УДК 669.243

Г.В.ГЛАЗУНОВА, М.А.ЛАСТОЧКИНА, Т.В.ВЕРГИЗОВА, Т.Н.ГРЕЙВЕР,
ОАО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург

ИЗУЧЕНИЕ СПОСОБОВ ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ И РЕДКИХ ХАЛЬКОГЕНОВ ИЗ РАСТВОРОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА

Изучен метод цементации из сульфатных растворов, содержащих цветные и благородные металлы, селен и теллур, который позволяет в зависимости от поставленной задачи получать как коллективные, так и селективные концентраты благородных металлов и редких халькогенов.

The method of cementation from sulfate solutions containing non-ferrous and noble metals was studied. The method allows producing collective and selective noble metals concentrates as well as rare chalcogens depending on problem put by.

Гидрометаллургическая технология переработки платиносодержащих электролитных шламов позволяет получать сернокислые растворы, содержащие, наряду с цветными металлами, железом, селеном и теллуром, серебро, палладий, родий, рутений и иридий. Изучение возможности селективного выделения серебра, палладия, селена и теллура и редких платиновых металлов (Rh, Ru, Ir) изучено на растворах, состав которых приведен в таблице.

Состав сульфатных растворов гидрометаллургической переработки электролитных шламов, г/дм^3

Элемент	Раствор		
	1	2	3
Cu	1,78	41,09	25,01
Ni	0,88	7,82	3,83
Fe	0,39	1,03	0,41
H_2SO_4	48,0	104,0	87,0
Se	7,08	0,55	0,85
Te	0,29	0,10	0,15
Pd	-	0,327	0,334
Rh	0,0136	0,248	0,06
Ru	0,002	0,029	0,013
Ir	0,0013	0,022	0,025
Ag	6,7	0,36	6,0

Серебро из сульфатных растворов сложного состава (таблица, растворы 2, 3) осаждали в виде хлорида, с получением концентрата, содержащего 0,015 % палладия и более 75 % серебра.

Для избирательного извлечения палладия был выбран метод восстановления сульфатом двухвалентного железа, реализованный в химико-металлургическом цехе (ХМЦ) комбината «Североникель» в 1983 г. [3]. Как показала проверка, после осаждения хлорида серебра из раствора 3 (см. таблицу) сульфатом железа (II) при температуре 95 °С и расходе реагента 3-4 моля на 1 моль палладия был осажден концентрат, содержащий 56,5 % палладия. Извлечение палладия в концентрат составило 95-99 %, селена – 1-5,1 %, при этом родий, рутений, иридий и теллур остаются в растворе и не соосаждаются в палладиевый концентрат.

Как известно, в кислых растворах серебро, платина и палладий имеют потенциалы, близкие к системам, содержащим селеновую и теллуровую кислоты [2] и соцементируются с редкими халькогенами медным либо никелевым порошком с образованием халькогенидов. При отсутствии в сернокислых растворах палладия и серебра (либо после их селективного извлечения) избирательное выделение селена и теллура ограничивается отделением редких халькогенов от металлов-спутников платины.

Цементация селена и теллура из сульфатных растворов исследована в работе [1]

и применяется в ХМЦ комбината «Североникель» для осаждения селена из растворов газоочистки. Селен (IV) при цементации осаждается уже при комнатной температуре с образованием селенидов и теллуридов никеля (меди):

$$H_2SeO_3 + 3Me + 2H_2SO_4 = \\ = MeSe + 2MeSO_4 + 3H_2O; \quad (1)$$

$$TeO_3^{2-} + 3Ni + 6H^+ = \\ = NiTe + 2Ni^{2+} + 3H_2O, \quad (2)$$

причем при достаточном содержании меди в растворе образуются предпочтительно менее растворимые селениды меди Cu_2Se и CuSe. Помимо реакций (1) и (2) в процессе цементации железо (III) восстанавливается до железа (II) по реакции

$$2Fe^{3+} + Ni = 2Fe^{2+} + Ni^{2+}. \quad (3)$$

Состав цементата зависит от расхода никелевого порошка, условий цементации и соотношения Cu, Se и Te в растворе. Для обеспечения высокого извлечения в цементат Se и Te расход никелевого порошка должен быть (с учетом его активности и расхода на побочные реакции, например, восстановление трехвалентного железа) примерно 4-5 моль на 1 моль суммы селена и теллура.

Скорость цементации селена и теллура возрастает с повышением температуры и концентрации серной кислоты. Продолжительность процесса цементации зависит также и от состава раствора, в том числе от содержания меди, интенсивности перемешивания и характеристик используемого никелевого порошка. При температуре 18-20 °С редкие спутники платины из растворов, содержащих 200-250 г/дм^3 H_2SO_4, цементируются никелевым порошком незначительно из-за кинетической инертности их комплексных соединений. При повышенной температуре (90-95 °С) родий цементируется быстро и полно, рутений – на 40-60 %, иридий – на 20-30 %.

В сульфатных растворах гидрометаллургической переработки электролитных шламов (см. таблицу, растворы 1-3) селен и теллур присутствуют в степени окисления IV, в соответствии с этим можно ожидать, что избирательная цементация селена и теллура в присутствии металлов-спутников платины возможна при относительно низкой температуре.

Экспериментальную проверку процесса цементации проводили при комнатной температуре на растворах 1-3, предварительно очищенных от палладия и серебра. Продолжительность процесса определяли снижением окислительно-восстановительного потенциала (по отношению к хлорсеребряному электроду) от 550 до 300 мВ.

Установлено, что цементация при температуре 20-30 °С за 2-3 ч позволяет обеспечить селективное выделение селена и теллура. Из сульфатных растворов различного состава были получены цементаты, содержащие 33-45 % селена, 2,5-2,7 % теллура, что соответствует извлечению более 99,8 % селена и 98,7 % теллура. При этом родий, рутений и иридий в цементате не обнаружены.

После цементации из раствора, содержащего редкие спутники платины, осаждением тиомочевиной в автоклаве с последующим обезмеживанием был получен богатый концентрат металлов-спутников платины, содержащий более 30 % их суммы.

Таким образом, в зависимости от поставленной задачи при переработке сульфатных растворов, содержащих цветные и благородные металлы, селен и теллур, возможно получение как коллективных, так и селективных концентратов благородных металлов и редких халькогенов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Грейвер Т.Н.* Селен и теллур. Новая технология получения и рафинирования / Т. Н.Грейвер, И.Г.Зайцева, В.М.Косовер. М.: Металлургия, 1977. 206 с.

2. *Латимер В.* Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: Иностранная литература, 1954. 400 с.

3. Поведение цветных и благородных металлов при переработке электролитных шламов методом двухстадийной сульфатизации / В.М.Худяков, Т.Н.Грейвер, В.Д.Ким и др. // Цветные металлы. 1992. № 7. С.17-20.