

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ БЕДНЫХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ АФФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА В АВТОКЛАВНЫХ УСЛОВИЯХ

© О. В. Белоусов^{1,2*}, А. И. Рюмин¹, Н. В. Белоусова¹, Р. В. Борисов^{1,2**},
Н. В. Гризан^{1,2}, О. Н. Лобанова¹

¹ Сибирский федеральный университет,
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, д. 79

² Институт химии и химической технологии СО РАН —
обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН,
660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50/24
E-mail: *ov_bel@icct.ru; **roma_boris@list.ru

Поступила в Редакцию 18 октября 2019 г.
После доработки 16 декабря 2019 г.
Принята к публикации 3 марта 2020 г.

При повышенных температурах (130 и 180°C) в гидротермальных автоклавных условиях исследована возможность глубокого извлечения благородных металлов из бедных промежуточных продуктов аффинажного производства. Определены условия (температура, условия обработки) выщелачивания примесных элементов в раствор, при которых предотвращается неконтролируемое распределение благородных металлов по технологической схеме и обеспечивается их концентрирование в твердой фазе. Установлено, что переработка бедного промежуточного продукта в две стадии (щелочная и кислотная) в автоклавных условиях позволяет повысить валовое содержание благородных металлов в твердой фазе с 0.5 до 17.5 мас%, что позволяет вернуть данный продукт в цикл аффинажа. При этом более 99 мас% теллура переходит в раствор, не содержащий примесей благородных металлов и пригодный для дальнейшей переработки.

Ключевые слова: бедные промежуточные продукты; аффинаж; примесные элементы; автоклавы
DOI: 10.31857/S0044461820070130

В концентратах и промежуточных продуктах, перерабатываемых аффинажными предприятиями, в значительных количествах присутствуют примесные элементы, которые зачастую оказывают отрицательное влияние на показатели извлечения и очистки благородных металлов. Поэтому актуальной задачей является разработка методов удаления примесных элементов из цикла аффинажного производства [1, 2].

В процессе переработки концентратов металлов платиновой группы образуются значительные ко-

личества гидроксидных осадков, которые содержат незначительные, но все же заметные количества благородных металлов. В работе [3] отмечено, что эти промежуточные продукты представлены большим количеством разнообразных химических соединений, главным образом оксидами и гидроксидами цветных металлов. К преобладающим в гидроксидных осадках элементам можно отнести теллур (40–50%), свинец (5–20%), олово (5–20%), селен (2–5%). Количество других неблагородных примесей не превышает 2–3%. Содержание благородных металлов в осадках может

достигать 0.05–0.2%. Основными формами металлов платиновой группы в гидроксидных осадках могут быть как труднорастворимые компоненты, так и соединения, сорбированные на гидроксидах меди, железа, теллура, селена, олова [4].

При выборе метода переработки такого типа сырья однозначно следует отдавать предпочтение гидрометаллургическим процессам [5, 6], поскольку по сравнению с пирометаллургическими они являются более экологичными, в частности, благодаря отсутствию выбросов газообразных продуктов, содержащих серу и мышьяк [7, 8]. В свою очередь особое место среди гидрометаллургических процессов занимают автоклавные технологии [9]. В современной гидрометаллургии они относятся к одним из наиболее стремительно развивающихся и приобретают все большее значение при переработке сырья, содержащего цветные металлы, на этапах вскрытия руд, концентрирования и разделения компонентов [10–13]. К неоспоримым преимуществам автоклавных технологий можно отнести интенсификацию процессов по сравнению с открытыми системами, отсутствие потерь ценных элементов, экологическую безопасность, эффективное использование реагентов, простоту стандартизации процессов, более глубокую степень протекания реакций.

Одним из традиционных подходов к переработке бедных промежуточных продуктов аффинажного производства является последовательная обработка водными растворами щелочей и кислот в открытых системах. Однако необходимо отметить, что благородные металлы могут находиться как в растворимых, так и нерастворимых формах, а наличие растворенного кислорода может привести к частичному окислению благородных металлов и, как следствие, их неконтролируемому распределению по технологической схеме. Решить проблему можно с использованием закрытых систем (автоклавов) и введением в систему восстановителей. Кроме того, для некоторых металлов платиновой группы и их соединений, например, родия и иридия, обладающих инертностью в процессах восстановления до металлического состояния, повышение температуры свыше 100°C представляется наиболее эффективным приемом.

Ранее в работах [14, 15] показана эффективность обогащения богатых концентратов платиновых металлов (КП-1, КП-2, КПП и КМСП) в автоклавных условиях, найдены режимы, позволяющие количественно восстанавливать упорные к растворению соединения, например оксид палладия, который присутствует в концентрате платины и палладия. При этом были установлены параметры обогащения, которые

позволяют предотвратить переход благородных металлов в раствор.

Цель настоящей работы заключалась в установлении возможности глубокого извлечения благородных металлов в гидротермальных автоклавных условиях из бедных промежуточных продуктов с остаточными содержаниями металлов платиновой группы менее 0.2 мас%.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили в реакторах из нержавеющей стали Versoclave Büchi AG (Швейцария) объемом 1 и 5 л, а также в лабораторных титановых автоклавах со съемными фторопластовыми вкладышами объемом 0.15 л, конструкция которых подробно описана в работах [15, 16]. Химические реагенты имели квалификацию не ниже ч.д.а. В автоклав заливали 2.5 л 20%-ного раствора NaOH, добавляли навеску HCOONa и исследуемый образец (массой до 1 кг).

Реактор (Versoclave Büchi AG) герметизировали, включали перемешивание (импеллерная мешалка, 250–300 об·мин⁻¹), осуществляли нагрев до требуемой температуры и проводили гидротермальную обработку продукта в течение заданного времени. Далее отключали нагрев, охлаждали реактор до температуры 40°C. После разгерметизации автоклава сливали пульпу и промывные воды через сливной вентиль. Осадок отделяли от раствора фильтрованием в вакууме через фильтр «синяя лента», промывали водой до нейтральной среды и сушили при температуре 120°C в сушильном шкафу.

Дальнейшее обогащение полученного продукта проводили в растворах уксусной кислоты в автоклаве объемом 0.15 л. Для этого во фторопластовый вкладыш помещали навеску (до 50 г) образца, заливали заданный объем 6 М уксусной кислоты с добавкой муравьиной кислоты, герметизировали и нагревали при постоянном перемешивании в термостате. После термостатирования в течение заданного времени автоклав охлаждали и разбирали. Осадок отделяли, промывали и сушили по указанной выше схеме.

Содержание химических элементов в растворах определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии AAnalyst-400 (Perkin Elmer, США) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой ICP-MS 7500a (Agilent, США).

Электронно-микроскопические исследования выполняли на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM-3000 с рентгеноспектральным микроанализатором Quantax 70 (Bruker, Германия). Рентгенофлуоресцентный анализ проводили на спек-

тронметре PANalytical AxiosmAX. Расчет концентраций проводили с использованием уникального интегрированного модуля Onmian для количественного безэталоного анализа, работающего по методу фундаментальных параметров.

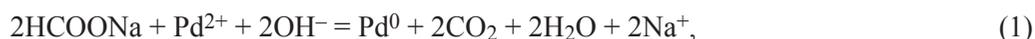
Обсуждение результатов

Исходным объектом исследований являлась проба гидроксидных осадков, выведенных из аффинажного цикла и реализованных на предприятии по получению теллура. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа пробы приведены в табл. 1. Другие благородные металлы в исходном образце указанным методом не зафиксированы.

Иная ситуация наблюдается в случае платины и рутения: степень восстановления для соединений этих металлов за 90 мин не превышает 20%. Увеличение количества восстановителя в системе повышает их содержание в твердой фазе, однако скорость реакции восстановления невелика.

Установлено, что при температурах свыше 180°C после щелочной обработки материала с добавкой формиата натрия в растворе выщелачивания методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой благородные металлы не регистрируются. Таким образом, автоклавные условия весьма эффективны для концентрирования благородных металлов в твердой фазе. Результаты электронной микроскопии с рентгеноспектральным анализом (рис. 1) показывают наличие в различных точках образца значительных количеств благородных металлов, при этом их локализация, вероятно, свидетельствует об осаждении этих элементов на имевшихся зародышах соответствующих компонентов. Так, платина ассоциирована с игольчатыми кристаллами кальцита, в других

При щелочной обработке исходного бедного промежуточного продукта в автоклавных условиях наблюдается глубокое разложение исследуемого материала, достигающее 94–96%. Полученные значения достигаются главным образом за счет растворения 99.5% теллура, более 95% селена и не менее 90% свинца. Из других примесных элементов менее эффективно в этих условиях извлекается в растворимую форму сурьма, от 50 до 75% от ее исходного содержания. Установлено, что при температуре 130°C и выше после щелочной обработки материала с добавкой формиата натрия серебро и палладий количественно концентрируются в твердой фазе. Схематично данный процесс можно представить следующим образом:



областях она не обнаружена. Светлые области на представленных микрофотографиях соответствуют преимущественно соединениям свинца, вместе с ними регистрируется серебро и палладий.

После автоклавной щелочной обработки рентгенофлуоресцентным анализом (табл. 2) надежно идентифицируются нерегистрируемые в исходных материалах родий и золото. Согласно полученным данным, с увеличением температуры при контакте исследуемых материалов с растворами гидроксида натрия увеличивается растворимость свинца (с 90 до 94% при 130 и 180°C соответственно).

Несмотря на высокую степень растворения свинца, в конечном продукте его содержание варьируется в зависимости от условий обработки от 40 до 50 мас%. Для более глубокого извлечения свинца апробирована возможность его доизвлечения растворами уксусной кислоты. Для предотвращения растворения драгоценных металлов в системе создавали восстановительные условия. При воздействии уксусной кислоты на материалы, полученные при

Таблица 1
Содержание основных элементов в исследуемом материале

Примесные элементы, мас%							
Te	Pb	Sn	Se	As	Fe	Sb	Cu
48.7	20.7	5.7	3.2	2.93	0.73	0.44	0.39
Благородные металлы, мас%							
Ag	Pd	Pt	Ru	Rh	Au		
0.34	0.063	0.043	0.041	Не обнаружено		Не обнаружено	

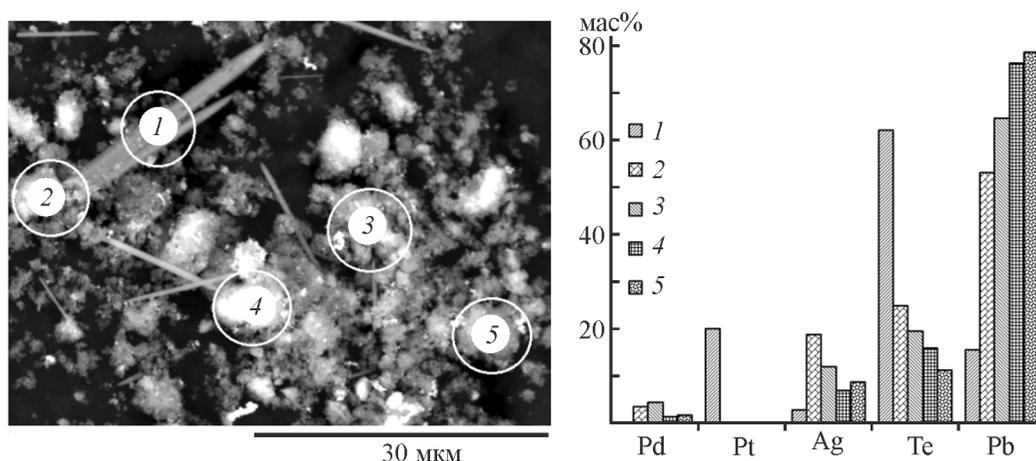


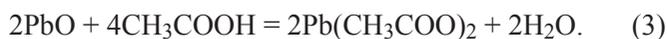
Рис. 1. СЭМ-изображение материала после щелочной обработки и массовое соотношение некоторых элементов в разных точках согласно рентгеноспектральному анализу.

Таблица 2

Содержание благородных металлов в твердой фазе после выщелачивания (180°C)

Благородные металлы, мас%					
Ag	Pd	Pt	Ru	Rh	Au
8.8	1.9	0.61	0.40	0.20	0.04

обработке бедных промежуточных продуктов аффинажного производства щелочными растворами, глубина разложения варьировалась в интервале 30–40% преимущественно за счет растворения свинца:



Результаты электронной микроскопии с рентгено-спектральным анализом материала после двустадий-

ной обработки показывают в различных точках значительные содержания серебра и палладия. Количество селена и сурьмы в данном продукте сопоставимо с содержанием теллура. Масс-спектрометрические исследования не показали присутствие благородных металлов в растворах уксуснокислого выщелачивания (рис. 2).

Результаты определения содержания основных компонентов в осадках после последовательного ще-

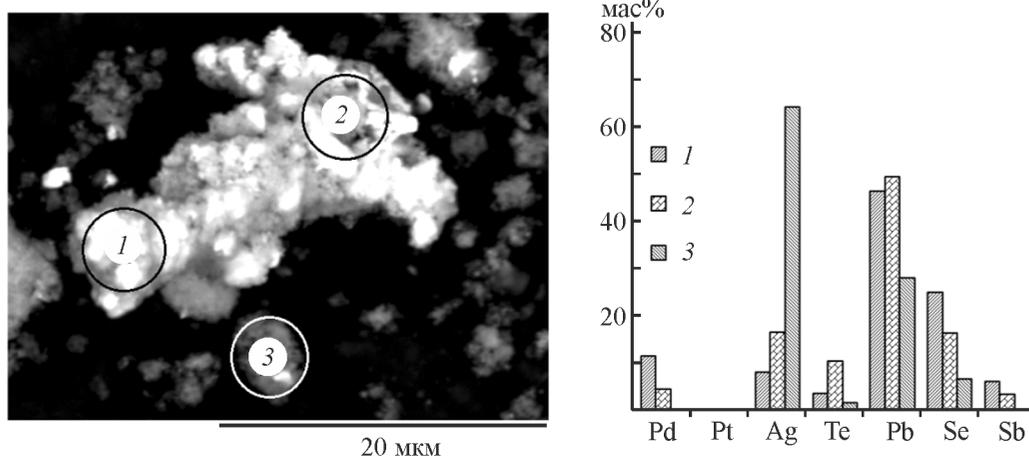


Рис. 2. СЭМ-изображение материала после двустадийной (щелочная и кислотная) обработки и массовое соотношение некоторых элементов в разных точках согласно рентгеноспектральному анализу.

Таблица 3

Содержание основных элементов в исследуемых материалах после двустадийного (щелочного и кислотного) обогащения в автоклавных условиях

Примесные элементы, мас%							
Te	Pb	Sn	Se	As	Fe	Sb	Cu
6.0–8.0	22–28	2.0–3.0	2.5–3.2	0.01–0.05	1.5–5.0	4.0–5.0	1.0–3.0
Благородные металлы, мас%							
Ag	Pd	Pt	Ru	Rh	Au		
10–12	2.0–3.0	0.9–1.2	0.6–0.9	0.27–0.33	0.07–0.08		

лочного и уксуснокислого выщелачивания (табл. 3) свидетельствуют об эффективности предложенного способа. Полученный обогащенный концентрат может быть переработан по действующим технологиям аффинажа, а растворы могут быть направлены на производство товарных теллура и свинца без примесей металлов платиновой группы.

Выводы

Найдены параметры глубокого извлечения благородных металлов в автоклавных условиях из бедных промежуточных продуктов аффинажного производства. Показано, что с увеличением температуры от 130 до 180°C улучшаются условия разделения твердой и жидкой фаз после щелочной обработки. Установлено, что при температуре 180°C драгоценные металлы концентрируются только в твердой фазе. Суммарное содержание благородных металлов в твердой фазе возрастает с 0.5 до 15–18 мас% за счет перехода в раствор примесных элементов — теллура, свинца, олова, селена, мышьяка. Данный прием позволяет вернуть обогащенный продукт в цикл аффинажа, а растворы в цикл получения товарного теллура и свинца.

Финансирование работы

Работа частично выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект АААА-А17-117021310220-0) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Благодарности

Выражаем благодарность заведующему лабораторией рентгеновских и спектральных методов анализа

к.т.н. А. М. Жижаеву за проведение инструментальных исследований.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Белоусов Олег Владиславович, ст.н.с. лаборатории гидрометаллургических процессов ИХХТ СО РАН, доцент кафедры металлургии цветных металлов СФУ, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7778-5393>

Рюмин Анатолий Иннокентьевич, доцент кафедры металлургии цветных металлов СФУ, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5215-7147>

Белоусова Наталья Викторовна, зав. кафедрой металлургии цветных металлов СФУ, проф., д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1355-7399>

Борисов Роман Владимирович, н.с. лаборатории гидрометаллургических процессов ИХХТ СО РАН, доцент кафедры обогащения полезных ископаемых СФУ, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6137-0975>

Гризан Наталья Васильевна, инженер лаборатории гидрометаллургических процессов ИХХТ СО РАН, инженер-исследователь СФУ, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7469-0081>

Лобанова Ольга Николаевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9213-1176>

Список литературы

- [1] *Safarzadeh M. S., Horton M., Van Rythoven A. D.* Review of recovery of platinum group metals from copper leach residues and other resources // *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 2018. V. 39. N 1. P. 1–17. <https://doi.org/10.1080/08827508.2017.1323745>

- [2] *Темеров С. А., Струкалев К. М., Рыжов А. Г.* Неблагородные элементы в аффинажном производстве // Цв. металлы. 2019. № 2. С. 39–44. <https://doi.org/10.17580/tsm.2019.02.06>
- [3] *Рюмин А. И., Соломатов В. В., Миронкина Н. В.* Рациональная технология отмывки гидроксидов нитрования растворов платиновых металлов // Журн. СФУ. Техника и технологии. 2012. Т. 4. № 5. С. 454–456.
- [4] *Вязовой О. Н., Михнев А. Д., Рюмин А. И.* Изучение процесса соосаждения родия и рутения в гидроксидные осадки при нитровании хлоридных растворов // Вестн. СибГАУ. 2007. № 2. С. 77–80.
- [5] *Saguru C., Ndlovu S., Moropeng D.* A review of recent studies into hydrometallurgical methods for recovering PGMs from used catalytic converters // Hydrometallurgy. 2018. V. 182. P. 44–56. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.10.012>
- [6] *Nguyen T. H., Sonu C. H., Lee M. S.* Separation of Pt(IV), Pd(II), Rh(III) and Ir(IV) from concentrated hydrochloric acid solutions by solvent extraction // Hydrometallurgy. 2016. V. 164. P. 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.05.014>
- [7] *Harjanto S., Cao Y., Shibayama A., Shibayama A., Naitoh I., Nanami T., Kasahara K., Fujita T.* Leaching of Pt, Pd and Rh from automotive catalyst residue in various chloride based solutions // Mater. Trans., JIM. 2006. V. 47. N 1. P. 129–135. <https://doi.org/10.2320/matertrans.47.129>
- [8] *Mpinga C. N., Eksteen J. J., Aldrich C., Dyer L.* A conceptual hybrid process flowsheet for platinum group metals (PGMs) recovery from a chromite-rich Cu–Ni PGM bearing ore in oxidized mineralization through a single-stage leach and adsorption onto ion exchange resin // Hydrometallurgy. 2018. V. 178. P. 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.03.024>
- [9] *Калашишникова М. И., Цымбулов Л. Б., Набойченко С. С., Колмачихина О. Б.* Перспективные направления переработки окисленных никелевых руд применительно к рудам уральских месторождений // Цв. металлы. 2019. № 8. С. 4–12. <https://doi.org/10.17580/tsm.2019.08.01>
- [10] *Латишин Д. А.* Автоклавные процессы в гидрометаллургии платиновых металлов // Цв. металлы. 2014. № 5. С. 39–43.
- [11] *Шахалов А. А., Оспанов Е. А., Набойченко С. С., Фоменко И. В.* Особенности процесса гидротермальной обработки сульфидных медно-цинковых концентратов // Цв. металлы. 2019. № 2. С. 25–32. <https://doi.org/10.17580/tsm.2019.02.04>
- [12] *Rao S., Liu Z., Qiu X., Wang D., Cao H., Tao J.* Beneficiation-hydrometallurgy combined process for the Jinbaoshan platinum group concentrate // JOM. 2019. V. 71. N 6. P. 1991–1996. <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03424-9>
- [13] *Фесик Е. В., Буслаева Т. М., Мельникова Т. И.* Синтез биметаллических Pt–W частиц в автоклавах // ЖОХ. 2019. Т. 89. № 2. С. 319–323 [Fesik E. V., Buslaeva T. M., Melnikova T. I. Synthesis of bimetallic Pt–W particles in autoclave // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. N 2. P. 309–312. <https://doi.org/10.1134/S1070363219020221>].
- [14] *Белоусов О. В., Белоусова Н. В., Борисов Р. В., Гриван Н. В., Рюмин А. И.* Автоклавная переработка концентратов, содержащих устойчивую форму оксида палладия // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 4. С. 479–483 [Belousov O. V., Belousova N. V., Borisov R. V., Grivan N. V., Ryumin A. I. Autoclave processing of concentrates containing stable form of palladium oxide // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 4. P. 550–554. <https://doi.org/10.1134/S1070427218040031>].
- [15] *Белоусов О. В., Белоусова Н. В., Борисов Р. В., Рюмин А. И.* Поведение в автоклавных условиях концентрата редких платиновых металлов // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 2. С. 154–158 [Belousov O. V., Belousova N. V., Borisov R. V., Ryumin A. I. Behavior of the concentrate of rare platinum metals in autoclave conditions // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 2. P. 186–190. <https://doi.org/10.1134/S1070427219020034>].
- [16] *Борисов Р. В., Белоусов О. В., Жижжаев А. М., Белоусова Н. В., Кирик С. Д.* Формирование дисперсных биметаллических систем палладий–золото на углеродном носителе в водных растворах при 110°C // ЖНХ. 2018. Т. 63. № 3. С. 289–295 [Borisov R. V., Belousov O. V., Zhizhaev A. M., Belousova N. V., Kirik S. D. Carbon-supported palladium–gold bimetallic disperse systems formed in aqueous solutions at 110°C // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. N 3. P. 308–313. <https://doi.org/10.1134/S0036023618030038>].