

УДК 669.43

Разработка и освоение экстракционных процессов на Норильском горно-металлургическом комбинате

Г. Л. ПАШКОВ¹, И. Ю. ФЛЕЙТЛИХ¹, А. И. ХОЛЬКИН², К. С. ЛУБОШНИКОВА¹, В. В. СЕРГЕЕВ¹, А. М. КОПАНЕВ³,
Н. А. ГРИГОРЬЕВА¹, Л. К. НИКИФОРОВА¹

¹Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,
ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)

E-mail: natasha@icct.ru

²Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН,
Ленинский проспект, 31, Москва 119991 (Россия)

³ОАО “Химполитех”,
ул. Зеленая горка, 1, Новосибирск 630060 (Россия)

Аннотация

Рассмотрены экстракционные процессы, разработанные и освоенные авторами на Норильском горно-металлургическом комбинате (в настоящее время ЗФ ОАО ГМК “Норильский никель”) в период с 1979 по 2009 гг.

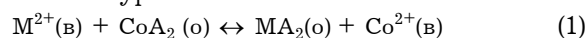
Ключевые слова: экстракция, электролиз, кобальт, никель, медь, серная кислота

ВВЕДЕНИЕ

Экстракционные процессы широко используются в гидрометаллургических схемах производства цветных и редких металлов, хотя еще в недалеком прошлом их роль в производстве никеля и кобальта была незначительна. Следует считать пионерскими работы Л. М. Гиндина с сотр., посвященные исследованию физико-химических закономерностей катионообменной экстракции металлов, в том числе кобальта и никеля [1, 2]. По результатам этих исследований был разработан и на Норильском ГМК впервые в мире освоен способ очистки кобальтовых растворов от примесей катионообменной экстракцией монокарбонными кислотами с получением металлического кобальта электролизом. Сочетание катионообменной экстракции и электролиза – наиболее эффективный способ получения высокочистого кобальта, поскольку металлы-примеси, расположенные в экстракционном ряду левее кобальта, отделяются катионообменной экстракцией, а металлы, расположенные в этом ряду правее кобальта, могут быть отделены на стадии электролиза. Экстракци-

онный ряд металлов для монокарбонных (жирных) кислот фракции C₇–C₉ в порядке уменьшения экстракции выглядит следующим образом [2]: Sn⁴⁺ > Bi³⁺ > Fe³⁺ > Pb²⁺ > Al³⁺ > Cu²⁺ > Cd²⁺ > Zn²⁺ > Ni²⁺ > Co²⁺ > Mn²⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺ > Na⁺.

Процесс очистки водного раствора от примесей экстракцией кобальтовым мылом (CoA₂) на примере двухзарядных катионов можно описать уравнением



где M²⁺ = Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺; А – карбоксилат-ион; (в) и (о) – водная и органическая фазы соответственно.

Таким образом, при экстракции металлы-примеси переходят в органическую фазу, а кобальт – в водную. Жирные кислоты фракции C₇–C₉ имеют следующие значения коэффициентов разделения: β_{Fe/Co} ≈ 1000, β_{Cu/Co} ≈ 300, β_{Cd/Co} ≈ 30, β_{Zn/Co} ≈ 5, β_{Ni/Co} ≈ 1.8. При противоточном многоступенчатом процессе катионообменная экстракция позволяет достаточно просто разделить близкие по свойствам металлы, в частности Co и Ni, что крайне затруднительно при гидролитическом осаждении.

Реэкстракция примесей сочетается с одновременной регенерацией экстрагента и может

быть осуществлена минеральными кислотами любого типа, в частности соляной кислотой:

$$\text{MA}_2(\text{o}) + 2\text{HCl}(\text{в}) \leftrightarrow \text{MCl}_2(\text{в}) + (\text{HR})_2(\text{o}) \quad (2)$$

В качестве экстрагента при освоении технологии использовались синтетические жирные кислоты фракции С₇–С₉ без разбавителя, а в качестве исходного – раствор после растворения товарного гидроксида кобальта (>99 %) или кобальтовый концентрат (Со : Ni = 8 : 1). Исходный раствор имел следующий состав, г/л: Со 130–150, Ni 15–18, Fe 3, Cu 0.3, Mn 0.5, Zn 0.01, Pb 0.01. Технологическая схема получения кобальта высокой чистоты приведена на рис. 1. Все стадии процесса: получение кобальтового мыла, экстракция примесей кобальтовым мылом, отмывка экстракта от кобальта, реэкстракция примесей – осуществлялись в противоточном режиме. На стадии экстракции металлы-примеси (Fe, Cu, Ni) переходили из водной фазы в органическую (см. уравнение (1)). Органическая фаза (эк-

тракт), содержащая помимо примесей заметное количество кобальта, поступала далее на отмывку от кобальта. Отмывка осуществлялась растворами соляной кислоты или частью реэкстракта, промывные воды объединялись с исходным раствором и направлялись на стадию экстракции. Отмытая органическая фаза подавалась на реэкстракцию примесей раствором 5–6 М HCl (см. уравнение (2)). Реэкстракт (водная фаза) частично выводился из системы, частично подавался на отмывку экстракта от кобальта. Регенерированная органическая фаза (в Н-форме) подавалась в цикл на узел мылообразования.

Всего в технологической схеме использовалось 114 экстракционных ступеней, в качестве аппаратного оформления применяли экстрактор типа смеситель-отстойник. Водная фаза (рафинат), очищенная от примесей, после подкисления направлялась на сорбцию цинка и свинца. Эти металлы образуют

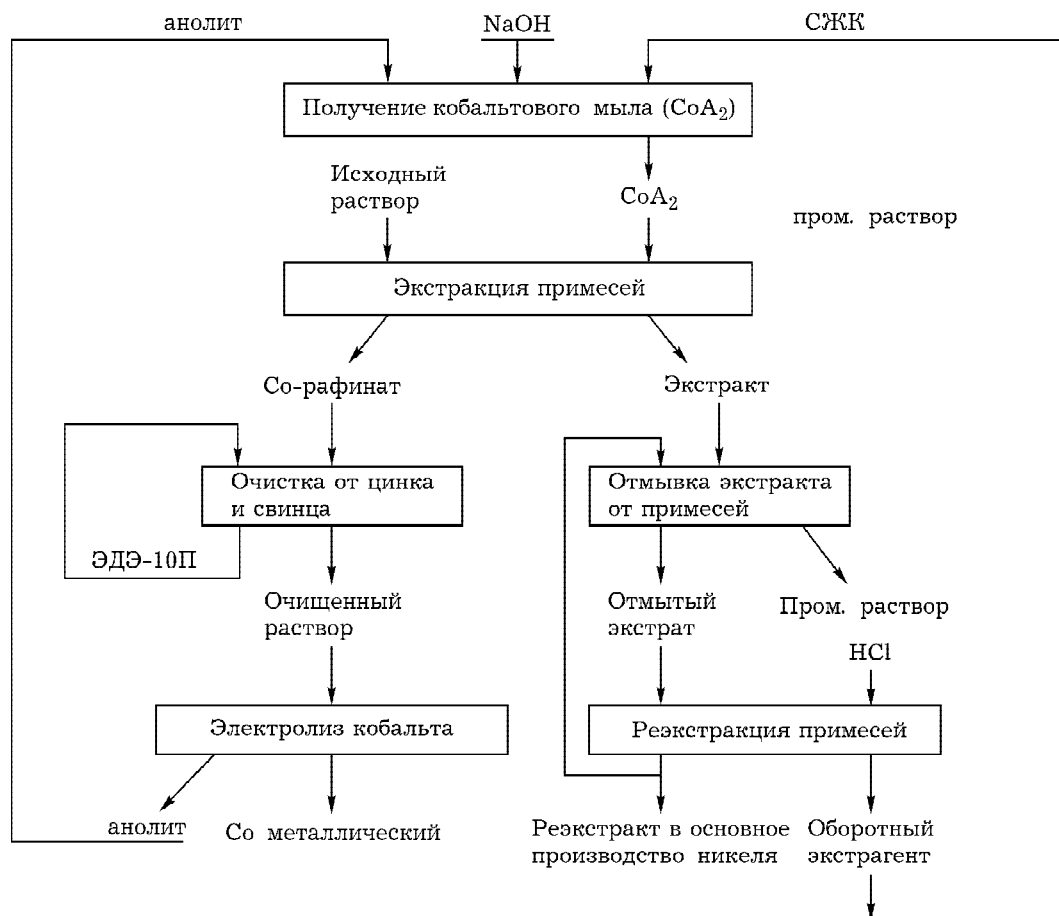


Рис. 1. Экстракционно-электролизная схема получения металлического кобальта марки К-0 с применением монокарбоновых кислот (СЖК, ВИК).

устойчивые анионные комплексы типа $[MCl_3]^-$ и $[MCl_4]^{2-}$, поэтому очистку проводили с использованием анионообменных смол.

Очищенный раствор, поступающий на электролиз, имеет следующий состав, г/л: Co 130–150, Ni <0.05, Fe <0.001, Cu <0.001, Zn ~ 0.0004, Pb ~ 0.00005. Электролиз проводился в ванне с титановыми катодами и нерастворимыми анодами. Выход по току составлял 90–95 %. Частично кобальт выделялся в виде катодного осадка, а остальная его часть с анолитом поступала на узел кобальтового мылообразования.

Катодный кобальт, представляющий собой готовую продукцию, соответствовал кобальту высшей марки (К-0) и имел следующий состав, %: Co 99.99, Ni 0.005–0.002, Fe 0.001–0.003, Cu 0.001–0.005, Zn <0.001, Pb <0.0003, Al ~ 0.001, C ~ 0.005.

Высокая эффективность сочетания процессов катионообменной экстракции с последующим электролизом, впервые продемонстрированная при получении высокочистого кобальта, в дальнейшем неоднократно подтверждалась при использовании новых экстракционно-электролизных технологических схем, как за рубежом (например, при извлечении меди оксидоксимами [3], цинка с фосфорорганическими кислотами [4]), так и в России. В частности, нами разработаны новые способы получения кобальта высокой чистоты с применением высших изокарбоновых кислот (ВИК-1), а также смесей монокарбоновых кислот с алифатическими альдоксимами.

Следует отметить, что получили развитие и другие исследования по разработке новых технологических схем с применением экстракции, в том числе и для Норильского горно-обогатительного комбината, выполненные нами и приведенные в данной работе. Это позволило вовлечь в переработку нетрадиционные виды сырья, получить новые виды продукции, повысить ее качество и т. д.

ПЕРЕРАБОТКА КОБАЛЬТОВЫХ РАСТВОРОВ

Получение кобальта высокой чистоты с использованием α -разветвленных монокарбоновых кислот

Технология получения кобальта высокой чистоты с применением монокарбоновых кис-

лот нормального строения в течение многих лет показала свою жизнеспособность, однако потребовала усовершенствования. Невысокие коэффициенты разделения никеля и кобальта ($\beta_{Ni/Co} \approx 1.8$) в системах с СЖК обуславливают высокий расход реагентов (NaOH и HCl), большое количество ступеней и невысокую производительность.

В связи с этим была изучена возможность применения α -разветвленных высших изокарбоновых кислот (ВИК) для очистки кобальтовых растворов от примесей [5–7]. Как оказалось, ВИК имеют существенно более высокие коэффициенты разделения для некоторых металлов, что обусловлено стерическими эффектами при образовании экстрагируемых соединений. Наиболее значительное преимущество ВИК перед СЖК заключается в увеличении коэффициентов разделения никеля и кобальта ($\beta_{Ni/Co} \approx 2.3$ –3.0). В качестве экстрагентов были опробованы ВИК-1 (фракция C₅–C₉) и ВИК-2 (фракция C₁₁–C₁₉). Вязкость ВИК-1 оказалась меньше по сравнению с вязкостью ВИК-2 и сопоставимой с вязкостью СЖК фракции C₇–C₉, поэтому в дальнейшем использовали фракцию ВИК-1. Коэффициент разделения $\beta_{Ni/Co}$ для этой фракции (смесь 2-метилкапроновой, 2-метилкаприловой и 2-метил-2-этилкапроновой кислот) составляет около 2.8, что в 1.5 раза выше по сравнению с таковым для СЖК фракции C₇–C₉.

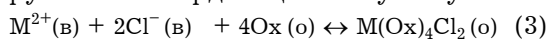
Опытно-промышленные испытания и освоение технологии с использованием ВИК-1 проводили в хлорно-кобальтовом цехе Норильского ГМК (ХКЦ НГМК). Технологическая схема получения кобальта высокой чистоты с применением ВИК не претерпела существенных изменений в сравнении со схемой при использовании СЖК (см. рис. 1).

Замена жирных кислот на ВИК позволила значительно сократить число экстракционных ступеней в схеме (со 114 в системе с СЖК до 66 степеней с ВИК); примерно в 1.5 раза снижен расход щелочи на стадии мылообразования и расход соляной кислоты на стадии реэкстракции; вследствие повышения эффективности разделения металлов производительность экстракционной установки увеличилась на 35–40 %. Полученный катодный кобальт полностью удовлетворял кобальту высокой чистоты марки К-0.

Получение кобальта высокой чистоты с использованием смесей монокарбоновых кислот и алифатических альдоксимов

Систематическое исследование различных экстракционных систем показало, что для смесей монокарбоновых кислот и алифатических альдоксимов характерны высокие коэффициенты разделения никеля и кобальта. Алифатические альдоксими простого строения имеют общую формулу $R-CH-NOH$. В исследованиях и при освоении технологии нами использовался гептанальдоксим линейного строения [8–11]. Влияние строения монокарбоновых кислот на разделение никеля и кобальта менее существенно, поэтому при разработке технологии в основном использовались жирные кислоты фракции C_7-C_9 .

Изучение экстракции Co и Ni из хлоридных растворов смесями монокарбоновых кислот и алифатических альдоксимов показало, что при $pH < 2$ коэффициенты распределения Co и Ni не зависят от кислотности водной фазы. В этой области металлы экстрагируются по координационному типу:



Здесь реализуются самые высокие коэффициенты разделения металлов ($\beta_{Ni/Co} \sim 100$), однако при этом наблюдаются невысокие коэффициенты распределения никеля ($D_{Ni} < 1$).

С ростом pH металлы начинают экстрагироваться по реакциям катионного обмена, при этом коэффициенты распределения металлов возрастают, а $D_{Ni} = 3-5$. Экстракция в этой области описывается уравнением

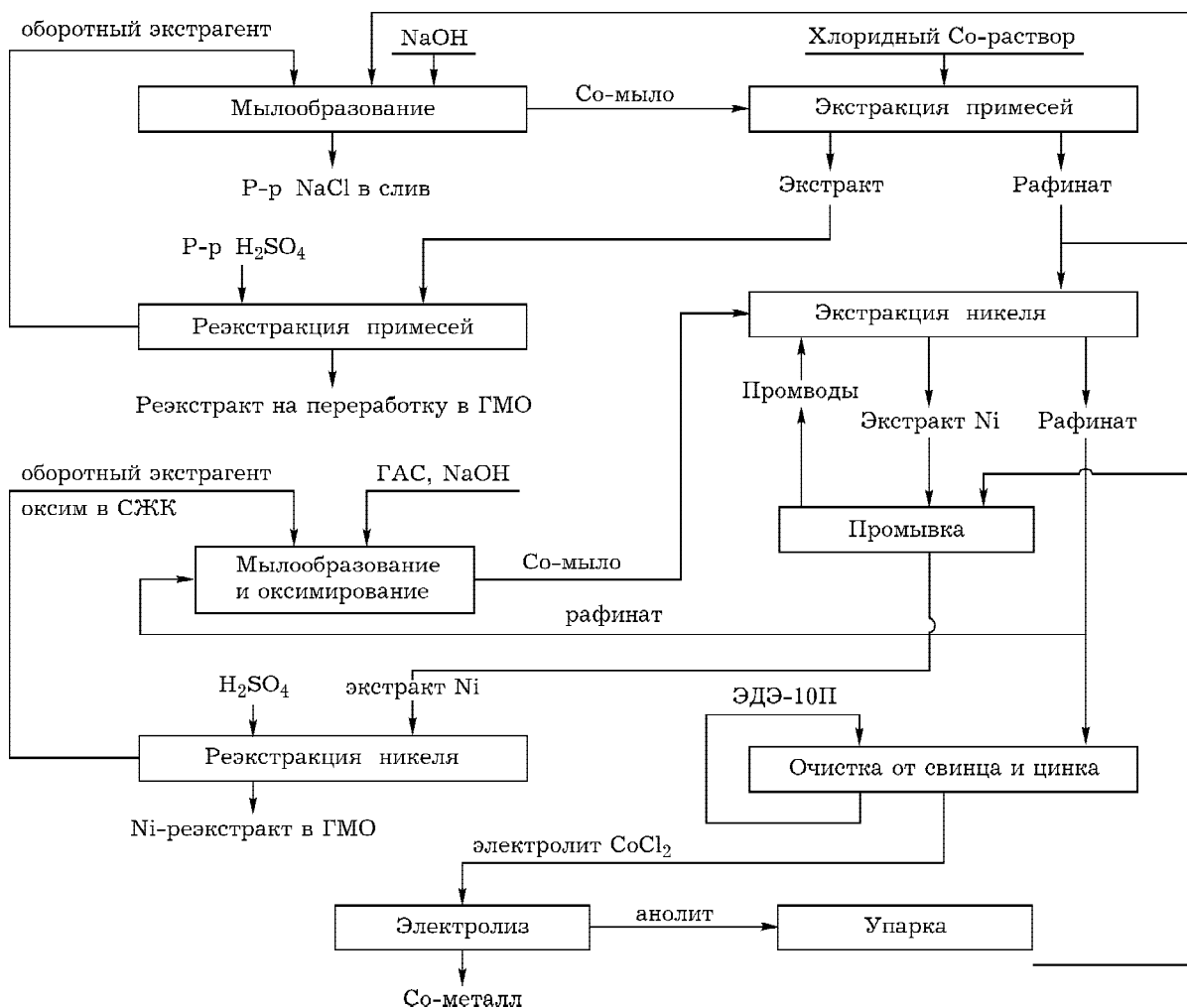
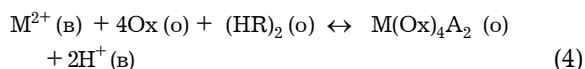


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема получения металлического кобальта марки К-0 с применением смеси монокарбоновых кислот и гептанальдоксима.



Опытно-промышленные испытания и освоение технологии, как и ранее, проведены в ХКЦ НГМК. Принципиальная технологическая схема приведена на рис. 2.

В качестве исходного использовался хлоридный раствор, полученный при растворении второго гидроксида кобальта. Состав раствора, г/л: Co 155–170, Ni 0.4–0.55, Fe 0.1–0.25, Cu 0.004–0.01, HCl 10–20. Раствор предвременно направлялся на извлечение меди и железа кобальтовым мылом СЖК с содержанием кобальта 25–30 г/л при соотношении потоков органической (О) и водной (В) фаз, равном 1 : 2, на 12 ступенях. Во всех случаях остаточное содержание меди и железа в рафинате не превышало 0.0004 и 0.0008 г/л соответственно. Реэкстракцию примесей проводили с использованием раствора серной кислоты (содержание 90–100 г/л), О : В = 2.5 : 1.

Экстракцию никеля из очищенных от меди и железа растворов проводили раствором гептанальдоксима (1.25 моль/л) в жирных кислотах на 18 ступенях при О : В = 1 : (1.5–2.0). Экстрагент частично использовался в кобальтовой форме, содержание кобальта составляло 18–20 г/л. Содержание никеля в рафинатах варьировало в пределах 0.004–0.008 г/л при содержании кобальта 155–170 г/л. Рафинат, как и ранее, направлялся на очистку от цинка и свинца сорбцией на смоле ЭДЭ-10П и далее – на электролиз кобальта. Все партии полученного электролитного кобальта удовлетворяли марке К-0. Реэкстракцию никеля из органической фазы проводили раствором серной кислоты с содержанием около 30 г/л.

Установлено, что по сравнению с технологией на основе монокарбоновых кислот производительность экстракционной установки увеличилась в 1.5–2 раза; количество единиц экстракционного оборудования сокращено в четыре раза; расход щелочи и соляной кислоты на 1 т кобальта уменьшен на 2.5–3.0 и 2.4–2.8 т соответственно.

В дальнейшем в результате дополнительных исследований была разработана технологическая схема очистки сульфатных кобальтовых растворов основного производства кобальта НГМК. Схема включала в себя экстракцию меди и железа с использованием мо-

нокарбоновых кислот, экстракцию никеля смесями монокарбоновых кислот и гептанальдоксима, очистку от цинка и марганца смесями монокарбоновых кислот и ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты. На основании промышленных испытаний был разработан регламент для реконструкции ХКЦ никелевого завода НГМК по экстракционно-электролизной технологии. Реализация разработанной технологии вместо осадительной с использованием газообразного хлора при получении огневого кобальта не только повысит качество готовой продукции, но также решит вопросы окружающей среды и оздоровления условий труда.

Переработка кобальт-марганцевых промпродуктов

При переработке кобальтовых растворов одну из сложных проблем представляет их очистка от марганца. Как правило, очистка основана на выделении его в виде гидрата марганца (IV) с использованием в качестве окислителя газообразного хлора или гипохлорита натрия. При этом с марганцем соосаждается значительное количество кобальта (отношение в осадке кобальт : марганец = (3–5) : 1). В дальнейшем для извлечения кобальта и вывода марганца из технологического цикла осадок (марганцевый кек) растворяют в разбавленной серной кислоте в присутствии восстановителя с последующим осаждением кобальта в виде сульфида. В результате этих операций значительное количество марганца возвращается в оборот, а в сбросном растворе остается до 1.0 г/л Co, что приводит к большим безвозвратным потерям этого металла.

Для очистки кобальтовых растворов от марганца нами предложен способ и разработана технологическая схема извлечения марганца смесями ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) и монокарбоновых кислот (рис. 3) [12, 13]. Использовались СЖК фракции С₇–С₉. При использовании указанных смесей разделение кобальта и марганца осуществлялось более эффективно ($\beta_{Mn/Co} = 17–40$), чем при использовании индивидуальной Д2ЭГФК в керосине ($\beta_{Mn/Co} = 5–10$).

Согласно схеме, после растворения марганцевого кека в соляной кислоте раствор

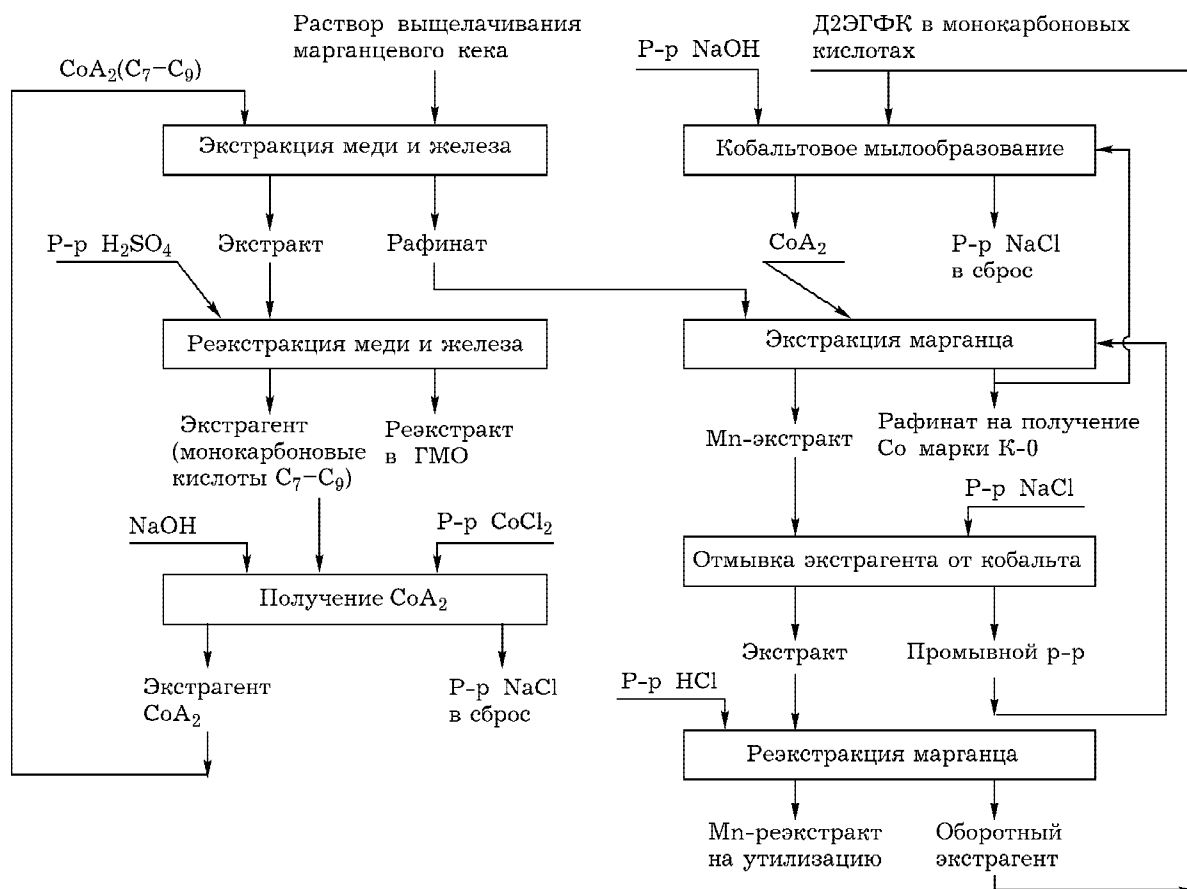


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема переработки марганцевого кека смесями Д2ЭГФК и монокарбоновых кислот фракции C_7-C_9 .

Со–Mn с суммарным содержанием кобальта и марганца 140–160 г/л (соотношение $\text{Co} : \text{Mn} = (3-6) : 1$), содержанием HCl 10–15 г/л и примеси (Cu , Fe) очищали от меди и железа кобальтовым мылом монокарбоновых кислот. Далее очищенный раствор направлялся на извлечение марганца. Экстракцию марганца осуществляли 30 % раствором Д2ЭГФК в СЖК. Затем рафинат направлялся на получение кобальта марки К-0, а органическая фаза после отмывки от кобальта – на реэкстракцию марганца соляной кислотой (~5.0 моль/л). Всего на операцию очистки растворов от марганца потребовалось 30 ступеней экстракции.

Очищенный кобальтовый раствор имел следующий состав, г/л: Co 140–160, $\text{Mn} < 0.5$, $\text{Cu} < 0.001$, $\text{Fe} < 0.001$. Марганцевый реэкстракт содержал 130–150 г/л Mn и менее 2.0 г/л Co . Извлечение кобальта по схеме составило 99.5 %. Разработанная схема переработки марганцевого кека позволила практически полностью ликвидировать внутризаводские обо-

роты марганца, существенно снизить безвозвратные потери кобальта, значительно сократить расход реагентов (щелочи, соляной и серной кислот и др.).

Следует отметить, что данные по очистке сульфатных кобальтовых растворов от марганца, полученные во время опытно-промышленных испытаний, были заложены в регламент реконструкции ХКЦ никелевого завода НГМК.

Получение оксидов железа высокой чистоты из промпродуктов кобальтового производства

Оксиды железа повышенной чистоты используются для получения ферритов, которые, в свою очередь, широко применяются в качестве магнитных материалов в радиотехнике, электронике, автоматике и т. д.

Наиболее эффективными экстрагентами при очистке железосодержащих растворов от примесей являются монокарбоновые кислоты (СЖК фракции C_7-C_9 и ВИК). В этих систе-

мах процессы экстракции и реэкстракции осуществляются достаточно просто, реэкстракция железа может быть проведена разбавленными растворами минеральных кислот, коэффициенты разделения железо – металлы-примеси (Cu, Co, Ni) очень высоки и составляют порядка 10^2 – 10^4 [14, 15].

В качестве исходного раствора выбраны водная фаза железокобальтовой пульпы НГМК и раствор, имитирующий железомедный реэкстракт очистки кобальтовых растворов от этих примесей, а в качестве экстрагента – СЖК фракции C_7 – C_9 . На основании лабораторных исследований проведены пилотные и опытно-промышленные испытания по экстракционному извлечению железа и получению оксидов железа.

Исходный раствор имел следующий состав, г/л: Fe 25–28, Cu 1.8–3.0, Co 2.5–14.0, Ni 0.32–0.98, Zn 0.5–0.6, pH 1.0–1.3. Экстракционная установка состояла из трех ступеней экстракции железа, трех ступеней отмывки экстракта от примесей серной кислотой и шести ступеней реэкстракции железа серной кислотой.

Во время испытаний были получены реэкстракты следующего состава, г/л: Fe 60–80, Cu 0.0006–0.002, Co 0.0015–0.003, Ni 0.0008–0.0015, Zn 0.0009–0.00025; марганец не обнаружен. Железо из реэкстракта выделяли в виде гетита ($FeOOH$). Общее извлечение железа в осадок из исходного раствора составило около 96.5 %. Осадок для получения продукта с заданным дисперсионным составом подвергался двухстадийному обжигу с закалкой обожженного материала в воде. При этом был получен гематит с размером частиц 0.2–0.3 мкм и удельной поверхностью 6–8 м²/г.

Результаты проведенных испытаний подтвердили возможность получения высокочистого оксида железа с использованием экстракционной технологии из промпродуктов кобальтового производства.

ПЕРЕРАБОТКА НИКЕЛЕВЫХ РАСТВОРОВ

Очистка сульфатных стоков никелевого производства от хлорид-ионов

В настоящее время фильтраты карбонатного передела цеха электролиза никеля, содержащие хлорид-ионы, частично сбрасы-

ваются на открытые территории, что приводит к загрязнению открытых водоемов хлорид-ионами и примесями тяжелых металлов (никеля, меди, кобальта).

Разработана технологическая схема экстракции хлорид-ионов [16]. В качестве экстрагента использован раствор 0.5 М триалкиламина (ТАА) в керосине с добавкой 2-этилгексанола. Предложенная технология извлечения хлорид-иона из фильтратов карбонатного передела никелевого завода НГМК прошла успешные опытно-промышленные испытания на НГМК. Исходный раствор содержал 12–18 г/л хлорид-ионов, 30–60 г/л сульфат-ионов, по 0.005–0.0028 г/л никеля и кобальта. Испытания показали, что остаточное содержание хлорид-иона в рафинате после экстракции не превышает 0.3–0.5 г/л, т. е. степень очистки превышает 95 %. Содержание органических примесей в рафинате составляло около 2.5 мг/л. При реэкстракции раствором едкого натра получены реэкстракты с содержанием хлорида натрия 200–220 г/л, сульфат-иона – менее 2 г/л. Из полученных реэкстрактов хлорид натрия утилизируют электрохимическим способом с получением газообразного хлора и растворов едкого натрия.

Разработанная технология извлечения хлорид-ионов позволит не только прекратить сброс этих растворов на открытые территории и предотвратить загрязнение окружающей среды, но и использовать очищенные растворы в системе оборотного водоснабжения комбината без негативных последствий для технологического оборудования.

Извлечение серной кислоты из никелевого анолита

В технологии переработки сульфидного медно-никелевого концентрата по схеме автоклавного сернокислотного выщелачивания коллективного фэйнштейна, разработанной на ГМК “Норильский никель” и включающей экстракционно-электролизный передел никель-кобальтовых растворов, один из промежуточных продуктов – никелевый анолит с содержанием никеля и серной кислоты 60 и 140 г/л соответственно. Никелевый анолит образуется на стадии электроэкстракции никеля. Большая часть анолита далее использует-

ся на операции автоклавного выщелачивания фанштейна, а оставшаяся часть совместно с отработанным католизом нейтрализуется карбонатом никеля с получением никелевого раствора, поступающего на электролиз никеля. При получении карбоната никеля расходуется большое количество дорогостоящей кальцинированной соды и образуются солевые стоки (растворы сульфата натрия), утилизация которых требует значительных затрат.

Нами разработана технологическая схема, которая предусматривает экстракцию серной кислоты 50 % раствором триалкилфосфиноксида (торговая марка Суапех 923) в алифатическом разбавителе (керосине, нефтяных парафинах) для удаления избыточного количества H_2SO_4 из никелевого анолита, а экстракцию кислоты осуществлять водой. Схема проверена во время пилотных испытаний на установке, включающей пять ступеней экстракции кислоты, одну ступень отмывки экстракта от никеля и шесть ступеней экстракции кислоты. В качестве исходного использовали раствор, содержащий 60 г/л никеля и 140 г/л серной кислоты.

Как показали проведенные испытания, остаточное содержание серной кислоты в рафинатах составляло 59.3–61.7 г/л (извлечение в органическую фазу 57.6–55.9 %), что оптимально для данной технологии, а содержание серной кислоты в реэкстрактах – 150–160 г/л.

Видно, что в разработанной технологии полностью исключается расход дорогостоящей соды в процессе и, соответственно, не образуются сбросные растворы сульфата натрия, утилизация которых проблематична.

Полученные данные предполагаются использовать в качестве исходных для ТЭО по извлечению серной кислоты из никелевого анолита.

Очистка сульфатных никелевых растворов от кальция и магния

При разработке гидрометаллургической схемы переработки фанштейна для очистки сульфатных никелевых растворов от примесей должна быть предусмотрена операция вывода из этих растворов кальция и магния, поскольку эти примеси накапливаются в растворе (особенно магний) и усложняют технологический процесс. В случае, когда конеч-

ным продуктом является не электролитический никель, а его соли (сульфат никеля), проблема выделения этих примесей обостряется в еще большей степени. Типичный раствор сульфата никеля имеет следующий состав, г/л: Ni 100–130, Ca ~ 0.5, Mg ~ 0.5, Na_2SO_4 50–70.

Из-за дороговизны и неэффективности таких методов очистки, как перекристаллизация и осаждение, необходима разработка новых процессов, позволяющих эффективно извлекать кальций и магний из раствора при минимальных потерях никеля.

Нами разработана экстракционная технология очистки никелевых сульфатных растворов от щелочноземельных элементов, состоящая из последовательного извлечения кальция и магния [17, 18]. На первой стадии кальций извлекается раствором 0.7 М ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты в нефтяных парафинах. На второй стадии из очищенного от кальция раствора извлекают магний раствором 1 М ди(2,4,4-триметилпентил) фосфиновой кислоты (торговое название Суапех 272), также в нефтяных парафинах. Реэкстракцию кальция проводят соляной кислотой, а магния – с использованием серной кислоты.

Разработанная технология позволяет гарантированно очищать никелевые растворы от кальция и магния до необходимого остаточного содержания (<0.1 г/л).

Полученные данные использованы для проектирования передела очистки никелевых сульфатных растворов от кальция и магния.

ПЕРЕРАБОТКА МЕДНЫХ РАСТВОРОВ

Утилизация отработанного медного электролита

В процессе электролитического рафинирования меди с растворимыми анодами происходит накопление в электролите примесей металлов – никеля, железа, мышьяка, сурьмы и др. На всех медных заводах, производящих катодную медь, поддержание необходимого состава электролита осуществляется постоянным выводом из товарного передела части электролита на регенерацию. Для цеха электролиза меди НГМК основной примесью является никель. К недостаткам используемой технологии, основанной на упаривании элек-

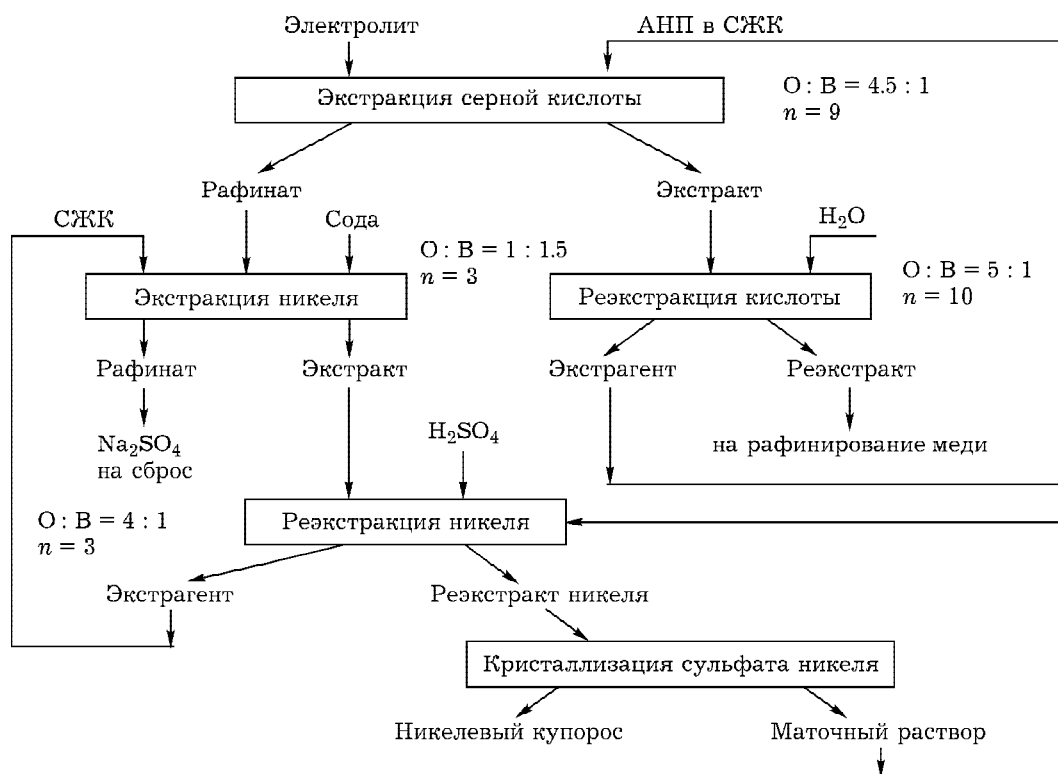


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема переработки обезмеженного электролита цеха электролиза меди.

тролита, относятся низкая производительность передела, большие потери никеля (до 40 %) и серной кислоты (до 30 %), высокая стоимость аппаратного оформления процесса огневой выпарки.

По разработанной нами технологии для извлечения серной кислоты из отработанных медных электролитов используется экстракция с применением бинарных экстрагентов (рис. 4) [19, 20]. Использовался бинарный экстрагент на основе первичного амина АНП и СЖК фракции С₇–С₉.

Проведенные опытно-промышленные испытания разработанной технологической схемы в медном цехе НГМК показали, что извлечение серной кислоты в реакстракт составило 92 %. Состав реактрата, г/л: H₂SO₄ 200–220, Cu 0.05–0.1, Ni 0.5–1.0, Fe 0.1, мышьяк, сурьма, свинец <0.001. Для извлечения никеля из рафината использовалась экстракция монокарбоновыми кислотами с реэкстракцией металла раствором серной кислоты. Извлечение никеля в реакстракт в период испытаний составило 97–98 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Норильский горно-металлургический комбинат, как флагман цветной металлургии России, впервые показал эффективность экстракции в гидрометаллургии никеля и кобальта. В последние годы творческие коллективы, в состав которых всегда входили специалисты комбината, выполнили цикл систематических исследований по созданию, испытанию и реализации рациональных экстракционных схем: переработки промпродуктов никелевого производства, кондиционирования никелевых и медных электролитов, экологической утилизации солевых промстоков и др. Потенциал этих разработок в конечном итоге определяет перспективность экстракционных процессов при реализации гидрометаллургического метода переработки коллективного файнштейна, вывода из никелевых сульфатных растворов кальция и магния, обескислочивания никелевого анолита и т.д.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Гиндин Л. М., Бобиков П. И., Коуба Э. Ф., Копп И. Ф., Розен А. М., Тер-Оганесов Н. А., Загорская Н. И. // Докл. АН СССР. 1958. Т. 122, № 3. С. 445.
- 2 Гиндин Л. М., Бобиков П. И., Патюков Г. М., Розен А. М., Коуба Э. Ф., Бугаева А. В. Экстракция. М.: Госатомиздат, 1962. Т. 2.
- 3 McCarr G. H. // Eng. Min. J. 1970. Vol. 10. P. 79.
- 4 Cole P. M., Sole K. C. // Min. Proc. Extr. Metall. Rev. 2003. Vol. 24. P. 91.
- 5 Николаев А. В., Холькин А. И., Гиндин Л. М., Фрейдлина Р. Х., Лубошникова К. С., Кузнецова Л. М., Терентьев А. Б. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1972. Т. 12, № 5. С. 52.
- 6 А. с. 753150 СССР, 1977.
- 7 Холькин А. И., Гиндин Л. М., Лубошникова К. С., Пашков Г. Л., Флейтлих И. Ю., Галанцева Т. В. // Матер. Всесоюз. сов. по применению экстракции в технологии неорганических материалов. Апатиты, 1986. С. 47.
- 8 А. с. 1628547 СССР, 1988.
- 9 А. с. 1676272 СССР, 1989.
- 10 Флейтлих И. Ю., Холькин А. И., Сергеев В. В., Лубошникова К. С., Пашков Г. Л., Макаров И. В., Зеленцова Л. В. // Цв. металлы. 1997. № 3. С. 31.
- 11 Флейтлих И. Ю., Пашков Г. Л., Лубошникова К. С., Безрукова Н. П., Холькин А. И., Макаров И. В., Сергеев В. В. // Цв. металлы. 2001. № 8. С. 51.
- 12 А. с. 1396625 СССР, 1988.
- 13 Галанцева Т. В., Тертичная Л. А., Флейтлих И. Ю., Лубошникова К. С., Сергеева В. В., Сергеев В. В. // Цв. металлы. 1989. № 3. С. 44.
- 14 Холькин А. И., Гиндин Л. М., Лубошникова К. С., Мюль П., Гле К. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1976. Т. 9, № 4. С. 82.
- 15 Холькин А. И., Лубошникова К. С., Флейтлих И. Ю., Пашков Г. Л., Костров А. В., Сергеев В. В., Галанцева Т. В., Котухов С. Б., Зеленцова Л. В., Грейвер М. Б. // Матер. IX Всесоюз. конф. по экстракции. Адлер, 1991. С. 26.
- 16 Сергеев В. В., Флейтлих И. Ю., Копанев А. М., Калинина М. В., Пашков Г. Л., Кулмухамедов Г. К., Никифорова Л. К., Холькин А. И., Галанцева Т. В., Макаров И. В. // Матер. X конф. по экстракции. Уфа, 1994. С. 191.
- 17 Пат. 2378400 РФ, 2007.
- 18 Флейтлих И. Ю., Пашков Г. Л., Михнев А. Д., Григорьева Н. А., Никифорова Л. К. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2008. № 1. С. 16.
- 19 А. с. 1225807 СССР, 1984.
- 20 Холькин А. И., Кузьмин В. И., Протасова Н. В. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 35, № 7. С. 1886.