтовый концентрат, выход которого составляет 11,33% от массы исходных ЖМК, переходит от 22 до 85% указанных металлов. Основная часть церия, ниобия, лантана, стронция остаётся в нерастворимом остатке и частично переходит в марганцевый концентрат.

В заключение отметим следующее.

- Гидрометаллургическая технология обеспечивает высокие показатели извлечения из ЖМК основных полезных компонентов, %: 88,3 Cu, 97,0 Ni, 92,2 Co, 95,1 Mn.

#### 4. Кинетика извлечения молибдена из раствора

| Продолжительность сорбции, ч | Содержание Мо в растворе, г/л |                                                |                                                  | Извлечение Мо на смолу, %                      |                                                  |
|------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
|                              | в исходном                    | в конечном растворе                            |                                                  | Обработка смолы АМ-2Б                          |                                                  |
|                              |                               | Предварительная обработка 0,1 н раствором NaOH | Предварительная обработка дистиллированной водой | Предварительная обработка 0,1 н раствором NaOH | Предварительная обработка дистиллированной водой |
| 1                            | 1,23                          | 0,017                                          | 0,027                                            | 98,6                                           | 97,8                                             |
| 2                            | 1,23                          | 0,012                                          | 0,010                                            | 99,1                                           | 99,2                                             |
| 4                            | 1,23                          | 0,008                                          | 0,008                                            | 99,4                                           | 99,4                                             |
| 8                            | 1,23                          | 0,005                                          | 0,007                                            | 99,6                                           | 99,5                                             |
| 22                           | 1,23                          | 0,003                                          | 0,005                                            | 99,7                                           | 99,6                                             |

## 5. Содержание редких металлов в ЖМК и продуктах переработки конкреций, г/т

| Продукты          | Выход,<br>% | La   | Sc    | Sr   | Y    | Nb    | Ce   | Pr   | Nd   | Sm   | Eu   | Gd   | Tb  | Dy  | Ho   | Er  | Tm   | Yb   | Lu   | Ta    |
|-------------------|-------------|------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|------|-----|------|------|------|-------|
| ЖМК               | 100         | 83   | 9,25  | 577  | 66,2 | 18,8  | 294  | 29,9 | 113  | 35,3 | 7,99 | 27,1 | 4,7 | 27  | 5,35 | 16  | 2,67 | 14,9 | 2,48 | 0,17  |
| Си концентрат     | 1,63        | 12,3 | 1     | 3,31 | 0,21 | 0,32  | 35,9 | 0,6  | 18,6 | 6,56 | 1,78 | 4,89 | 1,2 | 5,2 | 1,17 | 1,3 | 0,5  | 2,23 | 0,34 | 0,1   |
| Ni-Co концентрат  | 11,33       | 31,8 | 14    | 33,6 | 183  | 7,34  | 157  | 20   | 154  | 85,7 | 23,7 | 72,3 | 19  | 119 | 30,9 | 113 | 10   | 90,5 | 13,8 | 0,1   |
| Mn концентрат     | 57,15       | 38,1 | 1     | 9,13 | 60,9 | 0,1   | 173  | 19   | 36,9 | 17,8 | 4,42 | 11,1 | 2,3 | 11  | 1,68 | 6,4 | 1    | 6,48 | 1    | 0,1   |
| Кек выщелачивания | 36,59       | 157  | 11,85 | 1398 | 20,2 | 30,55 | 367  | 21   | 78,7 | 18,4 | 4,11 | 11,2 | 1,7 | 8,2 | 1,63 | 5   | 0,7  | 4,31 | 0,53 | 0,436 |

## 6. Распределение редких металлов по продуктам переработки ЖМК, %

| Продукты          | Выход,<br>% | La    | Sc   | Sr   | Y    | Nb   | Ce   | Pr   | Nd   | Sm    | Eu   | Gd   | Tb   | Dy   | Ho   | Er    | Tm    | Yb    | Lu   | Ta    |
|-------------------|-------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|------|-------|
| ЖМК               | 100         | 100   | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100   | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100   | 100   | 100   | 100  | 100   |
| Си концентрат     | 1,63        | 0,3   | 0,2  | -    | -    | -    | 0,2  | -    | 0,4  | 0,4   | 0,4  | 0,4  | 0,4  | 0,3  | 0,4  | 0,1   | 0,5   | 0,3   | 0,2  | 1,0   |
| Ni-Co концентрат  | 11,33       | 4,5   | 17,8 | 0,7  | 32,5 | 4,6  | 6,3  | 7,7  | 22,5 | 38,2  | 34,9 | 36,0 | 47,4 | 51,9 | 68,0 | 85,8  | 63,2  | 71,5  | 65,5 | 6,9   |
| Mn концентрат     | 57,15       | 24,9  | 5,9  | 0,9  | 49,8 | 0,3  | 31,9 | 33,5 | 24,8 | 36,5  | 30,0 | 26,0 | 27,0 | 22,5 | 17,0 | 22,3  | 29,7  | 23,6  | 21,8 | 31,9  |
| Кек выщелачивания | 36,59       | 71,9  | 48,7 | 92,1 | 11,6 | 61,8 | 47,4 | 27,3 | 37,1 | 26,5  | 19,5 | 18,0 | 13,9 | 11,5 | 11,5 | 12,3  | 14,4  | 11,0  | 8,0  | 97,4  |
| Итого             |             | 101,5 | 72,5 | 93,7 | 93,9 | 66,7 | 85,8 | 68,5 | 84,8 | 101,6 | 84,8 | 80,4 | 88,8 | 86,2 | 96,9 | 120,5 | 107,8 | 106,4 | 95,6 | 137,1 |
| Невязка           |             | -1,5  | 27,5 | 6,3  | 6,1  | 33,3 | 14,2 | 31,5 | 15,2 | -1,6  | 15,2 | 19,6 | 11,2 | 13,8 | 3,1  | -20,5 | -7,8  | -6,4  | 4,4  | -37,1 |

- Цинк, содержание которого в ЖМК составляет 0,15%, в процессе переработки в основном концентрируется в никель-кобальтовом концентрате, откуда будет попутно извлекаться при получении из концентрата чистых металлов.
- Молибден практически полностью остаётся в нерастворимом остатке, где его содержание 0,17%. Извлечение Мо из кека 10%-ным раствором соды составляет 52–56%. Из раствора молибден с высокими показателями (>99%) извлекается на анионообменную смо-

лу АМ-2Б. Сквозное извлечение Мо из ЖМК >56%. Таким образом, технологическая возможность извлечения этого попутного компонента установлена, для определения экономической целесообразности извлечения необходимо выполнение соответствующих технико-экономических расчётов.

Содержания РЗМ в ЖМК и продуктах их переработки определены приближённо-количественным методом анализа, что обусловило значительную невязку материального баланса ряда элементов. Тем не менее, полученные ре-

зультаты позволяют сделать вывод о том, что редкоземельные металлы – Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, перешедшие в никель-кобальтовый концентрат, имеют перспективы попутного извлечения в процессе дальнейшей его переработки до металлических никеля и кобальта. Главный элемент группы – церий – остаётся в нерастворимом остатке и частично переходит в марганцевый концентрат. Учитывая низкое содержание РЗМ и невозможность их концентрирования из указанных продуктов простыми методами, извлечение РЗМ из отвальных кеков и марганцевого концентрата не перспективно.

*Геологические материалы, представленные в статье, получены в рамках государственного контракта № 47/01/112-1.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеликман А.Н. Молибден. – М.: Металлургия, 1970.
2. Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. Металлургия редких металлов. – М.: Металлургия, 1973.
3. Минералого-геохимические методы изучения железомарганцевых руд Мирового океана / Под ред. Г.А.Машковцева // Тр. совещания «Совершенство-

вание минералого-геохимических методов изучения и подготовки к освоению железомарганцевых руд Мирового океана». 20–21 марта 2007 г. М., 2009.

4. Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. Никель. Т. 3. – М.: ООО «Наука и технологии», 2003.
5. Романчук А.И., Ивановская В.П. Способ переработки подводных железомарганцевых руд // Патент № 2184163. 2002.
6. Романчук А.И., Ивановская В.П. Способ переработки подводных железомарганцевых руд // Патент № 2231569. 2004.

*Романчук Александр Ильич,  
кандидат технических наук  
romantchouk@yandex.ru*

*Кошель Дмитрий Яковлевич,  
научный сотрудник*

*Карева Анастасия Владимировна,  
инженер*

*Юбко Валерий Михайлович,  
главный геолог*

*Пономарева Ирина Николаевна,  
зам. главного геолога*

#### EXTRACTION OF BY-PRODUCTS FROM OCEANIC Fe-Mn NODULES

A.I.Romanchuk,  
D.Ya.Koshel,  
A.V.Kareva,  
V.M.Yubko,  
I.N.Ponomaryova

*The paper presents research results in the field of hydrometallurgical nodule processing based on Cu, Ni, Co and Mn leaching by disulfide. Copper, nickel-cobalt and manganese concentrates were produced, distribution pattern of predominant and by-products of processing was identified. It was found that the bulk of zinc is concentrated in nickel-cobalt concentrate and extractable in its further processing. Molybdenum remains in insoluble residue completely. Experiments showed its amenability for leaching by soda solutions followed by extraction on anion-exchange resin AM-2B. Rare-earth metal distribution on nodule processing products was analyzed.*

*Key words: copper, nickel, cobalt, manganese, zinc, molybdenum, rare-earth metals, hydrometallurgical technology, Fe-Mn nodules.*