

УДК 669.23/66.046.8

Features Refining of Concentrates Based on Resistant Forms of Palladium Oxide

**Oleg V. Belousov^a, Natalya V. Belousova^b,
Roman V. Borisov^{a,b}, Galina M. Zeer^b,
Natalya V. Grizan^b and Anatoliy I. Ryumin^b**

^a *Institute of Chemistry and Chemical Technology of the SB RAS
FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

^b *Siberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

Received 18.03.2017, received in revised form 21.10.2017, accepted 13.12.2017

The behavior of platinum-palladium concentrate under autoclave conditions is studied. It is shown that during autoclave treatment in alkaline solutions of sodium formate, a stable modification of palladium oxide occurs. This process significantly improves the indicators of the concentrate breakdown during hydrochlorination.

Keywords: palladium oxide, reduction, platinum-palladium concentrate, hydrothermal conditions.

DOI: 10.17516/1998-2836-0046.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: ov_bel@icct.ru, roma_boris@list.ru

Особенности обогащения концентратов на основе упорных форм оксида палладия

О.В. Белоусов^а, Н.В. Белоусова^б, Р.В. Борисов^{а,б},
Г.М. Зеер^б, Н.В. Гризан^б, А.И. Рюмин^б

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24

^бСибирский федеральный университет

Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

В работе изучено поведение платино-палладиевого концентрата в автоклавных условиях. Показано, что при автоклавной обработке в щелочных растворах формиата натрия происходит восстановление устойчивой модификации оксида палладия, что существенно улучшает показатели вскрытия концентрата при гидрохлорировании.

Ключевые слова: оксид палладия, восстановление, платино-палладиевый концентрат, гидротермальные условия.

Металлы платиновой группы характеризуются высоким значением потенциала ионизации, благодаря чему при нормальных условиях они весьма устойчивы к действию различных реагентов, в том числе минеральных кислот. И хотя благородные металлы характеризуются высокими значениями нормального окислительного потенциала, растворение их в кислотах возможно в присутствии окислителей, например кислорода. Наименее устойчивым к действию кислот из платиновых металлов считается палладий. Так, азотная, серная кислоты и особенно царская водка растворяют металлический палладий весьма эффективно [1-3], в связи с чем в аффинажном производстве при переводе в раствор материалов, содержащих металлический палладий, трудностей не возникает.

Оксид палладия (II), полученный при осаждении из водных растворов, легко растворяется в соляной кислоте:



Однако в аффинажной практике встречаются концентраты благородных металлов, в которых палладий присутствует в виде оксида палладия, плохо растворимого в хлоридных системах [4]. Даже в царской водке растворимость устойчивой модификации оксида палладия не превышает 60 %.

В литературе встречаются указания о нахождении оксида палладия (II) в двух формах [4-7]: растворимой и нерастворимой в соляной кислоте. Согласно Г. Реми [5], нерастворимый в кислотах (в том числе в царской водке) оксид палладия (II) получают при нагревании порошка палладия в токе кислорода. По мнению автора работы [5], растворимость оксида палладия обусловлена присутствием в нем воды. При этом содержание H₂O может

варьироваться и вплоть до температуры 500 – 600 °С PdO еще не окончательно теряет воду, хотя при этой температуре начинается его диссоциация. В работе [6] Л.С. Кравчук и др., используя комплекс физико-химических методов (УФ-спектроскопию, РФА и РФЭС), показали, что алюмопалладиевые катализаторы, полученные пропиткой оксида алюминия раствором нитрата палладия с последующей прокалкой на воздухе при температуре 500 °С, содержат оксид палладия в двух состояниях: фазу PdO, не реагирующую с соляной кислотой, и дисперсный оксид палладия(II), легко вступающий во взаимодействие с HCl.

В платино-палладиевых концентратах содержание устойчивой к кислотному растворению формы PdO достаточно велико, при этом в таких концентратах содержится значительное количество SiO₂. Сотрудниками Красноярского завода цветных металлов предложен пирометаллургический способ переработки [3]. Суть метода заключается в карботермическом восстановлении оксидов палладия, включая его упорную модификацию, до металлического состояния. Кремнезем переводится в шлаковую фазу с последующим отделением тяжелого сплава благородных металлов, содержащего легко вскрываемую гидрохлорированием фазу металлического палладия.

При всей своей эффективности пирометаллургические процессы отличаются высокой энергоемкостью и плохим воздействием на экологию. В связи с этим все большее внимание привлекают гидрометаллургические технологии [7–13]. Среди них особое место занимают автоклавные процессы. В современной гидрометаллургии они относятся к одним из наиболее стремительно развивающихся и приобретают все большее значение при переработке сырья, содержащего цветные металлы, на этапах вскрытия руд, концентрирования и разделения компонентов [7-10]. При этом автоклавные технологии не только дополняют традиционные пирометаллургические процессы, но и успешно конкурируют с ними [10]. Наличие существенных преимуществ автоклавных технологий (экологическая безопасность, эффективное использование реагентов, и т.д.) служит толчком к разработке подходов решения конкретных задач в металлургии благородных металлов [8].

В настоящей работе изучена возможность перевода устойчивой модификации PdO в металлическую форму.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили в титановых автоклавах с вкладышами из фторопласта объемом 30–150 см³. Конструкция и методика проведения автоклавных экспериментов детально описана в работах [7, 13].

Содержание элементов в растворах определяли атомно-абсорбционной спектрометрией AAAnalyst-400 (PerkinElmer) с электротермическим атомизатором и масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой ICP-MS 7500a (Agilent, США). Рентгенофазовый анализ образцов проводили с использованием рентгеновского дифрактометра XPERT-PRO (PANalytical, Нидерланды) с излучением Cu-K α ($\lambda = 0,15406$ нм) в интервале углов 2θ от 30 до 130°. Микроскопические исследования осуществляли с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM 7001F (JEOL, Япония) с системой энергодисперсионного анализа.

Регистрация изотерм адсорбции азота для исследуемых материалов была выполнена с помощью анализатора ASAP-2420 (Micromeritics, USA) при 77К. Расчет текстурных характеристик осуществлялся методом BET.

В качестве объекта исследования использовали устойчивую модификацию оксида палладия, полученную по заимствованной в работе [5] методике. Согласно рентгенографическим данным (рис. 1), других фаз, кроме PdO, зафиксировано не было. Уширение дифракционных линий свидетельствует о хорошей кристаллизации материала. Вычисленная по уравнению BET площадь поверхности составляет 2,7 м²/г. Приведенные сведения подтверждаются электронно-микроскопическими исследованиями, представленными на рис. 2.

Поскольку в литературе отмечено [4], что наличие кремнезема осложняет аффинаж платиновых металлов, в качестве модельного материала использовали эквимольную смесь кремнезе-

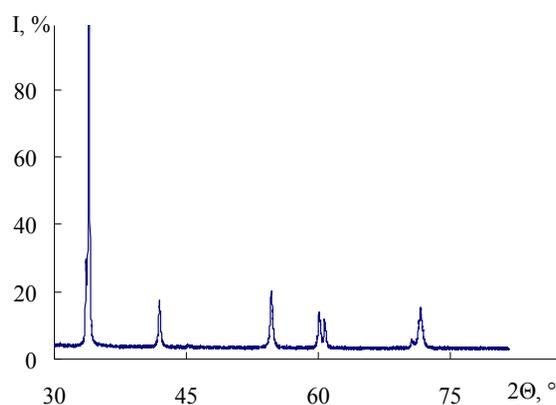


Рис. 1. Рентгенограмма исходного оксида палладия

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the initial palladium oxide

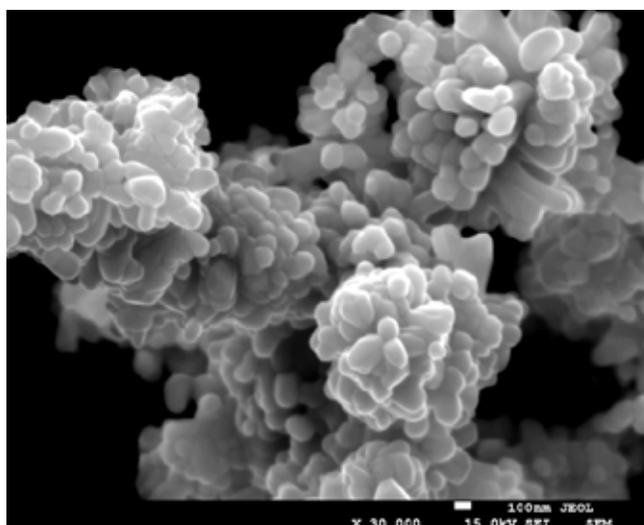


Рис. 2. Фрагмент электронно-микроскопического изображения исходного оксида палладия

Fig. 2. Fragment of the electron microscopic image of the initial palladium oxide

Таблица 1. Содержание элементов платино-палладиевого концентрата (КПП)

Table 1. The content of elements of platinum-palladium concentrate

Благородные металлы, мас. %							
Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Au	Ag	
4.65	21.6	0.15	0.035	0.07	0.83	1.75	
Неблагородные элементы, мас. %							
Te	As	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Se
0.91	0.48	0.78	1.25	1.47	1.22	0.14	2.28

ма и оксида палладия. Данный образец готовили следующим образом: навеску мезопористого силикатного материала МСМ-41 (681 м²/г), синтезированного по методике [14], пропитывали рассчитанным количеством водного раствора нитрата палладия, образец высушивали и прокаливали при температуре 600 °С в атмосфере воздуха [5]. Согласно данным рентгенофазового анализа, регистрируется только фаза оксида палладия. При этом дифракционные линии PdO по сравнению с первым образцом существенно уширены, что может свидетельствовать о меньших, чем в предыдущем случае, размерах кристаллитов оксида палладия. Удельная площадь поверхности материала составила 370 м²/г.

Кроме того, использовали типовой платино-палладиевый концентрат (КПП), химический состав которого приведен в табл. 1.

Результаты и их обсуждение

Восстановление оксида палладия и растворение кремнезема проводили в 3 Мрастворах NaOH с добавкой формиата натрия (в 1,5-кратном избытке от стехиометрии реакции 1) при повышенных температурах.



Через 2 ч взаимодействия при температуре 180 °С устойчивой модификации оксида палладия со щелочным раствором формиата натрия отделение твердой фазы от раствора легко реализуется декантацией; это не удивительно, поскольку площадь поверхности осадка, рассчитанного по уравнению ВЕТ, составляет не более 0,1 м²/г. При этом в растворе палладий не обнаружен, а осадок однофазен и, согласно рентгенографическим данным (рис. 3), представляет собой Pd (0).

Масса палладия соответствует загружаемому количеству исходного вещества, т.е. при этих условиях происходит количественное восстановление оксида палладия.

Исследование процессов восстановления оксида палладия на фоне кремнезема представляет значительный интерес с точки зрения афинажного производства, так как его количество в платино-палладиевых концентратах может составлять более 50 %. В табл. 2 сведены результаты взаимодействия смеси PdO – SiO₂ со щелочным раствором формиата натрия. Уже через 30 мин контакта эквимольной смеси кремнезема и устойчивой модификации оксида палладия со щелочным раствором формиата натрия при температуре 130 °С происходит полное раство-

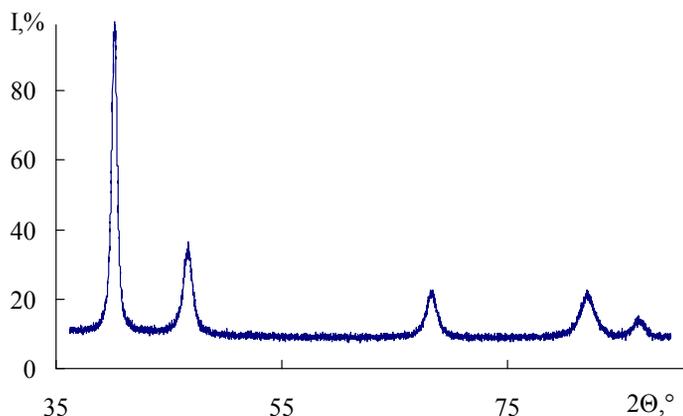


Рис. 3. Рентгенограмма продукта восстановления оксида палладия

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the palladium oxide reduction product

Таблица 2. Результаты взаимодействия смеси PdO – SiO₂, в 3М растворе NaOH с 1,5-кратным избытком формиата натрияTable 2. The results of the interaction of the PdO-SiO₂ mixture in a 3M NaOH solution with a 1.5-fold excess of sodium formate

№	Время, мин	% восстановления PdO	S _{пов} , м ² /г
1	30	95.8	18.7
2	60	96.8	6.7
3	120	99.2	4.4
		180 °С	
4	30	98.3	10.5
5	60	99.3	5.3
6	90	100	3.7

рение высокодисперсной фазы SiO₂ и восстановление около 96 % оксида палладия. Отделение осадка несколько затруднено, поскольку величина площади поверхности составляет 19 м²/г. Увеличение времени автоклавирования приводит к уменьшению площади поверхности и, как следствие, к улучшению разделения жидкой и твердой фаз. Глубина восстановления при автоклавировании в течение 120 мин составила 99 %.

Согласно представленным в табл. 2 данным, при 180 °С с увеличением времени закономерно растет глубина взаимодействия. Устойчивая модификация оксида палладия количественно восстанавливается до металлического состояния в течение 120 мин. Кроме того, улучшаются показатели отделения палладия (0) от раствора.

Исследование поведения типового платино-палладиевого концентрата изучали при соотношении т:ж = 1:4, близкому к технологически рациональному. Установлено, что при температуре 180 °С в 20%-м растворе NaOH с добавкой формиата натрия происходит уменьшение

массы твердой фазы на 37 – 40 %, главным образом, за счет растворения кремнезема. Из других примесных элементов в раствор переходят до 70 % мышьяка, 30 % сурьмы и по 10 % теллура, олова и свинца (от их исходного количества). При этом содержание БМ в растворе не превышает предела обнаружения методом АЭС ИСП. На фоне сложного состава идентифицировать изменение фазового состава достаточно проблематично. Гидрохлорирование исходного платино-палладиевого концентрата позволяет вскрыть порядка 80 % платины и 59 % палладия. Вскрытие осадков после автоклавной обработки существенно улучшает эти показатели: так, платины выщелачивается не менее 98 %, а палладия – свыше 80 %. Повышение концентрации формиата натрия приводит к количественному восстановлению оксида палладия, предотвращению растворения благородных металлов, но при этом существенно снижается растворение примесных элементов.

Выводы

1. Показано, что в автоклавных условиях в щелочных средах формиат натрия эффективно восстанавливает устойчивую форму оксида палладия.
2. С ростом температуры увеличивается скорость восстановления и улучшаются показатели отделения твердой фазы от раствора.
3. Автоклавная щелочная обработка способствует уменьшению массы концентрата до 40 % с переходом в раствор основного количества кремнезема, мышьяка и до 30 % – Те, Se, Sn, Sb, Pb. При этом в растворе практически отсутствуют БМ. Дополнительным преимуществом щелочной обработки в присутствии формиата натрия является восстановление оксида палладия, что обеспечивает существенное улучшение показателей вскрытия концентрата при гидрохлорировании.

Список литературы

1. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. Ч. 1. М.: Мир, 1969. 298 с. [Bimish F. Analytical chemistry of precious metals. Part 1. M., Mir, 1969. 298 p. (In Russ.)]
2. Гинзбург С. И. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. М., Наука, 1972. 617с. [Ginzburg S.I. et al. Analytical chemistry of platinum metals. M., Nauka, 1972. 617 p. (In Russ.)]
3. Патент 2180008РФ Ефимов В.Н., Короленко В.В., Шамов В.Н., Шульгин Д.Р., Москалев А.В., Ельцин С.И., Шпагин А.М. Способ переработки концентрата благородных металлов. Оpubл. 27.02.2002 [Patent 2180008 RU Efimov V.N., Korolenko V.V., Shamov V.N., Shulgin D.R., Moskalev A.V., Eltsin S.I., Shpagin A.M. Method for processing precious metal concentrate. Publ. Date 27.02.2002 (In Russ.)]
4. Сидоренко Ю.А., Ефимов В.Н. Основные направления совершенствования и развития пирометаллургического обогащения в АО «Красцветмет», *Цветные металлы*. 1996.(5), С. 73-77. [Sidorenko Yu.A., Efimov V.N. The basic directions of perfection and development of pyrometallurgical enrichment in “Krustsvetmet”, *Non-ferrous metals* 1996. (5), P. 73-77. (In Russ.)]
5. Реми Г. Курс неорганической химии. Т.2. М., Мир, 1966. 838 с. [Remi G. Inorganic chemistry. Part.2. M., Mir, 1966. 838 p. (In Russ.)].
6. Kravchuk L.S., Ivashchenko N.I. Valieva S.V. Dispersity of oxidized and reduced palladium on Al₂O₃, *React Kinet Catal Lett.* 1985. 28(2), P.359-364. <https://doi.org/10.1007/BF02062965>

7. Belousov O.V., Belousova N. V., Ryumin A. I., Borisov R.V. Behavior of platinum metal concentrates under autoclave conditions, *Russ. J. Appl. Chemistry* 2015. 88(1), P. 31-34. DOI: 10.1134/S107042721501005X

8. Белоусов О. В., Дорохова Л.И., Чмышкова Т.И., Жижаев А.М. Автоклавное окислительное вскрытие геологических проб золотосодержащих руд, *Цветные металлы* 2005.(3), С. 13-15. [Belousov O.V., Dorokhova L.I., Chmykova T.I., Zhizhaev A.M. Autoclave oxidative opening of geological samples of gold-bearing ores, *Non-ferrous metals* 2005. 3. P. 13-15. (In Russ)]

9. Набойченко С. С. Перспективность применения автоклавных процессов в производстве меди и цинка на Урале, *Цветные металлы* 2015. (11), С. 20-24 DOI: 10.17580/tsm.2015.11.03 [Naboichenko S.S. Prospectivity of application of autoclave processes in the production of copper and zinc in the Urals, *Non-ferrous metals*. 2015 (11), P. 20-24 (In Russ)]

10. Тимошенко Э.М., Корсунский В.И., Кубасов В.Л. Автоклавные методы в цветной металлургии и их возможности, *Цветные металлы* 1996. (4), С. 16-18. [Timoshenko E.M., Korsunsky V.I., Kubasov V.L. Autoclave methods in nonferrous metallurgy and their possibilities, *Non-ferrous metals* 1996. (4), P. 16-18. (In Russ)]

11. Zarazhevskii V.I., Grebnev V.V., Fesik E.F., Malchikov G.D. Reaction of $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and NH_4ReO_4 in alkaline aqueous solution at 190°C (under pressure), *Russ. J. General Chemistry* 2008. 78(11), P. 1997-1999.

12. Fesik E.V., Buslayeva T.M., Mel'nikova T.I. Reaction of $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in an aqueous alkaline solution at 190°C (autoclaving conditions), *Russ. J. of General Chemistry* 2017. 87(2), P. 159-162. DOI: 10.1134/S1070363217020013

13. Belousov O.V., Belousova N.V., Sirotina A.V., Solovyov, L. A., Zhyzhaev, A. M., Zharkov, S. M., Mikhlin, Y. L. Formation of Bimetallic Au–Pd and Au–Pt Nanoparticles under Hydrothermal Conditions and Microwave Irradiation, *Langmuir*, 2011. 27(18), P. 11697-11703. DOI: 10.1021/la202686x

14. Solovyov, L. A., Belousov, O. V., Dinnebie, R. E., Shmakov, A. N., Kirik, S. D. X-ray Diffraction Structure Analysis of MCM-48 Mesoporous Silica, *J. of Phys. Chem. B*. 2005. 109(8), P. 3233-3237. DOI: 10.1021/jp0482868