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

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПРОЦЕССЕ АТМОСФЕРНОЙ МЕДЕОЧИСТКИ НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВОГО РАСТВОРА ВЫСОКОМЕДИСТЫМ ФАЙНШТЕЙНОМ

На основе теоретических представлений о химических взаимодействиях рассчитаны показатели количественного распределения металлов и серы в операции медеочистки, которые хорошо корреспондируются с результатами экспериментов.

Based on theoretical assumption of chemical interactions, quantitative distribution of metals and sulfur in copper removal process has been calculated.

Важным фактором, потребовавшим углубленного изучения химизма медеочистки технологии гидрометаллургической переработки высокомедистого файнштейна (далее – технология), явилась необходимость выполнения расчетов по распределению металлов и серы на начальных стадиях гидрометаллургии файнштейна, связанных с разработкой технологических регламентов и выбором оборудования.

Для проведения теоретических балансовых расчетов операций медеочистки технологии был использован экспериментальный материал, полученный в результате проведения полупромышленных испытаний данного процесса (табл.1). Условием для определения степени протекания реакций расчетным путем являлось максимальное приведение в соответствие теоретических количественных показателей операций к экспериментальным, с учетом фактического материала о строении и составе твердых продуктов.

В результате проведения минералогических исследований твердых продуктов технологии был установлен факт выщелачивания значительной доли металлизованной фазы из файнштейна в процессе медеочистки, что подтверждает гипотезу кислотного растворения ее компонентов по реакции

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

где Me – Ni, Fe, Co, Cu.

Кроме того, на основании результатов исследований структурно-фазового состава продуктов технологии в расчетах при определении рационального состава твердого остатка от операции медеочистки было принято, что сульфат меди, содержащийся в исходном растворе и образовавшийся в результате реакции (1), в основном осаждается с образованием вторичного халькозина по реакции $Ni_3S_2 + 2CuSO_4 \rightarrow NiS + 2NiSO_4 + Cu_2S$, а степень протекания данной реакции определяется степенью извлечения никеля в раствор, установленной в процессе прямых экспериментов.

Можно допустить, что поведение кобальта, изоморфно входящего в состав хизлевудита, при взаимодействии с сульфатом меди аналогично поведению никеля. Результатом взаимодействия является образование высшего моносульфида кобальта и халькозина:

$$Co_3S_2 + 2CuSO_4 \rightarrow CoS + 2CoSO_4 + Cu_2S. \quad (2)$$

Кислота, поступающая в процесс в составе исходного раствора, помимо растворения металлической фазы, расходуется на кислотное выщелачивание хизлевудита: $Ni_3S_2 + H_2SO_4 + 0{,}5O_2 \rightarrow NiSO_4 + 2NiS + H_2O$.

Таблица 1

Параметры и показатели полупромышленных испытаний атмосферной медеочистки при T = 85÷90 °С, расходе воздуха 2,2 нм^3/м^3 раствора, содержании в исходном файнштейне Cu : Ni = 1,75 : 1, в исходном растворе H_2SO_4 13,5 г/дм^3

Показатель	Количество вещества	Никель			Медь			Железо			Кобальт			Сера		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Загружено																
Файнштейн	100,0	26,8	26,82		46,8	46,85		3,1	3,13		0,67	0,67		22,2	22,16	
Модельный раствор	0,41	114,1	46,82		7,19	2,95		3,00	1,23		0,01	0,00		94,30	38,69	
ИТОГО			73,63			49,80			4,36			0,67			60,85	
Получено																
Кек медеочистки	103,5	21,2	21,94		48,10	49,78		1,71	1,77		0,26	0,27		21,40	22,15	
Обезмеженный раствор	0,45	115,2	51,82	18,18	0,001	0,000	99,99	5,78	2,60	43,55	0,89	0,40	59,54	86,0	38,69	0,03
ИТОГО			73,76			49,78			4,37			0,67			60,84	
Невязка			0,13	0,18		-0,01	-0,03		0,01	0,15		0,00	-0,10		-0,01	-0,01

Примечания. 1. Количество твердого – в граммах, содержание жидкого – в кубических сантиметрах.

2. I – содержание элементов в твердом, %, количество вещества в жидком продукте, г/дм^3; II – масса, г; III – степень извлечения, %.

Таблица 2

Степень протекания основных химических реакций операции медеочистки

Реакция	Степень протекания реакции по первому компоненту, %	Извлечение металла из файнштейна, %
$Ni + H_2SO_4 + 0{,}5O_2 \rightarrow NiSO_4 + H_2O$	80,00	10,83
$Fe + H_2SO_4 + 0{,}5O_2 \rightarrow FeSO_4 + H_2O$	80,00	12,49
$Co + H_2SO_4 + 0{,}5O_2 \rightarrow CoSO_4 + H_2O$	80,00	13,98
$Cu + H_2SO_4 + 0{,}5O_2 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$	80,00	0,80
$Ni_3S_2 + 2CuSO_4 \rightarrow NiS + 2NiSO_4 + Cu_2S$	11,60	6,68
$Co_3S_2 + 2CuSO_4 \rightarrow CoS + 2CoSO_4 + Cu_2S$	83,00	45,66
$Ni_3S_2 + H_2SO_4 + 0{,}5O_2 \rightarrow NiSO_4 + 2NiS + H_2O$	2,25	0,65
$Fe_2S_3 + 2CuSO_4 + Cu_2S \rightarrow 2FeSO_4 + 4CuS$	66,00	30,91

Согласно данным минералогических исследований, твердый остаток медеочистки практически не содержит борнита, исчезновение которого может быть обусловлено протеканием суммарной реакции разложения сульфидов железа и меди, входящих в состав борнита, с образованием сульфата железа и ковеллина:

$$Fe_2S_3 + 3CuSO_4 \square Fe_2(SO_4)_3 + 3CuS;$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + Cu_2S \square 2FeSO_4 + CuS + CuSO_4;$$

$$Fe_2S_3 + 2CuSO_4 + Cu_2S \square 2FeSO_4 + 4CuS.$$

Степень протекания данной реакции определяли исходя из степени извлечения железа в раствор с учетом количества железа, растворенного по реакции (1). В результате балансовых расчетов была определена группа основных химических реакций, протекающих в процессе медеочистки, и степень их протекания (табл.2). На основе проведенных исследований рассчитан рациональный состав твердого остатка медеочистки (табл.3).

Таблица 3

Рациональный состав твердого продукта медеочистки, т/100 т файнштейна

Компонент	Ni	Cu	Co	Fe	S	Прочие	Содержание, %
Ni_3S_2	19,98				7,26		26,32
NiS	1,24				0,68		1,86
Ni	0,73						0,70
Cu_2S		46,79			11,79		56,60
CuS		2,91			1,47		4,23
Cu		0,09					0,09
Co_3S_2			0,09		0,03		0,12
CoS			0,15		0,08		0,23
Co			0,02				0,02
Fe_2S_3				0,48	0,41		0,86
Fe_3S_2				1,13	0,43		1,50
Fe^0				0,09			0,09
Прочие						7,63	7,37
ИТОГО	21,95	49,80	0,27	1,70	22,15	7,63	100,00

Выводы

1. Расчетным путем, основываясь на теоретических представлениях, экспериментальных данных и результатах химико-минералогического анализа проб твердых остатков, определены количественные значения степени протекания основных химических реакций операции медеочистки технологии гидрометаллургической переработки высокомедистого файнштейна.

2. Установлены механизмы осаждения меди и выщелачивания элементов триады железа. Для меди характерен цементационный механизм осаждения из раствора. Железо выщелачивается как из металлической фазы файнштейна, так и из сложного сульфида меди состава борнита с преобладанием второго механизма. Извлечение никеля в раствор обусловлено, прежде всего, выщелачиванием металлической фазы и осаждением меди по цементационному механизму, при этом реакция кислотного растворения хизлевудита имеет подчиненный характер.

3. С учетом степени протекания основных химических реакций рассчитан количественный фазовый состав твердого остатка операции медеочистки.

4. Продемонстрирована высокая сходимость результатов теоретических расчетов, основанных на представлениях о химизме протекающих реакций, и экспериментальных данных.

Результаты расчетов использованы при разработке технического проекта и технико-экономического обоснования эффективности технологии гидрометаллургической переработки высокомедистого файнштейна в ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель».