

КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕТОД ВСКРЫТИЯ СЫРЬЯ, СОДЕРЖАЩЕГО БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ.

**Скиданов В.В., Васенев П.С., Царицына Е.В., Шван О.Н., Комаров А.А.
Научный руководитель – ст. преподаватель Селина Е.А.**

Сибирский федеральный университет

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, например 0,0001% от общей массы матрицы. Однако и при таких небольших содержаниях их количественное определение и извлечение 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.

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. Например, к технологически упорным относят граниты, глины, метаморфические сланцы, гнейсы, в особенности углеродсодержащие, черные пески, графит и многие другие. В этих породах, особенно углеродсодержащих, могут встречаться значительные количества благородных металлов, рассеянных в матрице. Они не поддаются извлечению при переработке существующими технологиями, например, в мягких гидрометаллургических условиях. По этой причине разработка способов рентабельного извлечения благородных металлов из технологически упорного сырья является актуальной проблемой.

В металлургии и аналитической практике используют многочисленные гидрохимические способы извлечения благородных металлов. Все способы включают предварительное проведение физической дезинтеграции сухим или мокрым способом до технически 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 благородные 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. Однако известными способами 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 благородных металлов. В этой связи значительная часть металлов безвозвратно теряется или скапливается в хвосты, что приводит к снижению экономической и экологической эффективности производства.

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 так же 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.

Цель данной работы – оптимизация условий комплексного разложения сырья за счет щелочного сплавления с последующим водным и кислотным выщелачиванием.

Работа включала выбор условий разложения, обеспечивающих минимальное время и температуру обработки, уменьшение расхода реактивов и исключение из схемы применение высококипящих кислот для глубокого разложения сырья с использованием комбинации последовательных процессов - низкотемпературной щелочной окислительной плавки с последующей кислотной обработкой.

Для проведения исследования были выбраны следующие объекты: золотосодержащая глинистая руда и природный силикатный материал, основные фазы которого представлены кварцем, альбитом и анортитом, в качестве извлекаемого компонента, содержащий палладий. Для точности проводимого эксперимента все исследуемые объекты содержали заранее известное количество благородных металлов.

В ходе проводимых экспериментов варьировали массу навески, состав смеси для разложения, время проведения эксперимента, причем для глинистой руды использовали окислительное щелочное сплавление, а для разложения силикатной матрицы- восстановительный способ, целью которого являлось разложить матрицу сырья и «сохранить» палладий в нерастворимом остатке.

Пробы были предварительно усреднены и доведены до размера частиц класса – 0,16 мм., затем был проведен обжиг материалов при температуре 500⁰С в течении двух часов с постоянным перемешиванием.

Далее были отобраны равные навески проб, по 5г и 10 г., соответственно и проведено низкотемпературное щелочное сплавление при 250⁰С. Время сплавления варьировалось от трех до пяти часов. Полученный плав был подвержен водному выщелачиванию, после которого нерастворимый остаток отделяли центрифугированием и направляли на царско-водочное выщелачивание.

Для определения содержания благородных металлов из растворов после каждой операции отбирали пробы и направляли на атомно-абсорбционный анализ.

В качестве щелочных плавок использовали смесь КОН 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. Отношение массы плава, по ранее проведенным исследованиям, к массе образца составляла 6:1.

В качестве первого тестируемого объекта использовался образец глинистой руды, состава: Al₂O₃-15,8; CaO-0,3; Fe₂O₃-16,1; MgO-1,4; SiO₂-61,2; Na₂O-0,1; TiO₂-0,8; Au-2,8г\т. При сплавлении образцов глинистой руды, начиная со второго опыта в вышеуказанный щелочной плав вводили в качестве окислителей следующие компоненты: NaNO₂, NaNO₃, Na₂O₂, Na₂CO₃. Окислители вводили порционно по ½ части через 0,5ч после начала сплавления, непосредственно в плав при перемешивании. Масса навески образца и щелочного плава во всех опытах составляет соответственно 10 и 66,66г. По массе нерастворимого остатка определяли степень вскрытия материала.

Полученные результаты приведены в таблице 1

Таблица 1-Условия сплавления образцов глинистой руды.

Компоненты, условия	Номер опыта					
	1	2	3	4	5	6
Тип окислителя	-	NaNO ₂	NaNO ₃	Na ₂ O ₂	NaNO ₃	Na ₂ CO ₃
Масса окислителя, г	-	6,66	6,66	6,66	3,33	6,66
Время сплавления, ч	4	4	4	4	3	4
Степень вскрытия, %	87,2	92,5	96,85	98,2	90,75	96,7

Нерастворимые остатки после царско-водочного выщелачивания были промыты, отделены, высушены и направлены на качественный рентгеноспектральный анализ на энергодисперсионном спектрометре Swift ED (Oxford Analytical) растрового электронного микроскопа ТМ-1000 (Hitachi).

Рентгеноспектральный анализ нерастворимых остатков разложения глинистой руды после царско-водочного выщелачивания обнаружил присутствие в них соединения таких элементов, как К, Na, Al, Mg.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что оптимальным режимом окислительного вскрытия глинистых руд является: время сплавления- 4 часа и добавление в плав окислителей NaNO₃ и Na₂O₂.

После проведенных исследований все растворы после царско-водочного выщелачивания анализировались на содержание золота атомно-абсорбционным анализом, данные анализов приведены в таблице 2.

Таблица 2- Содержание золота в растворах царско-водочного выщелачивания нерастворимого остатка глинистой руды.

Номер опыта	1	2	3	4	5	6
Содержание Au, г/т	1,7 3	2,6 5	2,8	2,7 8	2,4 7	2, 62

Результаты атомно-абсорбционного анализа показали практически полное извлечение золота в анализируемый раствор. На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что данный комбинированный метод может быть использован для определения содержания золота в глинистых рудах и продуктах их переработки любым достаточно чувствительным методом.

Система, содержащая палладий, представляла собой следующий объект исследования: в природную силикатную матрицу вводили раствор PdCl₂, содержащий 1г/л Pd, объемом 0,1 мл., затем осуществляли ввод восстановителя- раствор гидразин гидрата. Восстановление палладия осуществляли в присутствии NH₄OH и проводили сплавление по вышеизложенной схеме. Далее полученный плав подвергали водному выщелачиванию, центрифугированию, солянокислой обработке и царско- водочному выщелачиванию. После проведенных исследований все растворы анализировались на содержание палладия атомно-абсорбционным анализом. Нерастворимые остатки промывали, взвешивали.

В ходе проведенной серии экспериментов варьировали количество вводимого восстановителя. Полученные результаты сведены в таблицу 3.

Таблица 3- Содержание палладия в растворах выщелачивания.

№ образца	Кол-во восст., мл.	Содержание Pd, г/л		
		Р-р водн.выщ.	Р-р солянокисл. выщ.	Р-р царско-водоч.выщ.
1	-	0,439	0,00265	0,00245
2	1	0,01735	0,00345	0,0029
3	2	0,00312	0,00176	0,0009

Результаты проведенных экспериментов позволяют сделать следующие выводы:

Применение восстановителя в незначительных количествах не позволяет полностью получить палладий в нерастворимом остатке. В жестких условиях сплавления в открытой системе при доступе кислорода воздуха палладий восстанавливается в виде очень активной и мелкодисперсной формы и переходит в раствор. Наибольшая концентрация наблюдается в щелочном растворе, причем ввод восстановителя уменьшает содержание палладия в растворах выщелачивания, и как следствие, увеличивается его содержание в нерастворимом остатке.

В ходе серии экспериментов установили, что низкотемпературное щелочное сплавление является глубоким и весьма энергичным средством воздействия на структуру анализируемого материала. Образующийся плав является хорошо водорастворимым, полученный нерастворимый остаток после водного выщелачивания легко отделяется центрифугированием. Дальнейшая кислотная обработка остатков так же не представляет трудностей.

Предложенные нами условия ведения процесса обеспечивают достаточное вскрытие сырья и достижение максимального окисления благородных металлов и, как следствие, выведение их в маточный раствор с высоким процентом извлечения из сырья.