

## ПОВЕДЕНИЕ В АВТОКЛАВНЫХ УСЛОВИЯХ КОНЦЕНТРАТА РЕДКИХ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

© О. В. Белоусов<sup>1,2</sup>, Н. В. Белоусова<sup>2</sup>, Р. В. Борисов<sup>1</sup>, А. И. Рюмин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии и химической технологии СО РАН — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск  
E-mail: ov\_bel@icct.ru, roma\_boris@list.ru

Поступила в Редакцию 1 октября 2018 г.

После доработки 22 октября 2018 г.

Принята к публикации 22 октября 2018 г.

*Проведены исследования поведения концентрата металлов-спутников платины в автоклавных условиях с использованием различных растворителей: воды, водных растворов муравьиной кислоты, серной кислоты, гидроксида натрия. Установлены количественные значения извлечения благородных металлов и примесных цветных элементов из концентрата. Показано, что наилучшие результаты достигаются при использовании предварительного обжига концентрата с последующей автоклавной обработкой огарка в серной кислоте. В этом случае происходит увеличение содержания благородных металлов в концентрате с 29 до 51% за счет селективного удаления значительных количеств примесных элементов: теллура, никеля, железа, меди и мышьяка.*

Ключевые слова: автоклавы, гидрометаллургия, платиновые концентраты, примесные цветные металлы.

DOI: 10.1134/S0044461819020038

Присутствие неблагородных элементов в перерабатываемых аффинажными предприятиями концентратах отрицательно сказывается на показателях получения благородных металлов, поскольку их удаление требует значительных затрат. В связи с этим актуальной задачей является разработка методов получения более богатых селективных концентратов [1, 2]. Для обогащения концентратов применяют пирометаллургические [2–4] и гидрометаллургические способы переработки [1, 2, 5–7]. Особое место в металлургии занимают автоклавные технологии, развитие которых происходит значительными темпами, особенно в два последних десятилетия [8–10].

В гидрометаллургии цветных и благородных металлов все большее значение для вскрытия первичного и техногенного сырья, концентрирования и разделения металлов приобретают автоклавные технологии [8–15]. Применение гидротермальных процессов в закрытых системах особенно привлекательно в аффинажном производстве, так как в этом случае снимаются кинетические затруднения многих

процессов и как следствие становится возможным свести к минимуму остаточное содержание благородных металлов в растворах переработки концентратов. Ранее была показана возможность обогащения типовых концентратов благородных металлов КП-1, КП-2 [13] и КПП [14, 15] в сернокислых и щелочных средах в автоклавных условиях. Установлено, что в присутствии восстановителей при температуре 180°C удастся практически полностью предотвратить переход в жидкую фазу благородных металлов и в то же время растворить значительное количество (20–90%) примесных элементов. В результате суммарное содержание благородных металлов в концентратах КП-1 и КП-2 повышается на 10–15% [13]. В работе [14] показано, что автоклавная обработка концентрата КПП в щелочных средах с формиатом натрия позволяет существенно удалить примесные элементы. В [15] предложен гидрометаллургический подход для восстановления труднорастворимой фазы оксида палладия, что улучшает показатели вскрытия концентрата при гидрохлорировании.

Цель настоящей работы заключалась в изучении возможности селективного перевода в раствор примесных элементов из концентрата металлов-спутников платины в автоклавных условиях.

### Экспериментальная часть

Эксперименты проводили в лабораторных титановых автоклавах со съёмными фторопластовыми вкладышами объемом 30 мл, конструкция которых подробно описана в работах [13, 14]. Фторопластовая футеровка позволяет исключить потери металлов за счет процессов цементации. Химические реагенты, используемые в работе, имели квалификацию не ниже ч.д.а.

Во фторопластовый стакан-вкладыш (реактор) помещали навеску концентрата, заливали водный раствор серной кислоты (2 моль·л<sup>-1</sup>) или гидроксида натрия (6 моль·л<sup>-1</sup>). В качестве восстановителя в зависимости от среды использовали сульфит или формиат натрия. Разделение фаз осуществляли фильтрованием через фильтр «синяя лента»; проблем с разделением фаз не наблюдалось даже при использовании щелочных растворов. Осадок высушивали до постоянной массы, после чего определяли степень растворения концентрата. Химический анализ состава растворов проводили атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой на спектрометре SPECTRO CIROS CCD (Германия). Фазовый состав концентратов определяли рентгенографически на порошковом дифрактометре ДРОН 4М. Электронномикроскопические исследования выполняли на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM-3000 с рентгеноспектральным микроанализатором Quantax 70 (Bruker, Германия).

В работе использовали концентрат металлов-спутников платины (КМСП), характеристики которого приведены в табл. 1. Из платиновых металлов в концентрате присутствуют значительные количества

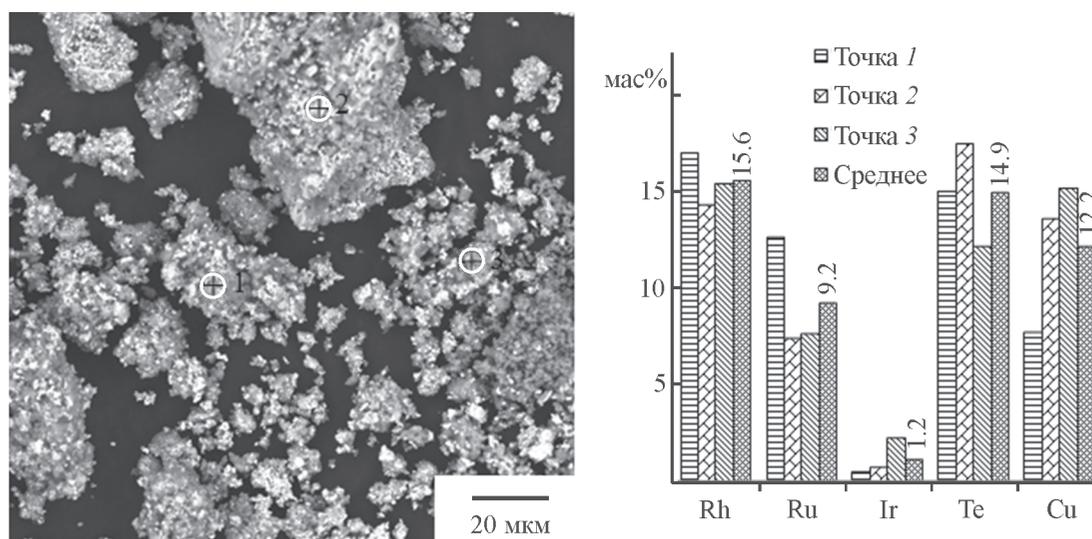
родия, рутения и иридия. Согласно микроскопическим исследованиям (см. рисунок) для концентрата характерно наличие частиц микрометровых размеров. Распределение родия и теллура в различных точках достаточно равномерное, а рутения, иридия и меди сильно изменяется (см. рисунок). Несмотря на такие высокие количества родия и рутения, на рентгенограмме фазы соединений этих элементов отсутствуют. Вероятно, родий, рутений и иридий находятся преимущественно в виде рентгеноаморфных соединений. В отличие от данных элементов палладий и платина присутствуют в виде хорошо окристаллизованных минералов. На рентгенограмме обнаружены фазы герсдорфита, ферроплатины, хонгшита, купроплатины.

При выщелачивании КМСП водой было обнаружено его аномальное поведение по сравнению с концентратами КП-1, КП-2, КПП, изученными ранее [13–15]. Процесс растворения начинается практически сразу после приведения концентрата в контакт с водой; результаты анализа приведены в табл. 2. Так, при репульсации концентрата в воде при комнатной температуре убыль массы составляет 25% с переходом в раствор 25–30% мышьяка и никеля, 5–7% селена и теллура при общей концентрации примесных цветных металлов в растворе 17 г·л<sup>-1</sup>, в том числе 3.5 г·л<sup>-1</sup> теллура и 13 г·л<sup>-1</sup> меди. Из благородных металлов в раствор переходят по 10% родия, иридия и рутения при общей их концентрации в растворе 7 г·л<sup>-1</sup>. Автоклавная обработка КМСП в воде при 180°C несколько снижает растворение примесных цветных металлов и существенно уменьшает (до 2%) переход в раствор родия, иридия и рутения при их общей концентрации около 200 мг·л<sup>-1</sup>. Вероятно, существенная часть металлов платиновой группы находится в форме водорастворимых сульфатных комплексов, а автоклавная обработка приводит к их восстановлению, в том числе и серосодержащими компонентами самого концентрата.

Таблица 1

Содержание некоторых элементов в исходном концентрате металлов-спутников платины

Благородные металлы, масс%							
Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Au	Ag	
0.11	0.52	17.02	1.97	8.37	0.022	0.67	
Неблагородные элементы, масс%							
Te	As	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Se
19.8	0.12	5.81	0.11	0.07	0.03	0.07	0.83



Обзорная микрофотография КМСП и распределение некоторых элементов по концентрату (в трех точках), согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа.

Обработка КМСП раствором серной кислоты с добавкой сульфата натрия при 180°C не обеспечивает селективность группового разделения благородных и примесных цветных металлов (табл. 3). Убыль массы концентрата составляет 50%. В раствор переходит значительное количество родия, иридия и рутения, общая концентрация их в растворе порядка 15.5 г·л<sup>-1</sup>. Увеличение расхода сульфата натрия в 2 раза (до 10% от количества концентрата) хотя и снижает суммар-

ную растворимость, но к селективности не приводит. Например, переход в раствор родия, иридия и рутения составляет соответственно 10, 20 и 30% при общей их концентрации в растворе около 12 г·л<sup>-1</sup>.

Использование 5% муравьиной кислоты приводит к растворению около 30% КМСП и не обеспечивает полного восстановления металлов платиновой группы, особенно рутения. Концентрация рутения достигает 1.5 г·л<sup>-1</sup>, что составляет около 7% от его

Таблица 2

Выщелачивание концентрата металлов-спутников платины водой при различных температурах\*

Благородные металлы										
T, °C	$\alpha_k$	параметр	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Au	Ag	
25	25.1	c, мг·л <sup>-1</sup>	<0.1	5	3790	540	2630	<0.1	25	
		$\beta$ , %	—	0.4	10	10	11	—	1.5	
180	23.8	c, мг·л <sup>-1</sup>	<0.1	<0.1	<0.1	85	110	<0.1	0.4	
		$\beta$ , %	—	—	—	1.7	0.5	—	<0.02	
Примесные цветные металлы										
T, °C	$\alpha_k$	параметр	Te	As	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Se
25	25.1	c, мг·л <sup>-1</sup>	3500	69	12 500	13	54	1.3	<0.5	115
		$\beta$ , %	7	23	85	4.5	31	1.7	—	5.5
180	23.8	c, мг·л <sup>-1</sup>	1710	25	10 630	44	66	1	<0.5	9
		$\beta$ , %	3.5	8	75	16	38	1.4	—	0.4

\*  $\alpha_k$  — степень растворения концентрата;  $\beta$  — процент извлечения элемента в раствор.

**Таблица 3**  
Сернокислотное выщелачивание концентрата металлов-спутников платины

Благородные металлы									
$\gamma, * \%$	$\alpha_k$	параметр	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Au	Ag
5	49.9	$c, \text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$	<0.1	<0.1	5400	1500	8500	<0.1	2.5
		$\beta, \%$	—	—	12	30	40	—	0.2
10	49.7	$c, \text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$	<0.1	<0.1	4200	1000	6500	<0.1	<0.1
		$\beta, \%$	—	—	10	20	30	—	—
Примесные цветные металлы									
$\gamma, * \%$	$\alpha_k$	параметр	Te	As	Cu	Fe	Ni	Pb	Se
5	49.9	$c, \text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$	22000	100	14500	140	120	20.3	115
		$\beta, \%$	45	35	99	50	70	25	5.5
10	49.9	$c, \text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$	16200	50	10900	93	75	7.5	117
		$\beta, \%$	33	17	75	35	45	10	5.5

\*  $\gamma$  – количество вводимого сульфита натрия, % от массы концентрата.

суммарного содержания в концентрате. Кроме рутения заметно растворяется иридий (1.1%) при концентрации его в растворе  $55 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ . Из примесных цветных металлов заметнее всего в раствор переходят медь, никель и железо — 80, 70 и 60% соответственно.

Наиболее перспективным (без предварительной обработки) представляется выщелачивание концентрата в щелочной среде (10% NaOH) при температуре  $180^\circ\text{C}$  (табл. 4). Переход в раствор благородных металлов существенно ниже; концентрация Rh около  $3 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ , Ru —  $15 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ . Основным компонентом

раствора является теллур ( $27.5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ ), при этом степень его извлечения достигает 55%.

Отсутствие селективности разделения, высокий процент перехода в раствор благородных металлов при разложении в воде и даже в сильновосстановительных средах приводят к необходимости проведения такой доступной, нетрудоемкой процедуры, как обжиг. Предварительный обжиг КМСП при  $600^\circ\text{C}$  в течение 2 ч сопровождается убылью массы концентрата на 25%. Наиболее перспективна последующая автоклавная обработка огарка в растворе серной кислоты. В результате автоклавной обработки при  $180^\circ\text{C}$

**Таблица 4**  
Выщелачивание концентрата металлов-спутников платины раствором NaOH при  $180^\circ\text{C}$

Благородные металлы								
параметр	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Au	Ag	
$c, \text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$	<0.1	<0.1	2.5	<0.1	15	<0.1	<0.1	<0.1
$\beta, \%$	—	—	0.01	—	0.1	—	—	—
Примесные цветные металлы								
параметр	Te	As	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Se
$c, \text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$	27 500	150	<0.1	12	<0.1	—	—	—
$\beta, \%$	55	50	—	5	—	—	—	—

в течение 60 мин произошло уменьшение массы материала на 25%, связанное с переводом в раствор около 50% теллура, 70% никеля и более 98% меди и мышьяка. Также в раствор переходят железо (15%), никель (70%) и незначительная доля свинца (5%). Основными компонентами жидкой фазы являются (г·л<sup>-1</sup>): теллур — 24, медь — 18, мышьяк — 0.3. Благородные металлы остаются в твердой фазе: концентрации их в растворе после обработки составили менее 0.1 мг·л<sup>-1</sup>. Данный подход позволил увеличить суммарное содержание благородных металлов в концентрате с 29 до 51% и получить продукт с содержанием родия более 30%, иридия 3.5%.

### Выводы

Обработка концентрата металлов-спутников платины раствором серной кислоты с добавкой сульфата натрия при 180°C приводит к растворению 50% концентрата, однако не обеспечивает селективность разделения благородных и примесных цветных металлов. Автоклавная обработка муравьиной кислотой приводит к растворению 30% концентрата, однако в этом случае в раствор переходит значительное количество рутения. Обработка концентрата раствором гидроксида натрия позволяет удалить до 55% теллура, при этом в раствор переходят незначительные количества родия и рутения. Использование предварительного обжига концентрата металлов-спутников платины с последующей автоклавной обработкой огарка в серной кислоте позволяет провести практически полное отделение благородных металлов от примесных цветных элементов и увеличить содержание благородных металлов в концентрате с 29 до 51%.

Работа частично выполнена с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Авторы выражают благодарность А. М. Жижаеву за проведение электронно-микроскопических и рентгенографических исследований.

### Список литературы

- [1] *Mpinga C. N., Eksteen J. J., Aldrich C., Dyer L.* // Minerals Eng. 2015. V. 78. P. 93–113.
- [2] *Saguru C., Ndlovu S., Moropeng D.* // Hydrometallurgy. 2018. V. 182. P. 44–56.
- [3] *Давыдов А. А., Сергеев В. Л., Мальцев Э. В., Москалев А. В., Ефимов В. Н.* // Цв. металлы. 2010. № 12. С. 41–45.
- [4] *Ефимов В. Н.* // Цв. металлы. 2003. № 6. С. 27–30.
- [5] *Асанова И. И., Лапшин Д. А., Тер-Оганесянц А. К., Анисимова Н. Н., Петров А. Ф.* // Цв. металлы. 2008. № 10. С. 34–37.
- [6] *Мельников Ю. Т., Кравцова Е. Д., Криницин Д. О.* // Цв. металлы. 2017. № 5. С. 44–49.
- [7] *Nguyen T. H., Sonu C. H., Lee M. S.* // Hydrometallurgy. 2016. V. 164. P. 71–77.
- [8] *Лапшин Д. А.* // Цв. металлы. 2014. № 5. С. 39–43.
- [9] *Шнеерсон Я. М., Набойченко С. С.* // Цв. металлы. 2011. № 3. С. 15–20.
- [10] *Huang K., Chen J., Chen Y. R., Zhao J. C., Li Q. W., Yang Q. X., Zhang Y.* // Metallurg. Mater. Transactions B. 2006. V. 37. N 5. P. 697–701.
- [11] *Доронина М. С., Карпов Ю. А., Барановская В. Б.* // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 3. С. 5–12 [*Doronina M. S., Karpov Y. A., Baranovskaya V. B.* // Inorg. Mater. 2017. V. 53. N 14. P. 1411–1417].
- [12] *Jha M. K., Lee J. C., Kim M. S., Jeong J., Kim B. S., Kumar V.* // Hydrometallurgy. 2013. V. 133. P. 23–32.
- [13] *Белоусов О. В., Белоусова Н. В., Рюмин А. И., Борисов Р. В.* // ЖПХ. 2015. Т. 88. № 6. С. 984–987 [*Belousov O. V., Belousova N. V., Ryumin A. I., Borisov R. V.* // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. N 6. P. 1078–1081].
- [14] *Белоусов О. В., Белоусова Н. В., Рюмин А. И., Борисов Р. В.* // ЖПХ. 2015. Т. 88. № 1. С. 35–39 [*Belousov O. V., Belousova N. V., Ryumin A. I., Borisov R. V.* // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. N 1. P. 31–34].
- [15] *Белоусов О. В., Белоусова Н. В., Борисов Р. В., Гризан Н. В., Рюмин А. И.* // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 4. С. 479–483 [*Belousov O. V., Belousova N. V., Borisov R. V., Grizan N. V., Ryumin A. I.* // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 4. P. 550–554].