УДК 669.243

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

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФАЗОВОГО СОСТАВА ШЛАМОВ ЭЛЕКТРОРАФИНИРОВАНИЯ НИКЕЛЯ ПРЕДПРИЯТИЙ ОАО «ГМК «НОРИЛЬСКИЙ НИКЕЛЬ»

Изучен фазовый состав шламов электрорафинирования никеля предприятий ОАО «ГМК «Норильский никель». Показано, что формы нахождения платиновых металлов в шламах зависят от номенклатуры перерабатываемого сырья и условий получения и электрорафинирования анодов.

Phase composition of nickel electrolytic refining slimes of JSC MMC Norilsk Nickel plants was studied. It was shown that phase forms of PGM in slimes depend on raw material nomenclature and anode electrolytic refining conditions.

В данной работе исследованы формы нахождения платиновых металлов (ПМ) в никелевых шламах ЗФ ОАО «Норильский никель» и комбината «Североникель» ОАО «Кольская ГМК» (СН) методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА)*.

Основу никелевых шламов ЗФ составляют несодержащие благородных металлов (БМ) сульфиды цветных металлов и оксиды никеля и железа. Сульфидная составляющая представлена частицами неправильной формы, содержащими повышенное, по сравнению с первичными сульфидами анодов, количество серы; среднее мольное отношение (Cu + Ni) : S = 1:1-1,4:1. Как показал РФА**, эти ассоциации представляют собой смесь отдельных фаз вторичных сульфидов, образовавшихся в процессе электролиза: дигенита ($Cu_{1,8}S$), миллерита (γ-NiS) и полидимита (Ni_3S_4), – а не сульфидный твердый раствор.

Повышенное содержание платиновых металлов обнаружено в наиболее тонких сульфидных составляющих шлама: пластинчатом сульфиде меди, по мольному отношению элементов близкому к соединению типа $(Cu, Pd)_{1,8}S$, и сульфиде меди-палладия, являющемся, по-видимому, не одной фазой, а смесью миллерита и $(Cu, Pd)_{1,8}S$. Эти образования являются продуктами последовательного замещения меди дигенита платиновыми металлами, что аналогично явлению, наблюдаемому при электрорафинировании меди, когда медь берцелианита ($Cu_{2-x}Se$) постепенно замещается серебром. Соединения серебра, также как и в медных шламах, представлены эвкайритом, однако имеют повышенное содержание теллура (табл.1).

Никелевые шламы СН, как и шламы ЗФ, представлены преимущественно сульфидами цветных металлов и оксидами никеля, железа и кремния, не обогащенными благородными металлами. Сульфиды меди и никеля в большей степени подверглись электрохимическому разложению – мольное отношение суммы цветных металлов к сере находится в пределах 1,2-1,4. Благородные

* РСМА выполнен д.т.н. Л.Н.Ерцевой на растровом электронном микроскопе «CamScan-4» фирмы «Cambridge Scanning». Предельно определимая концентрация большинства элементов по массе составляет 0,3-0,5 %, локальность – 2-5 мкм. Для изготовления аншлифов использовали отмытые от сульфатов цветных металлов в растворе 5-процентной H_2SO_4 пробы шламов. Методами РСМА исследовали шлам ЗФ и фракции –10, +17–20 и +44 мкм шлама комбината СН.

** РФА выполнен к.х.н. М.А.Немойтиным и Л.Я.Вагнер на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 в $FeK\alpha_1\alpha_2$-излучении с кристаллом графита на первичном пучке в качестве монохроматора. Идентификация фаз осуществлялась с использованием картотеки JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standarts, 1999).

Таблица 1

Состав по массе типичных зерен никелевого шлама ЗФ, обогащенных благородными металлами, %

Составляющая	S	Ni	Cu	Se	Te	Pt	Pd	Ag	As
Пластинчатый сульфид Cu,	22,0	1,4	76,9	–	–	–	2,1	–	–
обогащенный Pd	20,9	1,0	66,3	–	0,3	3,0	6,5	1,2	–
Сульфид Cu – Pd – Pt – Ag	16,1-19,4	3,7-9,7	22,6-31,4	0,3-0,5	0-1,1	7,7-9,8	33,6-35,5	2,1-2,4	1,4-1,9
Селенотеллурид Cu – Ag	1,0-3,5	2,0-2,2	7,8-15,4	27,7-27,8	11,2-15,5	–	–	42,6-42,3	–

Таблица 2

Состав ассоциаций Cu – As – S – Pd в никелевых шламах СН и мольные отношения элементов

Крупность, мкм	Массовое содержание, %							Cu + БМ : S + As
	Cu	Pd	Ir	Pt	S	Ag	As	
–10	10,7-15,56	6,24-8,53		1,15-1,18	6,74-10,73	1,07-1,89	3,77-7,4	0,68-0,86
+17–20	15,33-22,84	7,62-10,73	1,5-4,24	2,49-3,42	7,46-9,73	1,26-2,21	4,09-7,81	1,06-1,44
+44	18,55-23,97	6,16-8,21	2,49-4,35	2,02-2,46	5,45-10,1	1,28-2,26	4,43-9,06	1,27-1,31
	13,4-17,03	6,5-7,82	2,1-3,37	–	6,32-9,87	1,35-1,56	4,22-7,62	0,76-1,19

металлы представлены образованиями, обогащенными медью, серой и мышьяком, причем с увеличением класса крупности мольное отношение катионобразующих элементов к анионобразующим увеличивается. Характерной особенностью фаз благородных металлов шламов СН является их значительное обогащение мышьяком и серебром по отношению к палладию (табл.2).

При переработке содержащих тугоплавкие металлы вторичных никель-кобальтовых материалов совместно с частично восстановленной закисью никеля на комбинате СН произошло существенное повышение температуры на операции анодной плавки, увеличился расход восстановителя, возрос потенциал растворения анодов и, как следствие, изменился фазовый и химический составы шламов. Отделенный от осыпи шлам содержал, %: Ni 1,4; Cu 0,36; Cr 6,3; Mo 6,0; W 1,5; Ti 0,8; Nb 0,7; C 11,8; SiO_2 21,3 и S 2,06. По данным РСМА, шламы состоят из связующей, содержащей 20-30 % Si в виде SiO_2, 5-10 % S, W, Cr, Ti, и конгломератов фаз сульфидов Cr, Mo, W, Nb и металлического сплава Cr, Co, Cu, Mo, W.

Исследованные нами пробы шламов имели следующий состав, %: Cu 12,47; Ni 8,57; SiO_2 15,64; Mo 0,69; Cr 4,29; Pd 1,55. Их отличительными особенностями, обусловленными изменившимися условиями анодной плавки и электрорафинирования, является наличие ассоциаций металлических фаз на основе Pt и Pd, металлического Ag, коллоидной кремнекислоты и оксидов тугоплавких металлов, обогащенных БМ.

Металлические образования имеют размер менее 10 мкм и содержат 65,15-84,61 % суммы Pt и Pd, 2,61-3,70 % Ag, до 4,68 % Au и 0,98-19,67 % Cu. Ассоциации Pt – Pd – Cu тонких классов (–10 мкм) обогащены оксидами, содержащими 0,2-2,27 % Si, 0,84-1,88 % Sb и 1,44-6,45 % P, присутствующими, по-видимому, в коллоидной форме и покрывающими поверхность частиц. В более крупных классах, где зерна металлического сплава находятся в сростах с другими фазами, примеси этих элементов не обнаружены. Единичные зерна металлического сплава класса крупности +17–20 мкм обогащены Ni (13,59 %) и W (до 38,51 %), содержат 17,9 % Pd при отсутствии Pt. Зерна металлического серебра содержат до 90,06 % Ag, 5,89 % суммы металлов платиновой группы (ΣМПГ), 2,30 % Pd и 1,44 % Au. Сульфид серебра, имеет, по-видимому,

вторичное происхождение и располагается по периферии зерен металлической фазы.

Диоксид кремния, обнаруженный в тонких классах, представлен, по-видимому, коллоидной формой и образовался в процессе электролиза при окислении присутствующих в анодном металле силицидов. Этим может быть объяснена его высокая сорбционная способность по отношению к металлам платиновой группы, перешедшим в раствор в процессе электролиза в условиях повышенного анодного потенциала: SiO_2 содержит до 8,3 % ΣМПГ. Оксиды тугоплавких металлов также сорбируют перешедшие в растворы МПГ и содержат вариантные количества Rh, Ru, Pd и Pt. Ассоциации Cu – S – As – Pd и сульфидов цветных металлов также более окислены: мольное отношение катионобразующих элементов к анионобразующим более низкое, чем в аналогичных образованиях шламов, полученных без использования вторичного сырья.

Таким образом, установлено, что формы нахождения БМ в никелевых шламах зависят от условий получения и электрорафинирования анодов и имеют преимущественно вторичное происхождение.