

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ ПОЛИКОМПОНЕНТНОГО ДРАГСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Зелях Я.Д.¹, Воинков Р.С.^{1,2}, Тимофеев К.Л.^{1,2}, Мальцев Г.И.¹

¹АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия

²НЧОУ ВО «Технический Университет УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия

zyad@elem.ru

Введение

В современном мире платиновые металлы приобретают все большее значение в таких областях как автомобилестроение, электротехника, медицина и др. Металлов, добываемых с сырьем, становится меньше, а сами они зачастую еще и труднодоступны. Для АО «Уралэлектромедь» металлы платиновой группы (МПГ) являются сопутствующими элементами и поступают на плавку сплава серебряно-золотого (ССЗ) в составе шлама медеэлектролитного; СЗЗ далее направляют на аффинирование [1].

При переработке ССЗ большая часть палладия переходит в азотнокислый раствор серебра, из которого достаточно селективно впоследствии извлекается в виде катодного осадка концентрата – КМПГ-ОК средним составом, %: 6,7 Pt, 91,7 Pd, 0,04 Rh. Извлечение элементов из ССЗ в КМПГ-ОК составляет, %: 90-92 Pd, 28-32 Pt и ≈30 Rh.

Нерастворенная часть ССЗ, содержащая 10% Pd, 70% Pt и 50% Rh от массы МПГ в исходном СЗЗ, поступает на операцию аффинажа золота. Данный осадок вместе с другими золотосодержащими материалами переплавляется на гранулы и растворяется в растворе «царской водки». Золото из раствора осаждают в виде порошка; при этом для обеспече-

ния получения из него аффинированного золота, остаточную концентрацию металла поддерживают на уровне более 5 г/дм³. Из обедненного раствора цветные и драгоценные металлы коллективно цементируют на железосодержащих материалах. Получаемый продукт называется цементатом производства золота (ЦПЗ). При его первоначальном растворении максимально выделяют золото, которое направляют на плавку гранул, а из раствора, содержащего цветные и платиновые металлы коллективно цементацией получают порошок (КМПГ-П). По составу и свойствам данный продукт близок к техногенному сырью, а изучение параметров его переработки представляет особый интерес [2].

Основная часть

Цементат производства золота образуется в аффинажном отделении химико-металлургического цеха (ХМЦ) вследствие восстановления драгметаллов из отработанных растворов осаждения золота оборотного и растворов осаждения КМПГ-порошка. Содержание основных компонентов в ЦПЗ следующее, %: 12-30 Au, 2-6 Ag, 14-32 Pt, 5-15 Pd, 2-8 Rh, 25-35 примеси (Cu, Se, Te, Fe и S – до 10% каждая, а также другие элементы) [3].

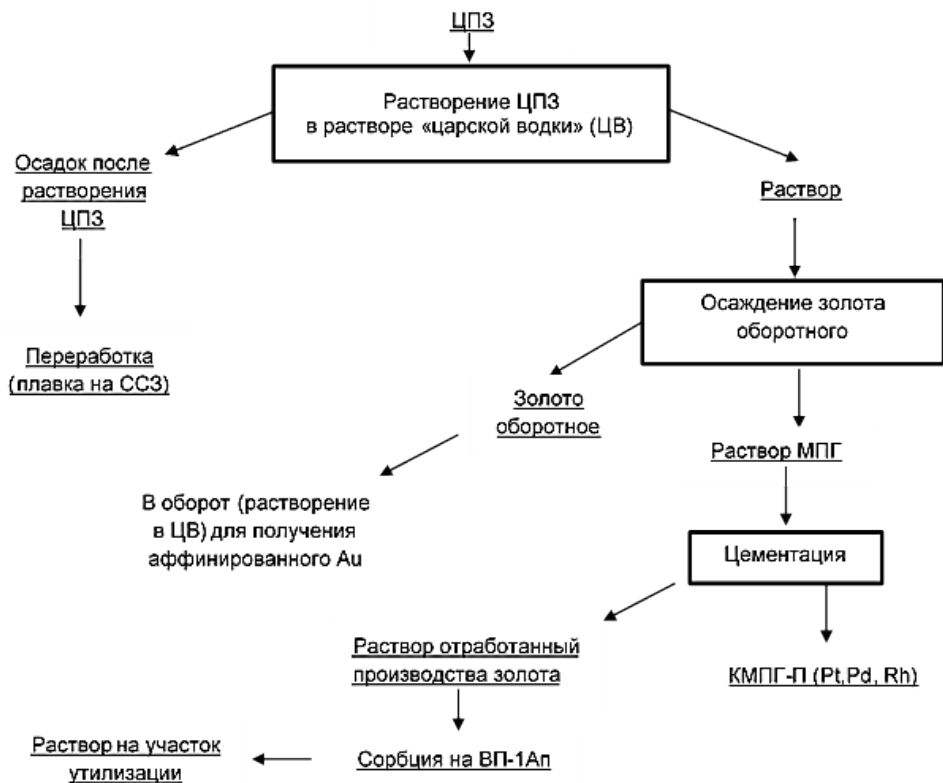


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема переработки ЦПЗ

Для материалов подобного состава возможна переработка как с коллективной очисткой от примесей, так и с селективным извлечением драгоценных металлов. Состав полученных продуктов и эффективность их извлечения зависит, например, от природы и свойств растворителя. Получение индивидуальных продуктов высокой чистоты может сопровождаться многочисленными стадиями очистки, сложностью аппаратного оформления, или же совокупностью данных факторов [4]. На АО «Уралэлектромеди» была организована технологическая схема, представленная на рисунке 1.

При переработке ЦПЗ возникают сложности при его растворении и фильтрации полученной пульпы. Помимо

этого, процесс характеризуется изменчивыми показателями извлечений Au и МПГ в раствор, в нерастворенном же остатке помимо хлорида серебра может содержаться 5-10% Rh, 1-20% Pt, 1-15% Pd, 1-40% Au, что приводит к увеличению количества находящихся в обороте драгоценных металлов.

В рамках представленной работы была исследована возможность оптимизации переработки ЦПЗ с минимальными материальными и трудовыми затратами.

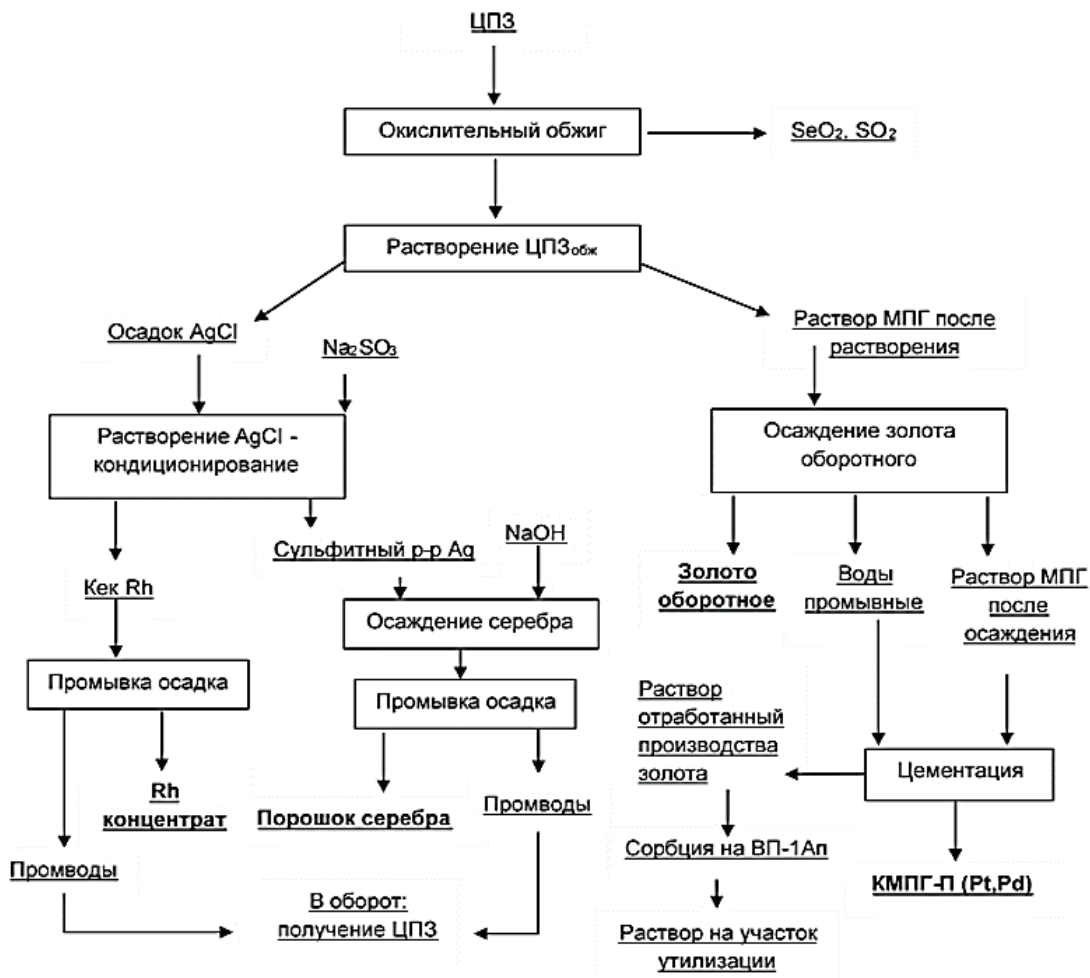
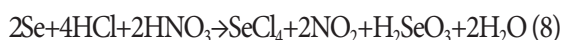
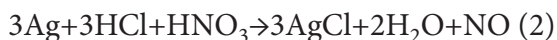


Рисунок 2 – Принципиальная схема переработки ЦПЗ с предварительным обжигом

Теоретическая часть

Для исследуемого материала в качестве выщелачивающего агента используются растворы «царской водки». Основные реакции растворения можно представить в виде следующих уравнений:



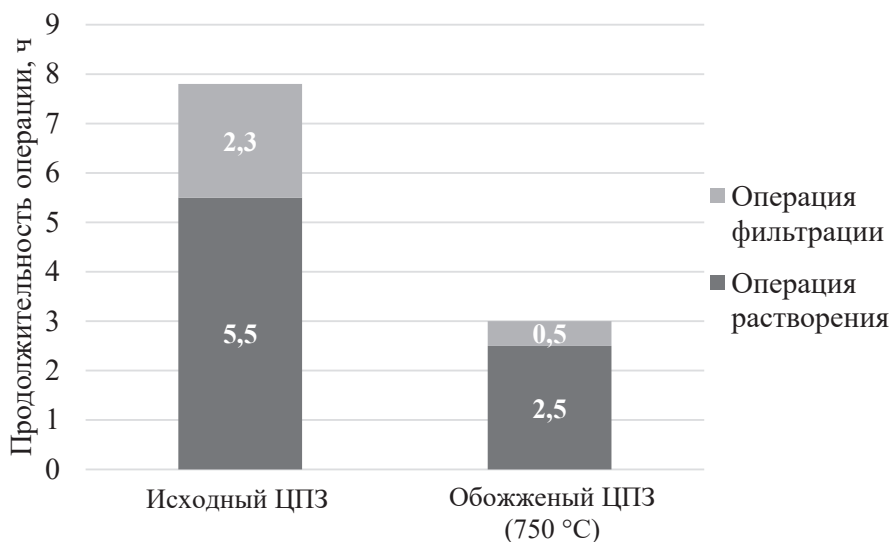


Рисунок 3 – Продолжительность растворения ЦПЗ и фильтрации растворов

Растворение в «царской водке» проводят при следующих параметрах: 1) отношение Т:Ж = 1:5; 2) продолжительность 2,5-4 часа; 3) температура 85-90 °С; 4) коэффициент избытка азотной кислоты 1,2.

Сократить расход реагентов можно путем снижения содержания примесных элементов в цементате, которое достигается окислительной обработкой – предварительным обжигом. Помимо возможности отгонки летучих компо-

нентов (Se, S) на поверхности родия будет образовываться труднорастворимая пленка триоксида (Rh_2O_3) не растворимая в «царской водке», что позволяет выделить его в виде индивидуального продукта [5]. В этом случае в нерастворенном остатке после растворения ЦПЗ должен остаться хлорид серебра и окисленный родий. Растворив хлорид серебра, например, в растворе сульфита натрия, можно получить индивидуальный родиевый концентрат.

Таблица 1 – Состав ЦПЗ до и после обжига, %

Наименование	Au	Ag	Pt	Pd	Rh	Cu	Se	Te
Исходный	15,8	4,7	19,8	6,5	7,0	5,3	0,56	1,78
После обжига	21,0	6,1	26,8	9,4	9,3	6,0	0,011	2,1

Таблица 2 – Состав продуктов переработки обожженного ЦПЗ, %

Наименование	Au	Ag	Pt	Pd	Rh	Cu	Se	Te
Золото оборотное	99,30	0,02	0,18	0,20	0,00	0,00	0,00	0,06
Концентрат родия	0,15	0,25	1,17	0,58	45,00	9,30	0,01	3,80
Осадок серебра	0,00	99,59	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

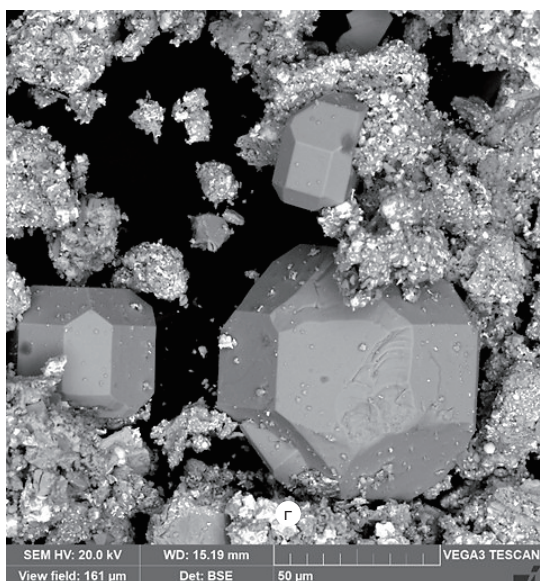
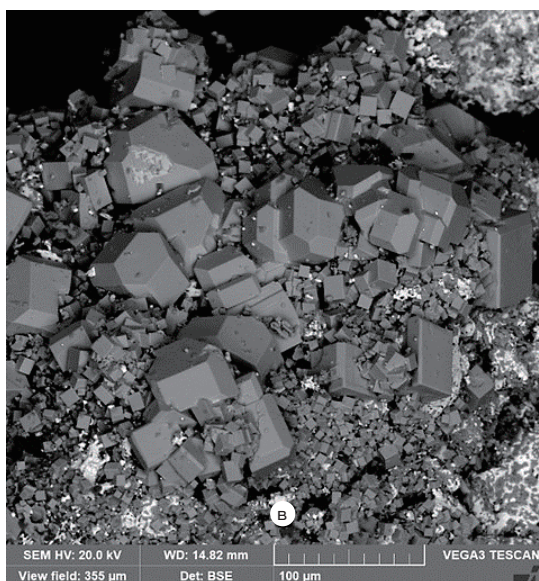
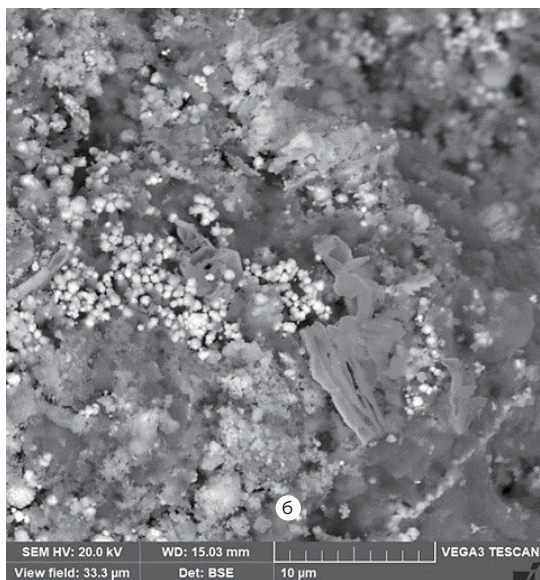
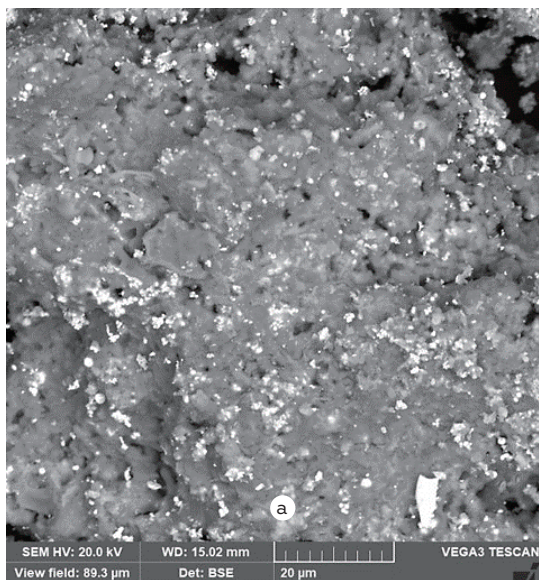


Рисунок 4 – Микрофотографии исходного ЦПЗ (а, б) и после обжига (в, г)

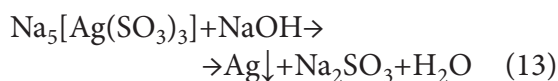
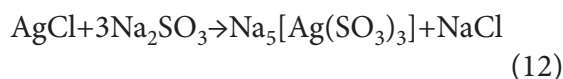
Практическая часть

Предварительные лабораторные эксперименты показали принципиальную возможность отгонки большей части летучих компонентов (Se, S) с получением нерастворимого осадка, содержащего значительную долю окисленного родия. Получение индивидуального родиевого концентрата проводили согласно схеме, представленной на рисунке 2.

Обжиг ЦПЗ проводили путем последовательного увеличения температуры: первый час – при 150 °С; второй час – при 350 °С; с третьего по восьмой часы – при 700 °С. Убыль массы ЦПЗ за счет удаления влаги и отгонки летучих компонентов составила 32%.

Растворение обожжённого цемента проводили при Ж:Т = 5, температуре 85-95 °С в смеси кислот состава, об. %:

85-95 HCl, 5-15 HNO₃. Нерастворенный осадок подвергли повторному выщелачиванию – кондиционированию – в растворе сульфита натрия (Na₂SO₃) при Ж:Т = 18 и концентрации реагента 300 г/дм³; далее из полученного раствора серебра был получен осадок (99,59% Ag). Процесс можно описать следующими уравнениями:



Из растворов царско-водочного растворения ЦПЗ был получен вначале осадок оборотного золота, затем коллективный цементат (КМПГ-II) в соответствии с существующими технологическими параметрами.

Результаты и их обсуждение

Результаты анализа химического состава ЦПЗ, исходного и после его обжига, приведены в таблице 1; составы полученных продуктов операций представлены в таблице 2.

Подтверждена возможность выделения индивидуального родиевого концентрата. По данной технологии получен патент РФ, позволяющий получить несколько продуктов:

- осажденное золото, содержание Au > 98%;
- осажденное серебро, содержание Ag > 98%;
- концентрат МПГ, содержание Pt > 45% и Pd > 15%;
- концентрат родия, содержание Rh до 45%.

При условии предварительного обжига ЦПЗ было отмечено снижение

продолжительности его растворения и сокращение времени фильтрации образующейся пульпы, что продемонстрировано на рисунке 3.

Исследования фазовых превращений в ходе проведения технологических операций переработки ЦПЗ осложняются не только значительным количеством элементов, но и формами их нахождения в материале. Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) исходного цементата позволяет сделать вывод об аморфности материала, поскольку структурированные фазы практически отсутствуют (рисунки 4а, 4б).

Только после проведения обжига ЦПЗ отмечается образование кристаллических фаз, часть из которых может быть идентифицирована. Например, в материале после обжига был обнаружен теллурид меди в виде Cu₃TeO₆ (макалпинит). Его кристаллы четко идентифицируются на микрофотографиях на рисунках 4в, 4г.

Содержание меди в цементате варьируется и может достигать 25%, при этом образование идентифицированного нерастворимого соединения – теллурида меди – негативно влияет на качество концентрата родия, снижая долю целевого компонента. Очевидно, что для увеличения содержания родия в родиевом концентрате необходимо предварительное кондиционирование материала от меди известными методами, например, растворение в серной кислоте при аэрации.

Заключение

В ходе проведенной работы была разработана и промышленно опробована принципиальная схема переработки многокомпонентного сырья, содержащего как драгоценные металлы (Au, Ag,

Pt, Pd и Rh), так и примесные элементы (Cu, Se, Te, S, Fe). Описанная технология позволяет селективно выделить ряд продуктов со следующим содержанием компонентов: золото ($C_{Au} > 98\%$), серебро ($C_{Ag} > 98\%$), концентрат металлов платиновой группы ($C_{Pt} > 45\%$, $C_{Pd} > 15\%$), концентрат родия (C_{Rh} до 45%).

В процессе обжига для количественного перевода родия в нерастворенную форму определяющим фактором является температурный режим. Операция

характеризуется образованием трудно-растворимых соединений, в частности теллурита меди; родий также переходит в окисленную форму, что снижает его растворимость в «царской водке». Для более полного выделения благородных металлов в индивидуальные продукты рекомендуется проведение предварительного кондиционирования от меди, например, в растворе серной кислоты при аэрации.

Список литературы

- 1 Мاستюгин С.А., Волкова Н.А., Набойченко С.С., Ласточкина М.А. Шламы электролитического рафинирования меди и никеля. Екатеринбург: УрФУ, 2013. 256 с.
- 2 Александрова Т.Н., О'Коннор С. Переработка платинометалльных руд в России и Южной Африке: состояние и перспективы // Записки Горного института. 2020. Т. 244. С. 462-473.
- 3 Лебедь А.Б., Мальцев Г.И., Мамяченков С.В. Аффинаж золотосеребряных сплавов на ОАО Уралэлектро-медь. Екатеринбург: УрФУ, 2015. 159 с.
- 4 Меретуков М.А., Орлов А.М. Металлургия благородных металлов. Зарубежный опыт. М.: Metallurgia, 1991. 416 с.
- 5 Федоров И.А. Родий. М.: Наука, 1966. 276 с.

DETERMINATION OF PRETREATMENT EFFECT ON MICROSTRUCTURE OF POLYCOMPONENT RAW MATERIALS CONTAINING PRECIOUS METALS

Zelyakh Ya.D.¹, Voinkov R.S.^{1,2}, Timofeev K.L.^{1,2}, Maltsev G.I.¹

¹JSC «Uralektromed», Verkhnyaya Pyshma, Russia

²UMMC Technical University, Verkhnyaya Pyshma, Russia

zyad@elem.ru

Introduction

In today's context, platinum metals are becoming increasingly important in such areas as automotive industry, electrical engineering, medicine, etc. The number of metals extracted from raw materials is becoming smaller, and they are often difficult to obtain. For JSC «Uralektromed» platinum group metals (PGM) are by-elements in copper electrolytic slime, which is sent for smelting to produce silver-gold alloy (Ag-Au alloy), with Dore alloy being further refined [1].

During processing, most of palladium contained in the Ag-Au alloy goes into silver nitrate solution, from which averagely contained elements (6.7% Pt, 91.7% Pd, 0.04% Rh) are quite selectively extracted as PGM concentrate-cathode deposit (PGMC-CD). 90-92% Pd, 28-32% Pt and ≈30% Rh are recovered from the Ag-Au alloy into PGMC-CD.

The undissolved Ag-Au alloy residue containing ~10% Pd, 70% Pt and 50% Rh of the PGM weight, is fed to gold refining operation. This residue together with other gold-containing materials is re-melted into granules and then dissolved in aqua regia. Gold is precipitated from the solution in the form of powder. In order to obtain refined gold from the powder, the residual concentration is maintained at more than 5 g/dm³. Non-ferrous and precious metals are cemented in bulk from the barren solution with iron cementing agents. The obtained

product is called gold-bearing precipitate. When dissolving it, the maximum gold is recovered at first, which is sent to melting into granules. The solution containing non-ferrous and platinum group metals is subject to cementation to produce the powder (PGMC-P). In terms of the composition and properties, this material resembles man-made raw materials and is of great interest [2].

General

The gold-bearing precipitate is produced in the refining department of Chemical and Metallurgical Shop of JSC «Uralektromed» as a result of precious metals reduction from spent solutions of recirculating gold precipitation and solutions from PGMC-P precipitation. The key components of the GBP are as follows, %: Au 12-30, Ag 2-6, Pt 14-32, Pd 5-15, Rh 2-8, impurities 25-35 (Cu, Se, Te, Fe and S of ~10 % each as well as other elements) [3].

The materials of similar composition may be treated both by removal of impurities in bulk and by selective extraction of precious metals. The composition of the obtained products and efficiency of their extraction depend, in particular, on nature and properties of the solvent. Numerous purification stages, complex instrumentation, or a combination of these factors can have an effect on production of high purity products [4]. The following process flowchart has been implemented at JSC «Uralektromed» (Figure1).

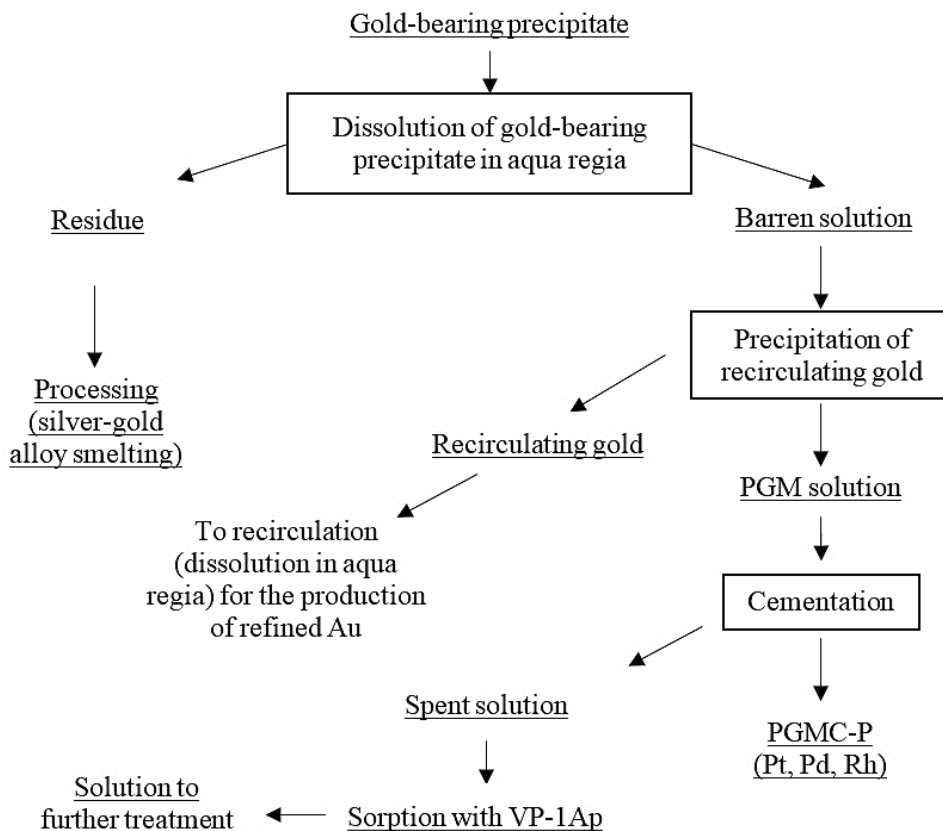


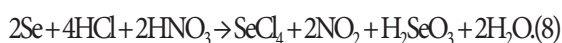
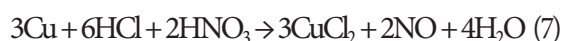
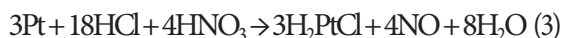
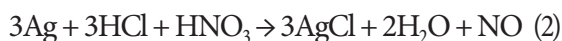
Figure 1 – Flowchart of GBP processing

Some difficulties emerge during dissolving of this precipitate and filtration of the residue after dissolution. The process is characterized by varying values of Au and PGM extraction into the solution, while the undissolved residue in addition to silver chloride may contain, %: 5-10 Rh, 1-20 Pt, 1-15 Pd, 1-40 Au, that leads to an increase of recirculating precious metals.

In this work, we have investigated the cost- and labor-saving opportunities for optimization of the gold-bearing precipitate processing.

Theoretical

For the material under study, “aqua regia” solutions are used as a leaching agent. The basic dissolution reactions are described with the following equations:



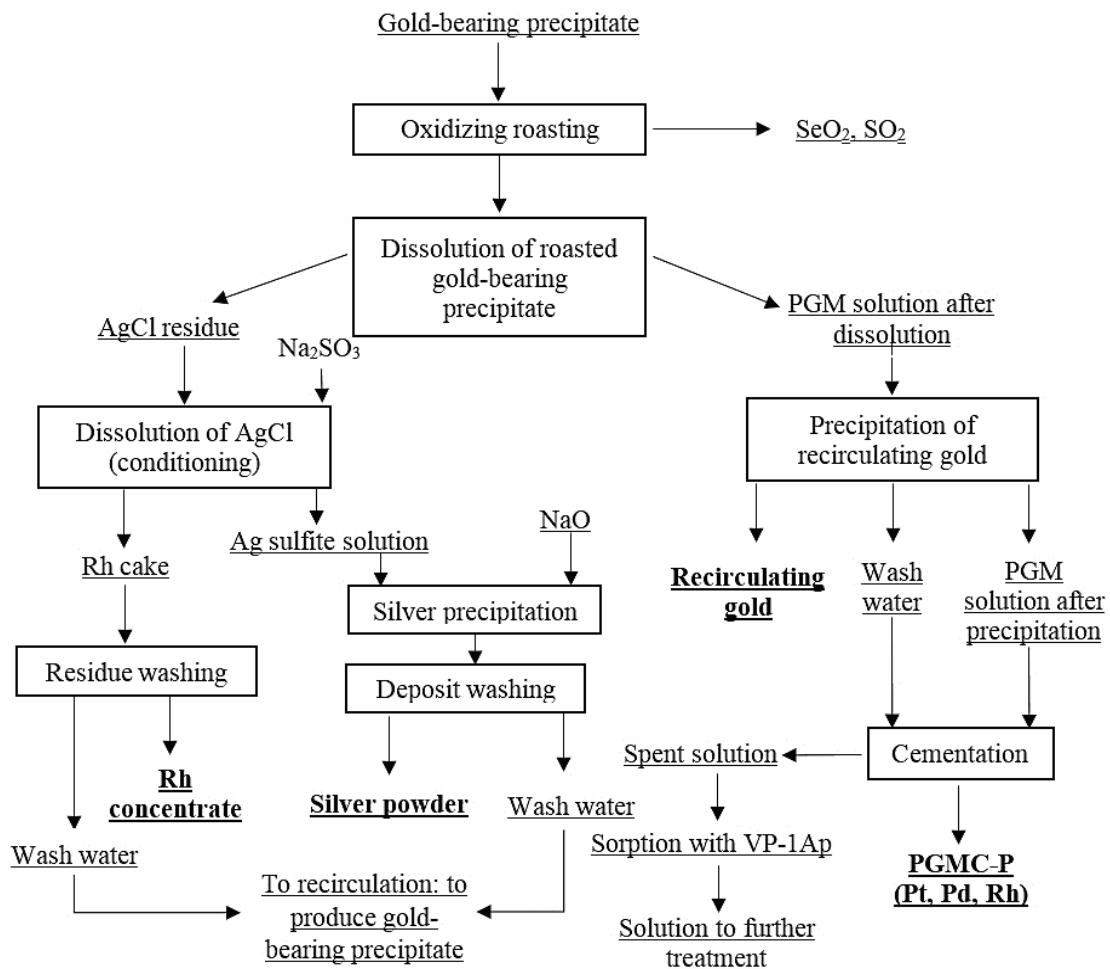


Figure 2 – Flowchart of GBP processing with pre-roasting



Dissolution in aqua regia is carried out under the following conditions: 1) S/L (solid/liquid) ratio=1:5; a 2.5-4-hour duration; temperature 85-90 °C; nitric acid excess ratio 1.2.

Reagent consumption can be reduced by lowering impurity elements in a precipitate through oxidation treatment – pre-roasting. In addition to possible distillation of volatiles (Se, S), rhodium oxide film (Rh₂O₃), which is insoluble in aqua regia, will be produced

on rhodium surface. It makes it possible to extract rhodium as a separate product [5]. In this case, an insoluble residue of gold-bearing precipitate dissolution is likely to have silver chloride and oxidized rhodium. Dissolution of silver chloride, for example, in sodium sulfite solution, can result in a separate rhodium concentrate.

Practical

Preliminary laboratory experiments showed that distillation of the bulk of volatiles (Se, S) is practically possible, with an insoluble residue, containing significant oxidized rhodium, being produced. A separate rhodium concentrate is produced

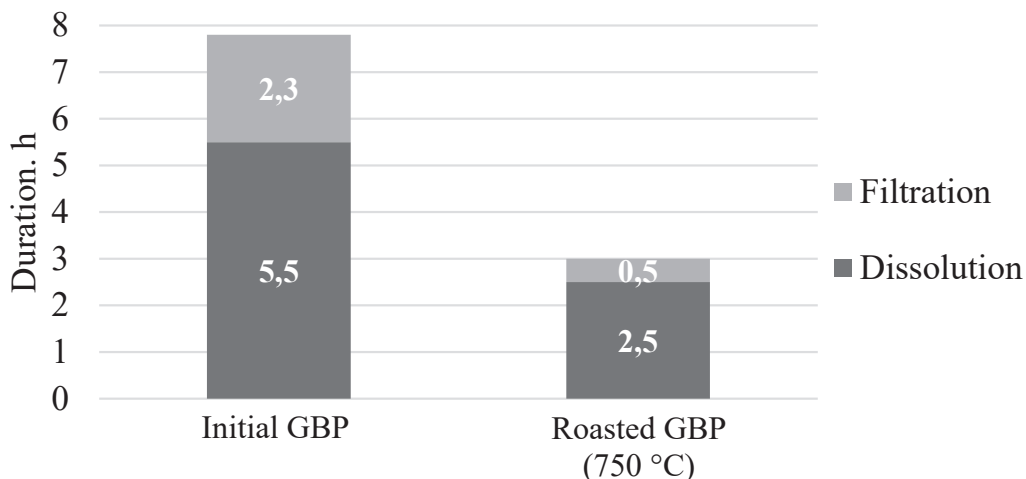


Figure 3 – Gold-bearing precipitate dissolution and solution filtration duration

as per the flow diagram shown in Figure 2.

The GBP is roasted by gradually increasing the temperature: the 1st hour at 150 °C; the 2nd hour at 350 °C; and the 3rd to 8th hours at 700 °C. Loss of its weight due to moisture removal and distillation of volatiles stood at 32%.

Roasted precipitate were dissolved at a L/S ratio of 5, temperature 85-95 °C, in a mixture of acids (vol.%: 85-95 HCl, 5-15 HNO₃). Insoluble residue underwent repeated leaching (conditioning) in sodium

sulfite solution (Na₂SO₃) at a L/S ratio of 18 and sulfite concentration of 300 g/dm³, which resulted in a silver deposit (99.59% Ag). The process is expressed as follows:



Solutions from dissolving the GBP in aqua regia can result in a residue of recirculating gold followed by PGMC-P

Table 1 – Chemical composition of the GBP before and after roasting, %

Precipitate	Au	Ag	Pt	Pd	Rh	Cu	Se	Te
Feed	15.8	4.7	19.8	6.5	7.0	5.3	0.56	1.78
Roasted	21.0	6.1	26.8	9.4	9.3	6.0	0.011	2.1

Table 2 – Chemical composition of the products from processing the roasted GBP, %

Product	Au	Ag	Pt	Pd	Rh	Cu	Se	Te
Recirculating gold	99.30	0.02	0.18	0.20	0.00	0.00	0.00	0.06
Rh concentrate	0.15	0.25	1.17	0.58	45.00	9.30	0.01	3.80
Silver deposit	0.00	99.59	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

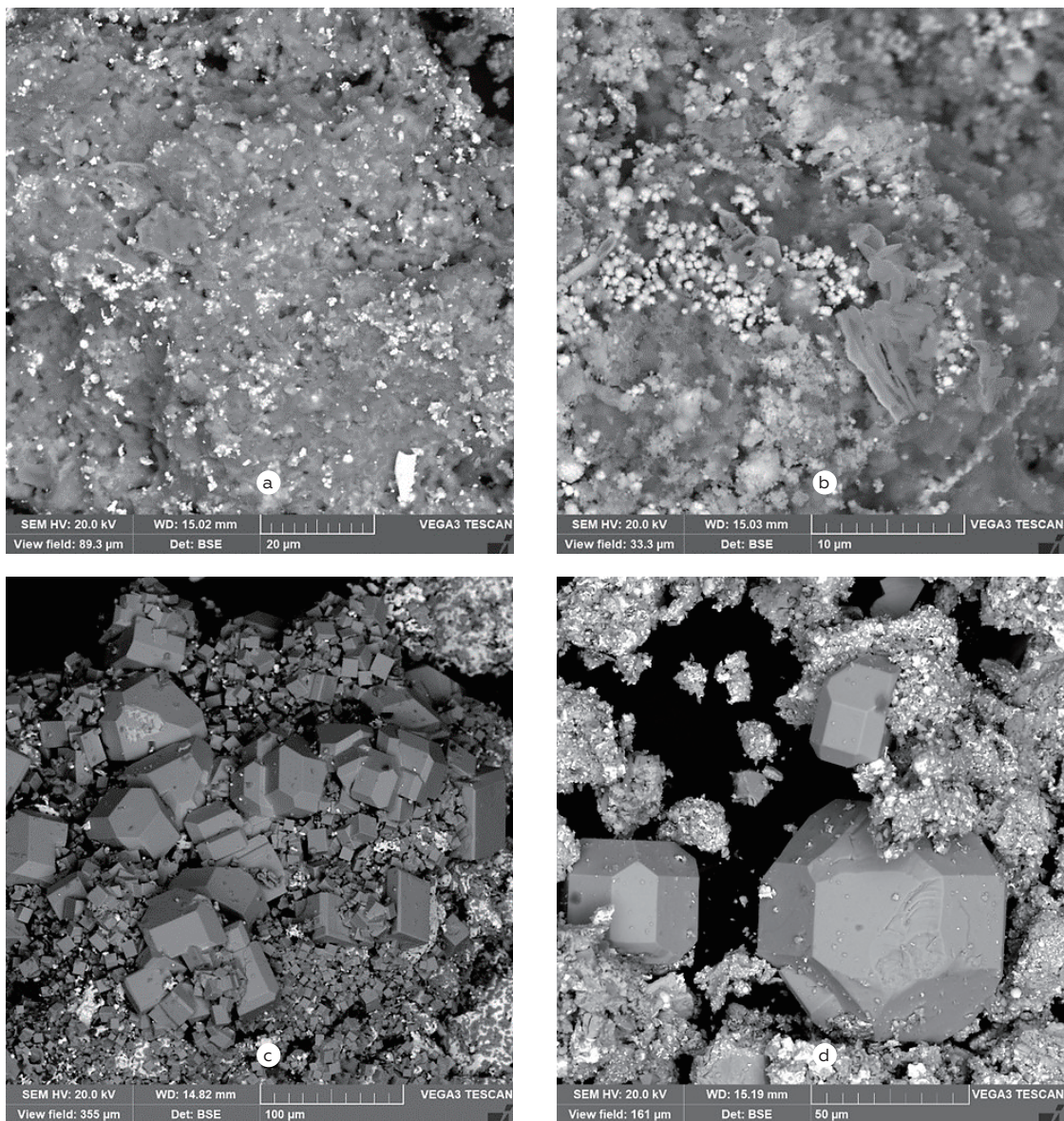


Figure 4 – Microimages of the initial (a, b) and roasted (c, d) GBP

production according to the available technological parameters.

Results and discussion

Chemical composition of feed and roasted gold-bearing precipitates is given in Table 1. Chemical composition of the resultant products is given in Table 2.

Possible production of a separate rhodium concentrate has been confirmed. According to this technology, a patent of 286

the Russian Federation has been obtained, which makes it possible to obtain several products, such as:

- precipitated gold, Au > 98%;
- precipitated silver, Ag > 98%;
- PGM concentrate, Pt > 45% and Pd > 15%;
- rhodium concentrate, Rh up to 45%.

Under the condition of preliminary

roasting of the GBP, a decrease in the duration of its dissolution and a reduction in the filtration time of the resulting pulp were noted (Figure 3).

The studies of phase changes during the processing of the GBP are complicated not only by a significant number of elements, but also by the forms of their presence in the material. The X-ray microanalysis of the initial precipitate is instrumental in concluding that the material is amorphous, since there are practically no structured phases (Figure 4a, 4b).

It is only after roasting that the formation of crystalline phases is found, some of which can be identified. For example, copper tellurite in the form of Cu_3TeO_6 (malpeneite) was found in the roasted material. Its crystals are clearly identified in the microimages in Figures 4c, 4d.

Copper content in the precipitate varies and may reach 25%. However, the formation of an identified insoluble compound (copper tellurite) has an adverse effect on rhodium concentrate quality, reducing the Rh amount. Apparently, it is necessary to pre-condition the material from copper using well-known techniques,

such as dissolution in sulfuric acid under aeration, to increase the rhodium content in rhodium concentrate.

Conclusion

As a result of the conducted work, a flow diagram of processing a multicomponent material containing precious metals (Au, Ag, Pt, Pd, Rh) and impurities (Cu, Se, Te, S, Fe) was developed and tested on an industrial scale. The technology described enables a selective extraction of a range of products with the following content of components: gold ($C_{\text{Au}} > 98\%$), silver ($C_{\text{Ag}} > 98\%$), PGM concentrate ($C_{\text{Pt}} > 45\%$, $C_{\text{Pd}} > 15\%$), rhodium concentrate (C_{Rh} up to 45%).

The temperature mode is a key factor in the roasting process for the quantitative conversion of rhodium to an insoluble form. The process involves the formation of insoluble compounds, such as copper tellurite, while rhodium is also oxidized, which reduces its solubility potential in aqua regia. For a more complete extraction of precious metals into separate products, it is recommended to carry out pre-conditioning from copper, for example, in a sulfuric acid solution during aeration.

References

- 1 Mastyugin S.A., Volkova N.A., Naboychenko S.S., Lastochkina M.A. Slimes from Electrolytic Refining of Copper and Nickel. Ekaterinburg: UrFU, 2013. 256 p.
- 2 Aleksandrova T.N., O'Connor S. Processing of Platinum Metal Ores in Russia and South Africa: Current State and Prospects // Proceedings of the Mining Institute. 2020. Vol. 244. P. 462-473.
- 3 Lebed A.B., Maltsev G.I., Mamyachenkov S.V. Gold-Silver Alloy Refining at JSC "Uralektromed". Ekaterinburg: UrFU, 2015. 159 p.
- 4 Meretukov M.A., Orlov A.M. Metallurgy of Precious Metals. Foreign Experience. Moscow: Metallurgy, 1991. 416 p.
- 5 Fedorov I.A. Rhodium. Moscow: Science, 1966. 276 p.