УДК 669

А.В.ВЫДЫШ, М.Н.НАФТАЛЬ, А.Ф.ПЕТРОВ, И.В.БАЦУНОВА
ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель», Норильск
А.Г.МОРАЧЕВСКИЙ
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ АТМОСФЕРНОЙ МЕДЕОЧИСТКЕ НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВОГО РАСТВОРА В ТЕХНОЛОГИИ СЕРНО-КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ВЫСОКОМЕДИСТОГО ФАЙНШТЕЙНА

В ходе работы получены новые данные о механизме осаждения меди и выщелачивания элементов триады железа. Показано, что в условиях выщелачивания высокомедистого файнштейна для операции медеочистки доминирующим является цементационный механизм осаждения меди.

The results of the study provide new data on copper sedimentation and iron triad elements leaching mechanisms. It has been shown that in high-copper converter matte leaching process, for copper removal a cementing sedimentation process is predominant.

На показатели автоклавных операций технологии гидрометаллургической переработки высокомедистого файнштейна (далее – технология) решающее влияние оказывает режим стадии медеочистки. Наиболее химически активной составляющей файнштейнов является металлическая фаза. В процессе медеочистки выщелачивание ее компонентов, в основном, протекает по реакции

$$Me + H_2SO_4 + 0{,}5O_2 \rightarrow MeSO_4 + H_2O, \quad (1)$$

где Me – Ni, Fe, Co, Cu.

Регламентный режим операции медеочистки, разработанный в рамках технологии, предлагает раздельную очистку никель-кобальтового раствора от меди и железа. С этой целью процесс осаждения меди осуществляется в области $pH \leq 3$, что исключает образование оксидогидрантных соединений меди (куприта, основных сульфатов) и соосаждение оксидов железа. Данная особенность режима медеочистки обуславливает принципиально иной характер протекания процесса по сравнению с описанным в литературе. В ходе изучения структуры и фазового состава твердых остатков от операции медеочистки технологии установлен факт образования вторичного сульфида меди, близкого по составу к Cu_2S. Это позволяет предположить, что процесс медеочистки протекает в условиях доминирования механизма цементации. При этом в реакциях цементационного осаждения участвуют ионы меди, как содержащиеся в исходном растворе, так и генерируемые в ходе растворения металлической меди по реакции (1). Процесс выщелачивания хизлевудита с одновременным осаждением ионов двухвалентной меди протекает по реакции

$$Ni_3S_2 + 2CuSO_4 \rightarrow NiS + 2NiSO_4 + Cu_2S \quad (2)$$

со стехиометрическим извлечением никеля в раствор 66 %.

Вместе с тем значительный объем исследований процесса медеочистки, проведенных авторами настоящей работы на реальных продуктах, показывает, что факти-

ческий уровень извлечения никеля в раствор не превышает 30 %. Сопоставляя эти данные, следует учитывать наличие альтернативных реакций, обусловливающих переход никеля в раствор. В частности, в операции медеочистки параллельно реакции (2) протекает реакция кислотного выщелачивания хизлевудита

$$Ni_3S_2 + H_2SO_4 + 0{,}5O_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow NiSO_4 + 2NiS + H_2O, \qquad (3)$$

по которой стехиометрическое извлечение никеля в раствор составляет примерно 33 %.

Способность медно-никелевых файнштейнов к осаждению ионов меди используется в практике гидрометаллургии достаточно давно. Данный эффект связывают с различной степенью окисления никеля в хизлевудите: $[Ni^0(2Ni^{2+}S)]$. Процесс осаждения меди хизлевудитом можно представить в виде реакции

$$Ni_3S_2 + CuSO_4 \rightarrow Ni_2CuS_2o + NiSO_4. \quad (4)$$

При наличии в растворе свободной кислоты и в присутствии окислителя (кислорода) возможен обратный переход меди в раствор:

$$2NiS{\cdot}Cu^0 + H_2SO_4 + 0{,}5O_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow 2NiS + CuSO_4 + 2H_2O. \qquad (5)$$

Стехиометрический выход никеля в раствор по реакциям (4), (5) составляет 33 %.

Механизм осаждения меди, описанный выше, хорошо объясняет наблюдаемые в экспериментах ограничения по переходу никеля в раствор, но, во-первых, предполагаемый состав промежуточных продуктов не согласуется с результатами проведенного фазового анализа, согласно которому медь из раствора осаждается в виде вторичного сульфида меди, близкого по составу к халькозину, а не сложного многокомпонентного сульфида; во-вторых, наличие реакции (5) приводит к парадоксальному выводу о невозможности осаждения меди, которая в данном процессе играет роль переносчика электронов от Ni^0 к молекулам кислорода. Реакция цементации (2) является суммарной. Протекание процесса возможно через образование сероводорода:

$$Ni_3S_2 + 2H^+ \rightarrow H_2S + NiS + 2Ni^{2+} + 2e;$$

$$2Cu^{2+} + H_2S + 2e \rightarrow Cu_2S + 2H^+;$$

$$Ni_3S_2 + 2Cu^{2+} \rightarrow Cu_2S + NiS + 2Ni^{2+}$$

или без промежуточного образования сероводорода:

$$Ni_3S_2 + 2CuSO_4 \rightarrow$$

$$\rightarrow NiSO_4 + Cu_2SO_4 + 2NiS; \qquad (6)$$

$$NiS + Cu_2SO_4 \rightarrow NiSO_4 + Cu_2S. \qquad (7)$$

Результирующая реакция, описываемая суммой уравнений (6) и (7), имеет вид, отвечающий уравнению (2).

Уравнение (2) хорошо согласуется с результатами исследований фазового состава продукта медеочистки, но на его основе невозможно объяснить эффект ограниченного извлечения никеля в раствор. Вероятными причинами несоответствия теоретических показателей извлечения никеля, основанных на стехиометрии реакции (2), экспериментальным являются:

- возникновение диффузионных торможений, обусловленных осаждением меди на поверхности частиц файнштейна в виде плотных пленок, препятствующих проникновению выщелачивающих агентов в зону реакции;
- кинетические затруднения электрохимического характера, связанные с первоочередным выщелачиванием металлизованной фазы из всего объема частицы файнштейна.

Выявление природы механизма торможения и разработка способов его ингибирования представляется весьма актуальным, поскольку решение этой проблемы позволит существенно сократить объем дорогостоящего оборудования на смежных переделах автоклавного выщелачивания.

Выводы

В результате изучения структурно-текстурных особенностей, фазового и химического состава высокомедистого файнштейна и твердого остатка операции атмосферной медеочистки показано, что в условиях технологии гидрометаллургической переработки высокомедистого файнштейна для операции медеочистки доминирующим является цементационный механизм осаждения меди.

Установлено, что степень извлечения никеля в раствор значительно ниже стехиометрической, рассчитанной исходя из теоретических представлений о химизме процесса осаждения меди. На основании этого, а также с учетом результатов проведенных поисковых исследований высказано предположение о наличии факторов кинетического торможения процесса, в частности фактора электрохимической природы.