

РАЗДЕЛ V

ПРОИЗВОДСТВО
БЛАГОРОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ДОИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЙ НОВЫХ ТИПОВ

И.И. Бакшеева¹, В.И. Брагин^{1,2}

¹ ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

² Учреждение Российской академии наук Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, г. Красноярск, Россия

Предложен метод доизвлечения золота из руд, основанный на применении коллоидов магнетита в качестве омагничивающего реагента, с последующим выделением концентрата магнитными методами обогащения. Определены оптимальные условия ведения процесса.

Актуальность

Актуальность данной работы заключается в том, что сырьевая база золота истощается, а для освоения новых объектов требуются значительные капитальные вложения. Золотосодержащие руды добываемые на данный момент, все сложнее обогащать современными методами обогащения. Все чаще разрабатываются месторождения, где золото представлено высокодисперсными минеральными формами.

Извлечение их общепринятыми методами (флотационные методы, гравитация, выщелачивание и т.д.) малоэффективно или вообще невозможно. Нижний предел крупности частиц, извлекаемых традиционными методами обогащения на данный момент, составляет 1–3 мкм. Учитывая то, что сырьевая база богатых легкообогащаемых руд благородных металлов сокращается с огромной скоростью, и все большее значение приобретают месторождения нетрадиционных типов (тонковкрапленные руды, руды коры выветривания, руды с упорным золотом, техногенные месторождения), золото в которых представлено дисперсными и коллоидными частицами, проблема их извлечения приобретает все большую актуальность. Для извлечения металла крупностью менее 1 мкм требуются новые подходы, позволяющие извлекать золото из месторождений руд новых типов.

Идея работы состоит в том, что магнитная восприимчивость любых минеральных частиц может быть увеличена обработкой их магнитным коллоидом, поверхность которого функционализирована реагентами, имеющими сродство к поверхности ценного минерала. В этом случае коллоидные частицы селективно сорбируются на минеральной поверхности, увеличивая их магнитную восприимчивость. Эффект обработки будет зависеть от крупности минеральных частиц, при этом чем меньше крупность, тем больше влияние магнитно-коллоидной обработки на прирост магнитной восприимчивости. Такая особенность магнитно-коллоидной обработки делает ее наиболее эффективной для извлечения именно высокодисперсных минералов.

Теоретическое обоснование метода

Проблема сепарации высокодисперсных частиц, извлечение которых существующими методами затруднено или невозможно, предлагается решить через реализацию принципиально нового подхода к разделению минеральных частиц, базирующегося на преобразовании флотоактивности в их магнитные свойства, достигаемого магнитно-коллоидной обработкой минеральной смеси. Аналогов такого подхода к разделению минералов в области обогащения руд не обнаружено, в то же время в других областях науки такой подход достаточно развит и позволяет придавать микрочастицам магнитные свойства, не разрушая их структуру и не изменяя состав, обработкой функционализированными магнитными наночастицами с последующим выделением магнитными методами сепарации. Примеры этого приведены ниже.

Магнитные коллоидные частицы на основе оксидов железа или других металлов характеризуются низкой токсичностью и удобством функционализации их поверх-

ности. В связи с их свойствами функционализированные магнитные частицы нашли широкое применение в медицине, технологиях удаления вредных веществ из грунтовых и сточных вод, при очистке загрязнений нефтепродуктами поверхностных вод и в других областях.

Существует, например, способ детоксикации, включающий введение в кровеносную систему коллоидного раствора магнитных частиц, функционализированных реагентами, фиксирующими токсины. Удаление токсинов, закрепленных на коллоиде из организма, производится магнитным полем. Например, магнитный коллоид с сорбированным токсином может быть сконцентрирован в части организма, токсическое повреждение которого не имеет фатальных последствий. Либо выделение коллоида производится при магнитной обработке крови во внешнем устройстве. [1]. Магнитные наночастицы получили распространение в медицине при лечении раковых заболеваний. Противоопухолевые препараты высокотоксичны, но в комплексе с магнитными наночастицами их токсичность снижается. Если у опухоли расположить магнит, магнитная жидкость, а вместе с ней и лекарство сосредотачивается у пораженного органа, не нанося вред всему организму. [2]. Магнитные наночастицы нашли применение при очистке грунтовых и сточных вод от мышьяка. [3]. Закрепление мышьяка на поверхности происходит за счет взаимодействия его с магнетитом, без применения дополнительной функционализации поверхности какими-либо реагентами. Эффективность удаления мышьяка изменяется при изменении состава магнитного коллоида, имеющего обычно крупность 10–20 нм. При введении в состав коллоидного магнетита кобальта или никеля, скорость удаления мышьяка увеличивается. Магнитный коллоид используется повторно после регенерации – удаления мышьяка обработкой в щелочном растворе. Адсорбционные свойства коллоида после регенерации не ухудшаются.

Также известен способ сорбционного выделения веществ из растворов, включающий изготовление сорбента, обладающего магнитными свойствами, смешивание сорбента с раствором и выделение сорбента из смеси с использованием магнитного поля. Магнитный материал в этом случае выступает как носитель, т.е. размеры частиц, выделяемых в процессе, много меньше размера магнитных частиц. Например, в патенте [4] предлагается использование магнитных частиц совместно с неорганическими коагулянтами и органическими флокулянтами для очистки воды от растворенных и взвешенных загрязнений. Использование магнитных частиц с последующим наложением магнитного поля позволяет значительно ускорить осаждение флокулов за счет их укрупнения и намагничивания. В 1976 году было описано использование высокорadiентной магнитной сепарации для выделения магнетита, нагруженного загрязнениями, для очистки воды от взвешенных частиц бактерий и растворенных фосфатов. Недостатком предложенных способов является то, что носитель используется однократно. В.А. Volto с соавторами предложил использовать покрытые полимером частицы магнетита для очистки воды. [5,6]. Предложенные способы, в том числе, предусматривают повторное использование магнитных частиц после очистки и повторной активации поверхности. В 1977 году впервые было предложено использовать магнетит, обработанный щелочью, в процессах очистки воды (SiroFloc) [7]. Была показана возможность использования магнитных частиц размером (1–10 мкм), обработанных щелочным раствором 0,1 М NaOH. Данная методика показала хорошие коагуляционно-сорбционные характеристики. Магнетит после использования подвергается регенерации, которая включает в себя размагничивание для разрушения магнитных флокулов, отделение магнетита от взвешенных частиц загрязнений магнитной сепарацией, очистку поверхности магнетита от сорбированных загрязнений в щелочном растворе. Предложенный метод позволяет удалять из воды как взвешенные частицы, так и коллоиды и ионы (гуминовые кислоты, тяжелые металлы, соли жесткости).

Таким образом, характерной особенностью всех исследований, выполненных к настоящему времени в области свойств и применений магнитных коллоидов, наибольшая эффективность магнитных носителей обеспечивается при химической функционализации их поверхности, повышающей сорбционную активность и сродство к желаемым типам частиц или соединений. Наибольшая гибкость при такой функционализации обеспечиваются при коллоидной крупности частиц. В этом случае магнитные коллоидные частицы могут играть роль носителя, если на них происходит сорбция ионов или небольших молекул, либо выполнять функцию омагни-

чивающего агента, который закрепляется на поверхности относительно крупных частиц, придавая им магнитные свойства.

Таким образом, имеется достаточный опыт использования магнитных коллоидов для извлечения частиц различной природы, разработаны методы управления взаимодействием коллоидов с поверхностями, их функционализации и стабилизации. Однако использование этих результатов для сепарации минеральных частиц и, в частности, частиц золота, требует их конкретизации для данных процессов. В отечественной и зарубежной литературе отсутствуют также количественные зависимости, характеризующие взаимодействие магнитных коллоидов именно с природными частицами золота. Не разработаны технические приемы для их извлечения в промышленных или препаративных условиях. Эти вопросы требуют решения.

Возможны различные формы магнитного коллоида, пригодного для обозначенных целей. В частности:

1. Водный коллоид. Магнитные коллоидные частицы (размером, например, 5–50 нм) стабилизируются в водном растворе реагентами, обобщенной формулой A1-R-A2, где R – углеводородный радикал, группа A1 – выбрана из числа групп COOH, CONOH или иных, активных по отношению к поверхности магнитного коллоида, а группа A2 – из числа групп OH, CH (OH) или иных, достаточно гидрофильных и неспецифичных групп. Стабилизированный коллоид обрабатывается функционализирующим реагентом, содержащим группы, обобщенной формулой A3-R-A4, где R – углеводородный радикал, группа A3 – выбрана из числа групп COOH, CONOH или иных, активных по отношению к поверхности магнитного коллоида, а группа A4 – из числа групп SH; OCS (SH) или иных, активных по отношению к поверхности ценного минерала.
2. Активированная водная эмульсия ферромагнитной углеводородной жидкости. Коллоидный раствор магнетита в керосине эмульгируется в воде с добавлением подходящего функционализирующего реагента, обобщенной формулы A4-R, где R – углеводородный радикал, группа A4 – из числа групп SH; OCS (SH) или иных, активных по отношению к поверхности ценного минерала; и стабилизирующего реагента, обобщенной формулой A2-R, где R – углеводородный радикал, группа A2 – из числа групп OH, CH (OH) или иных, достаточно гидрофильных и неспецифичных.

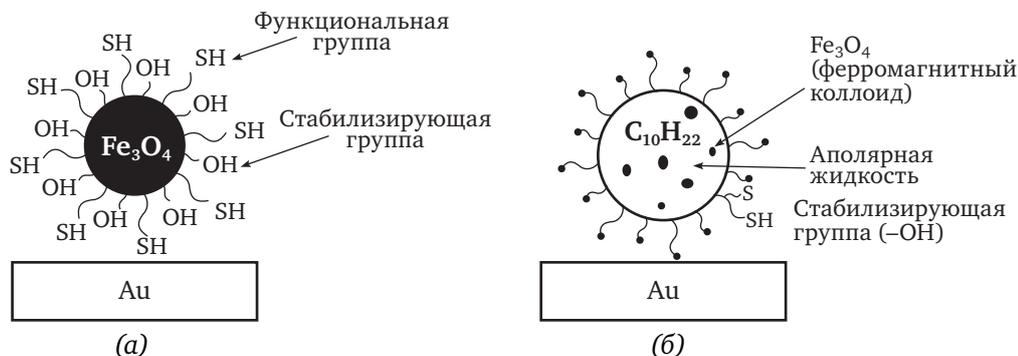


Рис. 1. Механизм взаимодействия с поверхностью золота коллоидных частиц:

- а) функционализированного водного коллоида Fe_3O_4 ;
- б) эмульсии ферромагнитной жидкости

Исследованы различные стабилизирующие и функционализирующие реагенты для определения режимов обработки, дающих устойчивые результаты.

Извлечение частиц ценных минералов, обработанных магнитным коллоидом, производится, в зависимости от крупности частиц и плотности коллоидного покрытия, следующими методами:

1. Магнитной флокуляцией. Для интенсификации процесса может быть добавлена суспензия тонкоизмельченного магнетита. Отделение флоккул производится на магнитном сепараторе со слабым полем, либо седиментацией.

2. Высокоградиентной магнитной сепарацией. Метод целесообразно использовать для очень тонких частиц, а также при низких расходах магнитного коллоида.

Предлагаемый подход к извлечению высокодисперсных частиц имеет ряд преимуществ, среди которых гибкость и универсальность метода, простота аппаратного оформления и низкая стоимость. Подход отличается междисциплинарностью: управление коллоидом и его взаимодействием с минеральной поверхностью осуществляется методами, разработанными последнее десятилетие в различных областях нанотехнологии – биомедицина, самосборка наноструктур и пр. Развитие подхода и разработка на его основе новых селективных методов сепарации высокодисперсных минеральных частиц позволит получить эффекты в смежных областях – геохимическом анализе, методах гипергенной минералогии, технологии кондиционирования вод горно-обогатительных предприятий и других.

Эксперимент

Нами выполнено исследование на убогой по содержанию руде одного из месторождений Красноярского края, Верхнеталовского участка Самсоновского месторождения (золотоносное месторождение кор выветривания).

Руда малосульфидная, содержание золота, по данным пробирного анализа, 2,8 г/т. Преобладающая крупность золотин – менее 0,044 мм. Наиболее распространенные рудные минералы в пробе – пирит и арсенопирит.

Было проведено предварительное исследование возможности извлечения золота из руд магнитной сепарацией после обработки функционализированным магнитным коллоидом на основе магнитной жидкости. Коллоиды магнетита вводились в пульпу в форме эмульсии, состав которой включает в себя ферромагнитную жидкость (15% раствор магнетита в керосине, стабилизированный олеиновой кислотой), мазут, сосновое масло, ксантогенат в концентрациях 1%, 4%, 0,4%, 0,4% соответственно.

Расход эмульсии составлял 60 л/т руды.

Технологическая схема представлена на рисунке 1

Технологическая схема исследования включает в себя предварительное измельчение до крупности 0,1–0,15 мм, далее полученная пульпа поступает на 1 стадию высокоградиентной сепарации, где выделяется магнитный продукт 1, а немагнитный продукт смешивается с эмульсией и отправляется на вторую стадию ВГС, где получается магнитный продукт 2 и немагнитный продукт.

Полученные результаты представлены в таблице 1.

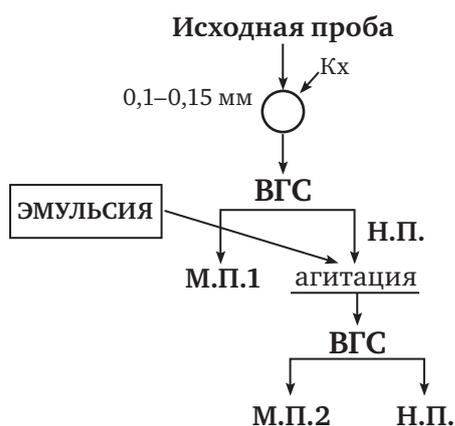


Рис. 2. Технологическая схема

Таблица 1

Результаты обогащения на высокоградиентном сепараторе

Продукт	Выход		Содержание Au, г/т	Извлечение Au, %
	г	%		
К-т 1	24,7	57,98	3,347	68,32
К-т 2	4,5	10,56	6,277	23,35
Хвосты	13,4	31,46	0,752	8,33
Итого	42,6	100,00	2,84	100

Данные таблицы 1 иллюстрируют принципиальную возможность извлечения золота описанным методом. В результате достигнуто хвостовое содержание золота 0,752 г/т, соответствующее получаемому при обогащении флотацией.

Заключение

В результате исследований обоснован метод извлечения золота из руд, основанный на применении коллоидов магнетита в качестве омагничивающего реагента, с последующим выделением концентрата магнитными методами обогащения. Впервые экспериментально доказана принципиальная возможность извлечения золота магнитной сепарацией с использованием коллоидов магнетита.

Дальнейшее развитие метода магнитно-коллоидной обработки позволит развить технологические варианты метода, изучить особенности его применения и получить практические результаты: снижение себестоимости обогащения, улучшение технологических показателей, повышение уровня экологической безопасности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pankhurst, Q.A., Connolly, J., Jones, S.K. and Dobson, J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36, R167–R181.
2. Arruebo M., Fernandez-Pacheco R., Irusta S. et al. Sustained release of doxorubicin from zeolite-magnetite nanocomposites prepared by mechanical activation // *Nanotechnology*. 2006. Vol. 17. P. 4057–4064.
3. S. Yean, L. Cong, C.T. Yavuz, J.T. Mayo, W.W. Yu, A.T. Kan, V.L. Colvin, M.B. Tomson, Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate, *J. Mater. Res.*, 20 (2005) 3255.O.M.
4. Urbain, and W.R. Stemen, U.S. Patent No. 2,232,294, Feb. 18, 1941.
5. B.A. Bolto, D.R. Dixon, R.J. Eldridge, E.A. Swinton, D.E. Weiss, D. Willis, H.A.J. Battaerd, and P.H. Young, *J. Polymer Sci., Symp. No. 49*, 211, 1975.
6. B.A. Bolto, D.R. Dixon, R.J. Eldridge, L. O. Kolarik, A.J. Priestley, W.G.C. Raper, J.E. Rowney, E.A. Swinton, and D.E. Weiss, *The Theory and Practice of Ion Exchange, SOC. Chem. Ind., London*, 271, 1976.
7. E. Weiss, L.O. Kolarik, and A.J. Priestley, Aust. Patent No. 512,553, U.K. Patent No.1,583,881.; L. O. Kolarik, N.J. Anderson, D.E. Weiss, and A.J. Priestley, Aust. Patent No. 518,159, U.S.

ОПТИМИЗАЦИЯ ЦИКЛОВ ДОВОДКИ ЧЕРНОВЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ

К.Е. Ананенко, В.И. Брагин

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Доводка черновых золотосодержащих концентратов является последней и одной из самых ответственных стадий извлечения россыпного золота. В голове доводочных схем используется традиционные обогатительные аппараты: отсадочные машины, концентрационные столы и центробежные аппараты. На завершающей стадии доводки могут использоваться магнитожидкостные сепараторы в совокупности с подготовительной магнитной сепарацией, а также различные типы вибрационных механических лотков. Потери золота при доводке могут достигать значительных величин – 10% и более. В связи с этим повышение эффективности извлечения золота при доводке черновых золотосодержащих концентратов является актуальной и важной задачей обогащения полезных ископаемых. Наименее затратным путем, при оптимизации работы действующей шлихообогатительной установке (ШОУ), является изменение технологической схемы при сохранении существующего оборудования, а не приобретение нового.

Современный подход к проектированию циклов обогащения основывается на использовании моделей обогатительных аппаратов, представляемых, в общем виде, сепарационными характеристиками $E(d, \rho)$, в качестве признака разделения которых используются плотность или крупность (применительно к циклам гравитационного обогащения). Для проектирования циклов извлечения золота принято использовать упрощенные сепарационные характеристики по золоту $E(d)$, которые удовлетворительно моделируют извлечение золота, но не учитывают поведение минеральных зерен меньшей плотности, в частности сростков золота со шлиховыми минералами.

Для получения более адекватной модели без существенного ее усложнения предлагается использовать совокупность сепарационных характеристик: по золоту и по шлиховым минералам, при этом последняя моделирует в том числе поведение сростков золота. Условия сепарации учитываются введением в модель регулировочных параметров работы обогатительного аппарата (p). Изменение регулировочного параметра приводит к смещению границы разделения d_p , однако, вид сепарационной характеристики при этом не изменяется, происходит параллельный перенос всей кривой сепарационной характеристики относительно границы разделения. Таким образом, для использования сепарационной характеристики при теоретических расчетах достаточно знать ее общий вид $E^m(d)$, и зависимость изменения границы разделения от регулировочного параметра $d_p = f(p)$.

По данным сепарационных характеристик рассчитываются показатели извлечения золота в каждом классе крупности из шлихов по формуле:

$$\varepsilon_i = E_{hi} \cdot q_{hi} + E_{gi} \cdot q_{gi} \quad (1)$$

где E_{hi} – сепарационная характеристика по шлиховым минералам для i -ого класса крупности, д. е.; q_{hi} – распределение золота с тяжелыми сростками в i -ом классе, %; E_{gi} – сепарационная характеристика по золоту для i -ого класса крупности, д. е.; q_{gi} – распределение золота в i -ом классе крупности, %.

Суммарное извлечение в концентрат определяется по формуле:

$$\varepsilon = \sum_1^i \varepsilon_i. \quad (2)$$

Расчет производится по шлиховым минералам и по свободному золоту. Данные о количестве золота связанного в сростках со шлиховыми минералами и о количестве свободного золота определяется по данным вышеописанной методике фракционного анализа.

Определены сепарационные характеристики основных доводочных аппаратов: концентратор «Итомак КН-0,1»; концентратор «Falcon L40»; центробежная отсадочная машина «Kelsey J200»; концентрационный стол «СКО-0,5»; концентрационный стол «Gemini GT60»; винтовой шлюз «ВШ-60». Сепарационные характеристики данных аппаратов изучены для минералов, соответствующих по плотности шлиховым – ферросилиций марки ФС-45 и вольфрамит, имеющих плотность 5,0 г/см³ и 7,2 г/см³ соответственно, и для золота самородного. Полученные сепарационные характеристики для ферросилиция и вольфрамита имеют отличие, не превышающее погрешность эксперимента. Сепарационные характеристики по золоту представлены на рисунке 1, по шлиховым минералам на рисунке 2.

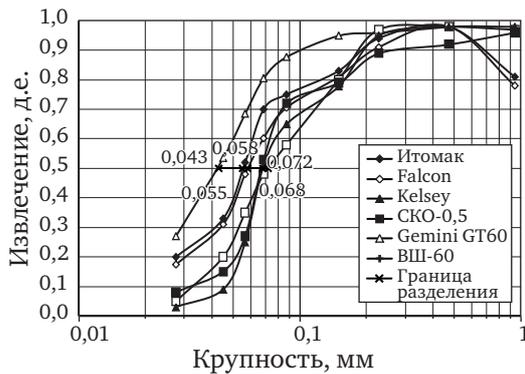


Рис. 1. Сепарационные характеристики по шлиховым минералам

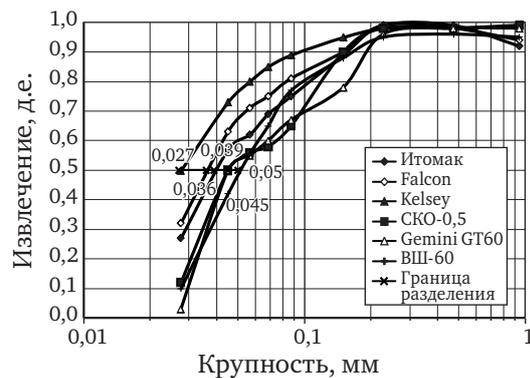


Рис. 2. Сепарационные характеристики по золоту

Исследование проводилось при использовании в качестве анализатора продуктов обогащения энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL QUANT'X. Такой способ анализа продуктов обеспечивает:

- определение сепарационных характеристик по различным плотностям в один опыт, так как имеется возможность параллельного определения содержания нескольких химических элементов;

- экспрессность проведения анализа, так как исключаются все операции пробоподготовки.

На основе данной методики исследованы зависимости изменения границ разделения от основных регулировочных параметров. По данным исследования построены математические модели $d_p = f(p)$.

Зависимости границ разделения от регулировочных параметров представлены в таблице 1, математические модели границ разделения от регулировочных параметров представлены в таблице 2.

Таблица 1

Границы разделения обогатительных аппаратов

Аппарат	Регулировочный параметр	Пределы изменения регулировочного параметра p	Граница разделения, мкм	
			По шлиховым минералам	По золоту
Итомак КН-0,1	Давление воды, атм	0,1–0,4	58–80	39–52
Falcon L40	Давление воды, атм	0,1–0,4	55–78	36–48
Kelsey J200	Частота вращения, мин ⁻¹	1200–800	43–50	27–45
СКО-0,5	Смывная вода, л/мин	4,5–9	57–65	45–55
Gemini GT60	Смывная вода, л/мин	4,5–9	58–64	45–57
ВШ-60	Смывная вода, л/мин	2,4–6	59–73	50–57

Таблица 2

Математические модели обогатительных аппаратов

Аппарат	Модель аппарата и величина достоверности аппроксимации	
	По шлиховым минералам	По золоту
Итомак КН-0,1	$d_p = 0,071 p + 0,051$ $R^2 = 0,989$	$d_p = 0,042 p + 0,033$ $R^2 = 0,9$
Falcon L40	$d_p = 0,081 p + 0,046$ $R^2 = 0,974$	$d_p = 0,041 p + 0,031$ $R^2 = 0,991$
Kelsey J200	$d_p = -0,00002 p + 0,062$ $R^2 = 0,938$	$d_p = -0,00005 p + 0,082$ $R^2 = 0,965$
СКО-0,5	$d_p = 0,001 p + 0,047$ $R^2 = 0,956$	$d_p = 0,002 p + 0,034$ $R^2 = 0,959$
Gemini GT60	$d_p = 0,001 p + 0,051$ $R^2 = 0,969$	$d_p = 0,002 p + 0,032$ $R^2 = 0,919$
ВШ-60	$d_p = 0,003 p + 0,050$ $R^2 = 0,834$	$d_p = 0,001 p + 0,045$ $R^2 = 0,988$

На основе изученных сепарационных характеристик и фракционного состава черновых концентратов одного из предприятий россыпной золотодобычи Красноярского края проведен расчет извлечений для изучаемых аппаратов по методике описанной выше. Так же сравнение расчетных данных с экспериментальными. Результаты представлены в таблице 3 и 4.

Таблица 3

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных сепарации
промпродукта шлихопроводки на концентрате Итомак

Класс крупности, мм	Сепарационная характеристика по шлиховым минералам ($e_{ш}$), д. е.	Сепарационная характеристика по свободному золоту ($e_{з}$), д. е.	Распределение золота с тяжелыми (шлиховые) минералами ($Q_{ш}$), %	Распределение свободного золота ($Q_{з}$), %	Извлечение золота, %	
					Расчетное	Экспериментальное
-5+2,5	-	-	0,00	0,00	0	
-2,5+1,25	-	-	0,00	0,00	0	
-1,25+0,63	0,78	0,92	1,82	7,33	8,16	8,07
-0,63+0,315	0,98	0,99	2,47	26,31	28,47	28,78
-0,315+0,14	0,91	0,99	0,07	34,60	34,32	32,69
-0,14+0,1	0,81	0,89	0,06	8,06	7,22	7,18
-0,1+0,074	0,71	0,71	0,06	7,80	5,58	5,24
-0,074+0,063	0,60	0,60	0,01	2,60	1,57	1,42
-0,063+0,050	0,48	0,51	0,00	0,98	0,50	0,5
-0,050+0,040	0,31	0,35	0,00	1,15	0,40	0,39
-0,040+0	0,17	0,18	0,01	2,17	0,39	0,38
Итого	-	-	4,50	91,00	86,61	84,65

Таблица 4

Сравнение расчетных и экспериментальных данных извлечения золота

Изучаемый аппарат	Извлечение золота, %	
	Расчетное	Экспериментальное
Стол СКО-0,5	81,6	79,9
Итомак КН-0,1	86,6	87,5
ВШ-60	79,2	77,9
Falcon L40	88,3	87,8
Gemini GT60	82,7	80,7
Kelsey J200	92,5	93,0

Испытания показали соответствие расчетных и экспериментальных данных, разница не превышает 5%.

Таким образом исследованные сепарационные характеристики позволяют сравнить эффективность изучаемых аппаратов, а так же прогнозировать технологические показатели их работы. Дальнейшая работа в данном направлении связана с разработкой и испытанием методики расчета технологических показателей технологических схем доводки, что позволит расчетным путем определять наиболее оптимальную схему, а так же выбирать соответствующее технологическое оборудование.

РАЗРАБОТКА ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ СЕЛЕНИСТЫХ КЕКОВ ОАО «КОЛЬСКАЯ ГМК» В ЗФ ОАО «ГМК «НОРИЛЬСКИЙ НИКЕЛЬ»

Д.А. Лапшин, Э.Ф. Грабчак, И.С. Кузьмина, Ю.А. Горячева, А.С. Леонов

ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель», г. Норильск, Россия

Наряду со шламами электролиза меди и никеля, в переработку в металлургический цех Медного завода (МЦ МЗ) ЗФ ОАО «ГМК «Норильский Никель» поступают шламы и селенистые кеки ОАО «Кольская ГМК» (КГМК). Селенистые кеки представляют собой побочный продукт переработки медно-никелевого сырья. Они имеют переменный состав (в% масс.): Se – 40–75%, Cu – 7–45%, Ni – 1–10%, Fe – 0–3%, Te – 0,2–0,3%, содержание платиновых металлов ~ 0.03%.

Селенистые кеки КГМК перерабатывают совместно с медным шламом с целью извлечения из них селена в виде готовой продукции – технического селена. Технологическая схема получения селена состоит из следующих операций (рис. 1): окислительный обжиг; улавливание диоксида селена из отходящих газов в системе газоочистки щелочными растворами; осаждение селена из растворов улавливания; рафинировочная плавка селена.

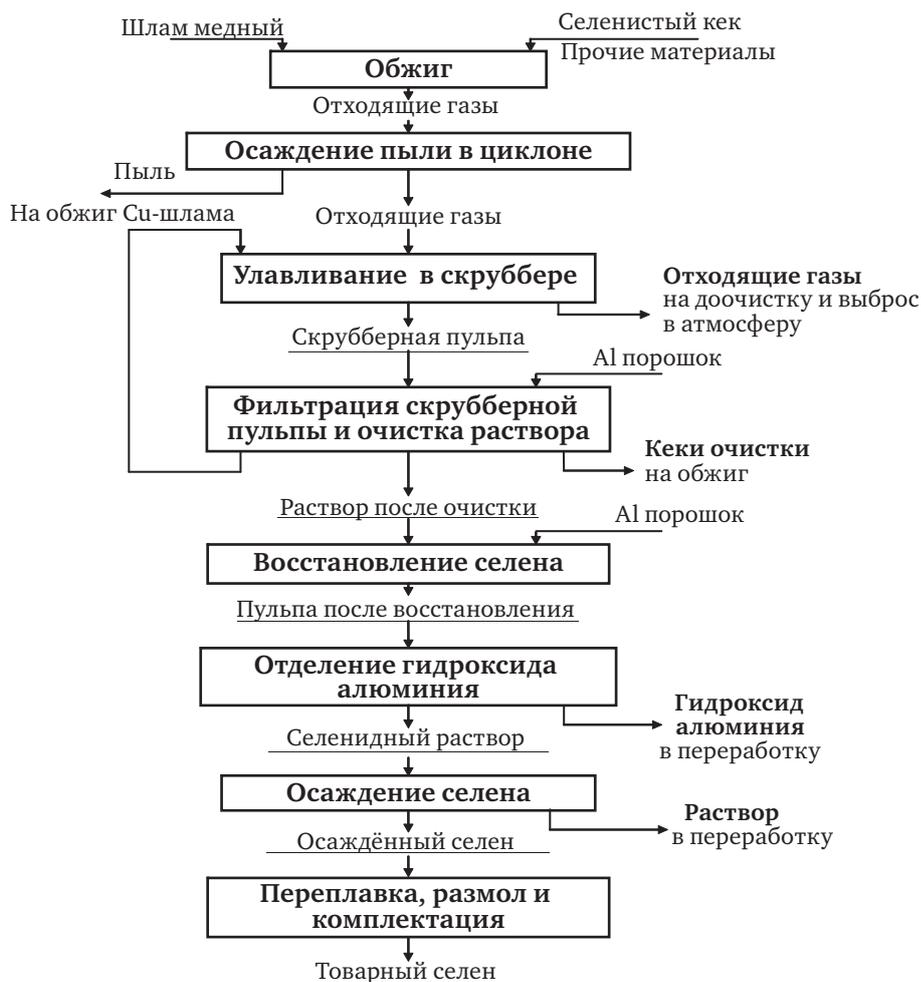


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема получения товарного селена в МЦ МЗ

С 2007 г., в связи с внедрением ряда технических решений на предприятиях КГМК, наблюдается увеличение количества селена, поступающего на переработку с селенистым кеком в МЦ МЗ (рис. 2).

При увеличении количества селена, поступающего с селенистым кеком КГМК на обжиг, возникают следующие риски:

- повышение содержания селена в огарке, вследствие его неполного перехода в газовую фазу на обжиге. Это приведет к росту его содержания в платиновых концентратах и ухудшению их качества;
- увеличение нагрузки на газоочистку и вероятности увеличения объемов выбросов селена в атмосферу с отходящими газами.

В связи с этим актуальной задачей становится снижение количества селена, поступающего на операцию обжига.

Для решения поставленной задачи, нами была исследована возможность гидрометаллургического извлечения селена из селенистых кеков КГМК. Выбор данного продукта для проведения исследований объясняется наиболее высоким содержанием в нем селена из всех продуктов, поступающих на обжиг. С целью обеспечения совместимости получаемых растворов с растворами МЦ МЗ, в качестве основного выщелачивающего реагента был использован гидроксид натрия [1].

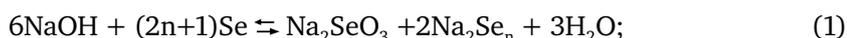
Лабораторное опробование процесса (рис. 3) показало, что зависимости перехода селена в раствор от исходного содержания едкого натра могут существенно отличаться для кеков различного состава (табл. 1). Так, для кеков 1 и 4 степень выщелачивания селена равномерно возрастает с ростом содержания щёлочи, тогда как для кеков 2 и 3 она достигает определённого уровня при содержании щёлочи 100 г/дм³ и далее не увеличивается.

Таблица 1

Составы селенистых кеков различных партий

	Se	Cu	Ni	Fe	Te	Ag
кек 1	63,8	7,4	9,55	2,37	0,18	0,54
кек 2	40,3	40,5	1,6	0,53	0,11	0,43
кек 3	41	29,8	1,3	0	0,14	0,5
кек 4	73	7,3	3,3	0,33	0,23	<0,1

Такое поведение может быть объяснено различиями в фазовом составе кеков. Селен может присутствовать в них в элементарной форме, а так же в виде селенидов и селенитов цветных металлов. При выщелачивании в растворе гидроксида натрия, в него могут переходить элементарный и «селенитный» селен:



где Me – Cu, Ni.

Очевидно, что повышение концентрации NaOH способствует сдвигу равновесия реакции диспропорционирования (1) вправо, что и наблюдается для кеков 1 и 4 [2].

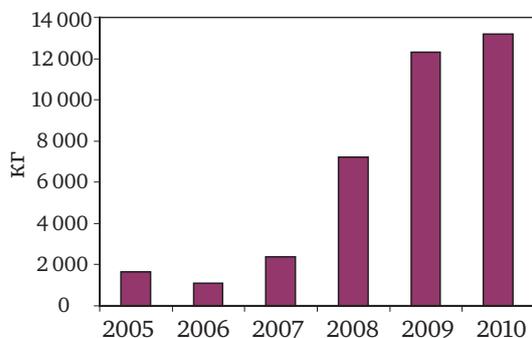
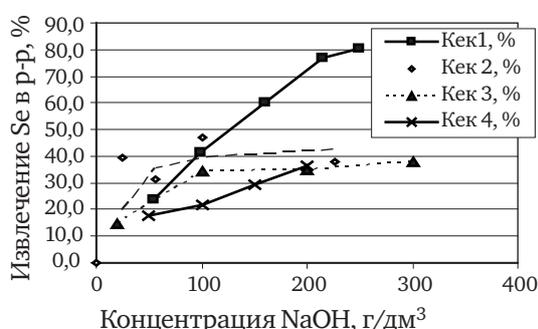


Рис. 2. Количество селена поступающего с селенистым кеком КГМК

Рис. 3. Переход селена в раствор при различных исходных концентрациях NaOH
T:Ж = 1:5, время выщелачивания – 2 часа, температура – 90–95°C

Процесс же (2) можно считать практически необратимым, ввиду существенно более низких произведений растворимости гидроксидов, в сравнение с селенитами [3], и переход селена в меньшей степени зависит от концентрации едкого натра.

В соответствии с результатами проведённых опытов, в качестве исходной рабочей концентрации гидроксида натрия, наиболее целесообразно использовать концентрацию 100–150 г/дм³ для кеков с высоким содержанием цветных металлов, и 150–180 г/дм³ для кеков с высоким содержанием селена. Указанные содержания щёлочи способны обеспечить удовлетворительное извлечение селена в раствор (в среднем, на уровне 40–50%). При концентрациях щёлочи более 200 г/дм³ наблюдается существенное (в 5–10 раз) снижение скоростей фильтрования, что неприемлемо для технологического процесса.

Оптимальным для существующей технологии МЦ МЗ способом дальнейшей переработки раствора, полученного при выщелачивании, представляется смешение его с растворами улавливания газов обжига медного шлама. Но для осуществления этого необходимо, чтобы селен присутствовал в нём преимущественно в форме селенитов, и не содержал полиселенидов. Полиселениды, образующиеся в процессе в соответствии с (1), придают раствору ярко-красную окраску, они склонны к разложению с образованием аморфной формы селена при контакте раствора с воздухом, либо при снижении концентрации щёлочи. Выпадение селена в осадок при смешении растворов приведёт к потере результата, полученного при щелочном выщелачивании селенистого кека.

Для перевода селена в форму селенитов, в исследуемом процессе нами были опробованы наиболее доступные и не вносящие посторонних примесей окислители – пероксид водорода и гипохлорит натрия. Раствор гипохлорита натрия производимый хлорно-кобальтовым цехом ЗФ ОАО «ГМК «Норильский Никель», с концентрацией 80–100 г/дм³ по основному веществу, оказался непригоден к применению, ввиду высокого объёмного расхода (более 5 дм³ раствора на 1 кг кека).

В таблице 2 приведены результаты опытов по выщелачиванию двух различных партий селенового кека в присутствии пероксида водорода. Как видно из неё, необходимые для окисления селена объёмный и мольный расходы пероксида водорода могут существенно различаться, в зависимости от исходного состава кека и содержания в нём элементарного селена. При этом необходимо отметить, что избыточный его расход не вызывает переокисления селена до Se (VI) – в опытах 1–4 при изменении объёмного расхода пероксида с 0 до 54,5% доля Se (IV) в растворе составляет 100%. При недостатке пероксида водорода возможно снижение степени его извлечения в раствор (опыт 6), вероятно, вызванное разложением полиселенидов до элементарного селена. При увеличении его расхода наблюдается рост извлечения селена в раствор, но при этом существенно возрастает его удельный расход на 1 моль перешедшего в раствор селена.

Таблица 2

Удельные расходы пероксида водорода для выщелачивания разных партий кеков.

Зависимость доли Se (IV) от расхода пероксида водорода

T: Ж = 1 : 5, время выщелачивания – 2 часа, температура – 90–95 °C

№ опыта	Содержание Se в кеке	Содержание NaOH в растворе, г/дм ³ (исх)	Объёмный расход H ₂ O ₂ , %	Расход H ₂ O ₂ моль/1 моль Se	ОВП раствора, мВ	Переход селена в раствор, %	Концентрация селена в растворе	Доля Se (IV) в растворе	Наличие полиселенидов (визуально)
1	41	100	0	0	–474	40,2	30	100	нет
2	41	100	2	0,49	–514	39,4	29	100	нет
3	41	100	10	2,33	–459	41,2	33	100	нет
4	41	100	54,5	9,27	–412	56,4	34	100	нет
5	73	100	0	0,00	–618	21,2	30	45	есть
6	73	100	15	5,50	–585	14,7	21	86	есть
7	73	100	20	5,04	–488	21,4	30	97	нет
8	73	100	30	5,95	–473	27,2	39	99	нет
9	73	150	30	6,03	–499	26,8	31	97	нет
10	73	200	30	4,43	–471	36,5	43	97	нет

В качестве критерия для количественного перевода полиселенидов в селениты, возможно использовать значение окислительно-восстановительного потенциала системы (гН). На рисунке 2 приведено сопоставление данных различных опытов по выщелачиванию селенистого кека в растворе гидроксида натрия в присутствии окислителей, выполненных в ходе проведённого исследования. Как видно из него, присутствие полиселенидов в растворе перестаёт наблюдаться при значениях гН более – 500–520 мВ.

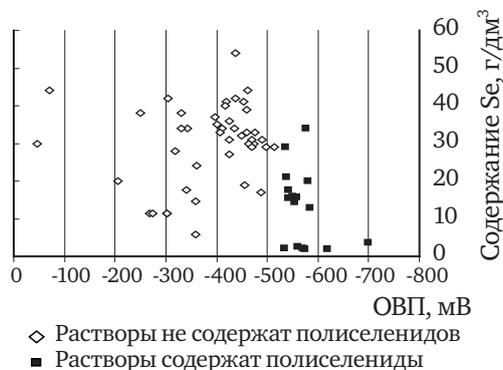


Рис. 3. Критерий определения расхода окислителя при выщелачивании селенистых кеков

С целью минимизации расхода пероксида водорода было проведено исследование влияния начального момента и скорости его подачи на показатели выщелачивания. Результаты опытов по выщелачиванию кека 4 (таблица 3).

Таблица 3

Определение оптимального способа подачи пероксида водорода
T:Ж = 1:5, температура – 90–95 °С, концентрация NaOH – 100 г/дм³

№ опыта	Продолжительность, час	Начало подачи H ₂ O ₂ от начала опыта, час	Время подачи, час	Удельная скорость подачи по отношению к объёму раствора, дм ³ /дм ³ ·ч	ОВП раствора, мВ	Переход селена в раствор, %	Расход H ₂ O ₂ моль/моль Se	Доля Se (IV) в растворе	Наличие полиселенидов (визуально)
1	2	0	1,1	0,27	-551	23,2	6,97	87,5	есть
2	2	0	1,5	0,27	-456	27,2	7,93	95	нет
3	2	0	2	0,2	-575	26	8,29	75	есть
4	2	0,5	1,5	0,2	-533	15	10,78	75	есть
5	2	1,33	0,6	0,34	-388	21,4	5,04	100	нет
6	2	1,4	0,5	0,6	-218	15,5	10,43	100	нет
7	3	2,33	0,6	0,34	-570	26,9	4,01	84	есть
8	3	1,33	0,6	0,34	-407	28,6	3,77	96	нет

Как следует из представленных данных, оба исследованных фактора оказывают существенное влияние как на общий переход селена в раствор, так и на удельный расход пероксида водорода, необходимый для перевода всего селена в Se (IV). Минимальный мольный расход пероксида водорода (3,77 моль/моль Se) и максимальный его переход в раствор (28,6%), был достигнут в опыте 8, в котором подачу пероксида начали производить через 1 час 20 минут после начала опыта, а скорость её составила 0,34 дм³/дм³·ч. Снижение либо увеличение скорости подачи пероксида водорода (опыты 3, 4 и 6) приводит к его неэффективному разложению. При подаче пероксида водорода вначале опыта наблюдается существенное увеличение его расхода (вероятно, ввиду низкой начальной концентрации полиселенидов в растворе).

Таким образом, с целью снижения удельного расхода пероксида водорода при выщелачивании селенистых кеков, необходимо начинать его подачу в раствор через 1–1,5 часа после начала выщелачивания, подавая её со скоростью ~0,34 дм³/дм³·ч.

В заключение работы был исследован вопрос совместимости получаемых растворов с растворами после улавливания газов от обжига медного шлама, отсутствия или наличия влияния их добавки на качество конечного продукта. Для этого в лабораторных условиях из растворов, полученных при смешении селеносодержащих растворов МЦ МЗ, и растворов от выщелачивания селенистого кека, в соответствии со схемой, приведённой на рис. 1, было осуществлено осаждение селена. Содержание примесей в полученном осадке сравнивалось с содержанием примесей в «черновом» селене МЦ МЗ, отправляемым на рафинировочную плавку. Результаты проведённых опытов представлены в таблице 4. Как видно из неё, увеличение доли раствора от выщелачивания селенистого кека с 10 до 50% не вызвало повышения содержания примесей в «черновом» селене, и не привело к снижению извлечения селена в осадок.

Таким образом, в результате проведённого исследования разработан гидрометаллургический способ переработки селенистых кеков КГМК в МЦ МЗ, позволяющий существенно снижать поступление селена с данным продуктом на операцию обжига медных шламов. Способ заключается в выщелачивании селенистого кека в растворе гидроксида натрия, в присутствии пероксида водорода. Он позволяет извлекать в раствор, передаваемый на переработку на участок получения чистого селена МЦ МЗ, в среднем, 40–50% селена, что будет способствовать соблюдению санитарных норм по выбросу селена с газами, выбрасываемыми в атмосферу, при увеличении объёмов поступления кека. Определены оптимальные условия проведения выщелачивания. Показано, что переработка раствора выщелачивания не вызовет технологических затруднений и не приведёт к ухудшению качества готовой продукции.

Способ рекомендован к опробованию в действующем производстве.

Таблица 4

Показатели процесса осаждения селена и содержание примесей в осадке

№ опыта	% об. добавки лабор р-ра	Сод Se, г/дм ³				Содержание в селеновом осадке, %							
		Р-р МЦ МЗ	лаб. Р-р	Общее	Содержание Se после осажд.	Cu	Fe	Te	S	Al	Pb	Hg	As
1	10	81	17,3	74,6	6,0	0,0042	0,046	<0,030	<0,0020	0,0075	<0,0010	<0,00050	<0,0010
2	25	81	17,3	65,1	6,0	0,0082	0,0072	0,042	0,0064	0,096	<0,0010	<0,00050	<0,0010
3	50	81	17,3	49,2	4,0	0,0014	0,0083	0,099	<0,0020	0,26	<0,0010	<0,00050	<0,0010
4	10	81	28	75,7	9,0	0,0040	0,017	<0,030	<0,0020	0,0095	<0,0010	<0,00050	<0,0010
5	25	81	28	67,8	1,0	0,0092	0,040	<0,030	<0,0020	0,10	<0,0010	<0,00050	<0,0010
6	50	81	28	54,5	1,8	0,0026	0,0079	<0,030	<0,0020	0,049	<0,0010	<0,00050	<0,0010
Селен, осаждённый из растворов в МЦ МЗ						0,02– 0,03	0,02–0,1	0,05	0,03–0,1	0,05	0,01	<0,003	<0,003

ЛИТЕРАТУРА

1. Кудрявцев А. А. Химия и технология селена и теллура/А. А. Кудрявцев. – М.: Высшая школа, 1961. – 265 с.
2. Грейвер Т. Н. Селен и теллур. Новая технология получения и рафинирования /Т. Н. Грейвер, И. Г. Зайцева, В. М. Косовер. – М.: Металлургия, 1977. – 296 с.
3. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии/Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1971. – 456 с.

ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ПЛАТИНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ШЛАМОВ В ЗФ ОАО «ГМК «НОРИЛЬСКИЙ НИКЕЛЬ»

Д.А. Лапшин, Э.Ф. Грабчак, И. Кузьмина, Ю.А. Горячева, А.Л. Кожанов

ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель», г. Норильск, Россия

Основным производителем концентратов платиновых металлов в России является Заполярный филиал (ЗФ) ОАО «ГМК Норильский никель». В действующей технологии ЗФ при переработке медно-никелевых руд платиновые металлы концентрируются в шламах электролиза меди и никеля.

Переработка шламов в ЗФ ОАО «Норильский никель» осуществляется по технологии, включающей окислительно-сульфатизирующий обжиг, выщелачивание огарка в сернокислом растворе, плавку кека огарка на аноды и их электролитическое растворение, а также целый ряд операций, предназначенных для извлечения сопутствующих элементов. В результате в виде готовой продукции выпускают платино-палладиевый (60–65% Σ Pt+Pd) и родий-рутениевый (2,0–3,5% Rh) концентраты, КП-1 и КП-2, соответственно, а также аффинированное серебро, технический селен и теллур.

К недостаткам технологии переработки шламов следует отнести длительность технологического цикла, значительный объем незавершенного производства, многооперационность и низкую производительность отдельных операций.

Одной из операций в технологической схеме переработки медного шлама ЗФ является репульпация огарка в сернокислом растворе ($C_{H_2SO_4}$ 250–280 г/дм³) с целью извлечения теллура. При этом наряду с теллуrom в раствор частично переходят платиновые металлы (ПМ). Для извлечения ПМ из растворов репулькации кека огарка медного шлама в ЗФ был внедрен способ их осаждения гизразин-гидратом и тиомочевинной, который позволил получать осадок ПМ с содержанием суммы платины и палладия до 60%. Данный продукт направляют на комплектацию готовой продукции (концентрата КП-1), минуя переделы плавки и электролиза, характеризующиеся высокими потерями ПМ, затратами ресурсов и продолжительностью [1]. По это «короткой схеме» производится не более 10% платиновых металлов от их поступления с медным шламом, а экономическая эффект составляет более 7 млн. рублей в год. Таким образом, разработка способов повышения извлечения платиновых металлов в осадок ПМ является актуальной задачей.

Степень осаждения ПМ из раствора репулькации кека огарка медного шлама составляет 95–99%, следовательно для повышение извлечения платиновых металлов в осадок ПМ необходимо увеличение перехода ПМ в раствор репулькации.

Наиболее простым техническим решением позволяющим увеличить извлечение ПМ в раствор является использование добавок реагентов-окислителей в процессе репулькации. Для опробования были выбраны наиболее доступные и не вносящие в раствор посторонних примесей реагенты (гипохлорит натрия и пероксид водорода). В настоящей работы была изучена зависимость перехода ПМ в раствор от расхода гипохлорита натрия (5–100% от исходного объёма) и перекиси водорода (5–50% от исходного объёма), а также скорости подачи реагента (от 15–20 минут до 2 часов) в процессе кислотной репулькации.

Результаты опытов представлены на рис. 1–3.

Как видно из представленных результатов, введение 10% от исходного объёма NaClO приводит росту извлечения платина в раствор с 6 до 50–55%, палладий с 35 до 60–65%. При дальнейшем увеличении расхода гипохлорита натрия извлечение платины и палладия в раствор увеличивается незначительно (до 70 и 80%, соответственно).

В отличие от платины и палладия, зависимости извлечения Rh, Ru и Ir имеет более пологий вид, максимальный рост извлечения данных элементов наблюдается при введение 25% гипохлорита натрия извлечение иридий увеличивает с 45 до 90–95%, родия с 28 до 40–45% и рутения с 20 до 30–35%.

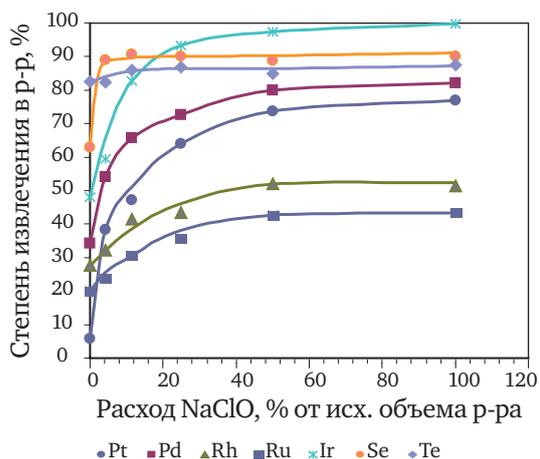


Рис. 1. Зависимость степени извлечения металлов в раствор от расхода NaClO (подача NaClO в течение 20 мин)

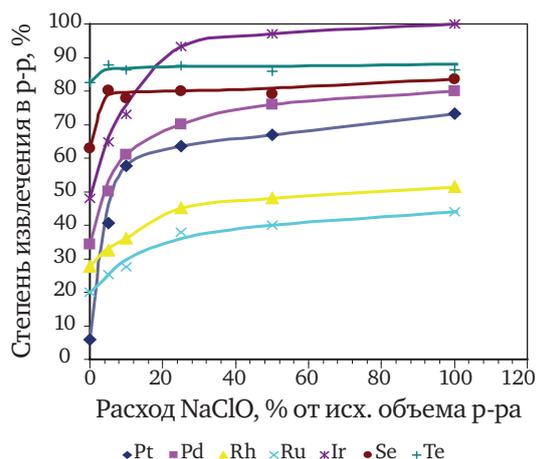
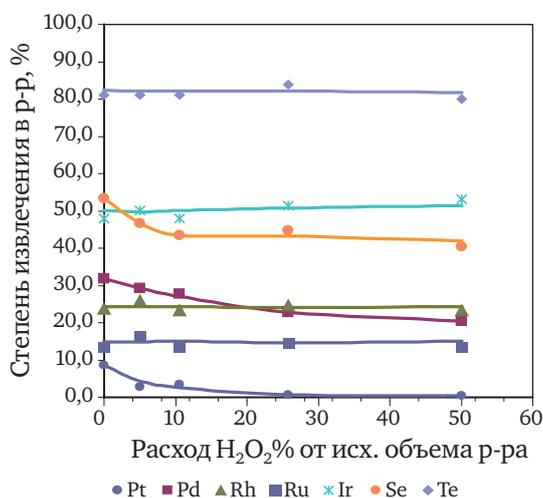


Рис. 2. Зависимость степени извлечения металлов в раствор от расхода NaClO (подача NaClO в течение 120 мин)

Рис. 3. Зависимость степени извлечения металлов в раствор от расхода H₂O₂ (подача H₂O₂ в течение 20 мин)

Наряду с извлечением ПМ изучалось извлечение в раствор селена и теллура, так как при последующем осаждении ПМ они переходят в осадок, тем самым снижая содержание платины и палладия в нем.

Извлечение селена и теллура достигает своего максимального значения уже при расходе гипохлорита натрия 5% от исходного объема.

Скорость введения гипохлорита натрия практически не влияет на показатели извлечения металлов в раствор. Однако, введение гипохлорита натрия в течение 20 минут выделение газообразного хлора наблюдалось при расходе окислителя от 25% от исходного объема, что потребуют дополнительных затрат при промышленной реализации процесса. В тоже время при введении гипохлорита натрия в течение 120 минут выделение газообразного хлора не наблюдалось во всем исследуемом интервале его расхода.

При введении H₂O₂ 5–50% от исходного объема наблюдалось снижение извлечения платины, палладия и селена в раствор. Из литературы [2] известно, пероксид водорода в определенных условиях может проявлять восстановительные свойства. Идентичный характер кривых извлечения платины, палладия и селена позволяет предположить, что пероксид водорода восстанавливает селен из раствора, который

осаждается в виде селенидов платины и палладия. Аналогичное механизм осаждения селена при восстановлении его из платиносодержащих растворов был отмечен и в других работах [3].

Введение пероксида водорода во всем исследуемом интервале расхода не влияет на извлечение Rh, Ru, Ir и Te.

Известно, что извлечение редких платиновых металлов из сернокислых растворов, в отличие от платины и палладия, является сложной технологической задачей в связи с образованием ими многозарядных полиядерных комплексов. Таким образом, с целью максимального перевода в раствор платины и палладия при минимальном переходе в раствор РПМ, а также отсутствия выделения газообразного хлора, необходимо проводить процесс с добавкой гипохлорита натрия 5–10% от исходного объема в течение двух часов. При этом извлечение в раствор платины увеличивается с 6 до 50%, палладия с 35 до 65%, родия с 28 до 39%, рутения с 20 до 30% и иридия с 45 до 80%.

Из полученных растворов было опробовано осаждения ПМ в условиях, идентичных промышленным, в результате были получены осадки с содержанием суммы платины и палладия до 55%.

Выводы

1. Опробовано использование добавок гипохлорита натрия и пероксида водорода в процессе сернокислотной репульпации кека огарка медного шлама с целью повышения перехода ПМ в раствор.

2. Установлены зависимости извлечения ПМ в раствор от расхода гипохлорита натрия и пероксида водорода в процессе сернокислотной репульпации кека огарка медного шлама.

3. Найденны оптимальные условия процесса сернокислотной репульпации кека огарка медного шлама (реагент, расход и скорость подачи гипохлорита натрия) позволяющие повысить извлечение в раствор платины в 6–7 раз и палладия 1,5–2,0 раза.

4. Определено, что при осаждении ПМ из полученных растворов удается получить осадок ПМ с содержанием сумму платины и палладия до 55%, что позволяет его выпускать в виде готовой продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кисленко Е. А. Способ переработки растворов, содержащих теллур и палладий /Е. А. Кисленко [и др.] //Цветные металлы. – 2006. – № 12. – С. 54–55.

2. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов. – М: Высшая школа, Изд. центр «Академия», 2001. – 743 с.

3. Лапшин Д. А. Разработка гидрометаллургической технологии получения высокоселективных концентратов благородных металлов из шламов электролиза меди и никеля. Автореферат дисс. к. т. н. – Москва, 2008. – 24 с.

ПЕРЕРАБОТКА КОНЦЕНТРАТОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ НА ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЕВОЙ ОСНОВЕ

В.Д. Ильяшевич, Е.И. Павлова, Н.Г. Корицкая, С.Н. Мамонов, Д.Р. Шульгин

ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова»,
г. Красноярск, Россия

Концентрат платиновых металлов на железо-никелевой основе для ОАО «Красцветмет» являются новым, нетрадиционным видом сырья. Образуется он в процессе переработки отслуживших свой срок автомобильных нейтрализаторов. Переработка включает плавку нейтрализаторов вместе со стальным (нержавеющая сталь) кожухом и последующее измельчение полученного сплава.

Характерной особенностью концентрата является высокое содержание в нем никеля, фосфора и железа, часть которого находится в виде фосфида (Fe_3P). Химический состав типичных проб концентрата представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав концентратов МПГ на железо-никелевой основе

Массовая доля основных элементов в концентрате, %									
Pt	Pd	Rh	Fe	Ni	P	Ti	Cr	Cu	Pb
4,0	3,8	0,8	33,8	15,6	5,1	1,1	1,4	0,5	0,3
4,9	4,3	0,9	41,1	19,2	10,5	1,3	1,5	0,8	0,4
4,5	4,0	0,9	41,4	18,7	10,3	1,5	1,8	0,7	0,4

* Остальное SiO_2 .

Проведенные исследования показали, что использование пирометаллургических методов для дальнейшего обогащения и переработки таких материалов малоэффективно.

Применение традиционных гидрометаллургических способов вскрытия таких продуктов, а также последующего извлечения из полученных растворов платиновых металлов также вызывает большие затруднения. В первую очередь это связано с возможностью образования водорода и сильно ядовитого газа фосфина (PH_3), предельно допустимая концентрация которого в воздухе составляет $0,1 \text{ мг/м}^3$.

Проведены лабораторные исследования, в процессе которых был разработан оригинальный способ переработки материалов данного типа. Способ включает последовательную обработку концентратов азотной, а затем соляной кислотой. При этом основная часть железа, никеля и платиновых металлов переходит в раствор. Не растворившийся остаток, основу которого составляют соединения кремния, направляют на обогатительную плавку с получением тяжелого сплава, из которого платиновые металлы извлекают известными методами.

В процессе растворения обеспечиваются условия окисления фосфора до фосфат-иона и исключаются образование водорода и фосфина. Выделяющиеся оксиды азота поглощаются раствором гидроксида натрия с образованием нитрита натрия. В свою очередь этот нитрит натрия используют для обработки полученных растворов содержащих платиновые металлы (нитрование). Далее платиновые металлы выделяют и аффинируют известными методами.

Изучено влияние таких факторов, как температура, скорость введения и расход реагентов, продолжительность технологических циклов на полноту извлечения платиновых металлов в раствор. Установлено положительное влияние фосфат-ионов на качество фильтрования осадков.

ГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФИДНОЙ СЕРЫ

О.Н. Вязовой, Л.В. Иванова

ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова»,
г. Красноярск, Россия

Широкое применение золота, серебра и платины в постоянно развивающихся различных областях народного хозяйства требует вовлечения в технологию все большего количества благородных металлов [1].

На сегодняшний день ОАО «Красцветмет» перерабатывает, как золотосодержащие руды и обогащенные концентраты, которые характеризуются большим разнообразием по вещественному составу, так и вторичные золотосодержащие материалы.

Золото способно растворяться под действием кислорода воздуха не только в водных растворах цианидов, но и в водных растворах хлоридов. Благоприятную кинетику имеет процесс растворения золота под действием хлора в водных растворах хлоридов. Скорость растворения золота в подкисленных растворах хлора значительно выше, чем в цианидах, а добавки галогенид-ионов еще более её увеличивают [2].

В аффинажной практике используется процесс вскрытия продуктов способом гидрохлорирования, как процесс высокой химической активности. Режимы процесса зависят от особенностей хлорируемого сырья, в частности от формы нахождения в нем, как целевого металла, так и металлов-примесей.

При хлорировании золотосодержащих продуктов было замечено, что наличие сульфидной серы затрудняет вскрытие золота, тем больше, чем выше содержание серы. Сульфидные соединения могут присутствовать не только в первичном сырье, но и образовываться во вторичных продуктах в процессах технологической переработки.

Данная работа посвящена исследованию гидрохлорирования в солянокислых средах золотосодержащих продуктов в присутствии примесей сульфидных соединений металлов. Изучалось влияние сульфидов и серы на вскрытие золота при хлорировании его в растворе соляной кислоты. Основной составляющей продуктов хлорирования было золото чистоты 99,99% и искусственно вводимые (до 50%) добавки наиболее часто встречаемых в поступающем сырье сульфидных соединений (золота, меди, цинка, железа). В условиях экспериментов навеска золота и режимы хлорирования были одинаковы, менялась только добавка.

Полученные результаты показали, что наличие серы и сульфидов металлов снижают извлечение золота в раствор и затягивают процесс вскрытия материала. Наибольшее отрицательное влияние (снижение концентрации золота при одинаковой продолжительности хлорирования, увеличение продолжительности хлорирования для максимального извлечения золота в раствор) в исследуемых системах оказывало присутствие элементарной серы и сульфида золота. Присутствие сульфидов меди, цинка и железа тоже замедляло процесс перехода золота в раствор, но в меньшей степени. Так, в условиях эксперимента концентрация золота в растворе за 1 ч хлорирования достигала 12,4 г/л при хлорировании индивидуальной системы золота металлического, 10,6 г/л при хлорировании золота с примесью сульфида меди и 4,4 г/л с примесью сульфида золота. По истечении 2 часов хлорирования разница становилась еще более значима: 35,0; 17,1 и 0,4 г/л соответственно.

Отрицательное влияние наличия элементарной серы наблюдалось и при хлорировании сплавов золота с никелем (95%Au, 5%Ni). Так, в условиях эксперимента концентрация золота в растворе за 1 ч хлорирования золото-никелевого сплава достигала 17,0 г/л, а при хлорировании сплава с добавкой элементарной серы составила 7,0 г/л.

Это может быть объяснено тем, что в процессе хлорирования сера элементарная и сульфидная окисляется и проявляет восстановительные свойства. Стандартный потенциал золота (III) в растворе в хлоридных растворах высок, а сульфит-ион и диоксид серы, являются хорошими восстановителями золота, и, вероятно, в экспериментах частично восстанавливают золото из раствора, до тех пор, пока вся сера не окислится до сульфат-иона. Доказательством того, что в процессе хлорирования реализуется процесс восстановления золота, является морфология нерастворимого остатка от хлорирования индивидуального сульфида золота: частицы черного осадка сульфида золота покрыты тонким слоем металлического золота.

Таким образом, сульфидные соединения и элементарная сера являются нежелательными примесями в процессе хлорирования золотосодержащего сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стрижко Л. С. Металлургия золота и серебра/Л.С. Стрижко//Учебное пособие для вузов – М.: МИСИС, 2001.-336 с.
2. Минеев Г.Г. Растворители золота и серебра в гидрометаллургии/Г.Г. Минеев, А. Ф. Панченко. – М.: Metallurgia, 1994. –241 с.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СУЛЬФИДНОГО МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО СЫРЬЯ

Г.В. Петров, В.Н. Ковалев, М.Л.Л. Диаките

Санкт-Петербургский государственный горный университет (СПГГУ),
г. Санкт-Петербург, Россия

Отечественные запасы металлов платиновой группы (МПГ) сосредоточены, в основном, в медно-никелевых рудах Норильского промышленного региона, переработку которых ведет ОАО «ГМК «Норильский Никель» (ГМК «НН»). Применяемые технологии переработки норильских руд характеризуются существенными потерями благородных и цветных металлов с отвальными продуктами, что существенно снижает эффективность производства, приводит к загрязнению окружающей среды и сопровождается безвозвратным техногенным рассеянием ценных компонентов.

Платиносодержащие техногенные месторождения Норильского региона, в которых сосредоточено до 300 млн. т сухих отходов, относятся к категории суперкрупных [1] – суммарное содержание благородных металлов в них оценивается в сотни тонн. В настоящее время месторождения рассматриваются, прежде всего, как геотехнические системы, обеспечивающие долговременное хранение горнопромышленных отходов, и в меньшей степени как вторичные минеральные ресурсы. Накопление техногенного сырья характеризуется неупорядоченностью складирования и частичным смешиванием разнотипных продуктов: хвостов обогащения сульфидных Cu-Ni руд, магнетитовых и пирротиновых концентратов, шлаков и пылей ГМК «НН». Формирование месторождений сопровождается изменением вещественного состава отвальных продуктов и миграцией благородных и цветных металлов, что обуславливает разнообразие в природе техногенного сырья, масштабах его накопления и экономической значимости.

В рамках решения задачи по снижению потерь благородных металлов при переработке медно-никелевых руд представляется целесообразным рассмотреть техногенное сырье, образованное на основе отвальных шлакопылевых продуктов пирометаллургических переделов ГМК «НН», в качестве перспективного источника благородных и цветных металлов. Сложный многокомпонентный характер техногенного сырья определяет необходимость изучения его минерального состава и разработки технологии концентрирования МПГ с учетом современных требований экологической безопасности и технико-экономической эффективности.

Исследования осуществлялись на пробах донных осадков прудов-накопителей шлаковых продуктов, содержащих суммарно до 20% Cu, Ni, Co. Пробы имели крайне тонкодисперсный характер – 85% материала представлено крупностью менее 44 мкм и весьма высокое содержание (до 100 г/т) суммы Au, Ag и МПГ. Для исследований минералогического состава проб проведены гранулометрический анализ с выделением 6 классов крупности, изготовление искусственных полированных шлифов из материала каждой фракции и изучение полированных шлифов с использованием микроскопа Oxioplan фирмы Opton, микрорентгеноспектральных анализаторов CamScan с EDS и системой Link Isis (качественный анализ) и MS-46 фирмы Cameca (количественный анализ рудных фаз).

Установлено, что пробы материала шлаковых отвалов содержат малоразмерные корольки шлака, штейна, металлической фазы Fe-Cu-Ni состава, а также промышленные сульфиды типа хизлевудита, халькопирита и пирротина. Концентрация сульфидной фазы в техногенном материале составляет 10–15%, что определяет принципиальную возможность ее выделения в отдельный продукт, коллектирующий благородные и цветные металлы.

В качестве перспективного метода концентрирования благородных и цветных металлов опробована адгезионная флотация с использованием трибутилфосфата и солярового масла [2]. Установлено, что наибольшее влияние на эффективность фло-

тоадгезионного процесса оказывают вид адгезива, крупность исходного материала, плотность жидкой фазы, соотношение жидкого к твердому и применение регуляторов флотации. Так в варианте с трибутилфосфатом в качестве адгезива увеличение в питании доли фракции –44 мкм с 85 до 100% приводит к повышению извлечения платины и палладия в адгезионный концентрат в 1,5–1,6 раз.

При использовании трибутилфосфата в виде адгезива из-за близости значений плотности H_2O и эмульгированного минералорганического продукта (МОП) отделение последнего затруднено, так как отсутствует четкая граница разделения фаз – крупные флоккулы МОП, насыщенные твердыми частицами, распределяются в объеме жидкой фазы. Более того, флоккулы, залегающие на дне, смешиваются с камерным продуктом, увеличивая безвозвратные потери адгезива и снижая показатели извлечения МПГ (максимально 25,95% Pt и 48,57% Pd).

Применение солевого раствора (плотность – 1,2 г/см³) на основе хлорида кальция для повышения плотности водной фазы облегчает отделение МОП и заметно повышает показатели извлечения в него благородных металлов. При трехкратном контакте материала со свежим адгезивом достигнуто извлечение платины на уровне 60% и палладия – 65%, но происходит загрязнение адгезионного концентрата окисленными компонентами – значительно возрастает его вес (до 3 раз) и снижается качество по платиновым металлам.

При использовании в качестве адгезива солярового масла изменяются условия формирования МОП – наблюдаются целостность адгезионного слоя, наличие четкой границы раздела органической и водной фаз. Соляровое масло образует на поверхности водной фазы сплошной слой, выступающий в роли адгезионной ловушки тонкодисперсных сульфидных частиц, что дает возможность эффективно работать с насыщенными пульпами (ж : т = 2–4). В целом отмечаются высокие показатели концентрирования благородных металлов – обогащение по платиновым металлам достигает 5 раз при выходе концентрата около 20%. Введение известных регуляторов флотации ($[CuSO_4] = 50$ г/т) и $[Na_2CO_3] = 500$ г/т) позволило за одну стадию извлечь в адгезионный концентрат 54,76% Pt и 66,83% Pd.

Для уточнения выявленных закономерностей процесса адгезионной флотации проведены исследования в укрупненно-лабораторном масштабе при расходе солярового масла 50% от питания, содержании в твердом фракции –44 мкм более 90%, продолжительности 30 мин, ж : т = 4, расходах коллектора (ксантогената) 175 г/т и вспенивателя (Т-66) – 250 г/т. Выход концентрата после четырехкратного контакта с адгезивом в солевом растворе хлорида кальция составил 15,9% при его обогащении от исходного материала по платине и палладию в 3,9 раз, по золоту и серебру до 3 раз. Суммарное содержание благородных металлов в полученном концентрате более 250 г/т при максимальных извлечениях 59,29% Pt и 63,46% Pd. Извлечение цветных металлов в адгезионный концентрат составляет (до 65%). Железо, присутствующее, в том числе и в окисленных минеральных фазах, в большей степени остается в камерном продукте.

Для дополнительного концентрирования МПГ предложено использование способа, включающего коллектирующую плавку с последующей жидкофазной сульфатизацией полученного штейна [3, 4]. Изучение закономерностей поведения благородных и цветных металлов при сульфатизации осуществлялось на богатых МПГ модельных штейнах (таблице 1).

Таблица 1

Химический состав модельных штейнов, %

Штейн \ Элемент	Cu	Ni	Co	Fe	Pd	Pt	Rh	Ru
Слабометаллизированный	27,6	44,1	5,24	4,3	1,25	0,26	0,04	0,03
Металлизированный	8,6	35,6	4,85	26,6	0,77	0,17	0,035	0,026

Сульфатизацию проводили в жидкофазном режиме при температуре 180–200 °С, ж : т = 3–5 в течение 1–6 часов. Выбранные параметры соответствуют режиму переработки электролитных шламов на Комбинате «Североникель», при котором обеспечивается полное удаление цветных металлов в раствор.

Установлено, что металлизированный штейн вскрывается значительно лучше, чем слабометаллизированный (рис. 1, 2). Глубокое удаление меди, никеля и кобальта в раствор на уровне 92–95% при сульфатизации сильнометаллизированного штейна при 200 °С наблюдается уже за 1 час. Продолжительность процесса 6 часов обеспечивает практически полное извлечение цветных металлов и железа в раствор: Cu – 98,9%; Ni – 99,9%; Co – 99,7%; Fe – 98,8%.

Глубокое извлечение меди, никеля, кобальта и железа в раствор при сульфатизации слабометаллизированного штейна на уровне 90–95% обеспечивается только при продолжительности процесса не менее 6 часов (рис. 1).

Перехода платины и палладия в раствор при изученных условиях не зафиксировано. Извлечение редких платиноидов, как и для цветных металлов, определяется металлизированностью штейна и продолжительностью сульфатизации. Иридий в рассмотренных условиях количественно концентрируется в растворе. Рутений из металлизированного штейна при 200 °С и продолжительности процесса 1–4 часа удаляется на 75–80%, а в случае увеличения продолжительности до 6 часов он полностью переходит в раствор. Извлечение родия в раствор колеблется от 10 до 40%.

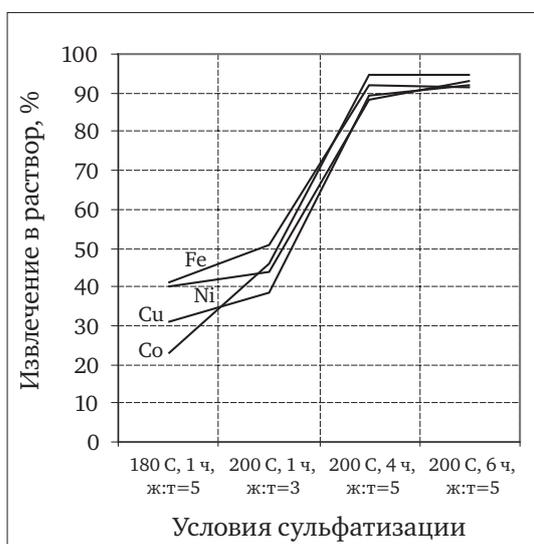


Рис. 1. Извлечение цветных металлов и железа в раствор в зависимости от условий сульфатизации слабометаллизированного штейна

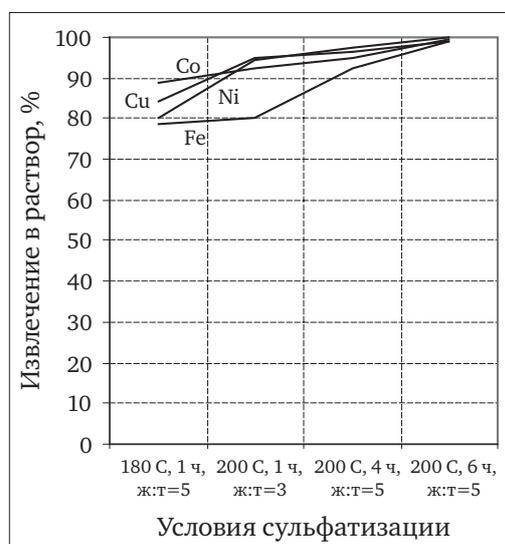


Рис. 2. Извлечение цветных металлов и железа в раствор в зависимости от условий сульфатизации металлизированного штейна

Выщелачивание кеков сульфатизации водой при 80–90 °С в течение 2 часов и последующее прокаливание на воздухе (700 °С, 8 часов) позволяет получить богатые платинометалльные концентраты. Суммарное содержание МПГ в концентрате сульфатизационной переработки слабометаллизированного модельного штейна (200 °С, ж:т=5, 6 часов) достигает 31,3%. Концентрат переработки сильнометаллизированного модельного штейна в тех же условиях значительно богаче и содержит 59,1% суммы платиновых металлов. Соответственно, при переработке реальных платинометалльных штейнов, полученных при переработке изученных техногенных продуктов методом «коллектирующая плавка – сульфатизация», возможно получение концентратов, содержащие до 1,5% суммы Pt, Pd и Au.

Для извлечения редких платиноидов из раствора сульфатизации рассмотрена возможность применения сорбционных процессов [5, 6, 7]. Исследования по интенсификации сорбции иридия осуществлялись с применением высокоосновного анионита АМП и волокнистых сорбентов МСПВС и Полиоргс–VI на синтетических растворах сложного состава. Сорбция проводилась в статическом режиме при механическом перемешивании и вариантных температурах. Показано, что сорбционное извлечение иридия из изучаемых растворов характеризуется весьма низкими показателями: на Полиоргс–VI при 90 °С за 2 часа сорбировалось 22,4% иридия, на АМП – менее 15%, на МСПВС – 6,5%. Предварительное введение в раствор окислителя

(концентрация Cr (VI) 5 г/л) для перевода инертных низкозарядных комплексных соединений иридия в активные высокозарядные сопровождается существенной интенсификацией сорбции (рис. 3). Извлечение иридия в сорбент в тех же условиях для Полиоргс-VI, АМП, МСПВС возросло соответственно до 38%, 95,5% и 12% (рис. 4). Максимум извлечения Ir в сорбент составил 97,6% для АМП (90 °С, 1 час).

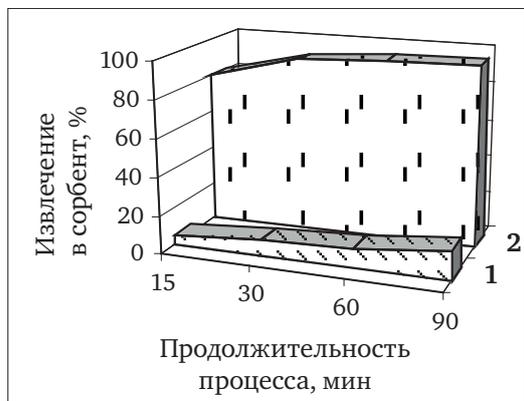


Рис. 3. Влияние окислителя на кинетику сорбционного извлечения иридия смолой АМП (расход 100 г/л). 1 – неокисленный раствор; 2 – окисленный раствор (расход Cr (VI) 5 г/л)

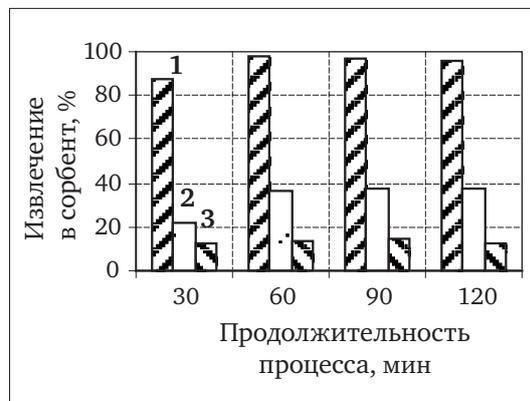


Рис. 4. Извлечение иридия из окисленных растворов при 90 °С и расходе Cr (VI) – 5 г/л. 1 – АМП; 2 – Полиоргс-VI; 3 – МСПВС

Отмечено существенное влияние расхода сорбента и температуры на показатели сорбционного извлечения иридия из сульфатных растворов. В статических условиях высокое извлечение иридия достигается только при большом расходе смолы (рис. 5), так увеличение расхода анионита АМП в 5 раз (с 4 до 20 г/л и с 20 до 100 г/л) характеризуется увеличением извлечения в 1,6–2,6 раз. Расход сорбента 100 г/л, продолжительность процесса 1–1,5 часа и температура 80–90 °С обеспечивают извлечение из окисленного раствора 96–97% Ir (рис. 6), так как в этих условиях редокс-потенциал раствора в течение длительного времени сохраняет значение, благоприятное для реализации процесса сорбции.

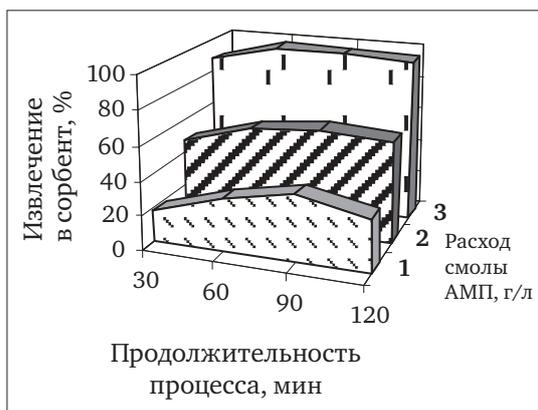


Рис. 5. Влияние расхода смолы АМП на сорбцию иридия из окисленного раствора (90 °С, расход Cr (VI) – 5 г/л). 1 – расход смолы 4 г/л; 2 – расход смолы 20 г/л; 3 – расход смолы 100 г/л

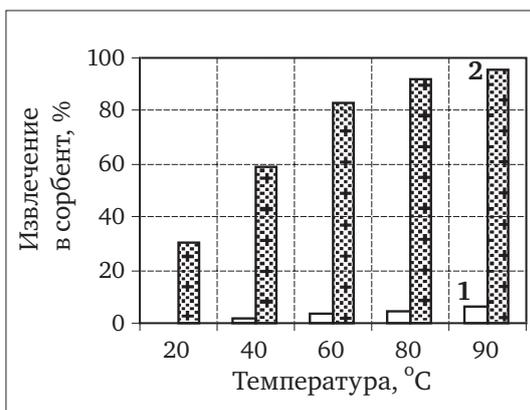


Рис. 6. Влияние окислителя и температуры на сорбцию иридия из растворов смолой АМП (расход смолы 100 г/л; расход Cr (VI) 5 г/л). 1 – неокисленный раствор; 2 – окисленный раствор

Результаты исследований позволяют рассматривать изученные способы концентрирования благородных металлов из проб шлакопылевых отвалов ГМК «НН» как перспективные. Рациональным может быть целевое использование метода флотоадгезионного концентрирования для предварительного выделения богатого благородными металлами продукта с последующей его передачей в существующее производство.

Возможность применения разработанных способов в виде единой технологической схемы будет определяться, прежде всего, экономической целесообразностью, зависящей, в том числе от масштаба переработки богатых техногенных продуктов.

Выводы

1. Эффективность флотационного концентрирования благородных и цветных металлов из богатых благородными металлами техногенных продуктов переработки медно-никелевых руд определяется содержанием коллектирующей сульфидной фазы; применение адгезионной флотации обеспечивает получение обогащенного концентрата с суммарным содержанием благородных металлов до 250 г/т.

2. Закономерности поведения благородных и цветных металлов при вскрытии флотоадгезионных концентратов методом «коллектирующая плавка – сульфатизация» определяются степенью металлизации штейна, температурой и продолжительностью жидкофазной сульфатизации; сульфатизация сильнометаллизированного штейна при 200 °С в течение 4 ч обеспечивает получение концентрата платины, палладия, родия и золота с суммарным содержанием до 1,5 %.

3. Сорбционная активность иридия в ионообменных процессах, протекающих в сернокислых растворах, обусловлена зависимостью степени полимеризации его сульфатокомплексов от кислотности среды; осуществление сорбции на высокоосновном анионите АМП в присутствии окислителя обеспечивает глубокое извлечение иридия из многокомпонентных растворов высокой кислотности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Додин Д. А. Суперкрупные техногенные месторождения платиновых металлов /Д. А. Додин, В. М. Изоитко//Обогащение руд, 2006. № 6. С. 19–23.

2. Гавришина Е. П. Адгезионная флотация золота из лежалых хвостов и мало-сульфидных руд (на примере Саралинского месторождения): автореферат диссертации ... кандидата технических наук. – Красноярск, Красноярский института цветных металлов, 1993. 25 с.

3. Ковалев В. Н. Сульфатизационное рафинирование сульфидных продуктов переработки техногенных платинометалльных отходов/В. Н. Ковалев, Г. В. Петров, А. А. Чернышев // Сборник докладов первого международного конгресса «Цветные металлы Сибири – 2009». Красноярск. 2009. С. 585–586.

4. Ковалев В. Н. Современные технологии концентрирования платиновых металлов из техногенных отходов переработки сульфидных медно-никелевых руд//СПб.: Записки горного института, 2011. № 6. С. 284–287.

5. Петров Г. В. Изучение поведения сульфатных комплексов иридия при сорбции ионообменными смолами/Г. В. Петров, Т. Н. Грейвер, А. М. Беленький, А. Я. Бодуэн, В. Н. Ковалев//М.: Изв. ВУЗов. Цветная металлургия, 2006. № 6. С. 34–37.

6. Ковалев В. Н. Влияние комплексообразования на поведение иридия при его сорбционном выделении из насыщенных сернокислых растворов/В. Н. Ковалев, Г. В. Петров//Сборник докладов первого международного конгресса «Цветные металлы Сибири – 2009». Красноярск. 2009. С. 582–585.

7. Петров Г. В. Интенсификация процесса анионитной сорбции иридия высокоосновным анионитом АМП из сульфатных растворов/Г. В. Петров, В. Н. Ковалев//Санкт-Петербург: Записки горного института, 2011. Т. 189. С. 310–312.

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ СЕРНОКИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ МАГНИТНЫХ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ

Г.В. Петров, М.Л.Л. Диаките, В.Н. Ковалев

Санкт-Петербургский государственный горный университет (СПГГУ),
г. Санкт-Петербург, Россия

Применение магнитной сепарации для переработки богатых платиновыми металлами руд обеспечивает получение магнитного продукта с содержанием платины ниже требований аффинажных заводов на поставляемые концентраты. Перспективным методом химического обогащения платиносодержащего концентрата является растворение железа в сернокислей среде в присутствии восстановителя.

При использовании гравитационно-магнитной технологии для переработки платиносодержащих хромитовых руд Нижнетагильского массива Среднего Урала возможно получение сильномагнитного продукта с содержанием платины от 0,002 до 0,1%, что в 50–2500 раз ниже требований аффинажных заводов на поставляемые концентраты [1].

Дальнейшая переработка платиносодержащего концентрата магнитной сепарации методами механического обогащения с целью извлечения металлов платиновой группы без получения богатых промпродуктов затруднительна. Учитывая, что согласно результатам минералогических исследований, основу магнитных продуктов составляет магнетит Fe_3O_4 , повышение качества концентратов может быть достигнуто избирательным растворением железа [2].

Анализ диаграммы φ -рН системы «Fe- H_2O » свидетельствует, что в кислой области полностью отсутствует твердая фаза, содержащая окисленное железо. Устойчивое существование Fe_3O_4 возможно лишь в области близкой к нейтральной (рН 5–7). При уменьшении рН менее 5 происходит растворение магнетита при незначительном восстановительном потенциале с образованием катионов двухвалентного железа. В целом, для поведения железа в кислых растворах характерно совместное существование $Fe(II)$ и $Fe(III)$ с преимущественным преобладанием двухвалентного железа при редокс-потенциале ниже 0,7 В [3].

Очевидным достоинством восстановительного сернокислового выщелачивания является гарантия полного отсутствия перехода МПГ в железистый раствор.

Для растворения магнетита в сернокислей среде в качестве восстановителей опробованы железная стружка и сульфит натрия.

В связи с ограниченными возможностями использования реального продукта магнитного обогащения хромитового гравиконоцентрата основная часть поисковых технологических экспериментов выполнена на магнетитовом концентрате Соколово-Сорбайского месторождения следующего состава (данные спектрального полуколичественного анализа): 0,01 Ва; 0,1–0,3 Si; 0,01–0,03 Mg; 0,01–0,03 Cr; 0,01 Ni; 0,01 Zn; 0,01–0,03 Cu; 0,01–0,03 Al; 0,01–0,03 Ag; основа Fe. Содержание магнитного железа в концентрате – 72%.

Контрольные эксперименты выполнялись на платинометальной сильномагнитной фракции (СМФ) следующего состава (%): 5,8 Cr; 54,6 Fe; 2,0 Mg; 2,6 SiO_2 ; Pt 1050,0 г/т.

Гидрометаллургические эксперименты проводились в стеклянном реакторе с механическим перемешиванием. Для поддержания температуры применялся ультратермостат UTU-2 с точностью $\pm 0,2$ °С. При изучении восстановительного сернокислового выщелачивания исследовалось влияние расхода восстановителя (до 3-х-кратного от теоретически необходимого) и концентрации H_2SO_4 (100–200 г/л). Осуществлялся непрерывный контроль рН и редокс-потенциала системы. Для контроля содержания магнитной фазы в пробах применялся прибор «Магнит-6» с точностью не более 10% относительно значения измеренной величины.

Результаты модельных экспериментов свидетельствуют, что использование сульфита натрия не дало положительного результата – выход кека близок 100% при содержании магнитного железа 68%, что соответствует исходному материалу.

При растворении магнетита в условиях стехиометрических расходов серной кислоты и металлического железа выход нерастворимого остатка также составляет 10,8% с содержанием магнитного железа 69,2%. Создание незначительного избытка по серной кислоте (до 50% от т.н.) и увеличение расхода железа до 2–3-кратного от стехиометрии позволяет добиться полного растворения железа в форме двухвалентного сульфата, что подтверждается значением равновесного редокс-потенциала системы (+100 мВ).

Результат контрольного эксперимента, проведенного на СМФ нижнетагильской хромитовой руды, показывает, что в оптимальных условиях (расход серной кислоты – 150% от стехиометрии, 2–3-кратный избыток металлического железа, температура 80 °С, продолжительность 3 часа) выход нерастворимого остатка составляет 5% от исходного с содержанием платиновых металлов $\geq 1\%$. Остаточное содержание железа в кеке менее 0,1%.

Таким образом, доводка платиносодержащего магнитного концентрата до требований аффинажного производства может быть эффективно осуществлена применением восстановительного сернокислотного выщелачивания с использованием в качестве восстановителя металлического железа. Разработанный прием обеспечивает получение компактного продукта с содержанием МПГ $\geq 1\%$ и железного купороса, который может быть использован при производстве пигментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров Г. В., Грейвер Т. Н., Лазаренков В. Г. Современное состояние и технологические перспективы производства платиновых металлов при переработке хромитовых руд. – СПб, Недра, 2001, 200 с.
2. Петров Г. В. «Концентрирование платиновых металлов при переработке традиционного и нетрадиционного платинометалльного сырья» СПб. Санкт-Петербургский горный ин-т. 2001, 106 с.
3. Набойченко С. С., Шнеерсон Я. М., Калашникова М. И., Чугаев Л. В. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. Екатеринбург. ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. 2008 г.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЗОЛОТА, ПЛАТИНЫ, ПАЛЛАДИЯ И СЕРЕБРА ИЗ ПИРИТНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «СУХОЙ ЛОГ»

В. В. Патрушев, Ю. С. Кононов, В. П. Плеханов

Учреждение Российской академии наук Институт химии и химической технологии
Сибирского отделения РАН, г. Красноярск, Россия

В месторождениях золота могут присутствовать металлы платиновой групп (МПП) в промышленных концентрациях. Технологические схемы золотоизвлекательных фабрик с цианированием обеспечивают в основном извлечение золота и серебра. В связи с освоением месторождения «Сухой Лог» с балансовым запасом золота более 1000 тонн, средним содержанием золота 2,71 г/т и МПП на некоторых участках от сотых до десятых г/т целесообразно рассмотреть возможность совместного извлечения золота и МПП. По данным [1] содержание платины и палладия в некоторых пробах руды месторождения «Сухой Лог» достигает 0,5–1 г/т.

В представленной нам пробе руды месторождения «Западное» провинции «Сухой Лог» основным несущим благородные металлы минералом является пирит. Был получен гравитационный сульфидно-сланцевый концентрат, который являлся объектом исследования для извлечения золота, серебра и МПП.

Гидрометаллургические способы переработки подобных руд с возможностью совместного извлечения золота и МПП не известны. В связи с этим разработка технологии использования руды месторождения «Сухой Лог» актуальна. Очевидно, поставленная цель извлечения МПП совместно с золотом может быть решена с применением реагентов-окислителей, а в качестве лигандов ионов хлора.

Термодинамическую вероятность окисления золота, платины, палладия и серебра в присутствии ионов хлора рассчитаем согласно [2].

Полуреакция окисления-восстановления золота:



имеет стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^0 = +1,5 \text{ В}$. При участии окисленной формы золота в комплексообразовании с хлор ионом с $K_{\text{уст}} = 10^{25,6}$



формальный (реальный) потенциал полуреакции $\text{OxLm} + ne = \text{Red} + mL$.

$$E_{\text{OxLm/red}} = E_{\text{Ox/red}}^0 + RT/nF \cdot \ln 1/K_{\text{уст}} + RT/nF \cdot \ln 1/[L]^m$$

$$E_{\text{AuCl}_4^-/\text{Au}^0} \text{ для } \text{AuCl}_4^- + 3e \leftrightarrow \text{Au}^0 + 4\text{Cl}^- \text{ выразится при } 20^\circ \text{C и } \text{Cl}^- = 3 \text{ моль/л} \quad (3)$$

$$E_{\text{AuCl}_4^-/\text{Au}^0} = E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0}^0 + 0,0197 \lg 1/10^{25,6} + 0,0197 \lg 1/3^4 = 0,958 \text{ В.}$$

Полуреакция окисления-восстановления платины



имеет стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E_{\text{PtCl}_6^-/\text{Pt}}^0 = +0,76 \text{ В}$.

$$E_{\text{PtCl}_6^-/\text{Pt}} \text{ для полуреакции (4) выразится при } 20^\circ \text{C и } \text{Cl}^- = 3 \text{ моль/л}$$

$$E_{\text{PtCl}_6^-/\text{Pt}} = E_{\text{PtCl}_6^-/\text{Pt}}^0 + 0,0148 \lg 1/[L]^m = 0,76 + 0,0148 \lg 1/3^6 = +0,755 \text{ В.}$$

Полуреакция окисления-восстановления палладия



имеет стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E_{\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}}^0 = +0,915 \text{ В}$.

При участии окисленной формы палладия в комплексообразовании с хлор-ионом с $K_{\text{уст}} = 10^{15,5}$



$E_{\text{PdCl}_4^-/\text{Pd}^0}$ для $\text{PdCl}_4^- + 2e \leftrightarrow \text{Pd}^0 + 4\text{Cl}^-$ выразится при 20°С и $\text{Cl}^- = 3$ моль/л (7)

$$E_{\text{PdCl}_4^-/\text{Pd}^0} = E_{\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0}^0 + 0,0295 \lg 1/10^{15,5} + 0,0295 \lg 1/3^4 = +0,684 \text{ В}$$

Полуреакция окисления-восстановления серебра:



имеет стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 = +0,8 \text{ В}$.

При участии окисленной формы серебра в комплексообразовании с хлор-ионом с $K_{\text{уст}} = 10^{5,04}$



$E_{\text{AgCl}_2^-/\text{Ag}^0}$ для $\text{AgCl}_2^- + 2e \leftrightarrow \text{Ag}^0 + 2\text{Cl}^-$ выразится при 20°С и $\text{Cl}^- = 3$ моль/л (10)

$$E_{\text{AgCl}_2^-/\text{Ag}^0} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + 0,059 \lg 1/10^{5,04} + 0,059 \lg 1/3^2 = +0,160 \text{ В}$$

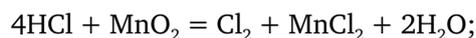
Т. о., для окисления золота, платины, палладия и серебра в присутствии хлор-ионов требуется применять окислители с $E^0 \geq 1$ ($E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^0 = +1,38 \text{ В}$, $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^0 = +1,23 \text{ В}$).

Автоклавное выщелачивание

Установлено, что в автоклаве при температуре более 200°С сульфидные минералы разлагаются, ион Fe^{3+} является окислителем, ион Cu^{2+} – «активным» окислителем в системе и поддерживаются за счет окисления воздухом [3]. Растворяются золото, серебро и платиновые металлы, очевидно, за счет окисления кислородом воздуха [4]. G. W. MacDonald at al было показано, что в атмосфере азота наблюдается лишь ограниченная растворимость золота, что подтверждает определяющую роль кислорода. Расчет окислительно-восстановительных потенциалов золота, кислорода и железа показал [5], что с ростом температуры до 200°С редокс потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и пары $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ превышает редокс потенциал пары $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}^0$. Это создает предпосылки для действия двух окислителей.

Проведено выщелачивание золота и МПГ из гравитационного концентрата месторождения Западное раствором смеси солей FeCl_3 , CuCl_2 , NaCl , в HCl . Эксперименты проводили в автоклавах объемом 50 мл с Т:Ж=1:5 при перемешивании. При температуре 200°С в течение 1 часа в раствор извлекалось от 74 до 95% золота, платины – 82–88%. Не полное извлечение объясняется, по-видимому, недостатком кислорода.

Для повышения эффективности извлечения благородных металлов перешли к окислению в солянокислых растворах с добавлением диоксида марганца. В случае при взаимодействии MnO_2 с соляной кислотой выделяется элементный хлор, который реагирует с Au, Pt, Pd, Ag и в присутствии NaCl образуются комплексные соединения: $\text{Na} [\text{AuCl}_4]$, $\text{Na}_2 [\text{PtCl}_6]$, $\text{Na}_2 [\text{PdCl}_4]$, $\text{Na} [\text{AgCl}_2]$. Выщелачивание благородных металлов (БМ) в соляной кислоте в присутствии MnO_2 позволяет снизить температуру процесса и отказаться от применения газообразного хлора, при этом протекают следующие реакции:



В связи с высоким содержанием пирита в концентрате, на окисления которого требуется значительный расход окислителя, концентрат был обожжен при 600°С. В таблице 1 показано влияние диоксида марганца на извлечение золота, платины и палладия из огарка концентрата.

Таблица 1

Влияние диоксида марганца на извлечение золота, платины и палладия из огарка концентрата, содержащего золота 182 г/т, серебра-52 г/т

Раствор выщелачивания: FeCl_3 – 1 М; CuCl_2 – 0,1 М; NaCl – 1М; HCl – 1М.

Объем раствора 30 мл, масса огарка 4 г, время 90 мин, температура $200 \pm 5^\circ\text{C}$

Добавлено MnO_2 , г/л	Содер-е в кеке, г/т Au	Извл-е в р-р, % Au	Содер-е в кеке, г/т Pt	Извл-е в р-р, % Pt	Содер-е в кеке, г/т Pd	Извл-е в р-р, % Pd	Содер-е в кеке, г/т Ag	Извл-е в р-р, % Ag
0,1	36,4	80	~0	~100	~0	~100	~0	~100
0,66	20	89	~0	~100	~0	~100	~0	~100
1,00	1,90	94	~0	~100	~0	~100	~0	~100

Как видно из таблицы 1 достигается удовлетворительное извлечение благородных металлов в раствор.

Таким образом, извлечение благородных металлов из огарка концентрата месторождения «Западное» достигается автоклавным выщелачиванием солянокислыми растворами с добавлением диоксида марганца.

Выщелачивание при атмосферном давлении

Установлено, что обычными параметрами процесса разложения сульфидов являются растворы с концентрацией по хлор-иону 8 моль/л, по Cu^{2+} -иону – 0,6 моль/л и температуры $90\text{--}95^\circ\text{C}$. [3] Для снижения затрат на окисление сульфидов концентрат подвергали окислительному обжигу при 600°C . Дальнейшие опыты проводили с использованием огарка, содержащего в г/т: Au = 182, Pt = 10, Pd = 13, Ag = 52.

С целью достижения глубокого извлечения БМ в раствор выщелачивания добавляли MnO_2 как реагент генерирующий хлор с окислительным потенциалом $E_0 = +1,4\text{ В}$. Результаты выщелачивания раствором с добавкой MnO_2 представлены в табл. 2.

Таблица 2

Условия опытов: масса огарка = 3 г, время выщелачивания = 2 часа, раствор выщелачивания $C_{\text{FeCl}_3} = 1$ моль/л, CuCl_2 – 0,1 М, $C_{\text{HCl}} = 1$ моль/л, $C_{\text{NaCl}} = 1$ моль/л, масса добавки $\text{MnO}_2 = 0,5$ г. Объем раствора – 30 мл.

Влияние температуры

$^\circ\text{C}$	Содержание в кеке, г/т				Извлечение в раствор, %			
	Au	Pt	Pd	Ag	Au	Pt	Pd	Ag
20	182	2,6	4,1	52	0	74	68	0
40	74,6	1,0	2,1	27	59	89	84	48
70	18,2	0,5	1,4	4,7	90	95	92	91
95	11,0	0,1	0,65	2,08	94	99	95	96

Как видно из таблицы, выщелачивание благородных металлов (БМ) в растворе с добавкой MnO_2 происходит достаточно успешно при температуре $70\text{--}95^\circ\text{C}$. Исследование растворов с концентрациями $C_{\text{FeCl}_3} = 1$ моль/л, CuCl_2 в пределах 0,1–0,5 моль/л, HCl в пределах 0,2–0,5 моль/л, NaCl в пределах 0,2–0,5 моль/л, MnO_2 в пределах 0,1–1 г. показало, что извлечение БМ превышает 90% уровень, и что указанные реагенты применялись с большим избытком. Следовательно, этот раствор может быть обратным.

Т. о., извлечение БМ в раствор при $70\text{--}95^\circ\text{C}$ составляет более 94–99%. Главным фактором, влияющим на извлечение золота, является температура раствора, нагрев до $70\text{--}95^\circ\text{C}$ является достаточным, Факторы времени, концентрации реагентов не оказывают влияния на извлечение золота в использованных пределах, поэтому вероятна возможность снижения величин этих факторов.

ВЫВОДЫ

Показана возможность совместного выщелачивания золота, серебра, платины и палладия из пиритных концентратов месторождения Сухой Лог с окислителем MnO_2 .

Работа выполнена при поддержке Интеграционного проекта СО РАН № 29, рук. Г.Л. Пашков.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Гончаров, Г. Н. Гамянин, В. А. Сидоров и др. Элементы платиновой группы в золоторудных месторождениях мезозойских черносланцевых толщ Северо-Востока России. // Золото Сибири и Дальнего Востока. Тезисы 3 Всероссийского симпозиума. Улан-Удэ. 2004 С. 53–57.
2. Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова Задачи и вопросы по аналитической химии. М. АКАДЕМСЕРВИС. 1997 г. 189 с.
3. М. А. Меретуков. Хлоридная гидрометаллургия золота. // Цветные металлы. 2005. № 12. С. 54–61.
4. G.W. MacDonald at al. The fate of gold in cupric chloride hydrometallurgy. Hydrometallurgy. 1987. v. 18., № 3. pp. 321–337.
5. Я. М. Шнеерсон, Л. В. Чугаев, М. А. Плешков. Некоторые особенности автоклавного вскрытия углистых золотосодержащих руд и концентратов. // Цветные металлы. 2011. № 3. С. 62–66.

СИНТЕЗ НЕЙРОСЕТЕВОГО РЕГУЛЯТОРА ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ ПЛАВКИ В ПЕЧИ ВАНЮКОВА МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Э.Д. Кадыров

Санкт-Петербургский государственный горный университет (СПГГУ),
г. Санкт-Петербург, Россия

Общей задачей работы плавильного цеха является достижение максимального сквозного извлечения в штейн цветных металлов (меди и никеля), то есть уменьшения потерь их с отвальными шлакам. Поддержание состава штейна и шлака в оптимальном уровне является одной из главных задач управления. Для достижения поставленной задачи используется искусственная нейронная сеть, способная адаптироваться под изменение внешних воздействий. Ее особенность состоит в отсутствии изначальных знаний о математической модели печи Ванюкова, будь то дифференциальные уравнения или плотности вероятностей случайных внешних воздействий. Объект управления – это черный ящик, подвергающийся неизвестным случайным воздействиям. Известны только его входы и выходы. Цель системы управления (СУ) состоит в том, чтобы уже в процессе функционирования определить закон регулирования, обеспечивающий оптимальное поведение объекта. Для решения этой задачи в дополнение к основному контуру в систему управления вводится контур адаптации. Применение интеллектуальной системы на основе искусственных нейронных сетей позволяет с успехом решать проблемы идентификации, управления и адаптации. Для разработки интеллектуальной системы управления создается модель печи Ванюкова с рекуррентной нейронной сетью (с обратными связями), а динамический процесс ее настройки представляет собой процесс синтеза системы управления.

Анализ объекта управления

Вследствие воздействия на процесс плавки в печи Ванюкова случайных возмущений наблюдается вариация управляемых величин около их среднего значения с минимизацией дисперсии.

Поскольку содержание никеля в шлаке связано с содержанием железа в штейне и кремнезема в шлаке существенной нелинейной зависимостью, то среднее содержание никеля при вариации аргумента около среднего значения возрастет по сравнению с идеальным случаем, когда содержание кремнезема в шлаке и содержание железа в штейне поддерживается строго на заданном уровне. Этот эффект обусловлен исключительно нелинейностью статической характеристики. Аналогичные зависимости имеют место и для содержания в шлаке кобальта. Следовательно, показателями качества управления можно считать дисперсии колебаний стабилизируемых величин (содержания SiO_2 в шлаке и содержания сульфида железа в штейне) относительно их среднего значения.

Основными возмущениями, действующими на процесс плавки, являются отклонение от заданных (или номинальных) значений следующих величин: расход концентрата, флюса, кислорода, воздуха, содержания O_2 в техническом кислороде, SiO_2 в флюсе, S в концентрате, влажность флюса, влажность концентрата.

Расходы исходных материалов стабилизированы с помощью локальных средств автоматики, поэтому в их частотном спектре присутствует только остаточная высокочастотная составляющая, обусловленная качеством стабилизации этих расходов, и ультранизкочастотная составляющая, обусловленная дрейфом характеристик стабилизируемой системы во времени. Высокочастотная часть спектра этих возмущений демпфируется инерционностью самой печи, а низкочастотная часть может быть устранена корректировкой задания этим подсистемам по результатам химического анализа продуктов плавки.

Колебания температуры охлаждающей воды и содержания O_2 в техническом кислороде можно непрерывно изменять и компенсировать введением в систему управления прямой связи по возмущению.

Наиболее сложным вопросом является учет влияния колебаний состава исходного сырьевого материала, поскольку определение состава может проводиться только методами аналитического контроля.

Среднее содержание M и среднеквадратичное отклонение σ цветных металлов в концентрате составляет (%) 0,2–4,1 и 0,02–1,0 соответственно, а кремний, сера и железо колеблются в пределах 11,2–38,7 и 1,4–2,0 соответственно. Содержание влаги в концентрате и ее среднеквадратичное отклонение составляет 4,17 и 0,95% соответственно.

Расчет по данным анализа содержания серы с периодом отбора проб концентрата 8 часов показал, что колебания содержания серы можно рассматривать как автокоррелированный случайный процесс с экспоненциальной автокорреляционной функцией вида

$$R_{\alpha\alpha}(t) = D_{\alpha} \cdot e^{-\lambda_{\alpha} \cdot \tau_{\alpha}} \quad (1)$$

где D_{α} – дисперсия содержания компонента концентрата;

λ_{α} – показатель спада автокорреляционной функции ($\lambda_{\alpha} = 0,125 \text{ час}^{-1}$).

Соответственно спектральная плотность возмущений с экспоненциальной автокорреляционной функцией описывается следующим выражением:

$$S_{\alpha}(\omega) = \frac{2D_{\alpha} \cdot \lambda_{\alpha}}{(\lambda_{\alpha}^2 + \omega^2)} \quad (2)$$

где ω – частота колебаний.

В первом приближении будем считать, что показатель спада автокорреляционной функции λ_{α} одинаков для возмущений по содержаниям всех компонентов концентрата. Основываясь на сказанном, были оценены интенсивность и частотные свойства возмущений по составу концентрата и флюса. К управляющим воздействиям следует отнести изменения расходов концентрата, флюса, кислорода, воздуха и воды на охлаждение.

Идентификация объекта управления

Печь Ванюкова с вектором управления $\mu(t)$, выхода $\beta(t)$ и возмущения $\alpha(t)$ как многомерная система управления представлена на рис. 1. В адаптивной постановке объект управления описывается своей функциональной моделью:

$$P\{\mu(t), \beta(t), \alpha(t), t = \overline{1, N}\} \quad (3)$$

связывающий вектор входных воздействий $\mu(t)$ с вектором выходных сигналов $\beta(t)$. Такое описание берет свое начало от идеи «черного ящика» и не является портретом динамического поведения объекта, а отражает только его функциональные связи.



Рис. 1. Многомерная динамическая система управления, печь Ванюкова

При описании системы управления печи Ванюкова с нейросетевыми элементами более удобным является дискретное представление объекта управления. Введем разбиение по времени t_0, t_1, t_2, \dots , где $t_{i+1} = t_i + D t$, и обозначим $\alpha(t_k), \beta(t_k)$ и $\mu(t_k)$ как $\alpha(k), \beta(k)$ и $\mu(k)$, соответственно. Тогда динамику системы можно описать следующими разностными уравнениями:

$$\begin{aligned} x(k+1) &= \Phi(x(k), \mu(k), \alpha(k)) \\ \beta(k) &= F(x(k)) \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь Φ и F преобразования динамической системы.

Уравнения (4) представляют динамику системы, как преобразование вход-выход. Введем векторы $\beta = [\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4]^T$, $\mu = [\mu_1, \mu_2, \mu_3, \mu_4]^T$, $\alpha = [\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_4]^T$, где $\beta_1 - \beta_4$ – отклонения от номинала содержания железа в штейне $\Delta Fe_{шт}$, содержание SiO_2 в шлаке $\Delta C_{SiO_2, шл}$, температура шлака в сифоне $\Delta \theta$, содержание SO_2 в газах $\Delta C_{SO_2, газ}$ соответственно; $\mu_1 - \mu_4$ – расходы технического кислорода $\Delta G_{кис}$, флюса $\Delta G_{фл}$, воздуха $\Delta G_{воз}$; концентрация $\Delta G_{конц}$ соответственно; $\alpha_1 - \alpha_4$ – содержания серы в концентрате $\Delta C_{S_{конц}}$, содержание SiO_2 в флюсе $\Delta C_{SiO_2, флюс}$, влажность концентрата $\Delta CH_2O_{конц}$ и флюса $\Delta CH_2O_{флюс}$ соответственно.

Задача идентификации состоит в построении оптимальной в силу некоторого критерия модели по результатам наблюдений над входными и выходными переменными системы. На практике и в нашей работе реализация процедуры идентификации требует проведения предварительная обработка экспериментальных данных и построение идентификационной модели \hat{P} (см. рис. 2), аппроксимирующей объект P :

$$\|\beta - \hat{\beta}\| = \|P(\mu) - \hat{P}(\mu)\| \leq e_p, \mu \in U \quad (5)$$

для некоторого заданного $e_p > 0$ и определенной нормы $\| \cdot \|$. Здесь $\hat{\beta} = \hat{P}(\mu)$ – выход идентификационной модели, U – допустимое множество управления. Причем, как для статической, так и для динамической систем оператор P неявно определен парами сигналов вход-выход $\{\mu, \beta\}$.

Выбор класса, к которому принадлежит оператор \hat{P} , и самого оператора определяется множеством факторов, связанных с требуемой точностью и аналитической трактуемостью модели. К ним относятся адекватность представления P с помощью \hat{P} , сложность идентификации, простота модели, возможность ее расширения и дополнения, а также возможность использования модели в реальном масштабе времени. Выбор \hat{P} зависит и от имеющейся априорной информации о структуре объекта.



Рис. 2. Идентификация объекта управления

Благодаря своим универсальным аппроксимирующим свойствам, ИНС представляют собой мощный инструмент для решения задачи идентификации нелинейных статических и динамических объектов управления. Основанные на ИНС дискретные идентификационные модели называются нейроэмуляторами (НЭ) или предикторами (рис. 3). В общем виде они описываются следующим нелинейным уравнением:

$$\hat{\beta}(k+1) = NN(\hat{\beta}(k), \hat{\beta}(k-1), \dots, \hat{\beta}(k-l_1), \mu(k), \mu(k-1), \dots, \mu(k-l_2)), \quad (6)$$

где $NN(f)$ – преобразование вход-выход, выполняемое ИНС,

l_1 – глубина задержки обратной связи по выходу НЭ,

l_2 – глубина задержки по входу НЭ.

Краткосрочные предикторы или просто нейроэмуляторы (6) являются полной моделью объекта в том смысле, что они могут использоваться независимо от самого объекта. С их помощью можно строить прогноз на несколько шагов вперед, отталкиваясь от сделанных ранее предсказаний. Тем не менее, само название краткосрочных предикторов подчеркивает, что глубина их предсказания является ограниченной. Нарастание ошибок, вызванных неточностью аппроксимации, со временем приводит к полному расхождению объекта и модели.

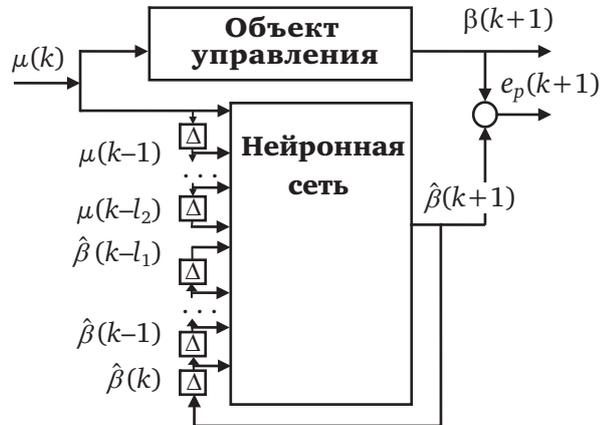


Рис. 3. Нейросетевая идентификационная модель-нейроэмулятор

Долгосрочный предиктор представляет собой предельный случай, который может быть получен лишь в том случае, если идентификация объекта проводилась с учетом всех возможных его состояний, и ошибка аппроксимации равна нулю. Для одного параметра выхода проводили обучение идентификационной модели из большой массива выборки рис. 4. Полученную модель проверили на адекватность на тестовой выборке. Полученный график (рис. 4) показывает, что отклонения составляет не более 5%.

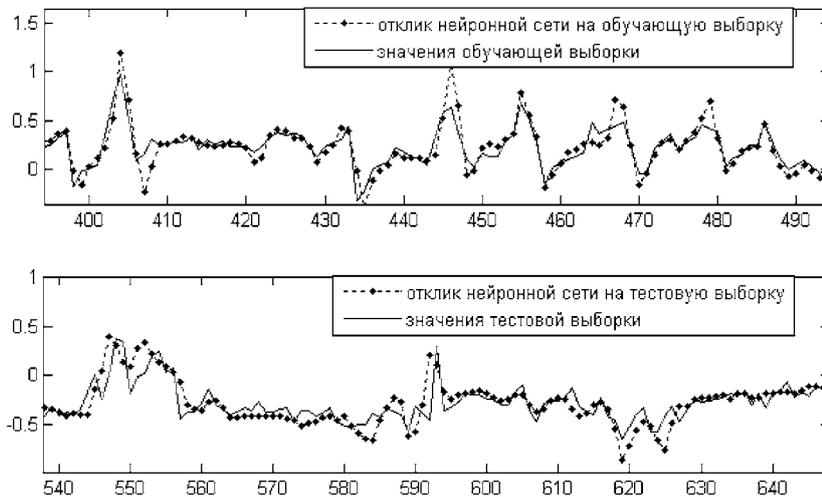


Рис. 4. Обучение идентификационной модели и тестовая проверка адекватности.

Классически идентификация проводится на основании определенных гипотез и теоретических исследований по имеющимся экспериментальным данным. При этом особое внимание уделяется физическому смыслу полученной модели. Конечно, полученная с помощью ИНС идентификационная модель мало пригодна для дальнейшего анализа с целью выяснить суть происходящих внутри объекта процессов. Это связано с распределенностью проводимого ею преобразования вход-выход по всем нейронам сети. Однако отражение физической сути процессов и не является необходимым условием идентификации, так как в адаптивной постановке задача состоит в другом. Цель идентификации – оперативное построение прогноза поведения объекта при определенной стратегии управления и учение нейроконтроллера.

Интеллектуальная система управления процессом Ванюкова

Использование рекуррентной сети позволяет решать задачу управления нелинейным объектом путем создания адаптивной системы управления с обратной связи с обучаемым нейроконтроллером. В данной работе структура системы (рис. 5) существенно усложняется и другими факторами, такими как наличие неизмеряемых и случайных возмущений, возможность неуникальности операции обращения, а также присутствие ненаблюдаемых состояний объекта. Подходящей стратегией управления с помощью нейронной сети является адаптивное управление на основе эталонной модели и идентификационной модели. полученное выше. Нейроконтроллер и объект формируют систему с собственной обратной связью, образуя внешнюю рекуррентную сеть. Печь как объект получает от блока управления входной сигнал $\mu(k)$, а также выше описанное возмущение $\mu_o(k)$. Соответственно объект развивается во времени как функция описанного входного сигнала и собственного состояния $x(k)$. Выход блока управления представляет собой вектор сигнала управления:

$$\mu(k) = f_1(x(k), \beta(k), r(k), w) \quad (7)$$

где $x(k)$ – собственное состояние блока управления; w – вектор параметров, доступный для коррекции. Вектор-функция $f_1(.,.,.)$ определяет динамику блока управления.

Желаемый отклик $d(k+1)$ объекта формируется на выходе устойчивой эталонной модели, который образуется в ответ на эталонный сигнал $r(k)$ и собственного

состояния эталонной модели:

$$d(k+1) = f_2(x_r(k), r(k)) \quad (8)$$

Вектор-функция $f_2(.,.,.,.)$ определяет динамику эталонной модели.

Нашей целью является такая коррекция вектора параметров w , чтобы ошибка выхода $e(k)$ была минимизирована для момента времени k .

$$e(k+1) = d(k+1) - \beta(k+1) \quad (9)$$

Ошибка $e(k)$ учитывающий неизвестный нам состояние объекта и идентификационный модель в момент времени k описывает насколько адекватно написано идентификационный модель рис. 5.

$$e_p(k+1) = \beta(k+1) - \hat{\beta}(k+1) \quad (10)$$

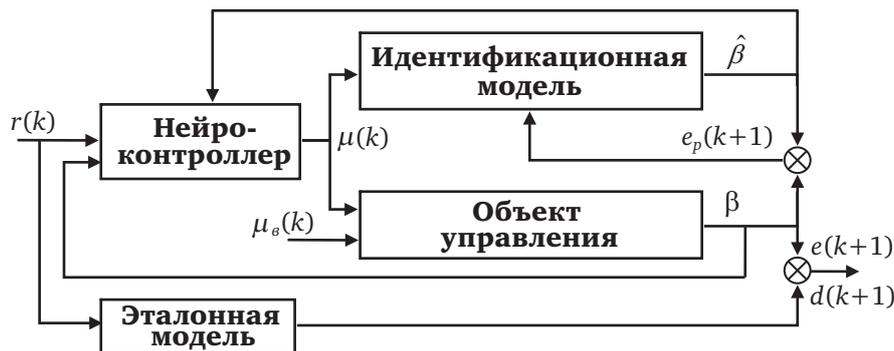


Рис. 5. Общая схема системы управления с обучаемым нейроконтроллером

Для обучения и настройки параметров нейроконтроллера используется непрямое управление с двухшаговой процедурой:

1. Для вывода оценок дифференциальных соотношений выхода объекта к его входу, предыдущего выхода объекта и предыдущих внутренних состояний объекта обчисляется идентификационной моделью объекта P .
2. Для получения оценки динамических производных выхода объекта по отношению к вектору настраиваемых параметров нейроконтроллера в место самого объекта используется полученная на предыдущем шаге модель идентификации \hat{P} .

Идентификация объекта (рис. 4) обеспечивает оптимальное определение настроек параметров нейроконтроллера.

В работе использовалось трехслойная нейросеть с сигмоидальными логистическими функциями для промежуточных слоев и линейной функцией для выходного слоя нейросети. В качестве входов нейросети используется информация о состоянии печи, полученная от локальной автоматики.

При адаптации нейросети обучение используется для получения информации о состоянии и характеристиках СУ, необходимой для оптимального управления в условиях неопределенности. По существу, адаптацию можно отождествить с оптимизацией в условиях недостаточной априорной информации.

Таким образом, по предварительным оценкам нейроконтроллер даже без оперативного обучения нейронной сети обеспечивает допустимое значение качества штейна по содержанию железа.

Выводы

Идентификация технологического процесса по историческим данным открывает широкие возможности анализа и синтеза системы управления. Параметры печи Ванюкова, полученные с работающего объекта, позволили создать идентификационную модель (рис. 3), показывающую высокую точность моделирования (ошибка моделирования не более 5%). Результаты работы идентификационной модели позво-

ляют синтезировать нейрорегулятор для управления содержанием железа в штейне процесса Ванюкова с учетом измеряемых и неизменяемых параметров, оказывающих возмущающие воздействия на процесс.

Применение способа синтеза системы управления с эталонной моделью и моделью идентификации для подобных объектов не часто встречается на практике. Но развитие информационных технологий и применение новейшей микропроцессорной техники и технологий обработки информации делают реальным применение подобных схем с получением хороших результатов. Применение современных компьютерных технологий позволяет количественно проанализировать влияние на интересующие нас конечные результаты любых варьируемых величин, составляющих модель.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хайкин Сайман. Нейронные сети: полный курс, 2-е издание.: Пер. с англ. – М., 2008. – 1104 с.
2. Методы робастного, нейро-нечеткого и адаптивного управления: Учебник/под ред. Н. Д. Егупова. М., 2002. – 744 с.
3. Цыпкин Я. З. Адаптация и обучение в автоматических системах. – М.: Наука, 1968. – 400 с.
4. Нейросетевые системы управления: Учеб. Пособие для вузов/В. А. Терехов, Д. В. Ефимов, И. Ю. Тюкин. – М., 2002. – 183 с.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦВЕТНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В АВТОКЛАВНЫХ УСЛОВИЯХ

*О.В. Белоусов^{1,2}, А.В. Сиротина², Н.В. Белоусова², Е.В. Фесик³,
Р.В. Борисов¹, Г.Д. Мальчиков²*

¹ Учреждение Российской академии наук Институт химии и химической технологии
Сибирского отделения РАН, г. Красноярск, Россия

² ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

³ Самарский государственный аэрокосмический университет им. С.П. Королева,
г. Самара, Россия

Исследованы физико-химические закономерности формирования в гидротермальных условиях многокомпонентных фаз, содержащих благородные металлы. Реализованы подходы целенаправленного варьирования структуры и состава моно-, би- и полиметаллических фаз на основе цветных и благородных металлов. Исследована структурная, фазовая и химическая стабильность полиметаллических наноструктур в материале носителя.

Введение

Тонкодисперсные порошки обладают уникальным набором термодинамических, механических, электрических и других свойств, отличных от аналогичных компактных материалов, и находят все более расширяющееся практическое применение [1]. Би- и полиметаллические частицы благородных металлов в ряде случаев более эффективны по сравнению с монометаллическими аналогами. Катализаторы на их основе используют для решения проблем очистки воздуха, снижения температуры выгорания автомобильных газов и очистки водорода для топливных элементов [2].

Химическая устойчивость благородных металлов предопределяет уникальные возможности их использования в нанотехнологиях, особенно для объектов, контактирующих с водными средами. Однако при переходе от микро- к наносостоянию физические, термодинамические и химические свойства могут существенно изменяться, и поэтому весьма важным представляется определение границ устойчивости наноразмерных полиметаллических частиц и структур, изучение специфических механизмов их трансформации.

Подходы к методам синтеза нанопорошков благородных металлов на сегодняшний день весьма многообразны и разносторонни: от физического диспергирования до конденсации из газовой фазы. Одним из самых распространенных, эффективных и экономически целесообразных методов химического синтеза является восстановление благородных металлов из их комплексов в водных растворах [3].

Анализ современного состояния исследований в области получения порошков, в том числе и биметаллических, с заданными свойствами, исследование их строения и различных физико-химических закономерностей [4–12] показал, что правильный выбор метода синтеза и контроль основных параметров эксперимента предопределяют получение высококачественных материалов на основе наночастиц благородных металлов требуемой дисперсности, состава и структуры.

Один из путей достижения этой цели – проведение процессов в гидротермальных условиях с использованием автоклавных технологий, которые хорошо себя зарекомендовали, например, при термолизе аммиачных комплексов благородных металлов [13–15], реакций контактного взаимодействия [16–19]. Применение автоклавных технологий при получении и исследовании свойств соединений благородных металлов, отличающихся своей инертностью, весьма привлекательно по ряду причин, а именно, экологической безопасности процессов, эффективности использования реагентов, относительной простоты стандартизации условий эксперимента [20].

Несмотря на очевидные преимущества, автоклавные процессы не нашли широкого применения вследствие методологических трудностей.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании физико-химических закономерностей формирования наночастиц на основе цветных и благородных металлов.

Экспериментальная часть

В работе использовали высокодисперсные порошки благородных металлов, комплексные соли некоторых благородных и цветных металлов; гидразин солянокислый $N_2H_4 \cdot 2HCl$; боргидрид натрия $NaBH_4$. Растворы готовили на 0,05 М КОН и на 1 М HCl, очищенной изотермической перегонкой. Все используемые вещества были квалификации не ниже «х. ч.».

Эксперименты проводили в воздушном термостате в лабораторных кварцевых автоклавах по методике [19] и во фторопластовых автоклавах [20].

Рентгеновские дифракционные данные твердой фазы получены на порошковом дифрактометре PANalytical X'Pert PRO MPD. Микроструктурные характеристики материалов определяли с помощью полнопрофильного анализа рентгенограмм по методу Ритвельда. Полнопрофильное уточнение проводилось методом минимизации производной разности. При моделировании профиля рентгенограммы использовали функцию TCH-pseudo-Voigt, которая позволяет учитывать влияния на форму пиков приборной составляющей, микронапряжений и размера кристаллитов. Для определения приборного уширения использовалась рентгенограмма крупнокристаллического образца корунда.

Адсорбционные измерения проводили на приборе ASAP 2420 фирмы Micromeritics Instrument Corporation (США) методом низкотемпературной адсорбции азота. Расчет удельной площади поверхности проводили по изотермам адсорбции по методу БЭТ.

Химический состав твердой фазы находили путем растворения навески порошка с последующим анализом на соответствующие элементы на атомно-абсорбционном спектрофотометре A Analyst-400 (Perkin Elmer).

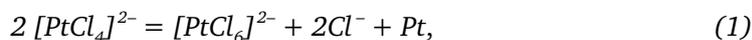
Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии проведены с помощью JEOL JEM-2100, укомплектованного энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments Inca TEM 250 при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Изучение процесса термолитического разложения комплексных солей проводили на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 C/4/G Jupiter.

Содержание комплексных соединений металлов в растворе определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии (A Analyst-400, Perkin Elmer) с электротермическим атомизатором и спектрофотометрии (Shimadzu UV-300). Количество твердой фазы определяли весовым анализом.

Обсуждение результатов

Хлорокомплексы платины (II) в солянокислых растворах при стандартных условиях устойчивы вследствие кинетических затруднений, реакция



несмотря на термодинамическую возможность, не протекает. Ситуация изменяется при проведении процесса в гидротермальных условиях, и при 180 °С скорости прямой и обратной реакций становятся заметными, что позволяет целенаправленно управлять структурными характеристиками металлической платины в широких пределах, меняя соотношение концентраций платины (II) и (IV), и соответственно изменяя направление реакции (1).

Высокодисперсный палладий синтезированный восстановлением из солянокислых растворов хлорида палладия (II), формиатом натрия или солянокислым гидразином, имеет монокристаллическую структуру и представляет собой агрегированные в цепи кристаллиты со средним размером порядка 10 нм. Ранее [17] установлены основные параметры целенаправленного варьирования размерами нанодисперсного палладия, в гидротермальных условиях и предложен механизм, позволяющий адекватно объяснить происходящие процессы.

Применение автоклавных технологий оказалось весьма успешным не только в плавном варьировании структурными характеристиками высокодисперсного палладия, но и для разработки унифицированных методик синтеза нанокристаллических порошков платиновых металлов. Особого внимания заслуживают случаи кинетически инертных комплексов, в частности родия и иридия.

Проведенные эксперименты показали, что в автоклаве родий восстанавливается количественно за 20 минут при температуре 60 °С, а иридий – в течение 3 часов при температуре 120 °С.

При сравнении процессов восстановления иридия и родия под действием микроволнового излучения и обычного термического нагрева установлено, что ход реакций и визуально наблюдаемые эффекты схожи, но температура и время протекания реакций существенно различаются. Использование СВЧ-поля позволяет существенно сократить время реакции и снизить температуру процесса восстановления. Особенно это заметно в случае восстановления иридия: общее время процесса восстановления сокращается втрое, средняя температура процесса – от 120 °С до 100 °С.

С помощью рентгенофазового анализа установлены размеры кристаллитов иридиевой и родиевой черни, которые составили 9,4 нм и 6 нм, соответственно.

По данным электронной микроскопии, частицы родия имеют размеры около 15 нм, что позволяет сделать вывод о том, что структура Rh-черни близка к монокристаллической, в отличие от ранее используемых методик синтеза в открытых системах, когда родиевая чернь имеет поликристаллическую структуру. В ходе исследования были изучены процессы укрупнения высокодисперсных порошков родия при 130 °С и 180 °С. Выяснено, что скорость укрупнения родия в солянокислых растворах очень мала, и существенно зависит от температуры. Так, при контакте Rh-черни с раствором RhCl_3 в 1 М соляной кислоте при 180 °С укрупнение происходит до 11,6 нм, а при 130 °С – до 8 нм.

При исследовании поведения высокодисперсных металлов платиновой группы в гидротермальных условиях обнаружена значительная роль хемосорбированного кислорода в процессах растворения высокодисперсных порошков Pt, Pd и Rh в растворах соляной кислоты. Показано, что количество растворенного в HCl металла (Pd, Rh) четко коррелирует с площадью поверхности соответствующих металлов (рис. 1.).

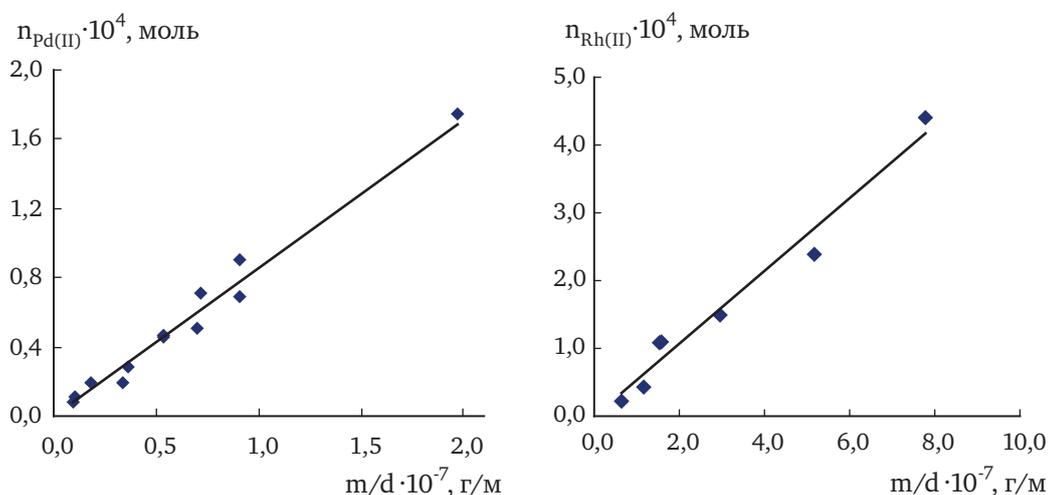
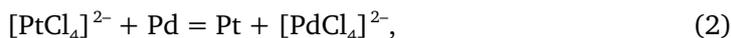


Рис. 1. Влияние хемосорбированного кислорода на растворимость палладия ($2C_{\text{Pd(II)}}V = 6\alpha m_0/d\rho$) родия ($4/3 C_{\text{Rh(III)}}V = 6\alpha m_0/d\rho$)

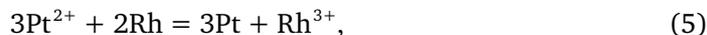
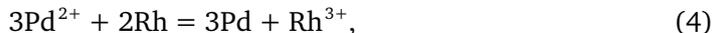
Исследования процессов восстановления благородных металлов из солянокислых растворов их комплексных соединений металлами платиновой группы, имеющими меньший стандартный окислительно-восстановительный потенциал, показали возможность получения биметаллических частиц с различной структурой (смеси индивидуальных металлов, твердые растворы, изолирование металла восстановителем цементирующим металлом).

Причина такого различия в строении твердой фазы детально изучена нами в работе [17] и предложен механизм формирования твердых растворов замещения,

образующихся при восстановлении хлорокомплексов платины и иридия высокодисперсным палладием (уравнения (2) – (3)):



Восстановление палладия и платины родием



полученным по классической схеме и имеющим полиблочную структуру, приводит к образованию не твердых растворов, а механической смеси индивидуальных металлов [17, 21]. Основной причиной этого является соотношение скоростей процессов укрупнения и восстановления металлов. На самом деле укрупнение Rh-черни, имеющей полиблочную структуру, происходит незначительно, и скорость этого процесса существенно ниже скоростей реакций (4, 5).

В случае восстановления золота палладием, который в солянокислых растворах достаточно быстро укрупняется, образуется твердый (Au, Pd) раствор замещения, а в случае контактного восстановления хлорокомплексов золота (III) платиной, скорость укрупнения которого невелика, образуется механическая смесь.

В связи с этим схему процесса укрупнения и образования твердой фазы при контактном восстановлении можно представить в виде следующего рисунка.

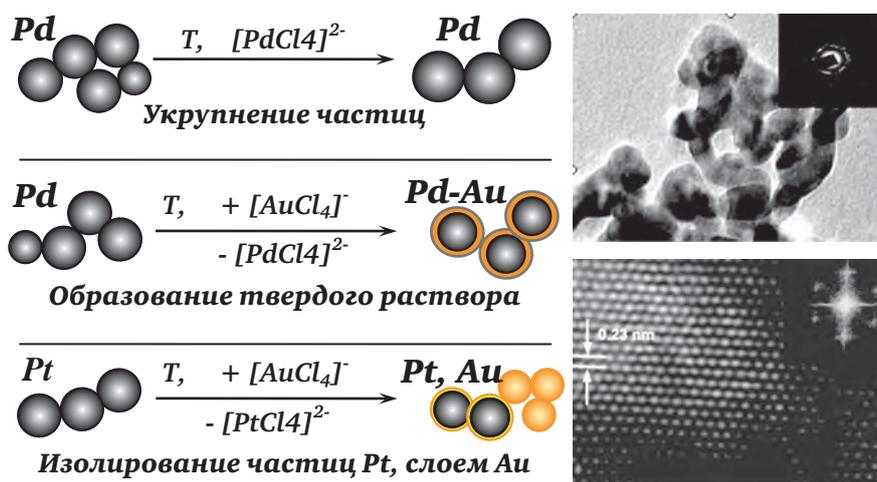
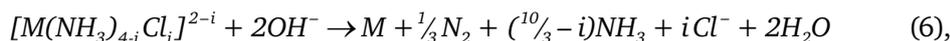


Рис. 2. Модель укрупнения и фазообразований при цементации

Действительно, использование родиевой черни, полученной в автоклавных условиях и имеющей моноблочную структуру, для восстановления палладия из солянокислых растворов его хлорокомплексов (реакция (4)) приводит к образованию твердого (Pd, Rh) раствора замещения.

Рассмотрим формирование фаз при автоклавных процессах в щелочных растворах галогенаммиачных комплексов. Основная реакция (6) – необратимое восстановление металла внутрисферным аммиаком:



где M – металлы: Pt, Cu, Au, Ag, Ir, Ga, Bi, Ni, Co и др.

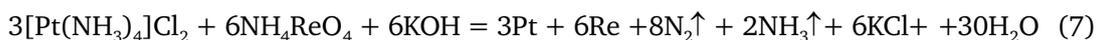
Состояние твердой металлической фазы (порошок; зеркало; губка, мелковзвешенная в растворе; рыхлое или плотное покрытие на подложках) зависит от состава и строения исходных комплексов, состава и pH раствора, температуры, времени, перемешивания и пр. В зависимости от условий, в системе проявляются преимущественные маршруты, приводящие к металлической фазе. Необратимое восстановление аммиачных комплексов реализовано для платины, палладия, родия, рутения, кобальта, никеля и пр. [22–24]. Такие же процессы автоклавного термолитического протекания в аминоккомплексах платины, где амин – этилендиамин, пиридин, глицин и др.

Представляет фундаментальный интерес проведение процессов в дисперсионных средах для выделения металлической фазы в структурно ограниченных условиях, которые могут контролировать размер частицы. В автоклавных условиях аминокомплексы металлов платиновой группы, а также кобальта, никеля, меди, золота в щелочных растворах подвергаются необратимому восстановлению внутрисферным аммиаком до металла. В представлениях о механизме процессов осаждения металла на подложке отводят большую роль гидроксоформам. С другой стороны, известны методы золь-гель технологии, которые широко применяются для синтеза гидроксидов и оксидов амфотерных металлов, являющихся промежуточными продуктами оксидных носителей или поверхностных слоев на плотных сорбционно-инертных материалах носителей (металлы, керамика). Автоклавные условия позволяют управлять кристаллическим состоянием гидроксидов, оксидов. Сочетание приемов золь-гель технологии, автоклавных методов с получением металлических дисперсий в гелеобразной среде гидроксидов позволяет расширить возможности приготовления новых каталитических систем, совместив все последовательные технологические операции. Например, бемитная кристаллическая модификация гидроксида алюминия образуется в автоклавных условиях. В этих же условиях аммиакаты металлов платиновой группы подвергаются восстановлению до металлического состояния. Объединив эти два процесса, можно получить суспензию или покрытие на плотной подложке, содержащие бемит и металлы платиновой группы. Сушка и прокалка приведут к нужной комбинации металла на γ - Al_2O_3 . При таком способе синтеза следует ожидать равномерное распределение металла в гидроксиде, а потом и в оксиде алюминия. Кроме того, восстановление металла и кристаллизация металлической фазы протекают в «микрореакторе» геля, что способствует высокой дисперсности частиц металлов платиновой группы. Предварительные эксперименты в этом направлении дали положительные результаты для платиновых и рутениевых систем.

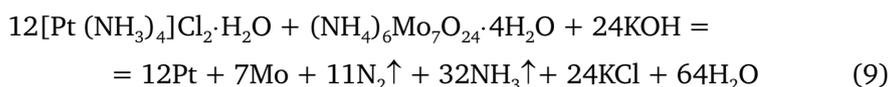
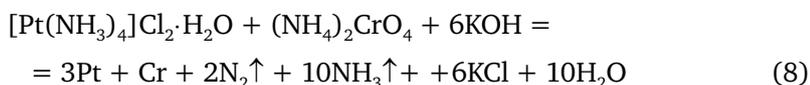
Исследованные образцы отличаются количеством нанесенного металла. Установлено, что с увеличением количества наносимого металла возрастает не только площадь рутениевого покрытия, но и равномерность распределения его по поверхности.

На основании того, что при автоклавном термолизе в щелочных растворах амиачных комплексов протекает восстановление (6) внутрисферным аммиаком металлов, имеющих в нормальных условиях отрицательные электродные потенциалы (Ni, Co), мы предположили, что при повышенной температуре аммиак «в момент выделения», может быть восстановителем металлов, образующих кислородсодержащие анионы – металлаты.

Изучена и доказана стехиометрия взаимодействия тетраамминплатины (II) и перрената аммония [25]:



Осадок представляет собой твердый раствор или смесь металлических фаз платины и рения. Предварительные исследования показали, что аналогично протекают реакции с хроматом и молибдатом:



Эти результаты открывают еще один вариант автоклавного синтеза биметаллических дисперсных материалов.

Кратко перечисленные экспериментальные факты в настоящей работе иллюстрируют возможности автоклавных технологий для синтеза цветных и благородных нанометаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке интеграционного проекта № 29

ЛИТЕРАТУРА

1. Ершов Б. Г. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева).-2001.-Т. XLV, № 3.-С. 20–30.
2. Thompson D.//Platinum metals review. 2004. V. 48. № 4. P. 169–172.
3. Harpeness, R. Gedanken A.//Langmuir.-2004.-Vol. 20, № 8.-P. 3431 –3434.
4. Komarneni S.//Current science.-2003.-V. 85, № 12.-P. 1730–1734.
5. Губин С. П. //Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева).-2006.-Т. L, № 4.-С. 46–54.
6. Качевский С. А. //Журнал физической химии.-2007.-Т. 81, № 6.-С. 998–1005.
7. Плюснин П. Е., Байдина И. А., Шубин Ю. В., Коренев С. В. //Журн. неорган. химии.-2007.-Т. 52, № 3.-С. 421–427.
8. Guo Sh., Wang L. et al. //J. Phys. Chem C.-2008.-V. 112, № 35.-P. 13510–13515.
9. Губин С. П., Кокшаров Ю. А., Хомутов Г. Б. //Успехи химии.- 2005.- Т. 74, № 6.- С. 539–574.
10. Третьяков Ю. Д., Лукашин А. В., Елисеев А. А. //Успехи химии.- 2004.- Т. 73, № 9.- С. 974–998.
11. Бучаченко А. Л. //Успехи химии.- 2003.- Т. 72, № 5.- С. 419–437.
12. Wang J. A., Domingues J. M., and others. //Chem. Mater.- 2002.- V. 14, № 11.- P. 4676–4683.
13. Фесик Е. В., Гребнев В. В., Мальчиков Г. Д. //Вестник СамГУ.-2007, № 9.-С. 287.
14. Коваленко Н. Л., Чупров В. В., Пашков Г. Г. //Журн. неорган. химии.- 2004.-Т. 49, № 11.-С. 1876–1881.
15. Фесик Е. В., Гребнев В. В., Мальчиков Г. Д. //Вестник СамГУ.-2007.-Т. 59, № 9.-С. 287–295.
16. Belousov O. V.; Belousova N. V.; Burlo A. V. //Smart Nanocomposites.-2010.-V.1, № 1.-P. 91–97.
17. Коваленко Н. Л., Белоусов О. В., Дорохова Л. И., Жарков С. М. //Журн. неорган. химии.-1995.-Т. 40, № 4.-С. 678.
18. Коваленко Н. Л., Кочубеева Л. И., Гризан Н. В., Чумаков В. Г. //Журн. неорган. химии.-1995.-Т. 33, № 9.-С. 2328–2332.
19. Коваленко Н. Л., Дорохова Л. И. //Журн. неорган. химии. 1991.-Т. 36, № 10.-С. 2571–2576.
20. Белоусов О. В., Дорохова Л. И., Мамонов С. Н. //Журн. прикл. химии.- 2010, Т. 83, № 6, с. 1032–1034.
21. Коваленко Н. Л., Белоусов О. В., Гризан В. Б. //Журн. неорган. химии.- 1997.- Т. 42, № 7.- С. 1134–1136.
22. Коваленко Н. Л., Мальчиков Г. Д., А. В. Вершков //Коорд. химия.– 1987.- Т. 13, № 4.-С. 554–557.
23. Коваленко Н. Л., Рогин Н. Я., Мальчиков Г. Д. //Коорд. химия.– 1985.– Т. 11, № 9.– С. 1276–1280.
24. Коваленко Н. Л., Вершков А. В., Мальчиков Г. Д. //Коорд. химия.– 1986.– Т. 12, № 11.– С. 1546–1549
25. Заражевский В. И., Гребнев В. В., Фесик Е. В., Мальчиков Г. Д. //Журнал общей химии. 2008. Т. 78. Вып. 11. С. 1761–1763.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ВЕРОЯТНОСТНО-ДЕТЕРМИНИРОВАННОГО ПЛАНИРОВАНИЯ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ СЕРЕБРА

С. С. Журавлева, Е. И. Павлова, В. Д. Ильяшевич, Е. А. Павлов

ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В. Н. Гулидова»,
г. Красноярск, Россия

В электротехнической промышленности для производства изделий методами порошковой металлургии, в частности, контактов электропусковой аппаратуры и припоев, широко используют серебряные порошки с заданными физико-химическими свойствами [1].

Одним из основных физических свойств порошков является размер частиц, который, в свою очередь, определяет удельную поверхность материала, пирофорность, а также способность порошков к спеканию. Гранулометрический состав и форма частиц серебряных порошков, получаемых электролитическим способом, как известно, зависят от условий проведения электролиза. Создание математической модели, описывающей процесс электролиза, является актуальной задачей, поскольку без выполнения дорогостоящих экспериментов, дает возможность получать порошки с заданными свойствами, регулируя условия их производства, в частности, концентрацию серебра в электролите, плотность тока, температуру, наличие добавок ПАВ и подачу реверсивного тока.

Для математического описания влияния совокупности параметров электролиза серебра на выход фракций порошков заданной крупности использовали метод вероятностно-детерминированного планирования эксперимента [2]. С этой целью составлена пятифакторная матрица планирования экспериментов на пяти уровнях (табл. 1). Структура матрицы такова, что при проведении всех экспериментов по плану уровень любого фактора встречается один раз с каждым уровнем всех остальных факторов.

Таблица 1

**Влияние различных параметров (факторов)
на выход фракции порошков заданной крупности**
План пятифакторного эксперимента по электролизу серебра на пяти уровнях

Фактор	Уровни				
	1	2	3	4	5
X_1 – C_{Ag} в электролите, г/л	5	30	55	70	100
X_2 – плотность тока, А/см ²	0,5	1,0	2,0	2,5	3,0
X_3 – температура, °С	20	30	40	60	80
X_4 – добавки ПАВ, мг/1 г порошка	0	50	100	200	300
X_5 – реверс, сек. (при 60 сек. постоянного тока)	0	10	20	30	60

При математической обработке результатов матричного эксперимента были получены частные зависимости, описывающие выход фракции серебряного порошка (-56) мкм от какого-либо фактора.

Эти зависимости после проверки на достоверность использованы для выведения обобщенной модели, которая имеет следующий вид:

$$y = 0,0176 \cdot (8,1387 X_2 + 42,176) \cdot (-0,0064 X_5^2 + 0,5828 X_5 + 49,256)$$

Наиболее значимыми факторами в данном случае являются плотность тока и периодическая смена полярности электродов (реверсивная подача тока).

С помощью метода сканирующей электронной микроскопии осуществляли контроль размера, рельефа и структуры полученных порошков, электронные фото-

графии отдельных партий представлены на рис. 1. Снимки наглядно подтверждают значимое влияние плотности тока и его реверсивной подачи на структуру порошков. Размер частиц изменяется от 0,1 мкм (рис. 1в) до сформированных дендритных веток, размер которых по оси первого и второго порядка превышает десятки миллиметров (рис. 1а). Отмечено, что порошок, полученный при наиболее оптимальных параметрах электролиза, представляет собой ультрадисперсный порошок с развитой поверхностью (рис. 1в).

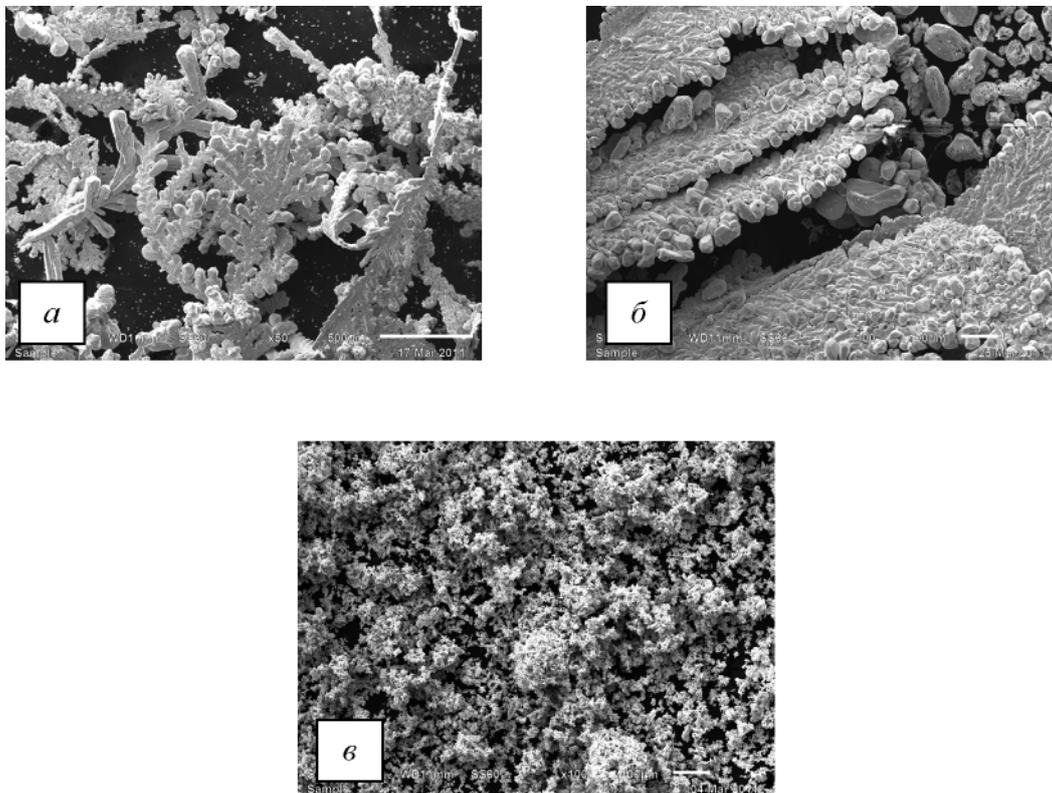


Рис. 1. Снимки отдельных партий серебряного порошка, полученного по различным режимам: а – при высоких плотностях тока, без реверса; б – при низких плотностях тока, с реверсивной подачей; в – при высоких плотностях и реверсивной подаче, с добавкой ПАВ

ЛИТЕРАТУРА

1. Денисова Л. Т., Белоусова Н. В., Денисов В. М., Иванов В. В. Применение серебра (обзор)//Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2009. Т. 3. № 2. С. 250–277.
2. Малышев В. П. Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента. – Алма-Ата: Наука. 1981. 116 с.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ Pd-Au, Pd-Ir, Pd-Rh

Р.В. Борисов¹, О.В. Белоусов^{1,2}, А.В. Сиротина^{1,2}

¹ Учреждение Российской академии наук Институт химии и химической технологии
Сибирского отделения РАН, г. Красноярск, Россия

² ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Введение

Неослабевающий интерес специалистов в области физики, химии и материаловедения к изучению высокодисперсных порошков металлов платиновой группы обусловлен наличием у них особых свойств, отличающих их от аналогичных макрообъектов. Наночастицы палладия успешно применяются в различных областях науки и техники. Способы синтеза нанопорошков палладия, исследования их структуры и физико-химических свойств освещены в многочисленных работах, например [1, 2]. Новые перспективные области применения палладия для нашей страны особенно актуальны, так как Россия является основным его производителем [3]. Особый интерес в последнее время вызывают биметаллические порошки на основе благородных металлов, нашедшие применение в самых различных областях, в число которых входят гетерогенный катализ, водородная энергетика, электроника, электротехника, медицина и биология [4–5]. Так, высокодисперсные золото-палладиевые объекты в ряде случаев более эффективны по сравнению с их монометаллическими аналогами. Функциональные свойства биметаллических материалов во многом определяются поверхностным составом и структурой. Современные методы исследования, такие как, электронная микроскопия и рентгенография, позволяют получать воспроизводимую информацию о строении и составе нанопорошков, но в ряде случаев необходимы легко доступные и информативные экспресс-методы для качественной оценки свойств объектов в процессе синтеза. Весьма привлекательным в аспекте создания и развития эффективных и доступных методов контроля и тестирования нанопорошков представляется применение электрохимических методов к исследованию их физико-химических и особенно размерно-поверхностных свойств.

Авторами [6] показаны величины сдвигов окислительно-восстановительных потенциалов нанокристаллических меди, палладия и никеля в отрицательную сторону относительно объемных материалов. Т. А. Кравченко с соавторами [7, 8] показан вклад размерного фактора в электродный потенциал медьсодержащих электронно-ионообменников. Помимо экспериментального определения влияния размерных эффектов на стационарный потенциал, также была предложена расчетная модель, учитывающая вклад размерных эффектов, которая согласуется с экспериментальными данными [7]. Электрохимические методы перспективны для исследования не только моно-, но и биметаллических частиц. Методом циклической вольтамперометрии исследованы бинарные сплавы палладий-золото [9] и палладий-родий [10]. Особое внимание уделено влиянию количества адсорбированного сплавом водорода на вольтамперометрические характеристики. В [11] на основании данных, полученных при исследовании методом инверсионной вольтамперометрии процесса электроокисления электролитических осадков палладий-золото, показано, что осадки представляют собой твердые растворы. Авторы [12], наряду с рентгеновскими и электронно-микроскопическими методами, исследовали поверхностный состав синтезированных биметаллических частиц золото-палладий методом циклической вольтамперометрии. На основании измерений сделаны выводы о распределении атомов палладия и золота на поверхности.

Поиск физико-химических зависимостей от строения и состава биметаллических золото – палладиевых порошков электрохимическими методами является весьма актуальной задачей.

Цель настоящей работы – исследовать влияние условий синтеза, размеров и состава биметаллических порошков палладий-золото, палладий-иридий, палладий-ро-

дий на их окислительно-восстановительный потенциал в растворах хлорокомплексов палладия (II).

Ранее нами электрохимические методы были применены к исследованию физико-химических свойств высокодисперсных порошков палладия. Так в работе [13] показано, что влияние дисперсности на величину равновесного потенциала $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$, хорошо описывается уравнением Томсона. В [14] при исследовании системы $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ с помощью метода циклической вольтамперометрии было установлено, что площадь катодного пика ЦВА-кривой линейно зависит от массы и степени дисперсности металлического палладия в рабочем электроде, т. е. удельной поверхности материала. Полученные при этом значения удельных поверхностей порошков палладия согласуются с данными измерений методом газовой адсорбции [14]. Термодинамические характеристики укрупнения высокодисперсного палладия на основании измерений температурной зависимости окислительно-восстановительного потенциала определены в [15].

Экспериментальная часть

В данной работе использовали реактивы не ниже марки «х. ч.». Синтез палладиевой и родиевой черни проводили с применением автоклавных технологий по ранее разработанной методике [16]. Биметаллические порошки палладий-золото и палладий-иридий получали контактным восстановлением хлорокомплексов золота и иридия соответственно, металлическим высокодисперсным палладием в автоклавах с применением как обычного, так и микроволнового способов нагрева [17]. Порошки палладий-родий получали восстановлением хлорокомплексов палладия (II) родиевой чернью.

Компактные твердые растворы системы палладий-золото и палладий-родий получали обжигом соответствующих навесок порошков в атмосфере аргона в трубчатой печи при 900 °С. После чего определяли состав и строение твердой фазы методом рентгенофазового анализа.

Дифрактограммы твердой фазы были получены на порошковом дифрактометре ДРОН-4 М в $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором в отраженном пучке. Сканирование проводилось в интервале углов 30–130° по 2 θ . По уширению линий рассчитывали линейные размеры блоков когерентного рассеяния D полнопрофильным анализом по методу Ритвельда. Состав твердой фазы определяли по изменению параметра решетки.

Концентрацию и формы хлорокомплексов палладия (II) в растворах определяли атомно-абсорбционным (A Analyst-400, Perkin Elmer) и спектрофотометрическими анализами. Съёмку спектров поглощения проводили на спектрофотометре Shimadzu UV300 в диапазоне длин волн 200–600 нм. Использовали кварцевые кюветы длиной от 0,1 до 1 см, в качестве раствора сравнения – 1 М соляную кислоту.

Исследования структуры образцов проведены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100, укомплектованного энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments INCA x-sight при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Регистрация изотерм адсорбции азота для исследуемых порошков палладия была выполнена с помощью анализатора ASAP-2420 (Micromeritics, USA) при 77 К. Расчет удельной поверхности образцов проводился с использованием модели BET. Во избежание появления изменений в структуре порошков температурный режим стадии дегазации был ограничен 353 К, продолжительность стадии – 10–12ч.

Электрохимические измерения проводили в разработанной нами герметичной термостатируемой ячейке, конструкция которой описана в работе [15]. В качестве токосъемных элементов использовали металлические пластинки платины или золота, которые в солянокислых растворах хлорида двухвалентного палладия инертны и не дают устойчивой электрохимической пары. Через ячейку в ходе эксперимента непрерывно пропускали ток аргона. Значения потенциала измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Обсуждение результатов

Все электрохимические измерения проводили при температуре 60 °С; при этой температуре достаточно быстро достигается состояние равновесия, и не происходят структурные изменения, что подтверждено методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии и газовой адсорбции.

При исследовании окислительно-восстановительных потенциалов комплексных соединений особое внимание необходимо уделять формам нахождения комплексного соединения в растворе. В настоящей работе нами спектрофотометрически установлено, что в растворе при условиях, приведенных в работе [18], присутствует только форма комплексного иона $[PdCl_4]^{2-}$. Критерием надежности полученных результатов служило подчинение уравнению Нернста в разбавленных солянокислых растворах хлорида палладия с концентрациями $3 \cdot 10^{-2} \div 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{PdCl_4^{2-}}}{a_{Pd}} \quad (1)$$

где a_{Pd} – активность палладия в твердой фазе.

Система палладий-золото

Установлено, что потенциал металлического золота в солянокислых растворах хлорида палладия (II) крайне неустойчив и изменяется в широких пределах, что свидетельствует об отсутствии в системе потенциалопределяющей пары. При добавлении к золоту палладия (0), т. е. при наличии механической смеси золота (0) и палладия (0), потенциал устанавливается достаточно быстро и отвечает паре $PdCl_4^{2-}/Pd^0$, причем в соответствии с его дисперсностью.

Известно, что система золото-палладий характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов. Высокотемпературным отжигом смеси золота и палладия получили образцы с мольной долей палладия 0,2, 0,5 и 0,8 на рентгенограммах которых регистрируется одна фаза твердого раствора замещения (рис. 1) с параметрами решетки 4,0406 Å, 3,9835 Å и 3,9269 Å соответственно, причем уширение линий связано только с инструментальной составляющей.

Окислительно-восстановительный потенциал компактных порошков твердых Pd-Au растворов замещения соответствует паре $PdCl_4^{2-}/(Pd, Au)$ и подчиняется уравнению Нернста (1):

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln C_{PdCl_4^{2-}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pd^*} \quad (2)$$

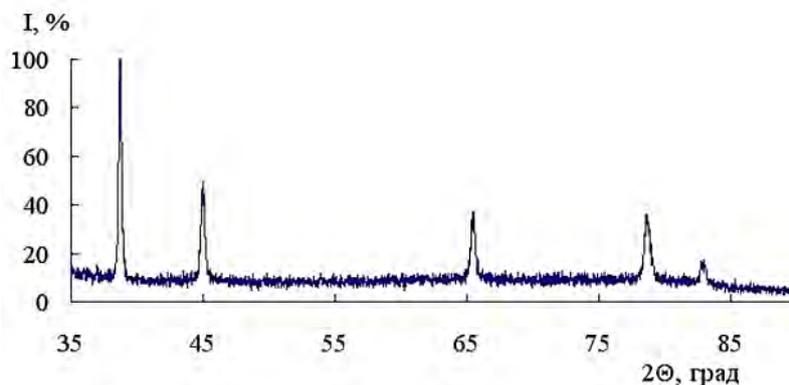


Рис. 1. Рентгенограмма компактного твердого раствора $Pd_{0,2}Au_{0,8}$ ($a = 4,0406 \text{ \AA}$)

Значения окислительно-восстановительных потенциалов с участием компактных твердых золото-палладиевых растворов сдвигаются в положительную сторону относительно значений для компактного палладия по мере обогащения Pd-Au твердого раствора золотом (рис. 2).

Исследуемые в данной работе высокодисперсные биметаллические образцы и способы их синтеза приведены в таблице 1. Закономерности влияния условий синтеза на структуру и состав биметаллических частиц подробно рассмотрены в работе [17]. Методом рентгенофазового анализа установлено наличие двух фаз, а именно, палладия и твердого золото-палладиевого раствора замещения. Схему образования последнего можно объяснить с помощью предложенного ранее механизма [19].

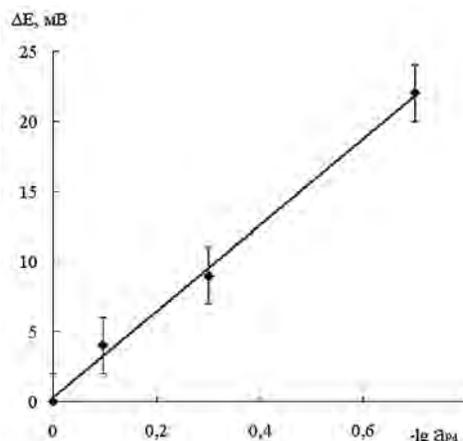


Рис. 2. Сдвиг стационарного окислительно-восстановительного потенциала компактных твердых растворов Pd-Au относительно компактного палладия ($D > 1 \text{ мкм}$)

Таблица 1

Условия синтеза образцов Pd-Au и их состав

№ обр	Автоклавный синтез	T, °C	Время синтеза, мин	Состав твердой фазы		РФА
				Pd, %	Au, %	
A1	Обычный нагрев	130	30	83,2	16,8	Фаза палладия + фаза твердого раствора Au-Pd
A2		130	60	65,0	35,0	
A3		130	240	59,5	40,5	
A4		130	480	58,0	42,0	
B1		110	60	69,3	30,7	
B2		110	240	68,6	31,4	
C1	СВЧ нагрев	110	15	61,8	38,2	
C2		110	60	41,5	58,5	
C3		110	90	35,3	64,7	

Установлено, что по мере увеличения продолжительности синтеза высокодисперсных биметаллических порошков твердая фаза обогащается золотом, аналогично системе палладий-платина, рассмотренной в работе [19]. После 4 часов синтеза при температуре 130 °C концентрационных изменений в системе не наблюдается, золото (III) количественно не восстанавливается. Данный факт можно объяснить наличием на поверхности исследуемых порошков тонкой пленки золота (0), изолирующей палладий от раствора. В подтверждение изоляции частиц пленкой золота говорит и факт отсутствия растворимости данных частиц в азотной кислоте. Электрохимические исследования этих объектов показали, что измеряемый электрохимический потенциал неустойчив (образцы A3, A4, табл.), т. е. порошки ведут себя подобно чистому золоту.

На рисунке 3 (а, б) приведены измеренные потенциалы образцов, полученных при различных условиях (табл. 1), в зависимости от концентрации хлорокомплексов палладия (II) в растворе, которые хорошо описываются уравнением Нернста. Следует отметить, что в растворе H_2PdCl_4 после электрохимических измерений высокодисперсных биметаллических порошков наличия ионов золота не зафиксировано, что исключает возможность наличия в системе каких-либо других потенциалопределяющих пар, за исключением исследуемой. С увеличением времени синтеза исследуемых порошков сдвиг потенциала в положительную область увеличивается, что может быть обусловлено как укрупнением порошков, так и обогащением поверхностного слоя золотом. Электронной микроскопией было установлено, что значительного укрупнения частиц в процессе их синтеза не наблюдается. Фрагменты микрофотографии образцов B1 и C2 (см. табл. 1) приведены на рисунке 4. Таким образом,

увеличение значений потенциала связано с изменением поверхностного состава. По полученным значениям потенциала биметаллических частиц, зная информацию по влиянию дисперсности на окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$, можно оценивать поверхностный состав образцов.

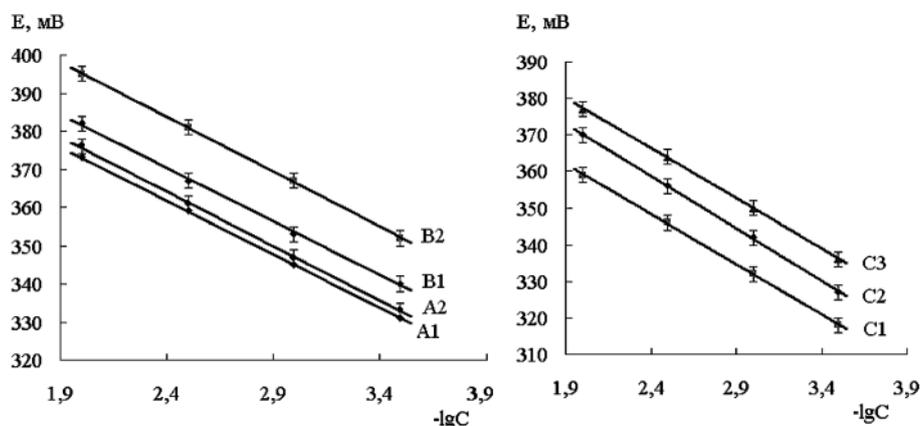


Рис. 3. Зависимость потенциала $\text{PdCl}_4^{2-}/(\text{Pd}, \text{Au})$ от логарифма концентрации палладия (II) в растворе для биметаллических частиц, синтезированных при различных условиях: а) под действием обычного нагрева б) под действием СВЧ-излучения

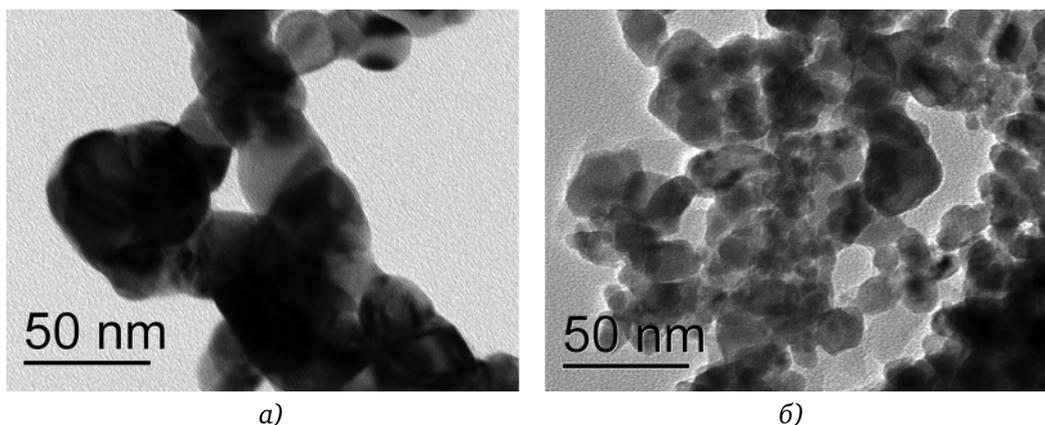


Рис. 4. Фрагмент микрофотографии биметаллических частиц Pd-Au: а) образец В1 б) образец С2

Система палладий-иридий

Установлено, что потенциал металлического высокодисперсного иридия (0) в солянокислых растворах хлорида палладия (II) крайне неустойчив, аналогично золоту. При наличии механической смеси иридия (0) и палладия (0), потенциал устанавливается достаточно быстро и отвечает паре $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$, причем в соответствии с его дисперсностью. Методом масспектрометрии с индуктивно связанной плазмой показано отсутствие растворения металлического высокодисперсного иридия в ходе экспериментов ($C_{\text{Ir}^{3+}} < 10^{-6}$ моль/л).

Биметаллические образцы палладий-иридий, исследуемые в работе и условия их получения, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Условия синтеза образцов Pd-Ir

№ обр	Автоклавный синтез	Площадь поверхности, м ² /г	Время синтеза, мин	Состав твердой фазы	
				Pd, %	Ir, %

D1	СВЧ- нагрев 130 °С	12,3	30	96	4
D2		8,1	90	91	9
D3		3,1	120	90	10

Методом рентгенофазового анализа зафиксировано наличие двух фаз: палладия (исходное ядро) и твердого раствора палладий-иридий, причем с увеличением времени синтеза фаза твердого раствора обогащается иридием. Электрохимические исследования таких объектов показали, что значения измеряемого окислительно-восстановительного потенциала устойчивы, подчиняются уравнению Нернста и сдвинуты в положительную сторону относительно высокодисперсного палладия (0) с близкими размерами частиц. По мере увеличения времени синтеза сдвиг потенциала в положительную область увеличивается, что связано с двумя факторами: обогащением поверхностного слоя иридием и укрупнением размеров частиц. По данным площадей поверхности можно провести оценку размера частиц, сделав допущение, что они имеют сферическую форму и одинаковый размер. Зная размеры частиц, можно выделить вклад размерного фактора в окислительно-восстановительный потенциал, исключив который, можно оценить поверхностный состав биметаллических образцов.

Система палладий-родий

Установлено, что потенциал металлического компактного родия в солянокислых растворах хлорида палладия (II) неустойчив и изменяется в широких пределах, однако в случае использования родиевой черни потенциал достаточно быстро стабилизируется. Однако, при добавлении к высокодисперсному родию металлического палладия в количестве более 5 мг, значения потенциала соответствует паре $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ в соответствии с установленной в работе [13] зависимостью потенциала от дисперсности палладия (0). Окислительно-восстановительный потенциал компактного твердого раствора (по данным РФА одна фаза твердого раствора Pd-Rh, доля палладия 19% ат., $a = 3,8194 \text{ \AA}$) соответствует паре $\text{PdCl}_4^{2-}/(\text{Pd}, \text{Rh})$ и подчиняется уравнению Нернста при концентрации H_2PdCl_4 от $1 \cdot 10^{-2}$ и $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Биметаллические образцы палладий-родий, исследуемые в работе и условия их получения, приведены в таблице 3. Следует отметить, что при заданных условиях синтеза максимальная степень восстановления палладия достигается в течение 90 минут. При увеличении времени синтеза, контактного восстановления палладия из раствора не происходит, что связано с изоляцией ядра родия оболочкой Pd (0). По данным газовой адсорбции в ходе синтеза происходит уменьшение площади поверхности полученных порошков (табл. 3). Изменение удельной поверхности частиц после окончания контактного восстановления можно объяснить процессами электрохимической перекристаллизации палладия, которые приводят к значительному укрупнению частиц.

Таблица 3

Условия синтеза образцов Pd-Rh

№ обр	Автоклавный синтез	Площадь поверхности, м ² /г	Время синтеза, мин	Состав твердой фазы	
				Pd, %	Rh, %
E1	СВЧ- нагрев 130 °С	57,1	30	13	87
E2		44,2	90	33	67
E3		29,4	120	34	66

Окислительно-восстановительный потенциал биметаллических частиц палладий-родий на начальных этапах синтеза соответствует потенциалу механической смеси (РФА: фаза Pd+фаза Rh). При времени синтеза 90 минут значения потенциала соответствует твердому раствору с учетом его дисперсности (РФА: фаза твердого раствора) и подчиняется уравнению Нернста. При временах синтеза более 120 минут наблюдается изоляция частиц слоем палладия (структура «ядро-оболочка»), потенциал таких объектов соответствует металлическому палладия с учетом его дисперсности. Однако с течением времени значения потенциала увеличиваются, что объясняется частичным растворением палладия из поверхностного слоя, которое приводит к уве-

личению концентрации раствора. После 100 часов измерений значения окислительно-восстановительного потенциала были подобны чистому родию (0). Анализ твердой фазы показал наличие в ней родия более 98%. На основании электрохимических измерений сделано предположение о строении биметаллических частиц: ядро родия, окруженное обогащенным по родию твердым раствором, сверху изолировано металлическим палладием.

Таким образом, исследуя равновесные потенциалы электродов первого рода с участием металлических порошков, в том числе высокодисперсных, можно проводить качественную оценку состава и размеров биметаллических частиц, идентифицировать структуру «оболочка-ядро».

ЛИТЕРАТУРА

1. Губин С. П. // Рос. хим. ж. 2006. Т. 1. № 4. С. 46.
2. Shaobo Xu, Qing Yang // J Phys. Chem. C 2008. V 112. P 13419.
3. Додин Д. А., Додина Т. С., Золоев К. К., Коротеев В. А. // Литосфера. 2010. № 1. С. 3.
4. Harpeness R., Gedanken A. // Langmuir. 2004. V. 20. № 8. P. 3431.
5. Thompson D. // Platinum metals review. 2004. V. 48. № 4. P. 169.
6. Kirchheim R, Gleiter H., Kirchheim R. et.al. // Nanostructured materials. 1992. V.1. P.167.
7. Кравченко Т. А., Крысанов В. А., Филатов Г. А. и др. // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 3. С. 272.
8. Кравченко, Т. А., Крысанов В. А., Соцкая Н. В. и др. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 1. С. 134.
9. Łukaszewski M., Kotowski J., Siwek H., // J Solid State Electrochem. 2003. № 7. P. 69.
10. Łukaszewski M., Czerwiński A. // J Solid State Electrochem. 2007. V.11. P.339.
11. Горчаков Э. В., Колпакова Н. А., Карачаков Д. М. // Ползуновский вестник. 2008. № 3. С. 161.
12. Lee Y-W, Kim N-H, Lee K-Y // J. Phys. Chem. C 2008. Vol. 112. P.6717.
13. Белоусов О. В., Дорохова Л. И., Соловьев Л. А. и др. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 4. С. 1067.
14. Белоусов О. В., Борисов Р. В., Парфенов В. А., Салтыков Ю. В. // Журн. СФУ. Химия. 2008. № 2. С. 206.
15. Белоусов О. В., Борисов Р. В., Жарков С. М., Самойло А. С. // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 1, С. 41.
16. Коваленко Н. Л., Белоусов О. В., Дорохова Л. И. и др. // Журн. неорг. химии. 1995. Т. 40. № 4. С. 678.
17. Belousov O. V., Belousova N. V., Burlo A. V. // Smart Nanocomposites. 2010. V. 1. № 1. P. 91.
18. Золотов Ю. А. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей. М.: КомКнига, 2005. 592 с.
19. Коваленко Н. Л., Кочубеева Л. И., Гризан Н. В. и др. // Журн. неорг. химии. 1988. Т. 33. № 9. С. 2328.

ПРИМЕНЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЩЕЛОЧНЫХ ПЛАВОВ ПРИ ВСКРЫТИИ МИНЕРАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ

Е. А. Селина, С. Н. Калякин, О. В. Белоусов, Н. В. Белоусова

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

В сложившихся условиях истощения запасов россыпного и богатого рудного сырья, содержащего благородные металлы, представляется актуальным поиск нетрадиционных решений и создание на их основе новых технологий извлечения благородных металлов из сложного, упорного и некондиционного сырья, исключающих использование реагентов и переделов, приводящих к образованию токсичных отходов, загрязняющих окружающую среду. Кроме того, разрабатываемые технологии должны обеспечивать комплексность извлечения в товарную продукцию максимального числа составляющих компонентов сырья, минимальные ресурсные, топливные, энергетические и транспортные затраты.

подавляющее большинство сырьевых источников благородных металлов состоит из кристаллических и аморфных неорганических и органических компонентов. Эти компоненты сырья образуют сложно построенную матрицу, в которой благородные металлы составляют весьма небольшую долю от общей массы матрицы. Однако и при таких небольших содержаниях их извлечение и количественное определение в сырье представляет значимый промышленный интерес. В некоторых благоприятных случаях благородные металлы могут находиться в матрице сырья в форме компактных дискретных скоплений, например, в форме собственных минералов или в составе определенных минералов-носителей в качестве существенной примеси. Такое сырье не представляет технологических трудностей для промышленности и анализа. Между тем установлено, что компактное нахождение и распределение благородных металлов в матрице сырья скорее исключение, чем правило. Во многих видах сырья матрица может включать, например, платину в количестве до 0,001% и при этом даже при увеличении в 20000 раз не удастся обнаружить и идентифицировать форму ее нахождения. Полагают, что благородные металлы в этом случае находятся в форме отдельных ядер, субатомного размера скоплений и кластеров, которые химически или физически связаны с окружающим конденсированным неорганическим и органическим веществом матрицы. Естественно, что при таком рассеянии извлечение любых элементов из матрицы сырья представляет исключительно трудную задачу. При этом наибольшие технологические трудности возникают тогда, когда концентрирование и извлечение благородных металлов необходимо производить из матрицы сырья, состоящей из трудноокисляемых и труднорастворимых компонентов, определяющих степень технологической упорности сырья, которые не поддаются извлечению при переработке существующими технологиями, например, в мягких гидрометаллургических условиях. По этой причине разработка способов рентабельного извлечения их из технологически упорного сырья является актуальной проблемой.

В металлургии и аналитической практике используют многочисленные гидрохимические способы извлечения редких металлов. Все способы включают предварительное проведение физической дезинтеграции сухим или мокрым способом до технической и экономически предельно возможного размера частиц, по крайней мере до 0,01–0,001 см. Эта операция позволяет частично обнажить включение благородных металлов, находящихся в матрице в форме самородных или интерметаллических частиц, имеющих размеры не менее 0,0001 см. Более мелкие частицы, содержащие редкие металлы, имеющие размеры менее 0,00001 см, могут быть отделены от матрицы сырья и извлечены в реакционный раствор только после дальнейшей химической дезинтеграции упорных частиц матрицы сырья. Для этого упорное сырье после физического измельчения подвергают термохимической, химической или более сложной обработке.

Для вскрытия и последующего извлечения золота цианированием, применяются различные методы предварительной обработки упорного сырья: тонкое и сверхтонкое измельчение, окислительный обжиг, автоклавное выщелачивание, бактериальное окисление, энергетические воздействия и др.

Однако ни одним из известных способов химической и термохимической обработки не удается достичь достаточной полноты вскрытия упорной части матрицы сырья или достаточной ее проницаемости для окислителей, комплексообразователей или экстрагентов, которая могла бы обеспечить максимальное извлечение. В этой связи значительная часть благородных металлов безвозвратно теряется или скапливается в хвосты, что приводит к снижению экономической и экологической эффективности производства. Основные причины указанных потерь заключаются в том, что при технически достижимых и экономически разумных затратах известные способы механической дезинтеграции матрицы твердого сырья не обеспечивают измельчение ниже размера частиц 0,001 см и, следовательно, не обеспечивают вскрытие микронных включений благородных металлов [1].

Для определения содержания золота на практике чаще всего прибегают к пробирной плавке на свинцовый коллектор, однако существуют минеральные объекты, такие как бедные и ультрабедные глинистые руды, содержащие сорбированное золото в форме органических комплексов, которое и может теряться при пробирном анализе.

Царско-водочное выщелачивание также не всегда полностью позволяет разложить органические соединения и глины без улетучивания компонентов и полного перевода их в раствор. В результате обесшламливания бедных золотосодержащих глинистых руд удаляемая илистая часть может содержать золото в количестве, больше отвального, которое также требует точного определения с последовательным извлечением.

Наиболее широко применяются методы кислотного разложения, но кислые способы чаще всего предполагают использование высоких температур, что приводит к разложению кислот, выделению газов, паров, вредных для обслуживающего персонала, окружающей среды, агрессивных для используемого оборудования. Это следует отнести к основным недостаткам кислотных способов. Кроме того, если концентрация платины (палладия) в растворах незначительна и для их выделения требуется повышенный расход реагентов, например железного, алюминиевого порошка (стружки) для цементации. Потери платины составляют 3–5% [2].

В металлургии и аналитической практике используют многочисленные способы вскрытия минерального сырья с применением щелочного сплавления. Основным недостатком вскрытия сплавлением является применение значительного (по сравнению с массой пробы) избытка плава. При последующем растворении плава получают растворы с высокой концентрацией солей, что нежелательно при проведении дальнейшего анализа методами ААС-ИСП.

Существует несколько модификаций метода щелочного сплавления: сплавление только с одним гидроксидом щелочного металла, сплавление с их смесью в различных пропорциях, добавление к щелочному плаву в качестве окислителей натриевой и калиевой селитры, пероксида натрия, карбоната натрия и др. В используемой технике сплавления отношение гидроксида к образцу обычно составляет (5–6) : 1, но иногда рекомендуют и больше, например (15–20) : 1 для разложения касситерита, или 15 : 1 для разложения силикатов. Сплавление пробы обычно проводят в диапазоне температур 450–700 °С [3]. Перечисленные выше методы щелочного разложения обладают рядом недостатков, которые обусловлены достаточно высокими температурами плавления отдельных щелочей, образованию вязких плавов, высокотемпературное ведение процесса и наличие агрессивной среды, приводящее к разрушению материала тигля, либо загрязнение вскрываемого образца материалом тигля.

Целью представленной авторами работы явилась разработка методики, направленной на повышение эффективности процессов вскрытия упорных руд и концентратов, содержащих благородные металлы, химической подготовки проб, выбор и оптимизация условий комплексного разложения сырья за счет низкотемпературного щелочного сплавления с последующим водным и кислотным выщелачиванием.

Основной задачей в данной работе являлось, как устранение вышеперечисленных недостатков щелочного разложения, так и использование данного метода вскрытия сырья в окислительных условиях, с переводом благородных компонентов

в раствор, так и применение в данной методике восстановительных процессов, позволяющих концентрировать благородные металлы в нерастворимом остатке. Работа также включала выбор условий разложения, обеспечивающих минимальное время и температуру обработки, уменьшение расхода реактивов и исключение из схемы применение высокотоксичных соединений, например, HF.

В качестве щелочного плава использовали смесь KOH и NaOH, эвтектического состава, позволяющих проводить низкотемпературный процесс сплавления и применять в качестве материала тиглей фторопласт, который в свою очередь является химически инертным к используемым реагентам и достаточно стоек для температурного режима процесса, что в свою очередь позволяет осуществить вскрытие в одном тигле. Отношение массы плава, обеспечивающего максимальное разложение силикатных материалов по ранее проведенным исследованиям, к массе образца составляло 6 : 1, что является более низким, чем использование одного вида щелочи [4].

Разложение силикатных образцов проводили последовательно низкотемпературным щелочным плавом, выщелачиванием водой и царской водкой в открытых, футерованных фторопластом реакторах. Масса вскрываемого образца во всех опытах составляла 10 г. Сплавление проводили при температуре 230°C. После сплавления проводили выщелачивание плава водой в соотношении 1 : 5, центрифугирование, растворение кека в царской водке. Степень вскрытия образцов и фазовый состав нерастворившейся твердой фазы определяли на всех стадиях обработки. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты вскрытия силикатного материала низкотемпературным щелочным сплавлением

№	Щелочное сплавление			Царсководочное растворение
	Время, ч	перемешивание	% вскрытия	Суммарный % вскрытия
1	0,5	+	80,5	89,6
2	1	–	83,8	87,7
3	1	+	88,1	91,5
4	3	+	88,0	91,9
5	4	+	88,4	92,3

При исследовании режимов восстановительного щелочного вскрытия силикатных образцов содержащих платиновые металлы была использована модельная система, содержащая палладий, в количестве 10 г/т. Модельная система представляла собой природную силикатную матрицу, с предварительно введенным хлоридом палладия. Восстановление палладия до металла в матрице осуществляли 64% раствором $N_2H_4 \cdot H_2O$ квалификации – ч. Все операции подготовки системы проводились в одном фторопластовом тигле, в котором затем и проводили щелочное сплавление. Для исследования степени перевода палладия в устойчивое металлическое состояние в щелочных плавах варьировали количество восстановителя, данные представлены в таблице 2.

Таблица 2

Содержание палладия в растворах выщелачивания с предварительной процедурой восстановления

№ образца	Количество восстановителя ($N_2H_4 \cdot H_2O$), мл	Содержание Pd, % в растворах последовательного выщелачивания		
		H_2O	1 M HCl	Царская водка
1	1	2,4	н/о	93,6
2	1	2,6	н/о	96,4
3	1	2,0	н/о	94,9
4	2	0,2	н/о	97,6
5	2	0,2	н/о	96,9
6	2	0,2	н/о	97,1
7	2	0,3	н/о	96,4

Далее для всех исследуемых образцов проводили щелочное сплавление и последовательную обработку полученных пластов по схеме, включающей водное выщелачивание, центрифугирование со сбросом основной части силикатной матрицы, выщелачивание твердой фазы соляной кислотой и царско-водочное окислительное растворение. Полученные растворы анализировали атомно-абсорбционным методом.

Предложенная методика пробоподготовки была опробована на образцах сульфидной и силикатной руд. Для сульфидной руды состава, %: Cu – 11,8; Ni – 2,67; Fe – 40,6; S – 25,4; SiO_2 – 10,5; содержание палладия в ней составляло 3,2 г/т. После пробоподготовки в растворе атомно-абсорбционным анализом обнаружено меди – 11,6 %, палладия – 3,17 г/т.

В силикатной руде состава: SiO_2 – 61,2; Al_2O_3 – 15,8; Fe_2O_3 – 16,1; CaO – 0,3; MgO – 1,4; Na_2O – 0,1; TiO_2 – 0,8; K_2O – 0,3; содержание Au в указанной пробе составляет 2,8 г/т, было обнаружено 2,68 г/т золота, при этом степень разложения составила не менее 97%.

Анализ полученных результатов показывает возможность применения низкотемпературного щелочного плавления при вскрытии различных по составу материалов как глубокое и весьма энергичное средство воздействия на структуру анализируемого материала, обеспечивающее высокий процент вскрытия. Применение предварительной восстановительной обработки и ввод в плав восстановителя позволяет в достаточно агрессивной среде ведения процесса получить благородные металлы при сплавлении и дальнейшем выщелачивании щелочными растворами в нерастворимом остатке.

Авторы работы выражают огромную признательность всем сотрудникам центра коллективного пользования «Научно-металлургические методы исследования и анализа новых материалов, наноматериалов и минерального сырья» (ЦКП СФУ), отделение № 3, в частности Харитоновой Лилии Галеевны.

Работа выполнена при финансовой поддержке интеграционного проекта № 29.

ЛИТЕРАТУРА

1. Копылов Н. И., Коминский Ю. Д., //РЖ «Химия в интересах устойчивого развития», 2001 г, № 9, с. 433–442.
2. Ситтич М., пер. с англ. – М.: «Металлургия», Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов, 1985 г, 288 с.
3. Бок Р., пер. с англ. В. А. Трофимовой. – М.: «Химия», Методы разложения в аналитической химии, 1984 г., 428 с.
4. Сиротина А. В., Селина Е. А., Белоусов О. В., Калякин С. Н., Дорохова Л. И., //РЖ «Химия в интересах устойчивого развития», 2010 г, № 18, с. 389–393.

РАЗРАБОТКА НАЦИОНАЛЬНОГО СТАНДАРТА «РОДИЙ. МЕТОД АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА С ДУГОВЫМ ВОЗБУЖДЕНИЕМ СПЕКТРА»

Е.А. Волкова, Т.П. Землянко, К.В. Подорожняк

ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова»,
г. Красноярск, Россия

В настоящее время действует ГОСТ 12227 «Родий. Метод атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра» 1976 года выпуска, который не соответствует современным требованиям. Технический комитет 102 «Платиновые металлы» совместно с Центральной Заводской Лабораторией завода «Красцветмет» приступает к разработке нового национального стандарта по анализу аффинированного родия.

Целью и приоритетным направлением разработки стандарта является гармонизация отечественных стандартов с зарубежными стандартами и современными нормативными документами по метрологии. Следовательно, необходимо сформулировать требования к аналитическим методам, которые повысят эффективность контроля качества выпускаемой продукции и поднимут уровень отечественных методов контроля.

Учитывая переоснащение аналитических лабораторий новыми приборами, происходящее в настоящее время, необходимо сформулировать требования к аппаратуре наиболее перспективной в области анализа, но не нашедшей отражения в отечественных стандартах.

Основными задачами при разработке стандарта являются расширение числа определяемых примесей и диапазонов их определения.

В ГОСТ 12227 определяются 16 примесей, а в стандарте ASTM ещё 13. Следовательно, для того чтобы наша продукция была конкурентно способна на международном рынке, необходимо определять ещё и эти примеси. А так как при выпуске аффинированного родия основной компонент определяется путем разности между 100% и суммой определяемых примесей, возникает настоятельная необходимость уменьшить пределы определения этих примесей. Классический спектрографический метод не позволяет в полной мере решить эти задачи, поэтому в дополнение к нему был выбран спектрометрический метод атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра и регистрацией с помощью анализатора МАЭС.

Применение этих методов предъясвляет новые требования к градуировочным и стандартным образцам, контрольным образцам, по которым должны быть определены метрологические характеристики (погрешность, предел повторяемости и предел промежуточной прецизионности). При разработке используются ГСО состава родия 7965-2001 СО Рд-16 на основные примеси и 7964-2001 СО Рд-13 на примеси ASTM. В классическом методе анализа (спектрографическом) все метрологические характеристики будут уточнены и приведены в соответствие современным требованиям, а в новом (спектрометрическом) их необходимо получить, то есть набрать статистический материал. Для этого необходимо изготовить такие образцы для набора стат. даных, которые будут охватывать все примеси во всех диапазонах. Для снижения предела обнаружения необходимо иметь основу – родий с чистотой не менее 99,99–99,999%.

В настоящее время проводятся работы по получению металла такой чистоты и приготовлению образцов. В дальнейшем планируется изготовление нового комплекта ГСО состава родия. Проведены работы по подбору условий возбуждения спектров, выбраны аналитические линии примесей, построены градуировочные графики.

В таблице представлены данные по примесям и их предполагаемым диапазонам определения в старом и новом ГОСТах.

Таблица 1

Сравнение двух ГОСТов

Определяемый элемент	Интервал значений массовой доли, % (ГОСТ 12227)	Интервал значений массовой доли, % (проект ГОСТа)
Платина	0,005-0,1	От 0,0005 до 0,2
Палладий	0,005-0,1	От 0,001 до 0,2
Иридий	0,005-0,1	От 0,001 до 0,2
Рутений	0,005-0,1	От 0,001 до 0,2
Кремний	0,001-0,05	От 0,0005 до 0,06
Золото	0,001-0,05	От 0,0005 до 0,06
Титан	0,001-0,05	От 0,0001 до 0,06
Железо	0,001-0,05	От 0,0003 до 0,06
Никель	0,001-0,05	От 0,0003 до 0,06
Свинец	0,001-0,05	От 0,0002 до 0,06
Серебро	0,001-0,01	От 0,0005 до 0,02
Алюминий	0,001-0,01	От 0,0003 до 0,02
Барий	0,001-0,01	От 0,0005 до 0,02
Медь	0,001-0,01	От 0,0005 до 0,02
Олово	0,001-0,01	От 0,0005 до 0,02
Магний	0,0005-0,01	От 0,0001 до 0,02
Осмий	Не определяют	От 0,001 до 0,03
Кальций	Не определяют	От 0,0005 до 0,02
Хром	Не определяют	От 0,0005 до 0,02
Висмут	Не определяют	От 0,0005 до 0,02
Цинк	Не определяют	От 0,0005 до 0,02
Цирконий	Не определяют	От 0,0005 до 0,02
Мышьяк	Не определяют	От 0,0005 до 0,02
Теллур	Не определяют	От 0,0005 до 0,02
Кадмий	Не определяют	От 0,0005 до 0,02
Бор	Не определяют	От 0,0001 до 0,01
Кобальт	Не определяют	От 0,0001 до 0,01
Марганец	Не определяют	От 0,0001 до 0,01
Сурьма	Не определяют	От 0,0003 до 0,01

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА НА СТРУКТУРУ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЗОЛОТОГО ЮВЕЛИРНОГО СПЛАВА 585 ПРОБЫ

*Е.А. Павлов¹, В.Ю. Гурская¹, А.А. Гуцинский¹, А.П. Скуратов²,
А.П. Шубаков¹, С.Н. Мамонов¹, В.Н. Ефимов¹*

¹ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова»,
г. Красноярск, Россия

²ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Механизация технологических процессов предъявляет повышенные требования к стабильности характеристик обрабатываемого материала. Актуальность этого особенно повышается при использовании современных цепевязальных автоматов в изготовлении ювелирных цепочек сложного плетения.

Очевидно, что выход годной продукции при машинном цепевязании зависит от многих факторов, в том числе, от качества исходных литых заготовок в виде тонкой проволоки или полосы золотого ювелирного сплава. Стабильность физико-механических характеристик полуфабрикатов на всех переделах ювелирного производства является обязательным условием бесперебойной работы используемых станков. Негативное влияние на выход годного оказывают различные недостатки золотого сплава: проявление химической неоднородности, различие механических свойств и микроструктуры заготовок, как по длине, так и по их сечению.

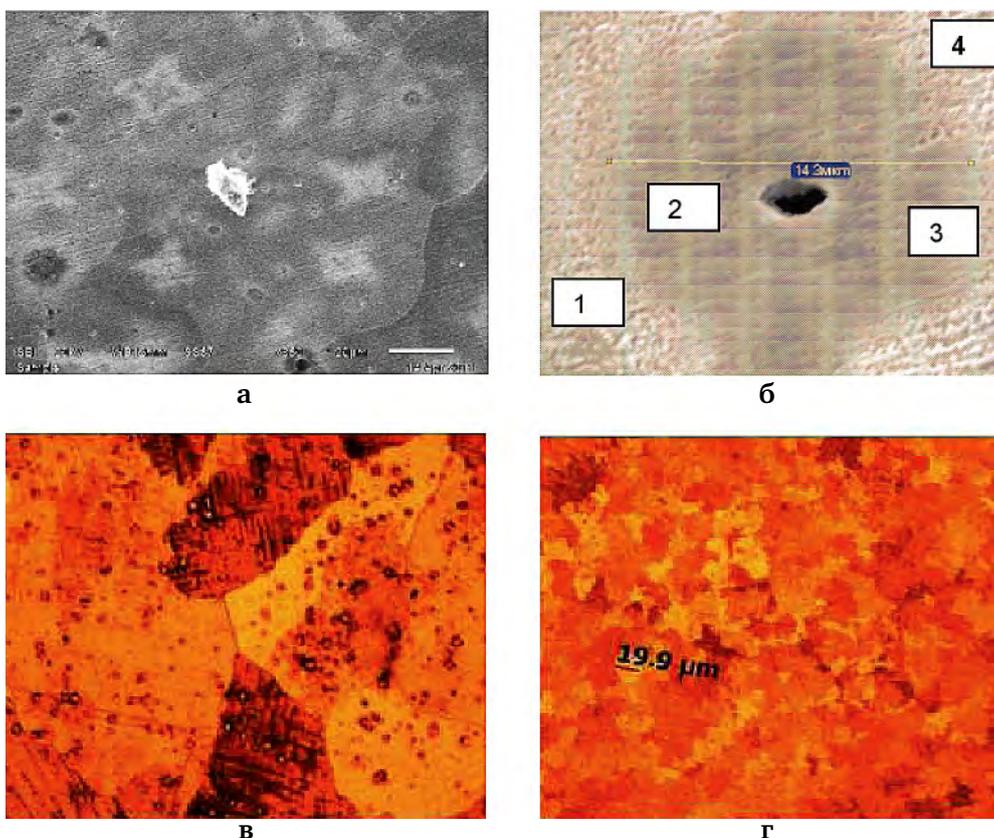


Рис. 1. Микроструктура золотого ювелирного сплава 585 пробы:
а – полоса 40×6 мм × 850; б – полоса, глобулярная область × 3000;
в – пруток Ø 8 мм × 200; г – гранула × 200

Целью настоящей работы является изучение влияния процессов тепломассопереноса при кристаллизации расплава золотого ювелирного сплава 585 пробы на его гомогенность (в состав сплава входят следующие компоненты Au, Cu, Ag, Zn) и стабильность микроструктуры.

Исследования проводились на установке для непрерывного литья, с последующим анализом микроструктуры сплавов методами оптической и электронной микроскопии.

Варьируемыми параметрами были: температура расплава (от 1050 °С до 1200 °С), линейная скорость кристаллизации (от 0,2 мм/с до 10,0 мм/с) и температурный градиент (от 50 °С/мм до 750 °С/мм).

Полученные результаты представлены на рисунке 1.

В работе обсуждаются результаты, полученные при различных условиях кристаллизации золотого сплава. Так, на рисунке 1а представлена микроструктура золотой полосы с проявлениями химической неоднородности в форме дендритной ликвации с глобулярными областями (рис. 1б, в) которые также являются проявлением химической неоднородности. Лучший результат, без ярко выраженной ликвации, получен при самой быстрой кристаллизации (рис. 1г), однако, границы зерен в данном образце имеют высокую протяженность, указывающую на наличие в нем внутренних напряжений.

Исследование химической неоднородности вблизи глобулярной области (рис. 1б) подтвердило существенное влияние скорости кристаллизации сплава на формирование в нем ликвационных выделений.

В таблице приведен анализ химического состава золотого ювелирного сплава 585 пробы, выполненный в областях 1–4, указанных на рисунке 1 б (величина каждой из областей составляет 2–3 мкм). Средний размер образующихся глобулярных выделений составляет от 5 до 20 мкм.

Таблица 1

Химический состав компонентов в золотом ювелирном сплаве 585 пробы

Спектр	Cu	Zn	Ag	Au	Итог
Спектр 1	27,07	1,53	8,31	63,09	100,00
Спектр 2	5,53	–	–	94,47	100,00
Спектр 3	10,80	2,15	2,62	84,43	100,00
Спектр 4	26,89	1,61	6,59	64,91	100,00
Макс.	27,07	2,15	8,31	94,47	–
Мин.	5,53	1,53	2,62	63,09	–

Выполненные исследования микроструктуры золотого ювелирного сплава позволили оптимизировать скорость его кристаллизации и рекомендовать следующие режимы:

- температура расплава 1200 °С;
- продолжительность изотермической выдержки 10 мин;
- линейная скорость кристаллизации 10 мм/с;
- температурный градиент 700 °С/мм.

Проведение плавки, литья и кристаллизации по перечисленным выше режимам позволяет получать золотой ювелирный сплав 585 пробы с гомогенным химическим составом и микроструктурой, благоприятной для его дальнейшей пластической деформации при производстве из него ювелирных цепочек на автоматических цепезвальных установках.