

УДК 669.24

## РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОГО СПОСОБА УПРАВЛЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ СЕЛЕНА В ТЕХНОЛОГИИ СУЛЬФАТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПЛАВЛЕННЫХ ПРОДУКТОВ НА ПРЕДПРИЯТИИ «NORILSK NICKEL HARJAVALTA OY»<sup>1</sup>

©2023 г. Н.С. Кузнецов<sup>1\*</sup>, Virginie Suhonen<sup>1\*</sup>, С.С. Набойченко<sup>2\*</sup>, С.В. Мамяченков<sup>2\*</sup>,  
М.Н. Нафталь<sup>3\*</sup>, В.А. Брюквин<sup>4\*</sup>

<sup>1\*</sup> «Norilsk Nickel Harjavalta Oy», Harjavalta

<sup>2\*</sup> УрФУ, Екатеринбург

<sup>3\*</sup> ООО «НПП КВАЛИТЕТ», Москва

E-mail: [qualitetmet@mail.ru](mailto:qualitetmet@mail.ru)

<sup>4\*</sup> ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

Поступила в редакцию 7 июля 2022 г.

После доработки 24 августа 2022 г. принята к публикации 24 августа 2022 г.

Никелерафинировочное предприятие «Norilsk Nickel Harjavalta Oy» (NNH) выпускает три основных вида никелевой продукции: катодный никель, никелевые порошки (брикеты), соли никеля. Определяющую роль в достижении высоких показателей и гарантированного качества никелевой продукции играет характер распределения примесей и контроль их поведения, в частности селена. Селен оказывает резко отрицательное влияние на процесс получения катодной никелевой основы. При повышенных концентрациях в никель-кобальтовом растворе данная примесь делает невозможным стабильное получение товарных никелевых катодов. Исследование закономерностей поведения селена в контуре переработки металлургических полупродуктов, таких как фанштейн и штейн обеднительных электропечей (ОЭП), позволило внести необходимые изменения в технологическую схему цеха выщелачивания NNH и уточнить режимные параметры основных операций. Предложена гипотеза о возможном механизме воздействия металлизированной фракции (сплава), содержащейся в исходном сырье, на процесс восстановления  $\text{Se}^{6+}$  до  $\text{Se}^{4+}$ . Выполненные эксперименты подтвердили прямую зависимость степени осаждения селена из раствора в твердый осадок от содержания сплава в исходном сырье. Установлено, что сочетанием применяемых штейнов ОЭП с фанштейнами и/или никелевым концентратом (НК) от разделения фанштейна можно эффективно управлять распределением селена в технологии NNH, не допуская его критических концентраций в никелевом католите. На основании результатов исследований реализована двухпоточная схема переработки плавленных продуктов, в которой предусмотрено использование сочетания НК и продуктов с повышенным содержанием металлизированной фракции. Данный способ позволил минимизировать концентрацию селена в никелевом католите.

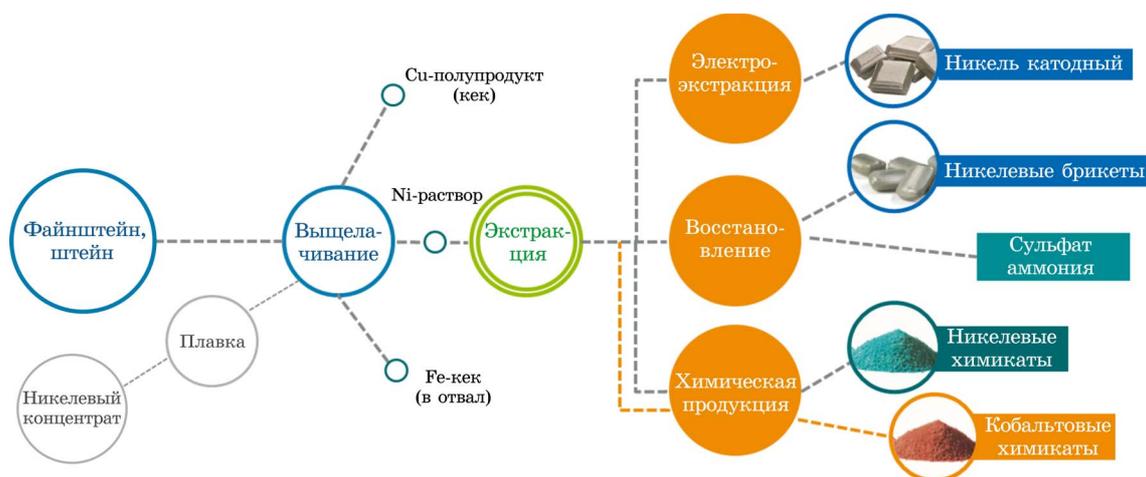
*Ключевые слова:* автоклавно-окислительное выщелачивание; фанштейн; металлизированная фракция; никель; электроэкстракция; селен; «ярозит-процесс»; медеочистка; сульфидный медный продукт.

Никелерафинировочное производство на предприятии «Harjavalta» (Финляндия) развивалось поэтапно и было диверсифицировано по видам продукции [1]. Первым был запущен цех электроэкстракции никеля. Исходным сырьем на начальной стадии служили только фанштейны. Основными этапами модернизации производства в период с 1993

по 1996 гг. являлись: освоение технологии переработки штейнов обеднительных электропечей (ОЭП) в гидрометаллургии и пуск цеха по производству автоклавных никелевых порошков, с 2002 г. освоено производство высокосортных никелевых солей [2—5].

В настоящее время предприятие «Norilsk Nickel Harjavalta Oy» (далее NNH), вошедшее в 2007 г. в состав ГК «Норильский никель» (далее «Норникель»), производит четыре вида высококачественной никель-

<sup>1</sup> Публикуется авторский вариант статьи от 24 августа 2022 г.



Фиг. 1. Принципиальная блок-схема предприятия «Norilsk Nickel Harjavalta Oy» (NNH)

кобальтовой продукции (фиг. 1): никель катодный, никелевые брикеты, никелевые соли и кобальтовые химикаты [6—8].

На предприятии NNH используется наиболее современная технология, основанная на процессах сульфатного выщелачивания плавящихся полиметаллических промпродуктов. Как следует из блок-схемы (см. фиг. 1), на переделе выщелачивания образуется только один отвальный продукт — железистый кек (на схеме Fe-кек).

Мощность предприятия NNH 65 тыс. т никеля в год (3-е место среди никелерафинировочных предприятий Европы, уступает только российскому АО «Кольская ГМК» (157 тыс. т никеля в год) и норвежскому предприятию «Nikkelverk» компании «Xstrata» (92 тыс. т никеля в год) [6, 9]).

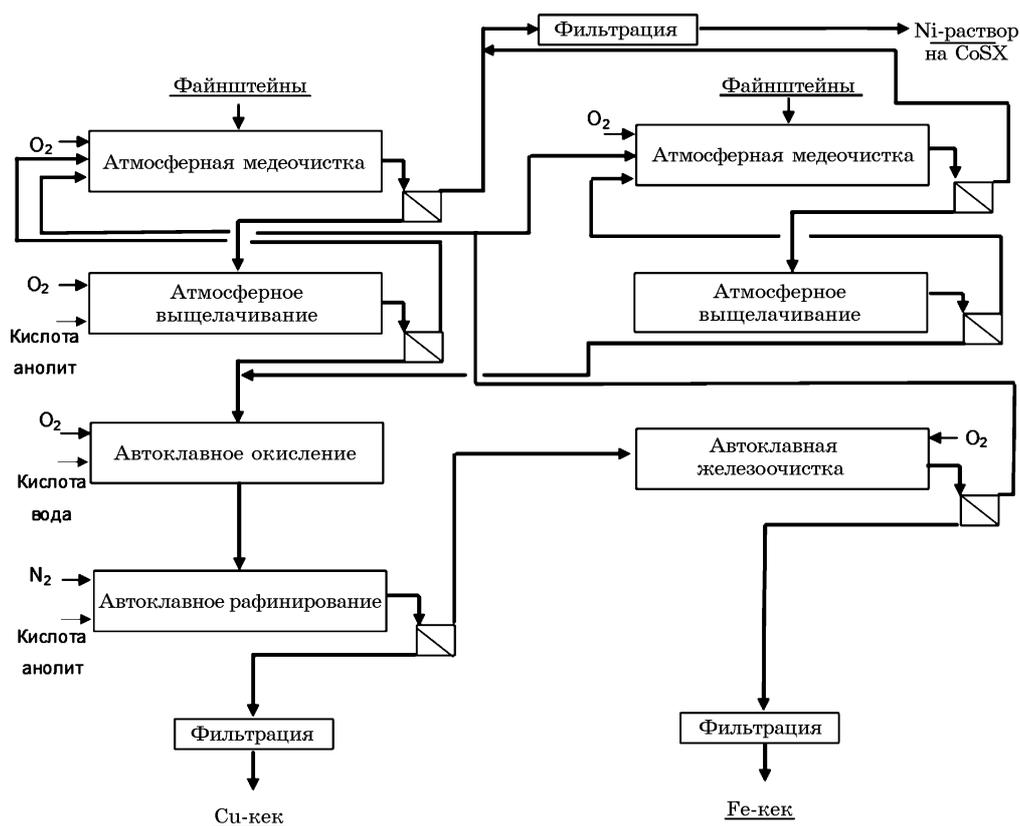
В настоящее время предприятие NNH перерабатывает медно-никелевые файнштейны, флотоконцентраты от разделения файнштейнов (никелевый и медный), а также высокожелезистый штейн ОЭП. Основные поставщики указанных продуктов: АО «Кольская ГМК» «Норникель», (Россия); «Boliden Harjavalta Smelter» (ВОНА), (Финляндия).

Отличительной особенностью предприятия NNH является то, что на переработку в никелерафинировочное производство наряду с медленно охлажденным файнштейном АО «Кольская ГМК», содержащим 3,0—3,5% Fe, поступают «закаленные» продукты DON-процесса от ВОНА, характеризующиеся высоким содержанием железа. Файнштейны ВОНА содержат от 5—7 до 11% Fe, а штейны ОЭП — 30—40% Fe. Аналогичные предприятия, использующие сульфатные и хлорные гид-

рометаллургические технологии, перерабатывают конвертерные файнштейны со значительно меньшим содержанием железа (2—3%), а также «передутые» файнштейны (содержат 0,5—1,0% Fe) [6].

В период 2010—2013 гг. в результате реконфигурации схемы выщелачивания (фиг. 2) были значительно снижены безвозвратные потери цветных и драгоценных металлов с отвальным железистым кеком. Одним из ключевых преимуществ новой схемы явилось изменение параметров автоклавного осаждения железа, что принципиально повлияло на механизм этого процесса: ранее используемый гётит/гематит-процесс, при котором образующийся высокодисперсный железистый осадок в основном был представлен смесью гётита ( $\alpha$ -FeOOH) и  $\alpha$ -гематита ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), трансформирован в ярозит-процесс. Это обеспечило сразу два преимущества: во-первых, способствовало снижению потерь ценных компонентов с отвальным железистым кеком, во-вторых — увеличило вывод мышьяка в отвальный кек, что существенно снизило его содержание в целевом продукте технологии — сульфидном медном продукте (СМП) [10].

Одним из важных положительных факторов новой технологии явилась возможность получения СМП (медного кека) с повышенным содержанием сульфидной фазы. Переход к новому составу СМП, в свою очередь, позволил существенно уменьшить число случаев критичного «проскока» селена на передел электроэкстракции никеля. Это позволяет рассматривать проведенную реконструкцию технологии NNH в том числе и как пер-



Фиг. 2. Усовершенствованная в 2010—2013 гг. блок-схема передела выщелачивания на предприятии NNH [6]

вый серьезный шаг в управлении распределением селена.

В сульфидных рудах основная часть никеля встречается в виде минерала пентландита  $(Ni, Fe)_9S_8$ . Лишь небольшие количества металла бывают представлены миллеритом  $NiS$ , виоларитом  $Ni_2FeS_4$  и никельсодержащим пирротинном  $Fe_xS_y$ . В рудах некоторых месторождений Австралии, например, значительная часть никеля представлена полидимитом  $Ni_3S_4$ . Пентландит всегда встречается вместе с другими сульфидными минералами, чаще всего с пирротинном  $Fe_xS_y$  и халькопиритом  $CuFeS_2$ . Эти сульфидные минералы вмещает силикатная и алюмосиликатная порода [7, 8, 11]. В плавленных металлургических промпродуктах никель в подавляющей массе содержится в хизлевудите  $Ni_3S_2$  и в значительно меньшей степени в таких соединениях, как пентландит,  $Ni$ ,  $Fe$ -сплав и др. [12].

Основная форма селена в медных рудах — результат изоморфного замещения серы в сульфидах [13].

Одна из ключевых ролей в технологии NNH переработки медно-никелевых файнштейнов обусловлена наличием в исходном

сырье достаточного количества меди. Массовое соотношение  $[Cu]:[Ni]$  определяет полноту извлечения никеля в раствор, которое должно осуществляться при минимальном окислении сульфидов меди, не допуская их переокисления и по максимуму ограничивая переход в раствор платиновых металлов. Данное условие в полной мере выполняется при переработке высокомедистых файнштейнов [6]. Вместе с тем в настоящее время основной источник сырья на предприятии NNH — никелевый концентрат (НК) АО «Кольская ГМК», полученный в процессе флотационного разделения медленноохлажденного файнштейна. Концентрат отличается высоким содержанием никеля и низким меди ( $[Cu]:[Ni] \approx 1:7,4$ ). Средний состав НК АО «Кольская ГМК», %:  $Ni$  60,5;  $Cu$  8,2;  $Co$  1,6;  $Fe$  1,8 и  $S$  25,2. Содержание селена в концентрате в среднем  $\sim 300$  г/т. Минералогический состав НК следующий, %: 73,6 хизлевудит; 10,6 пентландит; 8,5 халькозин; 6,1  $Ni, Fe$ -сплав; 1,1 борнит и в «следовых» количествах сульфат никеля, сульфиды никеля и свинца, а также металлический кобальт. Селен в подавляющем количестве присутствует в минералах меди и в срост-

**Распределение основных элементов  
между минеральными составляющими  
НК АО «Кольская ГМК»**

Минерал	Содержание в минерале, %				
	Ni	Co	Cu	Fe	S
Хизлевудит	86,9	43,05	—	65,8	77,21
Пентландит	5,1	49,41	—	19,1	13,54
Халькозин	—	—	87,1	8,7	8,05
Ni, Fe-сплав	7,8	7,5	4,6	3,4	—
Борнит	—	—	8,3	2,97	1,16
Сульфат никеля	0,1	0,01	—	0,02	0,02
Сульфиды никеля и свинца	0,1	0,03	—	0,01	0,02

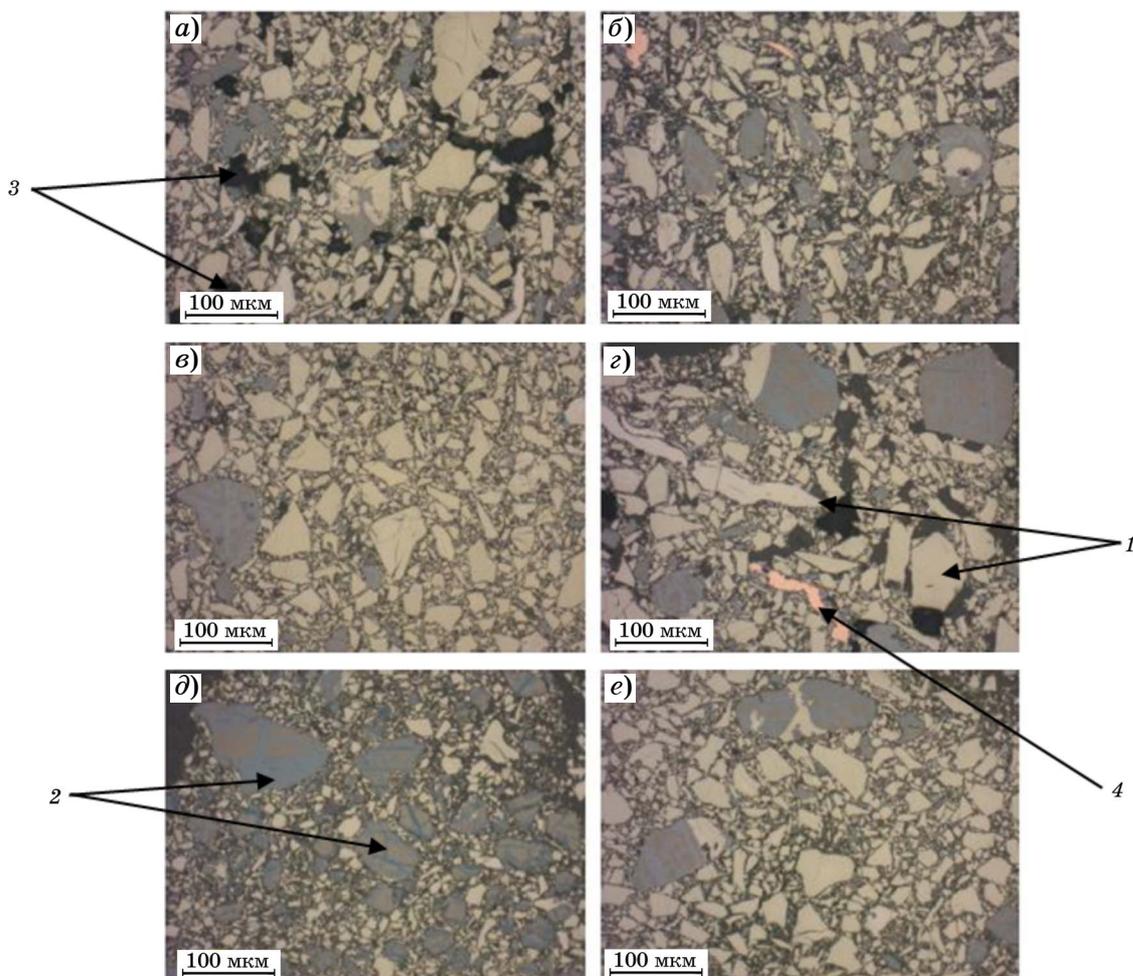
как сульфидов никеля и свинца, изоморфно замещаю серу.

Данные о распределении основных элементов между минеральными составляющими НК приведены в таблице. Общий вид и строение НК АО «Кольская ГМК», поступающего в переработку на предприятие NNN, показаны на фиг. 3, а—е. Зерна 1 хизлеву-

дита и пентландита имеют желтоватый оттенок, халькозин 2 — голубоватый, борнит 3 — коричневый, металлическая медь 4 — красный оттенок.

**Химические свойства селена.** В производстве, реализуемом на предприятии NNN, селен — одна из вредных примесей, осложняющих процесс электроэкстракции никеля. Особую остроту эта проблема получила при переходе предприятия NNN на переработку НК АО «Кольской ГМК», содержащего значительное количество селена. Потребовалось детальное изучение поведения этого халькогена в условиях выщелачивания НК для разработки специальных технических решений, направленных на предотвращение вредного воздействия селена на процесс электроэкстракции никеля [10].

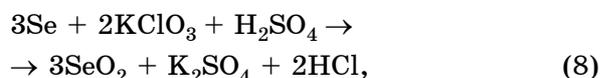
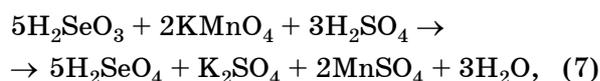
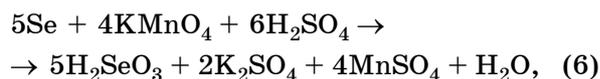
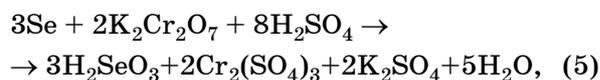
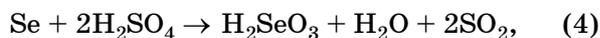
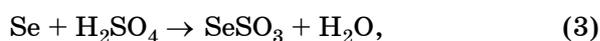
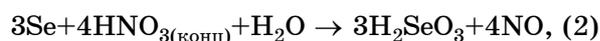
В виде простого вещества и в соединениях с другими элементами селен может проявлять следующие степени окисления, помимо нулевой [13, 14]:  $-2$  ( $\text{Na}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ );  $+1$



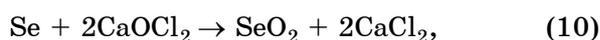
Фиг. 3. Общий вид (а—е) и строение НК АО «Кольская ГМК»: 1 — зерна хизлевудита и пентландита; 2 — халькозин; 3 — борнит; 4 — металлическая медь

(Se<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); +2 (SeCl<sub>2</sub>); +4 (SeO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>); +6 (Na<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>). Наиболее энергично селен реагирует с фтором и хлором, образуя соответствующие галогениды. Из соединений с кислородом (SeO, SeO<sub>2</sub>, Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SeO<sub>3</sub> и предположительно Se<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Se<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) наиболее устойчив диоксид SeO<sub>2</sub>. С водородом селен вступает в реакцию при нагревании выше 200 °С с образованием селеноводорода H<sub>2</sub>Se. При сплавлении со многими металлами селен образует соответствующие селениды. При нагревании селена с углем образуется селеноуглерод CSe<sub>2</sub>. В соответствующих условиях селен взаимодействует также с серой, азотом, фосфором и др.

Кристаллический селен с водой не взаимодействует даже при сильном нагреве, тогда как аморфный селен вступает с ней в реакцию. Разбавленные серная и соляная кислоты на селен не действуют. «Царская водка» (смесь азотной и соляной кислот) окисляет селен до селенистой кислоты. В работах [13—15] приведены реакции окисления селена:



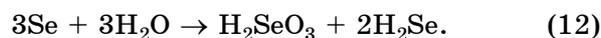
(при избытке хлора селен окисляется до степени окисления +6),



т.е. показано, что селен окисляется под действием сильных окислителей, таких как азотная кислота, концентрированная серная

кислота, бихромат калия, перманганат, бертолетова соль, хлор и хлорная известь (реакции (1)—(11)).

В водной среде при слабощелочной реакции селен, подобно сере, подвергается диспропорционированию:

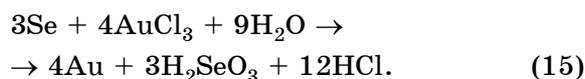
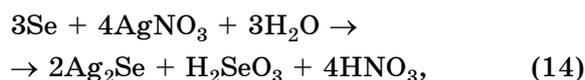


Таким же образом в щелочи селен растворяется с образованием селенитов и селенидов:

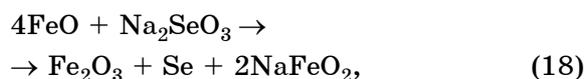
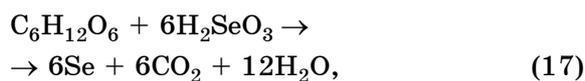
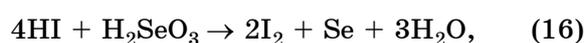


Реакция (13), будучи обратимой, сдвигается вправо только при наличии большого количества гидроксид-ионов. Разбавление или подкисление раствора приводит к возникновению обратной реакции. Протеканию прямой реакции способствует также повышение температуры.

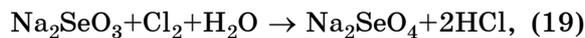
Водные растворы солей серебра и золота реагируют с селеном:



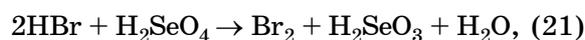
Селенистая кислота, ее соли и диоксид селена, как правило, проявляют окислительные свойства:



однако в присутствии сильных окислителей могут быть окислены с образованием ионов Se<sup>6+</sup>:



Соединения ионов селена Se<sup>6+</sup> обладают окислительными свойствами:



однако они менее активны и восстанавливаются значительно труднее, чем, например, галогенид-ионы [13].

**Влияние селена на процесс электроэкстракции никеля.** Медно-никелевое сырье, поступающее для переработки на предприятие NNH, содержит указанные редкие халькогены — селен и теллур. Массовая доля селена в файнштейнах и НК АО «Кольская ГМК» достигает 320 г/т [12]. Основная масса селена, поступающего с исходным сырьем на предприятие NNH, выводится из технологии с СМП. Однако при избыточном окислении промпродуктов в исходный никелевый католит попадает значительное количество водорастворимых соединений селена.

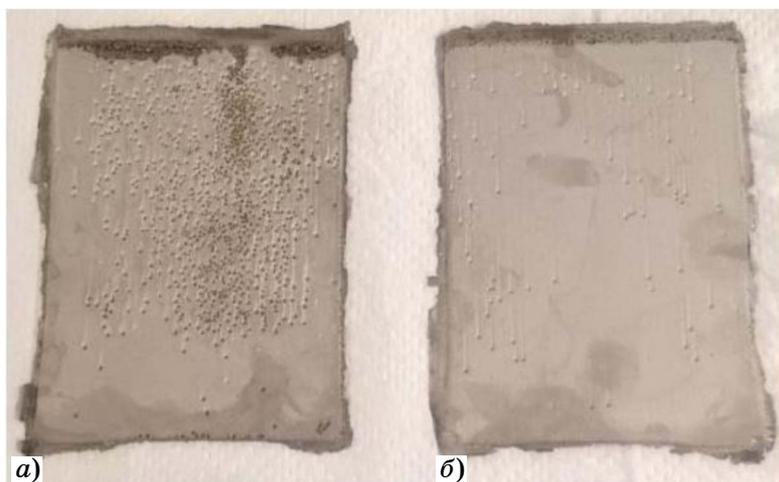
Никелевый раствор (католит) предварительно очищают от органики с использованием активированного угля, подогревают до 65 °С и корректируют pH до уровня 4,2—4,5. Концентрация никеля в исходном католите 100—120 г/дм<sup>3</sup>.

Селен оказывает негативное влияние на механизм наращивания никелевых основ на

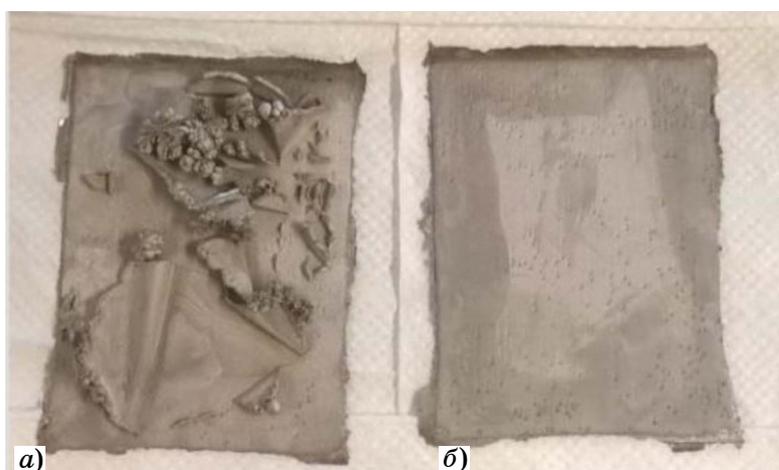
титановые матрицы — основной процесс при электроэкстракции. В результате статистической обработки большого массива производственных данных установлено, что предельное значение концентрации селена в католите, подаваемом в электролизные ячейки, не должно превышать 0,4 мг/дм<sup>3</sup>. В интервале концентраций селена от 0,4 до 0,6 мг/дм<sup>3</sup> отмечено значительное питтингообразование — ямочная коррозия на поверхности никелевой основы (фиг. 4).

В диапазоне концентраций селена от 0,6 мг/дм<sup>3</sup> и выше структура металла меняется настолько, что никелевая основа «разрывается» на титановой матрице (фиг. 5).

В настоящее время специальная операция очистки католита от селена не предусматривается. Регламентный уровень концентрации селена в католите поддерживают оптимизацией режимов выщелачивания и железоочистки [10].



Фиг. 4. Общий вид никелевых основ (а, б) при электроэкстракции никеля с использованием никелевого католита с концентрацией селена 0,4—0,6 мг/дм<sup>3</sup>



Фиг. 5. Общий вид никелевых основ (а, б) при электроэкстракции никеля с использованием никелевого католита с концентрацией селена  $\geq 0,6$  мг/дм<sup>3</sup>

Известные способы селективного осаждения селена из католита пока еще не имеют промышленной применимости. Один из таких способов — осаждение селена под действием  $\text{NaBH}_4$ . Использование данного реагента в технологии NНН в первую очередь ставит вопрос об изучении распределения натрия и бора в технологической цепочке NНН и оценки величины дополнительных расходов на образование селенистого кека. Вопрос последующей утилизации селенистого кека также пока остается открытым или, по меньшей мере, малоизученным.

**Очистка никель-кобальтового раствора от селена. Совмещенные железо- и селеноочистки.** Селен относится к числу элементов, для которых характерно интенсивное сорбционное соосаждение, ведущее к самоочищению раствора. Селен — анионогенный микроэлемент, сорбционное соосаждение которого гидроксидами железа известно из многочисленных источников геохимической и химической литературы [10, 13—15].

При автоклавном окислительном выщелачивании (АОВ) технологического промпродукта селен частично окисляется и переходит в раствор в виде селенит ( $\text{SeO}_3^{2-}$ )- и селенат ( $\text{SeO}_4^{2-}$ )-ионов.

В работе [10] показано, что при внедрении на предприятии NНН автоклавного ярозит-процесса для очистки никель-кобальтового раствора от железа одновременно удалось заметно повысить степень очистки раствора и от селена. Об этом свидетельствует возросший уровень содержания селена в железистом кеке с 12—17 до 25—30 г/т.

На первой стадии железо осаждают из отфильтрованного раствора, содержащего никель 120—130 г/дм<sup>3</sup> и железо до 15 г/дм<sup>3</sup>. Раствор с естественным фоном ярозитообразующих катионов (г/дм<sup>3</sup>: ~2  $\text{NH}_4^+$ ; ~2  $\text{Na}^+$ ) подогревают до 80—90 °С и вводят в него раствор  $\text{NaOH}$  с концентрацией основного вещества ~700 г/дм<sup>3</sup>. Осаждение железа осуществляют в отдельном трехсекционном автоклаве (112 м<sup>3</sup>), имеющем рабочую вместимость 80 м<sup>3</sup>, при температуре 115—120 °С,  $p_{\text{общ}} = 0,7$  МПа в непрерывном режиме. В качестве реагента-окислителя используют технический кислород ( $p_{\text{O}_2} = 0,4—0,5$  МПа), который подают под мешалки в первую и вторую секции автоклава. Непрерывно вводят «затравку», представляющую собой часть сгущенной пульпы свежесожденного желе-

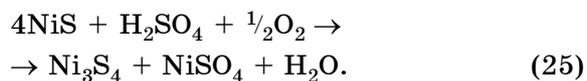
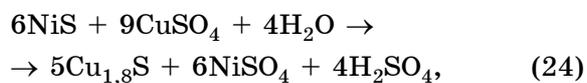
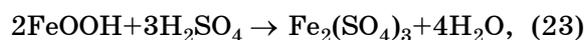
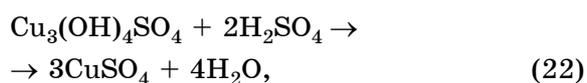
зистого осадка (2—5 мас.%) от массы твердого в разгрузке автоклава. Алгоритм управления процессом предусматривает поддержание остаточной концентрации железа в пределах 2,5—3,0 г/дм<sup>3</sup> [10].

При переработке сырья с умеренным содержанием селена данный прием, как уже отмечалось, позволил в значительной степени снизить число критических ситуаций «проскока» селена в никелевый католит.

*Оптимизация режимных параметров операции автоклавного рафинирования.* Наряду с реализацией ярозит-процесса и регулированием параметров АОВ снижение содержания селена в никелевом католите достигается оптимизацией режимных параметров операции автоклавного рафинирования (АР).

Технология NНН переработки сульфидного сырья выстроена таким образом, что ионы меди, поступающие в операцию АР со стадии АОВ, играют многофункциональную роль. Их основная функция состоит в обменных реакциях с сульфидами никеля с переводом никеля в раствор [16, 17]. Но, как было экспериментально установлено, этим роль ионов меди не ограничивается. Медь, осаждающаяся в виде вторичных сульфидов, одновременно является медиатором осаждения селена, способствуя его извлечению из раствора в СМП. При этом содержание селена в медном кеке достигает ~1000 г/т.

Основные реакции, протекающие при АР, могут быть описаны следующими уравнениями:

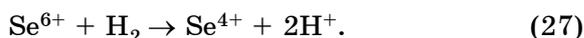


**Теоретические основы способа управления поведением селена на стадии атмосферной медеоочистки за счет оптимизации расхода металлизированной фракции штейнов ОЭП.** По результатам аналитического обзора и теоретических исследований высказано предположение о том, что создание условий для локального образования сероводо-

рода — это один из вероятных способов снижения концентрации ионов  $\text{Se}^{6+}$  в растворе операции атмосферной медеочистки. В частности, это возможно при обеспечении взаимодействия свежемельченного фاینштейна с серной кислотой. Согласно термодинамическим расчетам, при определенных условиях осаждение ионов  $\text{Se}^{6+}$  сероводородом может проходить по реакции:



Вместе с тем осаждение  $\text{Se}^{6+}$  — задача, требующая предварительного восстановления  $\text{Se}^{6+}$  до  $\text{Se}^{4+}$ , например, водородом по реакции:



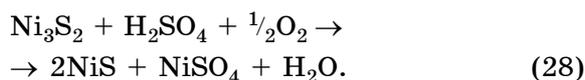
Анализ результатов многолетней работы передела выщелачивания на предприятии NNN показал, что ранее отработанная операция атмосферного выщелачивания штейнов ОЭП, поступающих с ВОНА, позволяет эффективно регулировать уровень содержания селена в конечном растворе операции, снижая его до приемлемых концентраций. Предполагаемый механизм этого эмпирически установленного факта объяснили особенностями состава штейнов ОЭП и химизма протекающих реакций.

Штейны ОЭП более чем на 80% представлены металлизированной фракцией. При этом жидкая фаза исходной пульпы характеризуется высокой концентрацией серной кислоты (~40 г/дм<sup>3</sup>) при pH ~2 и значением редокс-потенциала ~ -150 мВ. Вследствие этого в локальной зоне контакта раствора со штейном происходит образование активного атомарного водорода, который восстанавливает  $\text{Se}^{6+}$  до  $\text{Se}^{4+}$  и возможно даже до элементной формы. Формирование водорода происходит при взаимодействии металлизированной фракции штейна ОЭП с кислотой в условиях ограниченной подачи кислорода.

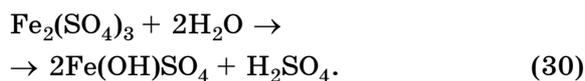
Никелевый концентрат АО «Кольская ГМК» перед поставкой на предприятие NNN проходит стадию магнитной сепарации для выделения из него драгоценных металлов. В результате количество металлизированной фракции значительно снижается: от 10—12% в исходном фاینштейне до 1—2% металлизированной фракции в фاینштейне после магнитной сепарации.

В обычных условиях атмосферного выщелачивания взаимодействие основных компо-

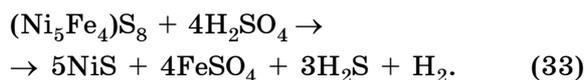
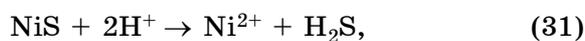
нентов исходного сырья с кислородом и кислотой можно описать реакцией:



При этом происходит цементационная очистка никель-кобальтового раствора от ионов меди и гидролитическая очистка от железа:



Взаимодействие поступающего сырья с кислотой в условиях «ограниченной» подачи кислорода можно представить в виде реакции с образованием сероводорода:



Осаждение  $\text{Se}^{4+}$  даже в присутствии относительно небольших концентраций кислоты происходит довольно быстро по причине выделения сероводорода. Предполагаемая реакция может быть описана уравнением (26).

Ранее было отмечено, что восстановление селена  $\text{Se}^{6+}$  до  $\text{Se}^{4+}$  происходит по реакции (27) взаимодействия с водородом.

**Лабораторные исследования по осаждению селена при использовании металлизированной фракции штейна ОЭП.** При проведении операции атмосферной медеочистки на предприятии NNN выявлена закономерность между степенью осаждения селена и расходом металлизированной фракции, вводимой в состав штейнов ОЭП. С целью подтверждения данной закономерности и определения возможного механизма осаждения ионов  $\text{Se}^{6+}$  в лабораторных исследованиях обрабатывали раствор операции атмосферной медеочистки металлургическими продуктами с разным содержанием металлизированной фракции, в том числе: НК АО «Кольская ГМК» (содержание металлизированной фракции 1—2%); штейном ОЭП ВОНА (содержание металлизированной фракции >80%).

Согласно схеме передела выщелачивания на предприятии NNN, приведенной на фиг. 2,

пульпа после операции автоклавной железочистки поступает на сгущение. Слив сгустителя направляется на атмосферную медечистку [6]. Исходя из этого, в эксперименте осветленный раствор после автоклавной железочистки подавался в реактор для проведения операции атмосферной медечистки; исходный раствор разбавляли свежей водой для контроля концентрации никеля (~100 г/дм<sup>3</sup>) во избежание кристаллизации сульфатов; в раствор добавляли ионы Se<sup>6+</sup> (в виде Na<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>) для повышения концентрации селена в диапазоне 5–10 мг/дм<sup>3</sup>; вводили серную кислоту, обеспечивая ее концентрацию ~5 г/дм<sup>3</sup>.

Раствор подогревали до 85 °С при перемешивании и подаче кислорода. Длительность эксперимента (180 мин) соответствовала практике на предприятии NNH. В ходе эксперимента каждые 30 мин отбирали промежуточные пробы пульпы для измерения pH, редокс-потенциала и концентрации металлов.

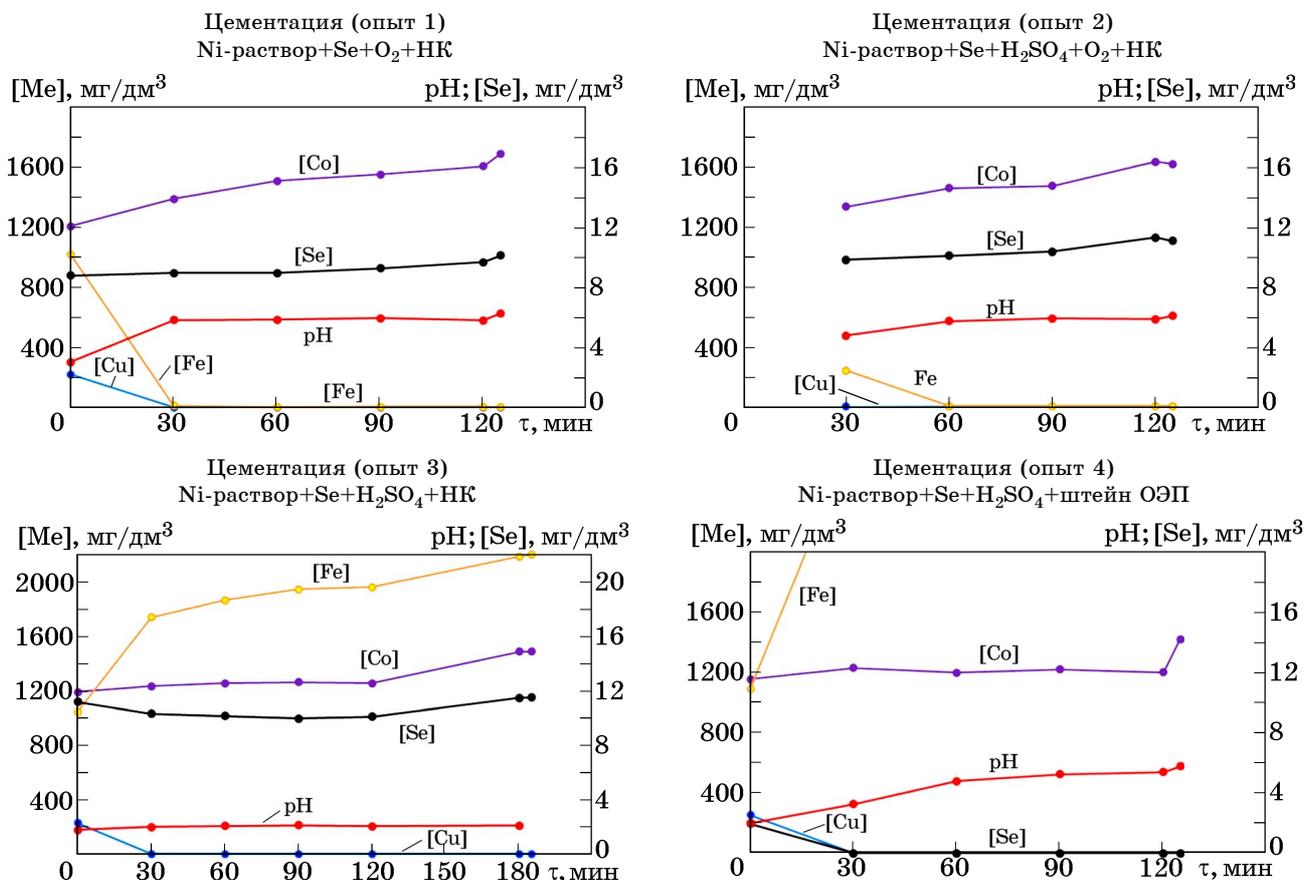
В опыте 1 (базовый опыт) определяли динамику изменения концентрации селена в растворе при подаче НК в условиях, ана-

логичных процессу промышленной атмосферной медечистки (фиг. 6, цементация в опыте 1).

В опыте 2 определяли динамику изменения концентрации селена в растворе при подаче НК в условиях, аналогичных процессу атмосферной медечистки с дополнительным вводом H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до концентрации 5 г/дм<sup>3</sup>. Графическая интерпретация результатов данного эксперимента приведена на фиг. 6 (цементация в опыте 2).

В опыте 3 определяли динамику изменения концентрации селена при подаче НК в условиях, аналогичных процессу атмосферной медечистки, при дополнительном введении H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до концентрации 5 г/дм<sup>3</sup>, но в отсутствие подачи кислорода. Идея этого эксперимента заключалась в определении интенсивности образования сероводорода и степени его воздействия на процесс осаждения селена. Результаты опыта показаны на фиг. 6 (цементация в опыте 3).

Идеей эксперимента 4 являлось определение динамики изменения концентрации селена в растворе при подаче штейна ОЭП в условиях, аналогичных процессу атмосфер-



Фиг. 6. Результаты опытов 1–4

ной медеоочистки, с дополнительным вводом  $H_2SO_4$  до концентрации  $5 \text{ г/дм}^3$  и в отсутствие подачи кислорода. Цель данного эксперимента заключалась в определении интенсивности образования водорода и степени его воздействия на процесс осаждения селена. Результаты показаны на фиг. 6 (цементация в опыте 4).

**Результаты лабораторных исследований и их обсуждение.** В ходе лабораторных испытаний в опытах 1 и 2 установлено, что в операции атмосферной медеоочистки при использовании НК в условиях подачи кислорода процесс осаждения меди и железа протекает с достаточной полнотой за 60 мин.

Результат опыта 3 показывает, что при использовании НК в отсутствие подачи окислителя (кислорода) железо остается в растворе. При этом осаждения ионов  $Se^{6+}$  не наблюдалось. Следовательно, содержания в используемом осадителе металлизированной фазы на уровне 1—2% недостаточно для протекания реакции восстановления селена и его последующего осаждения.

Результат опыта 4 убедительно подтверждает ранее высказанное предположение относительно возможности глубокого осаждения  $Se^{6+}$  при использовании осадителя с высоким содержанием металлизированной фракции (в частности, штейна ОЭП). Данный осадитель оказывает определяющее влияние на поведение селена в операции атмосферной медеоочистки.

Сведения из литературы и экспериментально установленная динамика изменения концентрации селена в растворе дают основания утверждать, что при взаимодействии металлического сплава с кислотой образуется водород, который восстанавливает  $Se^{6+}$  до  $Se^{4+}$ . При этом реакция осаждения селена с достаточной полнотой протекает менее чем за 60 мин.

**Выводы.** 1. Применение штейнов ОЭП в сочетании с фанштейнами и/или никелевым концентратом (НК) от разделения фанштейна позволяет эффективно управлять распределением селена в технологии NNN, не допуская его критических концентраций в никелевом катодите.

2. С использованием результатов проведенной работы реализована двухпоточная схема переработки плавящихся продуктов, включающая сочетание НК и продуктов с повышенным содержанием металлизирован-

ной фракции. Данный прием позволил минимизировать концентрацию селена в никелевом катодите.

3. Ожидаемый экономический эффект от использования предложенного способа составляет 4,8 млрд. руб в год, в том числе за счет следующих факторов экономической эффективности:

- снижение трудозатрат и расхода реагентов  $\sim 100$  млн. руб в год;
- снижения риска уменьшения производительности цеха электроэкстракции никеля на 4,7 млрд. руб в год.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Knuutila Kaui*. New nickel process increasing production at «Outokumpu Harjavalta Metals Oy» / Knuutila Kaui, Hultholm Stig-Erik, Sahén Björn, Rosenback Leif // ALTA 1997. («Nickel/Cobalt Pressure Leaching & Hydrometallurgy Forum»). — Hyatt Hotel, Perth, Western Australia. May 19—20, 1997. 25 p.
2. *Parviainen, A.* Harjavalta : five decades with metallurgical innovations / A. Parviainen // Цв. металлы. 1996. №10. С.18—21.
3. Pat. Suomi-Finland (FI) 93974. Koukkuniementkuja : Outokumpu Harjavalta Metals Oy / Jounela, Seppo Sakari. 15.03.95.
4. *Койо, И.* Технология прямой взвешенной плавки никеля (DON) : высокая степень извлечения металла при минимальных выбросах / И. Койо, Т. Мякинен, П. Ханниала // Цв. металлы. 2001. Июнь. Спец. вып. С.76—80.
5. *Вирранкоски, Ристо* Сотрудничество с концерном «Оутокумпу» / Вирранкоски Ристо, Вахтола Юхани // Цв. металлы. 2000. №6. С.68, 69.
6. *Нафталь, М.Н.* Развитие технологии никельрафинировочного производства на предприятии «Norilsk Nickel Harjavalta Oy» компании «ГМК «Норильский никель» / М.Н. Нафталь, Н.С. Кузнецов, С.С. Набойченко, К.А. Солнцев, В.А. Брюквин // Металлы. 2019. №3. С.12—25. — (М.Н. Naftal', N.S. Kuznetsov, S.S. Naboichenko, K.A. Solntsev, V.A. Bryukvin, «Development of the Nickel-Refining Production at Norilsk Nickel Harjavalta Oy in GMK Norilsk Nickel». Russian Metallurgy (Metally). 2019. №5. P.495—506.)
7. *Резник, И.Д.* Никель : в 3 т. Т.3 / И.Д. Резник, Г.П. Ермаков, Я.М. Шнеерсон. — М. : ООО «Наука и технологии», 2003. 608 с.
8. *Набойченко, С.С.* Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов / С.С. Набойченко, Я.М. Шнеерсон, М.И. Калашникова, Л.В. Чугаев. — Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ—УПИ, 2009. Т.2. С.162—169.
9. *Кузнецов, Н.С.* Создание и развитие универсальной технологии никельрафинировочного производства в ПАО «ГМК «Норильский никель» на основе сульфатного выщелачивания плавящихся сульфидных продуктов / Н.С. Кузнецов, С.С. Набойченко, М.Н. Нафталь, А.Ф. Петров, О.В. Большакова // Современные технологии производства цветных металлов : матер. Междунар. науч. конф., посвящ. 80-летию С.С. Набойченко. Екатеринбург, 24—25 мар-

- та 2022 г. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2022. С.3—30.
10. *Кузнецов, Н.С.* Автоклавно-окислительное осаждение железа в виде ярозитов из раствора, получаемого при выщелачивании фаянштейна на предприятии «Norilsk Nickel Harjavalta Oy» / Н.С. Кузнецов, С.С. Набойченко, М.Н. Нафталь // Цв. металлы. 2019. №8. С.17—30.
  11. Производство никеля и кобальта / Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 12-2016. — М. : Бюро НДТ, 2016. С.19—23.
  12. *Цемехман, Л.Ш.* Атлас минерального сырья, технологических промышленных продуктов и товарной продукции ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель» / Л.Ш. Цемехман, В.Б. Фомичёв, Л.Н. Ерцева [и др.] — М. : Издат. дом «Руда и Металлы», 2010. 336 с.
  13. *Лебедь, А.Б.* Производство селена и теллура на ОАО «Уралэлектромедь» : учеб. пособ. / А.Б. Лебедь, С.С. Набойченко, В.А. Шунин ; под общ. ред. С.С. Набойченко. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2015. С.15, 16.
  14. *Мастюгин, С.А.* Научное обоснование и разработка технологии комплексной переработки медеэлектролитных шламов : дис. ... д-ра техн. наук : 05.16.02 / Мастюгин Сергей Аркадьевич. — Екатеринбург, 2014. 278 с.
  15. *Арешина, Н.С.* Изучение возможности получения дополнительной селеновой продукции из промпродуктов и отходов медно-никелевой технологии / Н.С. Арешина, А.Г. Касиков, И.Э. Мальц // Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов : сб. докл. Всерос. науч. конф. с междунар. участием. — Апатиты : [б.и.]. 2010. С.27—29.
  16. *Выдыш, А.В.* Исследование возможности снижения степени перехода серы в раствор в гидрометаллургической технологии переработки высокомедистого фаянштейна / А.В. Выдыш, М.Н. Нафталь, И.В. Бацунова [и др.] // Цв. металлы. 2005. №12. С.34—37.
  17. *Нафталь, М.Н.* Внутрикorporативный трансфер технологий в области развития никелерафинировочных производств на предприятиях ГМК «Норильский никель» / М.Н. Нафталь, С.И. Жиличкин, М.А. Черепанова, Lindell Esa, Luoma Rauno, Н.С. Кузнецов, А.Ф. Петров // Цветные металлы — 2013 : сб. докл. V-го Междунар. конгр. 4—6 сентября 2013 г. — Красноярск : [б.и.]. 2013. С.327—343.