**Вязовой Олег Николаевич. Разработка технологии извлечения металлов платиновой группы из гидроксидов нитрования аффинажного производства : диссертация ... кандидата технических наук : 05.16.02 / Вязовой Олег Николаевич; [Место защиты: Иркут. гос. техн. ун-т].- Красноярск, 2010.- 155 с.: ил. РГБ ОД, 61 10-5/2624**

Учреждение Российской академии наук
Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН

На правах рукописи

0420105781

Вязовой Олег Николаевич

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ
ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ ИЗ ГИДРОКСИДОВ НИТРОВАНИЯ
АФФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

1. - Металлургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор [Михнев А.Д.

доктор технических наук, чл.-корр. РАН, профессор Пашков Г.Л.

Красноярск - 20 Юг

**Содержание**

**Введение 4**

**Глава І.Обзор технологических схем переработки промпродуктов аффинажного производства 10**

1. Процессы и условия образования гидроксидов нитрования 10
2. Способы переработки материалов, содержащих МПГ, цветные металлы и

другие элементы 12

1. Способы переработки отходов и промпродуктов аффинажного

[производства 19](#bookmark4)

1. Обобщение результатов литературного обзора. Цель и задачи работы.. .25

**Глава 2. Изучение форм нахождения и состояния металлов в**

**оксигидроксидах нитрования и продуктах их переработки 27**

1. [Методика исследования 27](#bookmark7)
2. [Результаты исследования состава исходных гидроксидов 29](#bookmark8)
3. Результаты исследования нерастворимых остатков гидроксидов после

сернокислотного выщелачивания 38

1. [Выводы 44](#bookmark15)

**Глава 3. Изучение поведения цветных металлов и МПГ в процессе нитрования хлоридных растворов 46**

1. Влияние параметров процесса «нитрования» на осаждение МПГ с

гидроксидами 46

1. Изучение поведения неблагородных элементов при нитровании

[хлоридных растворов 54](#bookmark20)

1. Исследование соосаждения платиновых металлов с гидроксидами

[нитрования 63](#bookmark22)

1. Закономерности соосаждения родия и рутения в гидроксидные осадки при нитровании хлоридных растворов Ru(Rh)-MerMen 63
2. Закономерности соосаждения платины, палладия, родия, иридия, рутения в гидроксидные осадки, при нитровании хлоридных растворов МІЙ -Meі, МПГ-МегМе2 69

**%**

1. Изучение типа соосаждения палладия, родия и рутения с осадками

гидроксидов 72

* 1. Выводы 82

**Глава 4. Разработка способов снижения содержания платиновых**

**металлов в гидроксидных осадках нитрования 84**

1. Исследования возможности извлечения МИГ из гидроксидов:

растворами кислот, щелочи, хлорида натрия 84

[4.20тмывка гидроксидов растворами нитрита натрия 90](#bookmark26)

1. [Выводы 96](#bookmark31)

**Глава 5. Разработка и опытно-промышленные испытания технологии переработки гидроксидов нитрования: 98**

1. Поисковые исследования по технологии переработки нерастворимого

[остатка сернокислотного выщелачивания гидроксидов нитрования 99](#bookmark36)

1. [Переработка растворов щелочного выщелачивания 109](#bookmark48)
2. [Переработка сульфатно-хлоридных растворов 114](#bookmark43)
3. [Технологическая схема переработки гидроксидов нитрования 117](#bookmark44)

[5.5Результаты опытно-промышленных испытаний 121](#bookmark45)

[5.6 Выводы 132](#bookmark54)

[**Общие выводы 133**](#bookmark55)

[**Список используемой литературы 135**](#bookmark56)

**Приложения 147**

Введение

Актуальность работы. Развитие различных отраслей промышленности с каждым годом требует все большего извлечения благородных металлов. Это, в свою очередь, приводит к росту цен на металлы платиновой группы (Mill’) и увеличению заинтересованности производителей вовлекать в переработку более бедное сырье, отходы.

В настоящее время доля благородных металлов, получаемых из вторичного сырья, достигает 30% от их общего производства и постоянно увеличивается. При выборе способа переработки вторичного сырья следует учитывать, что его состав в большинстве случаев существенно отличается от первичного сырья. Так, например, наличие во вторичном сырье различных синтетических материалов не позволяет автоматически для их переработки использовать технологические процессы и аппараты, разработанные для реализации процессов основного производства^ 1]

Использование вторичных сырьевых ресурсов позволяет решить ряд важнейших проблем таких как: сохранение невосполнимых природных ресурсов; улучшение экологической обстановки; снижение капитальных и энергетических затрат; повышение степени извлечения ценных компонентов и увеличение ассортимента выпускаемой продукции; создание малоотходных производств. Поэтому, выделение Mill' из бедного вторичного сырья является серьезной проблемой в мире.

На аффинажном предприятии ОАО «Красцветмет», перерабатывающем концентраты МПГ ЗФ ОАО ГМК «Норильский Никель», комбината «Североникель», в соответствии с принятой технологической схемой производства, образуется ряд промпродуктов и отходов, содержащих МПГ, серебро, золото.

Одним из таких продуктов являются получаемые в процессе аффинажа металлов-спутников платины осадки, в практике аффинажа МПГ именуемые «гидроксиды процесса нитрования». Характерной особенностью гидроксидов нитрования (ГН) является то, что их основа представлена большим числом различных химических соединений, главным образом, оксидами и гидроксидами неблагородных металлов и элементов.

До последнего времени ГН либо перерабатывали плавкой, либо отгружали на предприятия медно-никелевой отрасли (с содержанием менее 1%МПГ).

Однако, при переработке гидроксидов методом плавки все цветные металлы и МІ 1Г коллектируются в сплаве, который поступает на операцию хлорирования в солянокислой среде. При этом в раствор переходят МПГ и цветные металлы, которые, в конечном итоге, вновь осаждаются в гидроксиды при нитровании хлоридных растворов аффинажа металлов спутников платины. Таким образом, отсутствует канал вывода цветных металлов из цикла аффинажного производства.

В настоящее время переработка этих материалов на предприятиях медно-никелевой отрасли прекращена, вследствие того, что ГН содержат в большом количестве вредные для технологии получения меди и никеля примеси: олово, железо, свинец, мышьяк. Это привело к росту задолженности платиновых металлов в незавершенном производстве. В связи с вышеперечисленным, разработка технологии переработки ГН является актуальной задачей.

**Цель диссертационной работы.** Целью настоящей работы является развитие исследований в области физико-химических закономерностей процессов распределения МПГ и примесных элементов на операции нитрования и процессов селективного выделения МПГ и примесных элементов из ГН, а также разработка, на этой основе, технологии переработки ГН.

Для достижения цели необходимо было решить следующие задачи:

* установить формы нахождения цветных металлов в гидроксидах нитрования и в продуктах их переработки;
* определить влияние различных параметров процесса нитрования на содержание МПГ в гидроксидах нитрования и формы их соосаждения;
* выявить и обосновать технологические параметры процессов селективного выделения МПГ и примесных элементов из гидроксидов нитрования;

-разработать, испытать в производственных условиях технологию комплексной переработки гидроксидов нитрования, образующихся при аффинаже МПГ.

Работа проводилась в соответствии с планами НИР ИХХТ СО РАН при поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ ( НШ-2149.2008.3 Исследование гетерогенных систем и процессов в комплексной переработке полиметаллического сырья. Научный руководитель: чл.-корр. РАН Г.Л. Пашков)

На защиту выносятся:

* результаты исследований состояния и предполагаемые формы нахождения цветных металлов и элементов в ГН и продуктах их переработки;
* результаты исследования влияния параметров процесса «нитрование» на соосаждение МПГ с гидроксидами, а так же поведение и распределение цветных металлов и примесных элементов при нитровании хлоридных растворов;
* закономерности селективного выщелачивания МПГ и цветных металлов из гидроксидов нитрования;
* технологическая схема переработки ГН.

Методы исследований Состояние цветных металлов в продуктах изучали физико-химическими методами, включая рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), рентгенофазовый анализ (РФА), гамма-резонансную (мёссбауэровскую) спектроскопию (ГРС), термогравиметрию (ТГМ) для твердых образцов и атомную абсорбцию (АА), атомно-эмиссионную спектроскопию (АЭС) для растворов. На основе полученных данных и с учетом химического состава фаз, а также с привлечением известных литературных сведений сделаны выводы о формах нахождения элементов в гидроксидах нитрования. Процессы соосаждения МИГ в гидроксиды и закономерности селективного выщелачивания исследованы с применением пробирного, гравиметрического, атомно­эмиссионного, рентгеноспектрального методов анализа.

**Научной новизной работы** обладают следующие, защищаемые в работе результаты:

1 .Систематизированы и выявлены формы нахождения и степени окисления цветных металлов в гидроксидах нитрования и продуктах их переработки. Установлено, что в гидроксидах железо имеет степень окисления (+3), олово (+2), теллур (+4), медь (+1 и +2), мышьяк (+3), селен (О и +4). После сернокислотного выщелачивания Sn+2 переходит в степень окисления Sn+4, теллур остается в виде Те+4, но и частично окисляется до Те+6. Свинец, мышьяк и селен сохраняют степени окисления. Степень окисления железа (+3) подтверждена методом ГРС, единственной фазой железа является аморфный гидратированный оксид , Fe0(0H)-H20

гидратированный гетит;

1. Показано, что элементы, не склонные к образованию собственных гидроксидов (селен, свинец), при обработке хлоридных растворов нитритом натрия довольно полно осаждаются за счет образования труднорастворимых соединений (подтвержденных данными РФ А халькоменит CuSe03\*2H20, молибдоменит PbSeC>3, плюмботеллуритРЬТеОз).
2. Установлен тип соосаждения МИГ в ГН и доказано, что основной причиной является адсорбция и, в меньшей степени, окклюзия.

4,Определены коэффициенты межфазного перехода (соосаждения) родия и рутения в гидроксидные осадки при нитровании растворов различных примесных элементов и установлено, что наиболее сорбционно­активными для них являются гидроксиды железа и теллура. Так коэффициент соосаждения родия для гидроксидов железа и теллура составил (14,2 и 13,2)\* 10'3г/г, а для рутения (20,26 и 15,31)\*10‘3г/г соответственно.

**Обоснованность и достоверность результатов** подтверждаются использованием надежных химических и физико-химических методов анализа, применением современных средств измерений, статистической обработкой результатов, результатами промышленных испытаний.

**Практическая значимость работы заключается** в создании технологии переработки гидроксидов нитрования. Промышленное внедрение данной технологии обеспечит извлечение МПГ более 95% в богатые концентраты (шлам электрохимического рафинирования и тяжелый сплав), которые могут быть направлены в аффинаж после предварительного удаления свинца из сплава и меди из шлама. Сквозное извлечение МПГ по технологической цепи составит около 99%. Данная технология позволяет количественно вывести из цикла аффинажного производства селен, олово, теллур и мышьяк в виде вторичных гидроксидов, содержащих менее 50г/т МПГ, Au, Ag, либо в виде селективных продуктов: селен-теллурового концентрата, катодной меди и гидроксида железа и олова. Технология характеризуется высокой производительностью, рациональным использованием реагентов, простотой аппаратурного оформления и экологической безопасностью.

**Реализация результатов работы**

На ОАО «Красцветмет» были проведены опытно-промышленные испытания, которые подтвердили результаты лабораторных исследований и уточнили оптимальные режимы технологии, что подтверждается актом (Приложение 1). Кроме того, с 2007 года осуществляется строительство участка с планируемым запуском в июне 201 Ого да, где произойдет внедрение технологии. Бизнес-план на «Создание участка по переработке отходов аффинажного производства» показал, что при выходе на запланированную мощность и после выплаты кредитных средств чистая прибыль от использования разработанной технологии составит до 204 млн. рублей в год.

**Апробация работы.**

Материалы диссертации докладывались на: Конференции молодых ученых -2006,2007г 10-12 апреля ИХХТ. СО РАН г. Красноярск; Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Анализ состояния и развития Байкальской природной территории: минерально-сырьевой комплекс» 20-24 июня 2006г. Улан-Уде; Международной конференции по химической технологии (посвященной 100-летию со дня рождения академика Николая Михайловича Жаворонкова). Москва, 17-23 июня 2007г; Международной научно-практической конференции «Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы».МИСиС Москва, 16-18 февраля 2009г; Международном конгрессе «Цветные металлы Сибири-2009» 8-10 сентября 2009г. Красноярск.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы 4 статьи , 6 тезисов докладов, в т.ч. три статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

**Структура работы.** Материалы диссертации изложены на **147** страницах, включая 29 рисунков и 63 таблицы. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, включающей **5** глав, выводов, списка цитируемой литературы из **115** источников и приложений.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Установлено, что в состав исходных гидроксидов нитрования входят окисленные и не окисленные элементы — Fe+3, Sn+2,Te+4,Cu+1 и Cu+2, Ni+2, Pb+2, As+3, Se° и Se+4, а также хлор. Единственной фазой железа является аморфный гидратированный оксид (гидроксид) Fe(OH)3, формула которого отражает общую стехиометрию, но может быть представлена также в виде гидратированного гетита Fe0(0H)-H20. Степень окисления железа подтверждена методом ГРС.
2. В нерастворимых остатках от сернокислотного выщелачивания гидроксидов нитрования железо сохраняется степень оксисления Fe+3. Олово во всех НО-1 переходит в степень окисления Sn+4, теллур остается в виде Те+4 но окисляется до Те+6. Свинец, мышьяк и селен сохраняют степени окисления, как в исходных ГН — Pb+2, As+3, Se+4 и Se°. Основной формой металлов являются гидратированные сложные оксиды, а также PbS04.
3. Определено влияние различных параметров процесса нитрования на содержание МПГ в гидроксидах, таких как длительности прогрева пульпы, значение pFI, добавка хлорида аммония. Установлено, что содержание родия в гидроксидах практически не зависит от наличия в исходных растворах от О до 40 г/л хлорида аммония.

Наличие солевого фона (50-100г/л NaCl) существенно снижает извлечение цветных металлов в гидроксидный осадок. Такие элементы, как никель, марганец, кобальт, кадмий, молибден, цинк и селен осадка не образуют.

При нитровании многокомпонентных систем показано, что элементы, не образующие собственных гидроксидов, либо склонные к образованию растворимых нитритных комплексов, довольно полно соосаждаются при наличии другого компонента, за счет образования труднорастворимых соединений.

1. Определены коэффициенты соосаждения платины, палладия, иридия, родия и рутения в гидроксидные осадки при нитровании хлоридных растворов различных цветных металлов. Элементами, в наибольшей степени «ответственными» за осаждение родия и рутения в гидроксидные осадки нитрования, являются железо и теллур. Их влияние в наибольшей мере проявляется при высокой концентрации в растворах данных элементов и низкой концентрации остальных.

Проведенные исследования позволяют утверждать, что адсорбционный механизм соосаждения палладия, родия и рутения играет доминирующую роль, кроме того, вклад вносит и окклюзия.

1. Извлечение платины и палладия в раствор происходит по мере растворения гидроксидов меди и никеля, а родия и иридия по мере растворения фазы гидратированного оксида теллура. Рутений переходит в раствор в процессе растворения фазы оксигидроксида железа.

Производственные испытания отмывки некондиционных гидроксидов нитрования растворами NaNC>2 с возвратом его в процесс нитрования МПГ, показали, что обеспечивается высокое извлечение МПГ (50-80%), снижается обводнение процесса в целом, однако это эффективно только для неотмытых и слабосорбированных форм МПГ.

1. Разработана и испытана в опытно-промышленном масштабе технология переработки осадка сернокислотного выщелачивания гидроксидов нитрования и образующегося сернокислотного раствора Си и МПГ. Основным достоинством разработанной технологии является то, что более 95% МПГ напрямую вовлекаются в цикл аффинажного производства, такие элементы, как селен, теллур, олово и мышьяк выводятся в отдельные концентраты с содержанием МПГ менее 20-5Ог/т, которые могут быть переработаны смежными металлургическими предприятиями с возвратом МПГ.