

УДК 669.23:621.926.3/7

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ВСКРЫТИЯ УПОРНЫХ ПРОМПРОДУКТОВ АФФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Часть 1. Влияние механоактивации на структуру и реакционную способность металлов спутников платины и материалов их содержащих

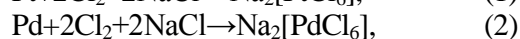
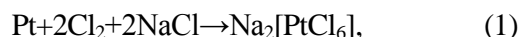
© 2013 Е.А. Павлов, Э.В. Мальцев, А.А. Гуцинский

ОАО «Красцветмет» г. Красноярск

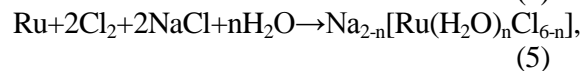
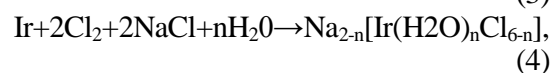
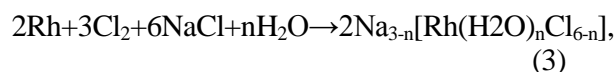
Обсуждаются известные способы растворения металлов – спутников платины. Повышение степени перевода их в растворимые формы из упорных промпродуктов аффинажного производства за один технологический цикл является актуальной задачей, так как снижает долю незавершенного производства и степень задолженности по металлам. С целью интенсификации технологических процессов предложено и обосновано использовать механоактивацию. Проверяется влияние предварительной механоактивации на физико-химические свойства чистых порошков металлов-спутников и упорных промпродуктов аффинажного производства.

Ключевые слова: металл, платина, упорные промпродукты, полнота вскрытия, механоактивация

Тенденция снижения качества концентратов, содержащих платиновые металлы, и, как следствие, снижение степени извлечения этих металлов за одну технологическую операцию, требует разработки новых технологических приемов или методов интенсификации действующих процессов. Недостаточное прямое извлечение платиновых металлов на различных технологических переделах приводит к росту незавершенного производства, что сопровождается задалживанием ценных компонентов. Трудность вскрытия или упорность платиновых материалов, в основном, определяется присутствием в них металлов – спутников платины (МСП): родия, иридия, рутения. Решение задачи повышения химической активности, как самих упорных материалов, так и применяемых для их активации реагентов, может быть осуществлено путем использования в технологии аффинажа одного из эффективных методов воздействия на материалы – механоактивации. Выбор метода вскрытия концентратов и промпродуктов аффинажного производства зависит от содержания в них платины, палладия и МСП. При высокой концентрации платины, палладия и низкой МСП вскрытие осуществляется жидкофазным хлорированием в растворе хлорида натрия, достигая практически полного перевода в раствор платины и палладия (>99%) [1]. Химическое взаимодействие протекает по следующим реакциям:

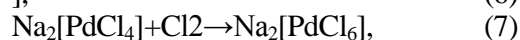
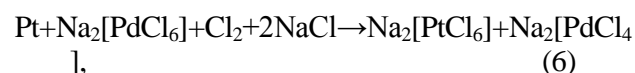


Также в раствор частично переходят и МСП:



где $n=1, 2$.

В растворе Pd(4+) является хорошим окислителем, что приводит к дополнительному взаимодействию:



Известны и другие способы, позволяющие переводить в раствор платину и палладий, например, царсководочное растворение [2], электролиз в растворе азотной кислоты [3], выщелачивание в серной кислоте при нагревании [2]. Кроме Pt, Pd в раствор частично переходят и МСП, однако указанные способы менее эффективны, чем жидкофазное хлорирование. Для перевода Pt и Pd в раствор применимы все способы, позволяющие вскрывать коллективно МСП.

При малой концентрации Pt, Pd и относительно высокой МСП вскрытие целевых компонентов осуществляется [4, 5]: спеканием с перекисью бария, сплавлением с перекисью натрия, гидроксидом натрия, калия в присутствии азотнокислых солей, с более активными металлами,

Павлов Евгений Александрович, кандидат технических наук, начальник отделения опытно-производственного цеха. E-mail: pea@krastsvetmet.ru
Мальцев Эдуард Владимирович, заместитель генерального директора. E-mail: emalcev@krastsvetmet.ru
Гуцинский Андрей Анатольевич, инженер-исследователь опытно-производственного цеха

например, цинком, оловом, свинцом, висмутом. Известно [6] электрохимическое растворение МСП в растворах соляной кислоты, смеси серной и фосфорной кислот, а так же под действием переменного тока в соляной, азотной кислотах. Твердофазное хлорирование позволяет перевести МСП в водорастворимые состояние. Наиболее интенсивно хлорирование протекает в присутствии галогенидов щелочных металлов [1]. Из перечисленных выше способов, на наш взгляд, наиболее простым и наименее затратным является спекание с перекисью бария, поэтому интенсификацию вскрытия упорных промпродуктов мы проводили, ориентируясь именно на этот способ. При обычных условиях реализации способа спекания упорных промпродуктов с перекисью бария степень извлечения целевых компонентов в раствор составляет $75 \div 85$ масс.%. Это один из наиболее высоких показателей для перечисленных выше способов за один цикл, в разумный период времени (3-4 часа). Выбор метода, с помощью которого осуществлялась интенсификация, основан на простоте его реализации и данных литературного обзора по его эффективности.

Из анализа литературы [7, 8] по теории и экспериментально апробированным данным в области механоактивации (повышения химической активности твердых веществ в результате высокоэнергонапряженного механического воздействия на них) следует, что в начальный период времени механического воздействия после разрушения исходных агрегатов твердых веществ происходит процесс их доизмельчения. Крупность частичек обрабатываемого материала после разрушения агрегатов обычно не превышает минимально возможный «критический» размер частиц ($\sim 0,1$ мкм). Эффективность измельчения (от исходного размера частиц до «критического») зависит от фактора энергонапряженности механического воздействия, продолжительности обработки, среды и происходит, согласно обобщенной теории Гриффитса-Орвана-Рейбиндера, через ряд этапов образования микротрещин. В поверхностно-активных средах с увеличением пластической деформации разница удельных работ образования новых поверхностей при необратимом удлинении образцов по сравнению с вакуумом уменьшается, причем тем существеннее, чем активнее среда.

Существуют следующие подходы к обоснованию результатов механоактивационного воздействия на вещество: тепловая модель, модель короткоживущих активных центров, дислокационная модель. Согласно тепловой (магма-плазма) модели, выделяющаяся при механическом воздействии энергия значительно

превосходит теплоту плавления обрабатываемого вещества и вследствие недостаточной теплопроводности приводит не только к его частичному подплавлению, но и испарению с возникновением такого состояния, в котором оно находится в виде ионов и электронов (плазма). Механизм механохимической реакции при этом обусловлен процессами, происходящими в плазме, а также кристаллизации и аморфизации расплава, образующегося в результате кратковременного (10^{-8} с) теплового импульса при контакте трущихся тел.

Установлена (Таммом и Шокли) возможность образования особых электронных состояний в результате обрыва строгой периодичности потенциала взаимодействия между атомами обрабатываемого вещества. Электронные состояния возникают как на поверхности (уровни Тамма), так и на дислокациях или точечных дефектах. Состояния Шокли возможны на поверхности твердых тел, у которых связи между атомами в решетке частично или полностью разорваны – висячие связи. При разрушении кристаллитов механохимические реакции являются результатом неравновесных состояний в вершине (носке) трещины, которые рассматривают как высокоэнергетические колебательно-возбужденные состояния приповерхностных частиц. Активные состояния, связанные с формированием сколов, нестабильны и известны как «короткоживущие активные центры», имеющие время релаксации до 10^{-4} с. На контакте соприкасающихся частиц при механоактивации возникают значительные импульсы давления и температур. Коэффициент диффузии при таких условиях имеет значение на несколько порядков больше, чем обычно наблюдается в твердых телах. Данные процессы также сопровождаются и пластическим течением, при котором значительно интенсифицируется массоперенос, в том числе и для металлов, у которых энергия связи составляет 250-400 кДж/моль. Приближаясь к размеру частиц, близкому к критическому, происходит интенсивное нарастание искажений в тонкой кристаллической структуре, приводящее, в конечном счете, к их аморфизации. Наличие искажений также связано с различными структурными дефектами обрабатываемого вещества, которые вносят основной вклад в его избыточную энергию. Все перечисленные выше явления, подтвержденные расчетно и экспериментально, приводят к интенсификации различных процессов, в том числе измельчению, гомогенизации и спеканию.

Исследования по влиянию механоактивации на физико-химические свойства родия, иридия, рутения проводили на индивидуальных порошках МСП с размером частиц $0,8$

мм. Содержание основного компонента в каждом из отдельных порошков не менее 99,9%. Размер ~70% частиц индивидуальных металлов принадлежит фракции -300 +100 мкм. Для исследования влияния механоактивации на упорные

промпродукты аффинажного производства были взяты типичные образцы тяжелого сплава промпродуктов (ТСПП) и тяжелого сплава спутников (ТСС), состав которых приведен в табл. 1.

Таблица 1. Содержание платиновых металлов в упорных промпродуктах аффинажного производства

Наименование упорного промпродукта	Содержание, % масс.					
	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	ΣМПГ*
ТСПП №1	7,0	22,5	9,0	0,5	1,9	40,9
ТСПП №2	8,6	23,6	7,1	0,6	2,0	41,9
ТСС №1	6,5	8,0	17,1	4,0	11,1	46,7
ТСС №2	5,6	8,3	9,9	3,3	7,1	34,2

Примечание: * - сумма металлов платиновой группы

Материал ТСПП принадлежал фракции -1 мм при размере ~70% частиц фракции -600 +200 мкм, материал ТСС принадлежал фракции -0,4 мм при размере ~70% частиц -200 +63 мкм. Механоактивацию проводили в планетарной мельнице АИР-0,015М, разработанной институтом «Гидроцветмет» (г. Новосибирск). Режим обработки был выбран с учетом возможности дальнейшей реализации полученных результатов в механоактиваторах других типов. Он включал:

- скорость вращения водила 77 ± 3 рад·с⁻¹;
- центростремительное ускорение по оси барабана 450 м·с⁻²;
- соотношение массы загрузки к массе мелющих тел 1:35;
- среда обработки «сухая».

Мелющие тела и помольный стакан выполнены из гранитопарфира, для исключения их механохимического взаимодействия с обрабатываемым материалом. Степень аморфизации материала (A_m) определяли из соотношения [7]:

$$A_m = 100[1 - I_n/I_k], \quad (8)$$

где: I_n – интенсивность основного рефлекса; I_k – интенсивность основного рефлекса после механоактивации.

МСП даже в мелкодисперсном состоянии характеризуются высокой устойчивостью по отношению к химическому воздействию различных реагентов – кислот, щелочей. Их устойчивость обусловлена высокой энергией кристаллической решетки. Рентгеноструктурные исследования исходных порошков МСП показали, что их дифрактограммы представлены рефлексами соответствующими металлическому родию, иридию и рутению с высокой степенью окристаллизованности. Выщелачивание порошков МСП в царской водке подтвердило их практическую нерастворимость.

Исследование влияния продолжительности механоактивации на гранулометрический состав порошков МСП показало, что измельчение их происходит лишь при обработке, не превышающей 5 мин, дальнейшее увеличение продолжительности механоактивации до 30 мин. не сопровождается измельчением. После 5 мин. механоактивации до ~70% частиц МСП принадлежит фракции -70 +30 мкм.

Дифрактограммы порошков после механоактивации не содержат посторонних рефлексов, рефлексы же основного вещества претерпели значительные изменения, произошло снижение их интенсивности и увеличение полуширины. Именно эти изменения указывают на перевод вещества в состояние с частичной степенью аморфизации, приводящей к снижению энергии кристаллической решетки. Выщелачивание в царской водке порошков МСП с максимальной для каждого из них степенью аморфизации: родий – 83%, иридий – 81%, рутений – 63%, показало частичный их переход в раствор. Извлечение МСП составило: родий – 1,6%, иридий – 1,1%, рутений – 0,8%.

Из полученных результатов следует, что наиболее существенные изменения в процессе механоактивации претерпел родий, у него была достигнута большая степень аморфизации и большее извлечение в раствор. Полученные результаты хорошо коррелируют с величинами энергии металлической связи атомов МСП (эВ): родий – 5,8, иридий – 6,9, рутений – 6,7 [9]. Так как механическое воздействие на твердое тело возможно только через его поверхность, то именно поверхность и будет претерпевать основные структурные искажения, величина которых к центру частиц должна снижаться за счет упрочнения. Рентгеноструктурные исследования нерастворимых остатков после выщелачивания

МСП показали возрастание степени их окристаллизованности.

Результаты исследований позволяют предсказать различие в поведении МСП до и после механоактивации при их выщелачивании. Так, при выщелачивании в царской водке непосредственно на поверхности металла адсорбируются молекулы воды и ионы хлора. Величина кулоновской силы между катионом металла и анионом хлора недостаточна для преодоления энергии его металлической связи, создаваемой квазиоднородной плотностью отрицательного заряда внешних электронов. Интенсивное механическое воздействие приводит к искажению поверхности и структуры, что сопровождается нарушением квазиоднородной плотности отрицательного заряда. В отдельных местах происходит снижение энергии связи, что и способствует

достижению наблюдаемой нами частичной растворимости МСП. Получаемый после обогатительной плавки ТСПП содержит не только платиновые, но и ряд неблагородных металлов, энергия металлической связи которых меньше, чем у МСП. Поскольку величина энергии связи атомов влияет на степень аморфизации кристаллической структуры, то для ТСПП можно ожидать значительно большего искажения структуры и повышения химической активности отдельных его компонентов, чем для чистых МСП. Рентгеноструктурный анализ ТСПП показал, что он является рентгеноаморфным.

Было изучено влияние продолжительности механоактивации ТСПП №1 и №2 (табл. 1) на степень извлечения платиновых металлов в раствор при царсководочном выщелачивании, результаты исследований приведены в табл. 2.

Таблица 2. Влияние продолжительности механоактивации тяжелого сплава промпродуктов на извлечение платиновых металлов

Исходный материал	Продолжительность механоактивации, мин	Извлечение, % масс				
		Pt	Pd	Rh	Ir	Ru
ТСПП №1	0	92,2	90,1	42,9	17,4	39,0
☒	5	92,3	91,1	45,9	17,0	38,7
☒	10	94,1	93,4	60,3	16,4	37,3
☒	15	94,9	95,0	67,9	16,4	37,0
☒	30	95,7	96,2	81,5	16,5	36,9
ТСПП №2	0	88,1	91,2	34,7	22,3	28,3
☒	2	92,3	94,8	53,2	18,8	25,2
☒	15	93,5	96,1	58,8	15,1	22,1
☒	30	94,7	96,5	67,3	13,6	20,0

Из полученных данных следует, что влияние механоактивации на свойства платиновых металлов, входящих в состав ТСПП, неоднозначно. Так, извлечение родия в раствор с увеличением продолжительности механоактивации ТСПП до 30 мин возросло в два раза, а иридия и рутения даже несколько снизилось. Извлечение Pt и Pd в раствор возрастает на 3-5%. Наиболее вероятно, что объяснение полученных результатов кроется в конкретной специфике группового влияния компонентов ТСПП на индивидуальные свойства каждого из входящих в него платиновых металлов. Таким образом, в отличие от чистых родия, иридия, рутения механоактивация рентгеноаморфного сплава, бедного по МСП, оказывает значительное влияние на его свойства, переводя родий в более растворимое состояние, чем иридий и рутений.

Одним из наиболее упорных промпродуктов аффинажного производства является ТСС, который получается после нескольких операций выщелачивания ТСПП. Сокращение массы ТСС, поступающей на предварительные, затратные операции перевода ТСС в активированное

состояние, является актуальной задачей. Нами была проверена возможность сокращения массы ТСС с использованием предварительной его механоактивации и последующим выщелачиванием. Для исследования из текущей партии был взят типичный по составу ТСС (табл. 1, ТСС №1). Предварительный анализ гранулометрического состава и удельной поверхности ТСС после механоактивации показал, что наибольшее его измельчение происходит при продолжительности обработки, не превышающей 5 мин, при этом до 70% частиц ТСС принадлежит фракции -100 +50 мкм. Дальнейшее увеличение продолжительности механоактивации до 30 мин так же сопровождается изменением гранулометрического состава, но более медленно, при этом до 70% частиц ТСС принадлежит фракции -50 +25 мкм. Удельная поверхность ТСС при его механоактивации непрерывно возрастает с 0,1 для исходного до 0,8 м²/г при продолжительности обработки 30 мин. Результаты по выщелачиванию ТСС после механоактивации приведены в табл. 3.

Таблица 3. Влияние продолжительности механоактивации ТСС на сокращение массы и поведение платиновых металлов при его выщелачивании

Продолжительность механоактивации, мин	Выход нерастворимого остатка, %	Содержание МПГ в но, %					
		Извлечение МПГ в р-р, %					
		Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	ΣМПГ*
0	74,0	<u>7,34</u>	<u>9,71</u>	<u>22,2</u>	<u>5,32</u>	<u>14,78</u>	<u>59,35</u>
		16,4	10,2	3,4	1,5	0,6	5,8
2	64,3	<u>8,27</u>	<u>11,06</u>	<u>25,4</u>	<u>6,16</u>	<u>16,96</u>	<u>67,85</u>
		18,2	11,1	3,9	1,0	0,8	6,3
15	63,3	<u>8,18</u>	<u>10,74</u>	<u>24,67</u>	<u>6,16</u>	<u>17,07</u>	<u>66,82</u>
		20,3	15,0	8,1	2,5	1,7	9,2
30	62,3	<u>8,42</u>	<u>11,03</u>	<u>24,5</u>	<u>6,1</u>	<u>16,88</u>	<u>66,98</u>
		19,3	14,1	10,0	2,9	2,3	9,3

Примечание.*- сумма металлов платиновой группы

Из анализа полученных результатов следует, что уже двухминутная обработка ТСС в механоактиваторе уменьшает выход нерастворимого остатка на 10%, при этом суммарное извлечение платиновых металлов осталось практически на прежнем уровне. С учетом происходящего измельчения и увеличения удельной поверхности ТСС в начальный период механоактивации, продолжительность механоактивации меньше 5 мин, уменьшение массы нерастворимого остатка является результатом растворения недовыщелоченной при вскрытии ТСПП части неблагородных металлов. Дальнейшее увеличение продолжительности механоактивации ТСС до 15 мин приводит к росту степени извлечения МСП. Учитывая, что с увеличением продолжительности механоактивации ТСС интенсивность его измельчения и увеличения удельной поверхности значительно снижается по сравнению с начальным периодом, а также, что 20-30% ТСС приходится на долю МСП, то по аналогии с чистыми родием, иридием и рутением можно считать, что повышение их извлечения связано с изменением свойств ТСС в поверхностном слое его частиц. При механоактивации ТСС в течение 30 мин степень перехода платиновых металлов в раствор, по сравнению с исходным, увеличивается в 2 раза, но по абсолютной величине прирост невелик (с 5,8 до 9,3%), а масса нерастворимого остатка уменьшается дополнительно на 2%. Таким образом, механоактивация и последующее выщелачивание позволяют сократить массу ТСС, поступающего на затратные операции его перевода в активированное состояние, на 10%. Однако получаемый при этом раствор имеет низкую концентрацию платиновых металлов особенно МСП (г/л): родий – 2,7-2,9; иридий – 0,2-0,3; рутений – 0,3-0,4, что осложняет его дальнейшую переработку.

Выводы:

1. Изучено влияние механоактивации на степень аморфизации и химическую активность МСП, показано, что снижение энергии кристаллической решетки МСП, приводящее к частичной их растворимости, имеет место в поверхностном слое.
2. Установлено, что из МСП наибольшее влияние механоактивация оказывает на родий.
3. Показано, что механоактивация ТСПП при последующем его выщелачивании повышает извлечение платины и палладия на 3-5%, увеличивает в ~2 раза извлечение родия и несколько снижает извлечение иридия и рутения.
4. Установлена нецелесообразность предварительной механоактивации ТСС с целью сокращения его массы выщелачиванием перед операцией перевода в активированное состояние.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Буслаева, Т.М. Химия и технология платиновых металлов. (Лекционный курс). – М., 1999. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://xreferat.ru/108/1227-1-himiya-i-tehnologiya-platinovyh-metallov.html>
2. Масленицкий, И.Н. Металлургия благородных металлов / И.Н. Масленицкий, Л.В. Чугаев, В.Ф. Борбат и др. – М.: Металлургия, 1987. 432 с.
3. Мюллер, Л.Р. Растворение палладия в азотной кислоте / Л.Р. Мюллер, Е.Я. Афанасьева-Потептун // Неорганическая химия. 1957. Т. 2. В.6. С. 1306-1316.
4. Павлов, Е.А. Энергосберегающий способ перевода в растворимую форму металлов-спутников платины / Е.А. Павлов, Э.В. Мальцев, А.А. Гуцинский и др. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2012. Том 14, №4(5). С. 1273-1276.
5. Бимши, Ф.Е. Аналитическая химия благородных металлов. – М.: Мир, 1969. Ч.1, 2. 698 с.
6. Вячеславов, П.М. Гальванотехника благородных и редких металлов / П.М. Вячеславов, С.Я. Грилихас, Г.Е. Буркат и др. – Л.: Машиностроение, 1970. 248 с.

7. Авакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1979. 254 с.
8. Болдырев, В.В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. – Новосибирск: Наука, 1983. 64 с.
9. Химия и периодическая таблица / Пер. с япон. под ред. К.М. Сайто – М.: Мир, 1982. 320 с.

INTENSIFICATION OF RECOVERY PROCESS FOR RELUCTANT INTERMEDIATES OF REFINING PRODUCTION

Part 1. The mechanical activation influence on structure and reaction ability of platinum accompanying metals and materials containing them

© 2013 E.A. Pavlov, E.V. Maltsev, A.A. Guschinskiy

JSC “Krastsvetmet”, Krasnoyarsk

The well-known methods for platinum accompanying metals dissolution are discussed. To increase the degree of their transformation from reluctant refining intermediates into soluble forms in one process cycle is an actual problem, as it reduces the unfinished production proportion and the metals amounts owed. In order to intensify processes the mechanical activation application has been proposed and proved. The effect of preliminary mechanical activation on the physical and chemical properties of pure platinum accompanying metal powders and of reluctant intermediates of refining is explored.

Key words: metal, platinum, reluctant refining intermediates, completeness of recovery, mechanical activation

*Evgeniy Pavlov, Candidate of technical Sciences, Chief
of the Division at Testing and Production Workshop.*

E-mail: pea@krastsvetmet.ru

Edward Maltsev, Deputy General Director. E-mail:

emalcsev@krastsvetmet.ru

*Andrey Guschinskiy, Engineer-Explorer at the Testing
and Production Workshop*