

Рис. 5. Изменение цены палладия за 1 тройскую унцию на Лондонском рынке в 2003—2005 гг.

1 тр. унция = 31,035 г

и валютном рынках повысили интерес финансовых организаций к рынку сырья, в том числе и палладия. Физический рынок палладия, составляющий около 1,5 млрд. долларов, небольшой по меркам инвестиционного сообщества, так как суммарный капитал в

управлении составляет несколько триллионов долларов. Поэтому даже незначительное изменение мирового инвестиционного портфеля по отношению к палладию оказывает заметное влияние на состояние рынка и уровень цен.

По мнению ряда экспертов цена на палладий до конца 2006 года будет колебаться в пределах 250—350 американских долларов за унцию. На рынок действуют в настоящее время разнонаправленные факторы. Увеличению цены способствует исчерпание запасов у потребителей, возврат к использованию палладия в катализаторах для бензиновых двигателей, появление технологий частичного замещения платины в катализаторах для дизельных двигателей. В то же время ряд факторов оказывают влияние на цену в сторону снижения, в том числе ожидание профицита рынка в ближайшие несколько лет за счет поступления металла из накопленных ранее запасов, рост производства в ЮАР, увеличение предложения вторичного металла.

Таким образом, доступность палладия создает благоприятные условия для создания и внедрения технологий на его основе. Достаточные количества металла на рынке и 4-кратный разрыв в цене с платиной открывают широкое поле для научных изысканий и поиска.

УДК 661.898

Опыт совершенствования технологии переработки палладийсодержащего сырья в открытом акционерном обществе «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова»

Ю. А. Сидоренко

ЮРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ СИДОРЕНКО — кандидат технических наук, начальник отделения аффинажа платины и палладия опытно-производственного цеха ОАО «Красцветмет». Область научных интересов: металлургия благородных металлов.

660027 Красноярск, Транспортный проезд, 1, ОАО «Красцветмет», тел. (3912)59-32-25, факс (3912)64-29-03, E-mail info@knfmp.ru

Относительно высокие температура плавления и коррозионная устойчивость, уникальность отношения к водороду, каталитические и другие свойства, наконец, красивый серебристо-белый цвет палладия определили его важное место среди других благородных металлов.

Основное количество добываемого палладия используется для получения катализаторов дожигания выхлопных автомобильных и различных производственных газовых выбросов. Он используется в химической технологии, электронике и медицине. Создание водородной энергетики также может привести к существенному росту спроса на палладий.

Располагая уникальными запасами палладия, Россия имеет шанс эффективно использовать его для улучшения своего экономического положения в мире, подъема жизненного уровня населения.

Российское производство металлов платиновой группы (МПГ) связано с профессором Николаем Николаевичем Барабошкиным. Под его руководством в начале 1916 г. работала временная лаборатория аффи-

нажа платины, затем в октябре того же года состоялся пуск первого в России Екатеринбургского аффинажного завода, а в 1922 г. из шлиховой платины (ШП) начали получать палладий [1—3]. Поскольку содержание палладия в ШП не превышало 1%, масштабы его получения в Екатеринбурге были весьма небольшими (по нашей оценке не более 50 кг в год). Нынешнее первенство России в общемировом производстве палладия связано с открытием норильских медно-никелевых руд.

Первый промышленный образец палладия, добытого на Таймыре, получен на Красноярском заводе цветных металлов (в то время он именовался «Завод № 169 НКВД СССР») в марте 1943 г. У научных истоков технологии получения МПГ из норильских анодных шламов стояли выдающиеся российские ученые: О.Е. Звягинцев, В.В. Лебединский, Н.П. Асеев, К.Ф. Белоглазов, Н.С. Грейвер, Ю.В. Морачевский.

В создании Красноярского аффинажного завода ветераны «ОАО Красцветмет» особо отмечают заслуги проектантов, первых руководителей завода и тех

ученых, которые оказались в г. Красноярске в результате необоснованных политических репрессий 40—50 годов прошлого века [4, 5]. Проект завода разрабатывал Институт «СОЮЗНИКЕЛЬОЛОВОПРОЕКТ» (теперь это ГИПРОНИКЕЛЬ) при участии ученых ИОНХ АН СССР и Горного института. Первыми руководителями завода были: М.И. Гутман, Н.Д. Кужель и Н.С. Селиверстов. Выдающийся вклад в разработку и освоение технологии завода внесли профессор И.Я. Башилов, С.М. Анисимов, Р.Л. Мюллер, В.В. Недлер и инженеры К.К. Белоглазов, А.П. Сергеев, А.Н. Федорова. Они руководили исследованием состава и свойств шламов, создали первые технологические регламенты, обучали тонкостям аффинажа и анализа рабочих и инженерно-технический персонал, непосредственно участвовали в пуске основных производственных переделов аффинажа.

В развитии Красноярского завода цветных металлов был чрезвычайно тяжелый этап становления технологии при весьма ограниченных возможностях материально-технического обеспечения в военные годы и в первую послевоенную пятилетку. За ним последовал бурный технический прогресс, создание специализированного оборудования и достижение колоссального даже по теперешним меркам масштаба выпуска МПГ. В условиях развала СССР и перехода к рынку приспособлялись к резкому снижению обеспеченности привычным сырьем. Затем, осваивая рыночные механизмы взаимоотношений с поставщиками и потребителями, достигали мировых стандартов чистоты аффинированных металлов и увеличивали номенклатуру продукции.

В преодолении трудностей каждого из названных этапов создавалась универсальная технология переработки многочисленных видов сырья с получением одновременно всех восьми благородных металлов.

В общем выпуске Российских МПГ доля палладия составляет около 80%. Все начальные операции переработки сырья и некоторые из тех, в которых получают другие благородные металлы (БМ), в большой мере относятся к производству палладия.

Наибольшее число опытных работ, выполненных за все время существования завода, было направлено на обогащение БМ. Обогащение в аффинажном производстве, иногда называемое вторичным, призвано решать те же задачи, что и первичное, осуществляемое при получении электролитных шламов. Суть основных задач обогащения БМ, и первичного, и вторичного, одинакова. Она состоит в освобождении БМ от сопутствующих неблагородных элементов (НБЭ) и в первичном групповом разделении ценных компонентов с получением по меньшей мере двух концентратов: платино-палладиевого и металлов-спутников (МС).

Основные объекты обогащения БМ в аффинажном производстве весьма специфичны — это нерастворимые остатки хлорирования сырья, маточные растворы после осаждения солей индивидуальных металлов, осадки гидроксидов НБЭ и т.п. Они требуют иных подходов к обогащению содержащихся в них БМ, чем шламы. Но в начале существования аффинажного завода необходимо было заниматься одновременно обогащением МПГ и из шламов, и из побочных продуктов аффинажа.

Проектируемая схема обогащения шламов по месту проведения аффинажа основывалась на использовании окислительного обжига и выщелачивания огарков серной кислотой. В остатке после повторной сульфатизации содержание БМ планировалось на уровне 70%, после восстановительного обжига остаток должны были перерабатывать по схеме, принятой для шливовой платины. Вследствие очень низкого содержания БМ в шламах (в сумме их было всего лишь около 0,3% [4]) достигнуть проектируемого качества обогащенных продуктов не удалось. На растворение с получением хлоридных растворов, исходных для аффинажа МПГ, вынуждены были запускать многократно более бедные по содержанию продукты. Хлоридные растворы, содержащие МПГ, оказались насыщенными другими элементами. Это привело к необходимости введения в классическую схему аффинажа дополнительных нестандартных обогатительных операций.

Одним из первых таких дополнений стало совместное осаждение платины и палладия в форме хлораммонийных солей, так называемых хлорометаллатов аммония (ХМА). Хлоридные растворы обрабатывали добавками окислителя и хлорида аммония и ХМА отделяли от раствора преимущественно НБЭ. Далее осадок ХМА нагревали в растворе соляной кислоты — «проваривали». Соли палладия при этом растворялись, в остатке оставалась платина в виде хлороплатината аммония (ХПА). Такая процедура обогащения оказалась довольно сложной. ХМА образовывали мелкодисперсный осадок, плохо отделяющийся от раствора НБЭ. Но необходимость ее использования отпала лишь после разработки технологии пирометаллургического обогащения и электрохимического фракционирования МПГ.

В основе технологии пирометаллургического обогащения лежит разделительная плавка для получения так называемых тяжелого и легкого сплавов. Целевой продукт плавки — тяжелый сплав, представлен преимущественно халькогенидами благородных металлов. В результате выделения кремнекислоты в шлак, а меди, свинца и серебра в легкий сплав содержание МПГ в тяжелом сплаве возрастает, как правило, до 40—50%. Удаление из концентратов благородных металлов кремнекислоты способствует резкому уменьшению массы продуктов для последующего гидрометаллургического обогащения, и ускорению разделения твердой и жидкой фаз при фильтрации. Это главное достижение пирометаллургического обогащения широко используется и в ныне действующей технологии аффинажного производства.

В истории аффинажного производства было немало других решений обогащения МПГ на различных стадиях переработки сырья. Но лишь некоторые из них сохранились в действующей схеме. Многие не выдержали испытания временем, оказались слишком сложными в осуществлении и уступили свое место более простым и эффективным.

Для переработки легких сплавов, содержащих палладий, преимущественно на основе халькогенидов меди, свинца, железа, серебра и золота, была разработана схема с операциями сульфатизирующего и хлорирующего обжигов. Порошковую массу легкого сплава нагревали в смеси с добавками серной кислоты и

восстановителя и полученный спек выщелачивали водой. В сульфатный раствор переходили НБЭ, а целевой нерастворимый остаток был обогащен благородными металлами. Остаток после сульфатизации подвергали хлорирующему обжигу в смеси с хлоридом натрия и из огарка выщелачивали серебро раствором гидроксида аммония. Остаток после выщелачивания хлорида серебра возвращали в плавку. В 1990-е годы использование этой «обжиговой» схемы обогащения легких сплавов прекратили. Часть легких сплавов стали использовать в качестве цементирующего агента при осаждении золота из хлоридных растворов, другую подвергать обогащению МПГ методом выщелачивания НБЭ азотной кислотой.

Скорее после освоения технологии получения тяжелого сплава, являющегося концентратом МПГ, схему обогащения дополнили электролитическим групповым разделением компонентов хлоридных растворов. Оно обеспечивало отделение большей части платины и палладия от металлов-спутников в катодный осадок. Разделение МПГ на этой стадии было необходимо, прежде всего, для облегчения производства аффинированной платины. Катодный осадок поступал в ветвь аффинажа платины и палладия, а раствор — на получение МС. Руководителем первой разработки электрохимического разделения МПГ был проф. Р.Л. Мюллер. В дальнейшем совершенствовании этого процесса успешно занимались П.П. Смирнов, А.Г. Морачевский и др. Электрохимический метод разделения МПГ просуществовал на заводе более 30 лет (с 1950 до середины 80-х годов). На последнем этапе этого периода в 1978 г. было предложено устройство для электролиза (а.с. СССР № 733226), обеспечивающее непрерывный съем и выгрузку катодного осадка в хлоратор и использование хлора, выделяющегося на аноде, для растворения съемов. Воспользоваться этим устройством в производственных условиях не удалось, поскольку отпала необходимость в самом процессе разделения раствора МПГ.

Для решения той же задачи разделения МПГ из хлоридных растворов некоторое время использовали и экстракционные технологии. Исследованию проблем экстракционного разделения МПГ много внимания уделяли академик А.В. Николаев и сотрудники ИИХ СО АН СССР: Л.М. Гиндин, В.Г. Торгов, А.Б. Беляев, С.Н. Иванова и др. Ряд интересных решений, связанных с использованием триоктиламина и органических сульфидов, предложили сотрудники Красноярского института цветных металлов и золота Г.В. Кузьмичев, Г.Н. Шиврин и Б.П. Бледнов. На заводе разработкой экстракционных технологий руководил П.П. Смирнов. Под его руководством была разработана технология, которая на протяжении 10 лет обеспечивала получение из коллективного раствора МПГ платино-палладиевого реэкстракта и рафината МС. Дальнейшему использованию экстракционных процессов при переработке хлоридных растворов МПГ препятствовало наличие в них значительных количеств легко гидролизующихся неблагородных элементов, таких как олово, сурьма, висмут. По этой причине экстракционные способы разделения МПГ в настоящее время используются только в цехе аффинажа металлов-спутников при переработке растворов, освобожденных от НБЭ.

В 1970—1980 годы сотрудники ОАО «Красцветмет» А.А. Филиппов и В.П. Баженов изучали технологические возможности обработки концентратов МПГ хлором при температуре до 650 °С. В лабораторных опытах с использованием трубчатой вращающейся печи, изготовленной из кварца, ими были получены хорошие результаты возгонки хлоридов НБЭ и образования кислотно-растворимых форм МПГ в нелетучем остатке. Перейти от полупромышленных опытов к полномасштабному производству не удалось из-за отсутствия конструкционного материала, устойчивого к хлору и расплавам хлоридов при относительно высокой температуре.

Необходимость во фракционном электролизе и экстракции из хлоридных сред отпала после того, как в 1990-е годы были отработаны условия эффективного разделения МПГ из растворов их нитрокомплексов. После отделения гидроксидов НБЭ, осаждения родий-иридиевой соли и экстракции рутения раствор нитрокомплексов стали подвергать цементации с получением так называемого платино-палладиевого концентрата (ППК), практически не содержащего других металлов.

Длительное время в цехе обогащения использовали электрохимический и формиатный способы извлечения благородных металлов из маточных растворов. Но и их в начале 1990-х годов заменили более эффективными, простыми и производительными процессами цементации. Направлению на развитие цементационного способа извлечения БМ в данном случае способствовало и совмещение его с выщелачиванием тугоплавкого оксида магния из отработавшей магнезитовой футеровки плавильных печей.

Формирование первого варианта технологии в производственном цехе аффинажа платины и палладия состоялось примерно в одно время с началом поступления на завод обогащенных шламовых концентратов. Последним действием в этом процессе стало создание передела попутного получения золота (1950 г.). До этого немалая часть палладия оставалась в продуктах очистки платино-палладиевых растворов.

В установившейся технологической схеме аффинажа начального периода палладиевая ветвь начиналась с хлоридных растворов, образовавшихся после осаждения первой соли хлороплатината аммония (ХПА). Их нагревали и обрабатывали раствором гидроксида аммония, получая после фильтрации первый (черновой) раствор хлорида тетрааммина палладия (ХТП-1) и осадок гидроксидов НБЭ. Из черного раствора ХТП-1 соляной кислотой осаждали первую (черновую) соль дихлородиаммин палладия, так называемый первый палладозаммин (ПЗА-1). ПЗА-1 обрабатывали раствором гидроксида аммония, получая после отделения взвеси второй более чистый раствор ХТП-2. Из раствора ХТП-2 осаждали вторую более чистую соль ПЗА-2 [6, 7].

Процедуру растворения ПЗА и осаждения из аммиачных растворов последующих солей палладия повторяли до тех пор (как правило 3—4 раза), пока не достигали требуемой чистоты палладиевой соли. О чистоте ПЗА судили по результатам химического анализа на содержание примесей платины, никеля, меди и железа. Кондиционную соль прокачивали на воздухе, губку окисленного палладия измельчали в порошок

и восстанавливали, нагревая в токе водорода. Первое время прокаливание ПЗА вели в тиглях из керамических огнеупоров. Вскоре после того, как в 1947 г. освоили получение слитков палладия, перешли на палладиевые противни. Изготовление противней и обратное превращение их (после выработки ресурса) в аффинированный металл требовало определенных затрат. Но эти затраты окупались чистотой палладия, интенсификацией технологического процесса и экономией других ресурсов.

Разработкой технологии получения палладиевых слитков и технических изделий руководили И.Г. Величко и К.К. Белоглазов. Они предприняли попытки получения товарной формы брусков палладия методами порошковой металлургии. Тогда получить требуемое качество палладия без проведения плавки не удалось. Внутри брусков оставались раковины и другие дефекты. До 1950 г. выплавляли еще тройной Pt-Pd-Rh-сплав и использовали его для производства проволоки и каталитической сетки.

Цех аффинажа платины и палладия образца 1945 г. был оснащен преимущественно 60-литровыми кварцевыми «банями», с внешним электрическим обогревом и котлами-реакторами, футерованными метлахской плиткой с внутренним электродным обогревом. Для фильтрации использовали корытные гуммированные нутч- и пресс-фильтры. Модернизация аппаратного оформления вплоть до начала 1970-х годов осуществлялась в основном за счет все возрастающего применения фарфорового оборудования.

Со временем появились новые конструкционные материалы и стали доступными ранее дефицитные титан, органические полимеры, эффективные нагреватели, огнеупоры, теплоизоляторы и др. Достижения в материаловедении, химическом машиностроении, развитии железнодорожного транспорта способствовали росту масштабов производства и потребления хлора. Открылась перспектива совершенствования технологических процессов на базе использования приемов хлорной металлургии.

Организация в октябре 1965 г. специального опытно-промышленного цеха — «заводской науки» способствовала ускорению использования в аффинажном производстве достижений смежных отраслей науки и техники. Первыми разработками опытно-промышленного цеха стали создание многоцелевого высокопроизводительного титанового оборудования и замена кислотного растворения МПГ в царской водке хлорированием.

Растворение МПГ в царской водке оставалось на заводе основным вплоть до 70-х годов прошлого века. Оно имеет ряд существенных недостатков, связанных с необходимостью выпаривания растворов и с образованием большого количества оксидов азота. Для устранения этих недостатков специалисты аффинажного производства с самого начала его существования активно вели поиск иных способов растворения МПГ. Рассматривали процессы анодного растворения в солянокислой среде, нагревания в токе хлора с последующим выщелачиванием хлоридов соляной кислотой и др. Наилучшие шансы для промышленного использования оказались у способа обработки сырья хлором в водных растворах, получившего название гидрохлорирование. Практическая реализация этого способа

стала возможной с появлением многоцелевых титановых аппаратов, разработанных А.Ф. Золотовым. За время работы на заводе А.Ф. Золотов предложил более 150 изобретений, в основном в области разработки специализированного аппаратного оформления процессов аффинажа.

Возможность использования титана в качестве конструкционного материала для основных аффинажных процессов была впервые установлена инженером-исследователем завода В.А. Маненковым. Оптимальные условия ведения самого процесса гидрохлорирования различных материалов, содержащих МПГ, были отработаны группой исследователей под руководством А.А. Филиппова.

Замена кислотного растворения в царской водке гидрохлорированием привела к многократному сокращению длительности растворения сырья, значительному повышению степени извлечения МПГ в хлоридный раствор и создала условия для улучшения показателей последующих операций аффинажа. Успешное освоение технологии гидрохлорирования сырья и промежуточных продуктов в значительной мере достигнуто благодаря руководителям цеха аффинажа платины и палладия: В.Г. Линдену, Е.А. Лытышу и В.Н. Гулидову.

Использование аппаратуры из титана на других переделах аффинажного производства обеспечило ускорение превращений, протекающих при нагреве и охлаждении. Проектированием новой титановой аппаратуры для разных аффинажных процессов занимались конструкторы завода и Ленинградского института «Гипроникель». Изготовление спроектированного оборудования осуществлялось на опытном заводе института «Гипроникель» и в цехе нестандартного оборудования «Красцветмета». Коренное техническое перевооружение аффинажного цеха с заменой на основных переделах фарфорового оборудования титановым и переходом от кислотного растворения к гидрохлорированию началось в 1970-е годы и завершилось к началу 1990-х годов.

С переходом на титановое оборудование возникло немало других весьма эффективных технологических решений. Почти одновременно с началом освоения гидрохлорирования был существенно изменен способ получения ПЗА-1. Его стали выделять из исходных хлоридных растворов так называемым безгидратным способом. В основе этого способа, разработанного в соавторстве Ю.А. Сидоренко и А.А. Филипповым, лежит превращение при обработке гидроксидом аммония хлорокомплексов палладия в необходимую для последующих операций аффинажа форму палладозаммина. На завершающей стадии получения ПЗА-1 примеси НБЭ, соосажденные с ней в форме гидроксидов, переводят из осадка в маточный раствор, подкисляя пульпу соляной кислотой. Нахождению оптимальных условий этой головной операции аффинажа палладия в 1973—1975 гг. способствовало появление новых средств контроля величины рН. Изменение процедуры получения ПЗА-1 позволило улучшить условия труда рабочих, значительно сократить длительность технологического цикла и повысить извлечение палладия.

Изменения в начале схемы аффинажа палладия потребовали скорректировать условия и последующих операций. Необходимо было найти условия стабиль-

ного получения требуемой чистоты палладия в ПЗА-2. Исследования, выполненные под руководством А.А. Филиппова, позволили заключить, что попадание в палладий примеси платины усиливается при одновременном присутствии в растворе ХТП комплексов Pt(II) и Pt(IV). Были отработаны оптимальные условия восстановительной обработки раствора ХТП. Много и успешно проблемой повышения чистоты палладия занимался проф. А.И. Рюмин. По его предложению в 1990-е годы схема очистки раствора ХТП была дополнена окислительной обработкой. С тех пор схема аффинажа палладия включает последовательное проведение восстановительной и окислительной обработок раствора ХТП. Такое сочетание позволило получать аффинированный палладий 1 и 2 марок по ГОСТ СССР исключительно из вторых солей, без проведения третьих циклов аффинажа.

В 1999—2001 годах была решена и более сложная задача приведения чистоты аффинированного палладия в соответствие с международными требованиями. Это было достигнуто только за счет изменения условий осаждения первой соли платины [8, 9] и дополнения схемы очистки раствора ХТП еще одной операцией [10].

В этот же период перешли на использование в качестве восстановителя окисленного палладиевого порошка азотсодержащей газовой смеси вместо водорода согласно патенту [11]. Такая замена обеспечила улучшение экономических показателей и безопасности технологического процесса.

Для ускорения возврата палладия из осадка на основе оксидов железа и маточных растворов аффинажа платины в аффинажный цикл и ресурсосбережения внесли изменения в схему обогащения. Вместо плавки стали использовать гидрометаллургический процесс разделения окисленных форм железа и палладия восстановительной обработкой в кислой среде [12].

В настоящее время основное количество аффинированного палладия на ОАО «Красцветмет» производят из концентратов «ГМК Норильский никель» и «Кольский ГМК». Небольшую прибавку к выпуску палладия дает переработка относительно бедных материалов, таких как отработавшие катализаторы, лом разнообразных технических изделий и порошки отходов электронной техники. Заметим, что в годы существования СССР доля вторичного сырья в производстве палладия и других МПГ была значительно больше. Тогда его переработка приносила заводу основную прибыль [5].

Бедное сырье и концентраты, содержащие палладий в трудно растворимых формах, вначале подвергают обогатительной плавке для получения платинопалладиевого сплава (ППС), тяжелого сплава МПГ (ТС) или тяжелого сплава металлов-спутников (ТСС). ППС и ТСС классифицируются как селективные концентраты, ТС — как коллективный концентрат. Показателем селективности сплавов МПГ является отношение суммы концентраций платины и палладия к сумме концентраций МС. В ППС это отношение близко к 100, в ТСС ≤ 10 . Схема переработки алюмо-палладиевого катализатора дополнительно включает первоначальное выщелачивание тугоплавкой основы серной кислотой.

ППС далее перерабатывают подобно концентрату КП-1, ТС — подобно концентрату КП-2. Схема извлечения МПГ из ТСС отличается особыми условиями растворения и переработки растворов. При переработке коллективных концентратов и ТСС после извлечения родия, иридия и рутения получают так называемый Pt-Pd концентрат (ППК), в котором суммарное содержание Pt и Pd варьирует в пределах 60—90%.

Для растворения МПГ и золота из норильских концентратов, сплавов, полученных при пирометаллургическом обогащении, и ППК используют исключительно метод гидрохлорирования. Рабочей средой в этом методе растворения является соляная кислота или хлорид натрия. Выбор среды и концентрация в ней комплексообразователя МПГ определяется составом исходного сырья и, в частности, содержанием в нем МС и других факторов. Растворение ведется одновременно в двух типовых аппаратах, соединенных системой газопроводов. Каждый из аппаратов снабжен быстросходной мешалкой, устройством для гашения пены, системами нагрева и охлаждения реакционной массы, средствами измерения температуры и окислительно-восстановительного потенциала (ОВП). Хлор подается только в один аппарат, хлоратор. Второй используется как абсорбер газов, выделяющихся из хлоратора. Такая система способствует повышению эффективности использования хлора.

Продолжительность хлорирования концентрата КП-1, ППС и ППК обычно не превышает 6 часов. За это время из сырья в растворимое состояние переходят практически все содержащиеся в нем палладий, платина и золото. В нерастворившийся остаток переходят трудно растворимые оксид палладия и твердые растворы Pt и Pd на основе МС. При хлорировании ТС и ТСС извлечение палладия в раствор составляет около 90%. Одним из факторов, обеспечивающих высокую скорость растворения МПГ, является использование в качестве окислителя хлорокомплексов Pd(IV).

Хлоридные растворы, полученные после растворения КП-1 и ему подобных селективных платинопалладиевых продуктов, содержат обычно 100—150 г/л палладия. Дальнейшая переработка этих растворов с целью получения палладия включает операции классической схемы аффинажа [6, 7]. Но имеются в ней и некоторые отличия (см. рисунок).

Осаждение первой соли платины хлороплатината аммония (ХПА) осуществляют при нагревании в соответствии с патентом [8]. Нагрев реакционной массы в данном случае обеспечивает легкость отделения осадка платиновой соли от раствора и уменьшение перехода в него палладия и других примесей. Типичный состав палладиевого раствора после отделения ХПА-1, г/л: 80—120 Pd, 1—1,5 Pt, меньше 0,05 Au, 1,2—1,5 МС, 8—10 Cu, 2—3 Fe, 3—5 Sn, 0,1—0,5 Sb, теллура и селена, каждого в отдельности — 5—10.

Условия получения ПЗА-1 такие, при которых 80—95% примесей переходит в маточный раствор. Остаточное содержание палладия в типичном маточном растворе МР-1 составляет 0,3—0,4 г/л. Содержание в МР-1 остальных анализируемых элементов, г/л: 0,350 Pt, 0,20 Rh, 0,04 Ir, 0,002 Au, 0,042 Ag, 4,7 Fe, 5,4 Cu, 0,07 Sb, 2,5 Sn, 1,3 Te.

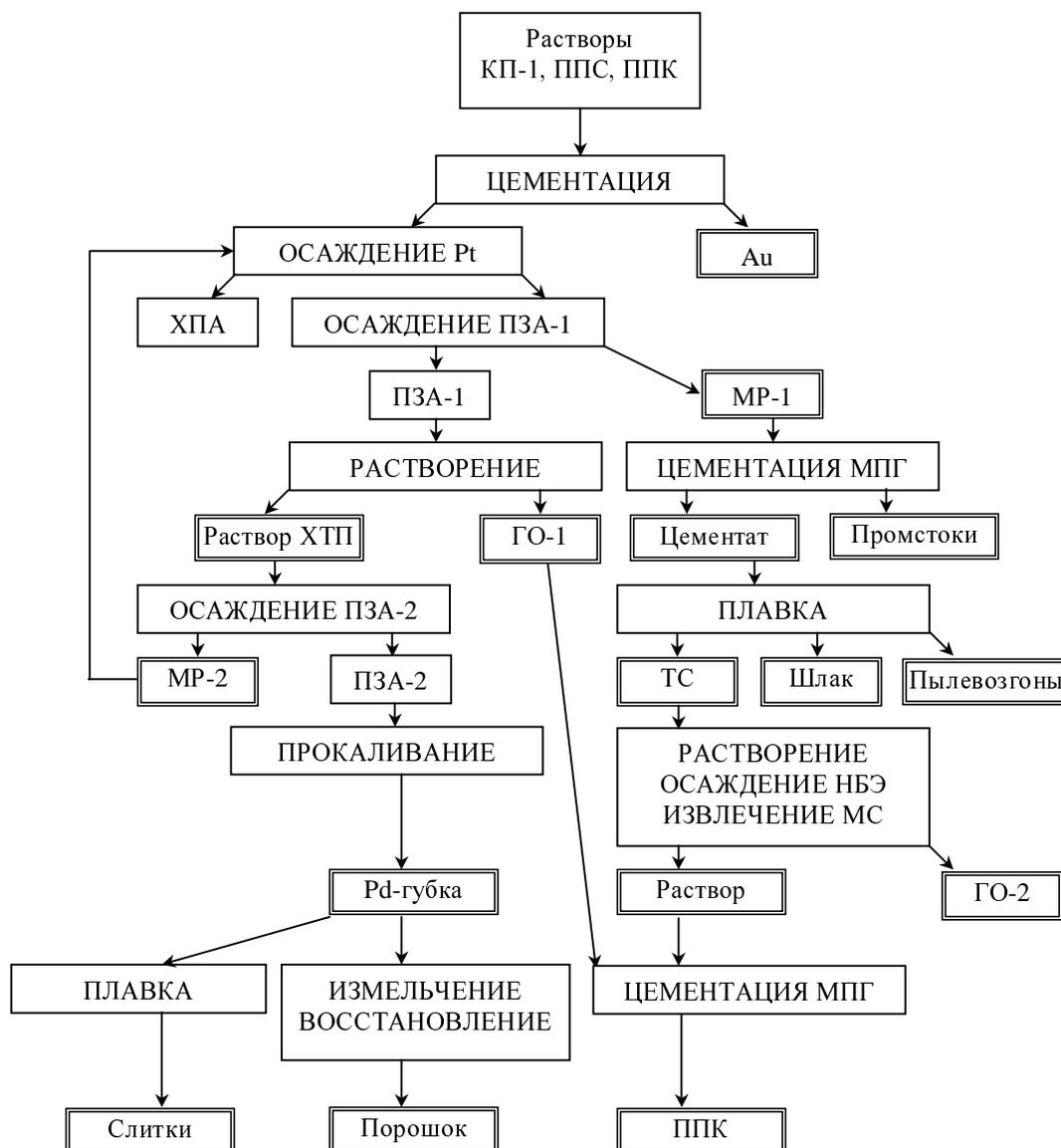


Рис. 1. Принципиальная схема получения аффинированного палладия из хлоридных растворов

КП-1 — концентрат «ГМК Норильский никель», ППС — платино-палладиевый сплав, ППК — платино-палладиевый концентрат, ПЗА-1, ПЗА-2 — соли палладия (палладозаммин), МР-1, МР-2 — маточные растворы 1 и 2 солей палладия, ТС — тяжелый сплав, ГО-1, ГО-2 — осадки гидроксидов неблагородных элементов, ХПА — хлороплатинат аммония, ХТП — хлорид тетрааммина палладия, МПГ — металлы платиновой группы, МС — металлы-спутники, НБЭ — неблагородные элементы

Палладий из МР-1 проходит через циклы вторичного обогащения и извлечения МС, на выходе из них образуется богатый по содержанию палладия и платины ППК и осадок гидроксидов НБЭ. Осадок гидроксидов НБЭ, выходящий из цикла получения МС (на схеме он обозначен как ГО-2), концентрирует в себе наибольшую часть всех НБЭ, поступивших в аффинажное производство. Вместе с нерастворимой в воде частью пылевозгонов плавильных печей (концентратом пыли), его стремятся превратить в условно-отвальный продукт, подлежащий переработке на предприятиях, занятых производством меди и никеля.

Основные компоненты осадка ПЗА-1, в расчете на отмытую водой воздушно-сухую массу, % : 48,1—52,6 Pd, 0,2—0,5 остальных МПГ, 0,03 Рb, 0,05 Cu, 0,1 Fe, 0,15 Te, 0,08 Se, 0,15 Sn.

В последующих процессах растворения ПЗА-1 аммиаком и очистки аммиачного раствора остаточные примеси неблагородных элементов выделяются в осадок на основе гидроксида железа (ГО-1). Количество этого осадка относительно невелико, но содержание в нем палладия в среднем около 15%. Осадок перерабатывают совместно с маточными растворами от второй (чистой) соли платины, возвращая с передела цемен-

тации на хлорирование дополнительное количество ППК при суммарном содержании в нем платины и палладия 40–60%.

Условия осаждения ПЗА-2 из очищенного раствора ХТП существенно не отличаются от тех, которые описаны в [6, 7]. Маточный раствор ПЗА-2 содержит, г/л: 0,017 Pt, 0,2 Pd, 0,016 Rh, 1,6 Fe, 11 Cu, 0,9 Sb. Поскольку основной компонент этого раствора хлорид аммония, его используют в качестве реагента-осадителя аммониевых солей в процессах аффинажа платины и МС.

Состав типичной соли ПЗА-2, %: 50,20–50,27 Pd, 0,0005–0,0015 Pt, 0,0012–0,0017 Rh, 0,0017–0,0020 Fe, 0,0012–0,006 Ca, 0,002–0,003 Na, 0,0005 Mg, 0,0005 K. Из нее получают химические соединения, черни, порошок размером до 1,6 мм и слитки. Получение черни осуществляется в основном с использованием в качестве восстановителя формиата натрия. Для получения товарной формы порошка ПЗА-2 прокаливают, полученную губку измельчают в ножевой мельнице и восстанавливают согласно патенту [9]. Порошок используют и в качестве исходного продукта в производстве соединений палладия: хлорида, нитрата, ацетата и др.

Отработана технология получения еще пяти товарных форм: дихлордиамминпалладия, хлорида, гидрокарбоната, нитрата и сульфата тетраамминов палладия. Технология получения слитков палладия включает вакуумную индукционную плавку, отливку расплава в водоохлаждаемую изложницу, резку пластин в бруски определенного размера, ковку и обработку поверхности брусков на металлорежущем станке. На базе современного плавно-литейного и металлообрабатывающего оборудования возобновлено производство сплавов палладия и изделий из них.

Из нерешенных проблем действующей технологии получения палладия, относящихся к аффинажному производству, следует выделить одну, касающуюся вывода из него НБЭ. Наиболее характерные побочные продукты аффинажного производства, аккумулирующие в себе НБЭ из сырья, содержат около 1% суммы МПГ. Возврат отходов аффинажного производства по месту их образования неизбежно влечет за собой накопление НБЭ, что отрицательно отражается на показателях получения благородных металлов. Переработка же их на смежных предприятиях в Норильске и Мончегорске осложнена отрицательным влиянием олова,

свинца, мышьяка, сурьмы и висмута на показатели получения меди и никеля. К тому же, названные НБЭ, пройдя через переделы получения меди и никеля, образуют электролитные шламы и с ними вновь возвращаются в технологические процессы извлечения БМ. Учитывая вышеизложенное, завод вынужден изыскивать такие способы обработки сырья, которые бы позволяли выделять медь и никель в одну группу отходов аффинажа, а олово, свинец и сурьму — в другую. Эти работы сопровождаются поиском новых партнеров — предприятий, способных, выделив НБЭ, вернуть в аффинаж концентраты БМ.

Вывод НБЭ из циклов аффинажа требует немалых затрат. Поэтому весьма актуальными представляются исследования, ведущиеся в Норильске, Мончегорске и Санкт-Петербурге, по совершенствованию технологии обогащения медно-никелевых шламов [13–15]. Они направлены, в частности, на получение более богатых (с суммарным содержанием платины и палладия более 90%) селективных концентратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Морачевский А.Г. Ж. прикл. химии, 2003, т. 76, вып. 11.
2. Морачевский А.Г. Очерки об ученых-химиках Санкт-Петербурга. XIX век и первая половина XX века. СПб.: изд-во Политехн. ун-та, 2004, 147 с.
3. Морачевский А.Г. Ж. прикл. химии, 2005, т. 78, вып. 12, с. 2070.
4. И встал завод над Енисеем. Сост. Б.М. Грайвер. Красноярск, 1998, 399 с.
5. Иванов Б.Ю. Плата за платину. Иркутск: «Макаров С.Е.», 2001, 111с.
6. Звягинцев О.Е. Аффинаж золота, серебра и металлов платиновой группы. М., 1945, 243 с.
7. Металлургия благородных металлов. Под ред. Л.В. Чугаева. М.: Металлургия, 1987, 431 с.
8. Патент РФ № 2175677.
9. Патент РФ № 2194085.
10. Патент РФ № 2195509.
11. Патент РФ № 2186863.
12. Патент РФ № 2204620.
13. Филиппов Ю.А., Анисимова В.Н. Котухова Г.П. и др. Цвет. металлы, 2000, № 6, с. 61.
14. Тер-Оганесянц А.К., Анисимова Н.Н., Шестакова Р.Д., Дылько Г.Н., Лучицкий С.Л. Там же, 2005, № 10, с. 69.
15. Грейвер Т.Н., Гончаров П.А., Шнейерсон Я.М. и др. Межд. Черняевское совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Тез. докл. М.: ГЕОХИ, 2001, с. 226.