

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт цветных металлов и материаловедения

Кафедра металлургии цветных металлов

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
Н.В. Белоусова
подпись инициалы, фамилия
« ____ » ____ 20 __ г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

22.03.02 Металлургия
код и наименование направления

«Разработка технологии извлечения теллура из гидроксидных осадков,
содержащих благородные металлы»
тема

Руководитель _____ А.И. Рюмин
подпись, дата _____ инициалы, фамилия

Выпускник _____ Ф.В. Яцунов
подпись, дата _____ инициалы, фамилия

Красноярск 2019

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	3
1 СВОЙСТВА КОМПОНЕНТОВ ГИДРОКСИДОВ НБМ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)	7
1.1 Свойства благородных металлов	7
1.2 Свойства теллура, селена, олова, свинца и их соединений	9
1.2.1 Свойства теллура	9
1.2.3 Свойства селена	17
1.2.4 Химические свойства олова и его соединений.....	18
1.2.5 Свойства свинца	20
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	22
2.1 Переработка гидроксидов НБМ	25
2.1.1 Поведение компонентов гидроксидов НБМ при переработке в щелочных растворах.....	26
2.1.2 Выщелачивание гидроксидов НБМ	29
2.1.3 Очистка теллуритного раствора от примесей	30
2.1.4 Осаждение оксида теллура	31
2.2 Получение металлического теллура	32
2.2.1 Приготовление электролита	33
2.2.2 Плавка катодного теллура	35
2.2.4 Реализация металлического теллура.....	36
2.3 Обогащение нерастворимых осадков	36
2.3.1 Обработка уксусной кислотой.....	37
2.3.2 Переработка бедных промпродуктов переработки гидроксидов НБМ, содержащих благородные металлы.....	39
3 ОПЫТНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ЧАСТЬ	42
3.1 Переработка сульфата свинца	42
3.2 Кислотное обогащение финишного концентрата	44
4 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ.....	48
4.1 Расчет рационального состава гидроксидов НБМ	49
4.2 Выщелачивание гидроксидов НБМ	51
4.2.1 Первая стадия выщелачивания.....	52
4.2.2 Вторая стадия выщелачивания	52
4.2.3 Третья стадия выщелачивания	53
4.2. Материальный баланс выщелачивания гидроксидов НБМ.....	54

4.3 Расчет сульфидной очистки растворов	56
4.4 Осаждение оксида теллура.....	57
4.5 Приготовление электролита и электролиз	59
4.6 Расчет переплавки катодного теллура.....	61
4.7 Расчет годового потребления реагентов и годовой производительности участка производства металлического теллура	61
5 ОХРАНА ТРУДА И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ	63
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	65
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	66

ВВЕДЕНИЕ

Минеральное и техногенное сырье благородных металлов, поступающих в технологический процесс компании ОАО «Красцветмет», содержит значительное количество неблагородных элементов: медь, никель, селен, теллур, мышьяк, сурьма, свинец и многие другие. Количество неблагородных элементов, поступающих в аффинажное производство исчисляется десятками тонн и продолжает увеличиваться по мере вовлечения в переработку низкосортного сырья благородных металлов. Если принять во внимание поступление алюминия, кремния, магния и других легких элементов с различного рода катализаторами, флюсами для плавки и футеровки металлургических печей, становится очевидным, что такое изобилие примесей оказывает серьезное влияние не только на основную технологию, но и на образование различных видов отходов.

Вывод цветных металлов из циклов аффинажного производства ОАО «Красцветмет» имеет давнюю историю. Красноярский аффинажный завод изначально проектировали для извлечения платины и спутников исключительно из сырья Норильского никелевого комбината. В первоначальном проекте предприятия было предусмотрено удаление меди и никеля, которые, предполагалось, будут основными примесными компонентами.

По мере становления на Норильском комбинате технологии рафинирования никеля, а затем и меди, стало очевидным, что спектр сопутствующих примесей в платиновых концентратах гораздо шире и включает, в частности, селен, теллур, свинец, сурьму, мышьяк висмут и ряд других. Поэтому параллельно с разработкой технологии извлечения и очистки платиноидов проводились исследования по обогащению сырья и удалению из технологических циклов перечисленных примесей, оказывающих негативное влияние на аффинажные операции. Часть

неблагородных металлов выводили из аффинажного цикла в виде возвратных отходов, которые направляли на Норильский комбинат для переработки.

К началу 60-х годов на Красцветмете был освоен аффинаж всех восьми благородных металлов самой высокой пробы. Приблизительно в это же время был организован выпуск металлического теллура и концентрата селена, что стало завершающим этапом в разработке рациональных и комплексных технологий переработки поступающего на аффинаж сырья.

Спустя два десятилетия стало очевидным, что даже такая схема вывода балластных примесей имеет ограничения. Некоторые из цветных металлов (свинец, сурьма, висмут, олово) при сложившейся организации переработки сырья удалялись недостаточно эффективно, что приводило к их циркуляции и накоплению в цикле «шламовое производство – аффинаж», отрицательно влияя на технико-экономические показатели перерабатывающих предприятий.

Один из таких видов материалов – гидроксиды неблагородных металлов, которые образуются после нейтрализации отработанных растворов аффинажного производства, на основе оксида теллура, содержащие благородные металлы в растворимой сорбированной форме, а так же в виде гидроксидов и в виде твердой фазы.

Компания ООО «СибХимТехнологии» совместно с ИЦМиМ СФУ провела исследовательскую работу с целью определить возможность переработки гидроксидов НБМ.

В данной работе будет рассмотрена технология переработки такого концентрата с получением двух продуктов - металлического теллура марки Т-У и обогащенного концентрата благородных металлов, который затем может быть реализован на аффинажные заводы, а так же представлены результаты опытно-исследовательских работ по обогащению бедных промпродуктов, содержащих благородные металлы.

1 СВОЙСТВА КОМПОНЕНТОВ ГИДРОКСИДОВ НБМ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

Основными компонентами гидроксидов НБМ являются: теллур, селен, олово, свинец. Общая сумма примесей благородных металлов составляет от 0,1 до 0,3% по массе.

1.1 Свойства благородных металлов

Благородные металлы в порядке возрастания химической устойчивости в различных средах могут быть расположены в следующем порядке: серебро, палладий и осмий (наименее устойчивы), золото, рутений, родий и платина (весьма устойчивы) и иридий (наиболее устойчив). Введение серебра в палладий, в другие благородные металлы снижает их коррозионную стойкость. Все благородные металлы не окисляются на воздухе при обычной температуре (кроме осмия) и не тускнеют со временем под действием сероводорода и сернистых соединений (кроме серебра). Под действием ртутных соединений происходит коррозионное растрескивание сплавов золота, содержащих медь.

Серебро легко растворимо в концентрированной азотной и горячей серной кислотах. Действие азотной кислоты усиливается с повышением температуры. Серебро стойко в холодных растворах органических кислот, не загрязняет и не изменяет окраски фенола, эфирных масел, фруктовых соков, вина и фармацевтических препаратов. Серебро в ионном виде (так называемая серебряная вода) имеет весьма сильное бактерицидное действие. Серебро обладает высокой стойкостью против коррозии в щелочах и мочевине. Сернистые соединения вызывают коррозию серебра.

Потускнение и потеря отражательной способности серебра на воздухе связаны с присутствием сернистых соединений (совместно с влагой и кислородом) и образованием пленки Ag_2S . Сухой сероводород не действует на серебро. Увеличение стойкости серебра к потускнению достигается

введением цинка, олова, сурьмы и, особенно, кадмия. Однако, эти добавки (составляющие не более 1%) не исключают потемнения серебра при обычных атмосферных условиях, значительно повышается его стойкость к потускнению введением 0,5-1% бериллия. Серебро, с содержанием палладия 40% и более, не тускнеет.

Золото хорошо растворимо в царской водке, растворах цианида калия.. Чистое золото стойко в кислороде, сере, сернистом ангидриде, и при взаимодействии с селеном. Химически восстановленное из различных растворов, золото имеет разный вид и цвет. Различные цвета золота могут быть получены восстановлением сернистой кислотой хлорного, хлористого, бромного, бромистого и йодистого золота. Чёрное золото можно получить растворением золота в амальгаме натрия под водой с последующим подкислением соляной кислотой; коричневое – растворением серебряно-золотых сплавов. Коричневое золото хорошо реагирует с азотной и соляной кислотами. При растворении в горячей соляной кислоте и последующем охлаждении образуются кристаллы обычного золота. [1]

Рутений устойчив в кислотах и ряде других химически активных сред, в том числе в горячей царской водке, сильно окисляется в щелочах, наиболее агрессивен для этого металла раствор гипохлорита натрия.

Родий весьма устойчив в кислотах и других химически активных средах, в том числе и в царской водке. При сплавлении со щелочами окисляется. Родиевая чернь, получаемая при восстановлении родиевых солей смесью этанола и гидроксида калия или смесью аммиака, муравьиной и уксусной кислот, легко растворима в присутствии воздуха в концентрированных серной, соляной кислотах и в царской водке.

Палладий имеет наименьшую химическую стойкость по сравнению с другими металлами платиновой группы, растворим в царской водке и концентрированной азотной кислоте. В закрытом помещении и при обычной температуре палладий не темнеет. В ряде сплавов с платиной этот металл

служит катализатором ряда химических реакций при получении аммиака, азотной кислоты, лекарственных препаратов и пр.

Иридий не растворим в разбавленных, концентрированных кислотах или их смесях (например, царской водке), как при обычных условиях, так и при нагревании. Иридиевые тигли устойчивы по отношению к расплавленному свинцу и силикатным расплавам, так же он весьма стоек против действия фосфатов при температуре 1500-1700°C. Иридиевая чернь служит катализатором многих химических реакций, например, образования озона, производства гипохлористой кислоты, хлорной воды и многих других.

Платина весьма устойчива к действию различных химически активных веществ. При нагревании на воздухе платина не окисляется. Газы, содержащие углерод (метан, оксид, диоксид углерода) не взаимодействуют с платиной. При нагревании платины в атмосфере аммиака она чернеет, вследствие образования на поверхности платиновой черни. Платина в виде компактного металла, в виде черни и в коллоидном состоянии представляет собой весьма активный катализатор многих химических реакций. Примеси никеля в платине не оказывают влияния на ее катализическое действие, алюминий, кобальт и висмут его значительно снижают, а медь, цинк, серебро, висмут и олово полностью его уничтожают. Платиновая чернь при нагревании до 700-800°C переходит в губчатую платину, которая активно поглощает водород и при нагревании на воздухе загорается. [2]

1.2 Свойства теллура, селена, олова, свинца и их соединений

1.2.1 Свойства теллура

Теллур (tellurium) – химический элемент VI группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева.

По своим свойствам теллур во многом похож на селен подобно тому, как иод похож на бром. Порядковый номер теллура 52. Природный теллур имеет 8 устойчивых изотопов. Искусственно получены радиоактивные изотопы.

Теллур представляет собой вещество серебристо-белого цвета с металлическим блеском. Он относится к высокополимерным веществам.

В твердом состоянии теллур состоит из длинных спиральных расположенных параллельно цепочечных молекул. Параллельные, спиральные цепи атомов расположены по углам шестиугольника элементарной ячейки и в его центре.

Атомы теллура связаны в цепочках так же, как и у селена, ковалентными связями, а между соседними цепочками действуют силы Ван-дер-Ваальса, а так же силы металлического характера. Сравнение электропроводности селена и теллура показывает, что у последнего доля металлической связи выше, чем у селена. Порядок величины электропроводности жидкого теллура довольно близок к наблюдаемым у жидких металлов.

Изменение плотности жидкого теллура при плавлении подтверждает предположение об усилении металлического характера связи. Действительно, хотя плотность теллура при плавлении уменьшается, как у большинства тел, однако, изменение это всего 2,3% - мало по сравнению с изменением плотности селена – 13%.

Изменение температурного хода вязкости и электропроводности жидкого теллура показало, что вязкость расплавленного теллура совпадает по порядку величины с вязкостью расплавленных металлов, что подтверждает переход теллура при плавлении в металлическое состояние.

Нагревание теллура выше 480 °С приводит к сравнительно медленному уменьшению вязкости и практически не сказывается на электропроводности расплава до 900 °С. Для теллура предполагается существование двух форм: кристаллической, получаемой путём охлаждения паров теллура, и аморфной,

которая может быть получена восстановлением теллуровой кислоты сернистым газом, гидразином или любым другим восстановителем.

Аморфный теллур – тонкий черный порошок, при нагревании превращается в кристаллический с выделением тепла. По сравнению с кристаллическим теллуром аморфный более легко окисляется кислородом воздуха. По сравнению с кристаллическим теллуром, аморфный более легко окисляется кислородом воздуха. Методами рентгенографического анализа было установлено, что осажденный теллур не является аморфным, а состоящим из тонких кристалликов обычных гексагональных модификаций теллура.

Плотность теллура составляет $6,27 \text{ г/см}^3$, температура плавления по справочным данным принимается равной 425°C . Температура кипения по различным литературным данным 1390°C .

Кристаллический теллур при комнатной температуре является хрупким и может быть истолчен в порошок. При более высокой температуре он становится более пластичным и даже может быть подвергнут прессованию. У теллура резко выражена анизотропия кристаллов, проявляемая в различии механических свойств по различным кристаллографическим осям.

Теплопроводность теллура очень низка. При комнатной температуре его теплопроводность составляет $0,01433 \text{ кал/см*сек*град}$, тогда как теплопроводность серебра в широких температурных пределах равна 1, а при $0^\circ\text{C} - 0,999 \text{ кал/СА*сек*град}$. С повышением температуры от 90 до 145°C теплопроводность увеличивается, затем – от 145 до 200°C – уменьшается, при охлаждении непрерывно возрастает.

По электропроводности теллур напоминает металлы, но его электропроводность ничтожно мала. Удельное сопротивление при 0°C определено равным $0,102 \text{ Ом*см}$, с повышением температуры уменьшается.

Теллур обладает диамагнитными свойствами.

По химическим свойствам теллур похож на селен, но имеет более резко выраженные металлические свойства, чем селен, и тем более, чем сера, которая является типичным неметаллом.

При комнатной температуре компактный теллур устойчив по отношению к кислороду воздуха, при нагревании сгорает синим пламенем с зеленоватой каемкой, переходя в двуокись теллура. В мелкодисперсном состоянии и в присутствии влаги теллур окисляется при обычной температуре.

Теллур при обыкновенной температуре реагирует с галогенами, образуя соединения более прочные, чем соответствующие соединения селена и серы.

С газообразным водородом теллур, в противоположность селену и сере, непосредственно не соединяется.

При нагревании со многими металлами теллур образует соответствующие теллуриды, например: K_2Te , Ag_2Te , $MgTe$, Bi_2Te_3 , Al_2Te_3 и другие.

Элементарный (металлический) теллур реагирует с водой при 100÷160 °C, (свежеосажденный тонкодисперсный при обычных условиях):

Теллур не растворим в сероуглероде.

В разбавленной технической соляной кислоте теллур при обычных условиях растворяется очень медленно. В концентрированной и разбавленной азотной кислоте теллур окисляется:

Теллур, растворяясь в концентрированной серной кислоте, образует раствор красного цвета (в отличие от селена, дающего раствор зеленого цвета):

Реакция обратима. Обратная реакция наступает при разбавлении реакционной смеси водой.

В концентрированных растворах щелочей теллур подвергается реакции диспропорционирования (самоокисления – самовосстановления):

Реакция также обратима. Прямой процесс идет при нагревании реакционной смеси, обратный при охлаждении.

Хлором и бромом теллур окисляется:

Хлорноватой кислотой теллур окисляется до шестивалентного состояния:

С растворами солей серебра и золота теллур реагирует:

Ниже приведены уравнения реакций, в которых теллур проявляет не только восстановительные, но и окислительные свойства:

С такими сильными окислителями, как бихромат калия, перманганат, бертолетова соль или хлорная известь, теллур реагирует аналогично селену.

Характерным свойством теллура является легкость восстановления диоксида теллура, теллуростой кислоты и ее солей:

При рассмотрении химических свойств кратко было указано, какие соединения образует теллур. Остановимся более подробно на основных соединениях теллура.

Теллурводород H_2Te представляет собой бесцветный, ядовитый газ с неприятным запахом, сильно действующий на бронхи и вредный для нервной системы. Вследствие этого его получение можно производить только под хорошей тягой.

При обычной температуре теллур и водород не вступают в реакцию, так как теплота образования H_2Te является отрицательной величиной.

Теллурводород обычно получают действием соляной кислоты на теллуриды:

Теллурводород ограниченно растворим в воде, аналогично сероводороду, водные растворы имеют ярковыраженную кислую реакцию. По силе теллурводородная кислота напоминает форфорную, на воздухе быстро окисляется.

Кислородные соединения теллура. Теллур образует с кислородом три оксида: TeO , TeO_2 , TeO_3 , в которых проявляет степени окисления соответственно +2, +4 и +6.

Важнейшими соединениями теллура при его производстве являются диоксид теллура, или теллуристый ангидрид (TeO_2) и соответствующие ему соли – теллуриты натрия и калия Na_2TeO_3 и K_2TeO_3 .

Теллуристый ангидрид является прочным соединением, плавится и кипит без разложения. Температура плавления диоксида теллура $732,6\text{ }^{\circ}C$, температура возгонки $450\text{ }^{\circ}C$.

Диоксид теллура представляет собой белое негигроскопичное кристаллическое вещество, вследствие частичного восстановления окрашенное в желтый цвет.

Теллуристый ангидрид характеризуется амфотерными свойствами. Хотя он является кислотным ангидридом, в воде он практически нерастворим.

Диоксид теллура растворим в кислотах и щелочах:

Следует отметить, что если для соединений четырехвалентной серы восстановительные свойства характернее окислительных, то для соответствующих производных такой же валентности теллура имеет место обратное: они относительно легко восстанавливаются до элементарного состояния, например:

Теллуриты натрия и калия – промежуточные соединения при производстве металлического теллура. Они представляют собой кристаллические вещества белого цвета, очень хорошо растворимые в воде. Растворы имеют ярковыраженную щелочную реакцию.

Оксиды теллура TeO и TeO_3 являются менее прочными и при нагревании разлагаются:

Триоксид теллура (ангидрид теллуровой кислоты) представляет собой порошок желтого цвета, практически нерастворимый в холодной воде. Но при длительном нагревании в горячей воде триоксид теллур реагирует с водой с образованием теллуровой кислоты, которая выделяется в виде кристаллогидрата $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Теллуровая кислота представляет собой бесцветные устойчивые к действию воздуха кристаллы моноклинной или кубической модификации, микрокристаллический порошок состоит из смеси этих систем.

Соли теллуровой кислоты могут быть получены действием щелочей на теллуровую кислоту, или же действием сильных окислителей на теллуриты, например пероксидом водорода:

Полученный в результате реакции теллурат натрия, представляет собой белое кристаллическое вещество, практически нерастворимое в воде. При

сильном нагревании разлагается, подвергаясь внутримолекулярной реакции окисления-восстановления:

Реакции (1.24), (1.25) могут быть использованы при извлечении теллура из бедных растворов или при производстве особо чистых соединений.

Основным сырьем для получения теллура являются анодные шламы медного производства. Помимо теллура шламы содержат селен и благородные металлы. Шламы могут быть переработаны с получением металлического теллура следующими способами:

1. Пирометаллургический. По этому способу обезмеженые анодные шламы, содержащие теллур, расплавляют в печи и полученный расплав продувают кислородом, вследствие чего металлы, за исключением серебра и золота, переходят в шлак, а оксиды теллура и селена возгоняются. Затем полученные оксиды восстанавливают до элементарного состояния.

2. Кислотный способ. Шлам растворяют в серной кислоте, после чего остаток с содержанием в нем селена и теллура выщелачивают водой.

3. Метод хлорирования. Исходный шлам с содержанием теллура путем гидрохлорирования, окисляют хлором:

При этом серебро остается в виде нерастворимого хлорида AgCl . Затем разделение селена и теллура осуществляется применением в качестве восстановителя FeSO_4 .

4. Способ обжига. По этому способу теллур, находящийся в шламе окисляют кислородом воздуха при высокой температуре в печи до диоксида. Затем, пользуясь различием в температуре возгонки диоксидов теллура и селена, их разделяют, а после восстанавливают до элементарного состояния.

Элементарный теллур из диоксида теллура может быть получен следующими способами:

1. Восстановлением TeO_2 углеродом или другими подходящими восстановителями:

Получившийся таким способом технический теллур содержит 97-99,5% Te и выше, при соответствующем качестве исходного диоксида теллура. Однако, большие потери теллура, связанные с газообразованием, и тяжелые условия труда персонала, обусловленные ядовитостью паров диоксида теллура, ограничивают применение этого метода.

2. Растворение диоксида теллура в соляной или серной кислоте, с последующим выделением сернистым газом:

3. Растворением диоксида теллура в натриевой щелочи и последующим электролитическим осаждением теллура.

Электролитическое осаждение ведется из щелочного раствора с содержанием 100г/л по теллнуру, в виде теллурита натрия и в присутствии свободной натриевой щелочи в концентрации 160 г/л в электролизных ваннах с электродами из листовой нержавеющей стали.

Теллур выделяется на катодах в виде порошка, поэтому для удобства и упрощения выгрузки катоды одеваются в мешки из фильтровальной ткани, устойчивой к растворам щелочей.

Полученный порошок теллура промывают в воде, а для финишной промывки применяется спирт. Сушат порошок, во избежание окисления, в восстановительной атмосфере, например в водороде. [4, 8]

1.2.3 Свойства селена

Селен – типичный рассеянный элемент. Он непременный спутник многих сульфидных руд тяжелых металлов.

У селена известно несколько модификаций при атмосферном давлении – аморфный, стекловидный, гексагональный и моноклинный. Плотность селена при комнатной температуре $4,8 \text{ г/см}^3$, температура плавления 221°C . Элементарный селен химически активен, особенно аморфный и мелкодисперсный. При нагревании на воздухе сгорает, образуя диоксид селена SeO_2 .

Элементарный селен растворим при нагревании в щелочах:

Для селена характерны степени окисления -2 , $+4$, $+6$. Наиболее устойчив селен в степени окисления $+4$.

Диоксид селена SeO_2 кристаллическое вещество бледно-розового цвета, растворим в воде, с образованием селенистой кислоты. Растворим в щелочах, с образованием соответствующих сelenитов:

Триоксид селена SeO_3 кристаллическое вещество, растворимое в воде, с образованием селеновой кислоты H_2SeO_4 , летуч. Селеновая кислота является сильным окислителем, растворяет серебро, золото, палладий, теллур, серу. [3, 8]

1.2.4 Химические свойства олова и его соединений

В компактном состоянии металлическое олово устойчиво на воздухе в обычных условиях, так как оно окисляется очень медленно даже в присутствии влаги, покрываясь тонкой защитной пленкой SnO_2 .

В зависимости от концентрации и температуры, кислоты и щелочи с разной скоростью реагируют с металлическим оловом:

Кислород способствует растворению олова в серной кислоте:

Дымящая HNO_3 пассивирует металлическое олово:

В царской водке при избытке HCl металлическое олово растворяется:

Металлическое олово растворяется в горячих щелочах с образованием гексагидроксостаннатов и выделением водорода:

Оксид олова (II) устойчив на воздухе при обычной температуре. Он труднорастворим в воде и в разбавленных щелочах, однако, растворим в кислотах с образованием солей.

Оксид олова реагирует с горячими концентрированными щелочами, парами воды, хлором, серой и с газообразными SO_2 , NO_2 , CO_2 .

Диоксид олова устойчив к действию воздуха и воды, а так же к различным химическим реагентам. Нерастворим в воде, ограничено растворим в кислотах и щелочах. [6]

При сплавлении диоксида олова с оксидами щелочных металлов или со щелочами образуются безводные метастаннаты, которые в воде переходят в гексагидростаннаты. Последние осаждаются катионами Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} с образованием нерастворимых гекса-гидроксостаннатов:

Растворяясь в соляной кислоте аморфный диоксид олова превращается в гексахлороловянную кислоту:

1.2.5 Свойства свинца

По химическим свойствам свинец – малоактивный металл, поэтому он легко вытесняется другими металлами из растворов его солей.

В разбавленных соляной и серной кислотах свинец не растворим, из-за образования на поверхности металла нерастворимой пленки хлорида или сульфата. К концентрированной серной кислоте (более 80%) свинец реагирует с образованием растворимого гидросульфата $Pb(HSO_4)_2$, а в горячей концентрированной соляной кислоте растворение сопровождается образованием комплексного хлорида H_2PbCl_6 .

В азотной кислоте свинец растворим энергично по реакции:

Причем растворение в концентрированной кислоте идет хуже, чем в разбавленной, из-за трудности растворимости нитрата свинца в крепкой кислоте.

В присутствии кислорода свинец растворим так же в ряде органических кислот. При действии уксусной кислоты образуется легкорастворимый ацетат $Pb(CH_3COO)_2$. Свинец также заметно растворим в муравьиной, лимонной и винной кислотах с образованием, соответственно, формиата, цитрата и тартрата.

Свинец медленно растворим в концентрированных щелочах с выделением водорода:

Оксиды свинца (II), (III), (IV) образуются нагреванием свинца или его сульфида на воздухе. Наиболее типична для свинца степень окисления (II), соединения свинца (IV) гораздо менее устойчивы.

Оксид свинца проявляет амфотерные свойства, реагирует с кислотами и щелочами:

Во влажном состоянии оксид свинца поглощает углекислоту с образованием основной соли:

Гидроксид свинца $Pb(OH)_2$ растворим как в кислотах, так и в щелочах:

С течением времени или при нагревании гидроксид свинца разлагается с выделением PbO .

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Действующий в настоящее время технологический процесс аффинажа благородных металлов представляет собой комплекс взаимосвязанных переделов гидро- и пиromеталлургического обогащения. Промежуточные продукты, которые образуются на разных стадиях аффинажа благородных металлов, содержат в различных пропорциях как цветные редкие, так и благородные металлы. Тесная взаимосвязь отдельных стадий аффинажного производства повышает его чувствительность к любому изменению в технологиях, как при пиromеталлургической обработке, так и на гидрометаллургических переделах.

Особенностью аффинажных предприятий является необходимость максимального извлечения благородных металлов, для чего практически все образующиеся в гидрометаллургических процессах продукты направляются на пиromеталлургическое обогащение, что позволяет перевести ряд примесей в бедный условно отвальный шлак, отгружаемый для извлечения ценных компонентов на смежные предприятия. При этом значительная часть тяжелых цветных и благородных металлов возвращается на гидрометаллургический передел. Таким образом, наблюдается циркуляция подавляющего большинства неблагородных примесей по замкнутому кругу.

На рисунке 1 представлена схема аффинажного производства ОАО «Красцветмет».

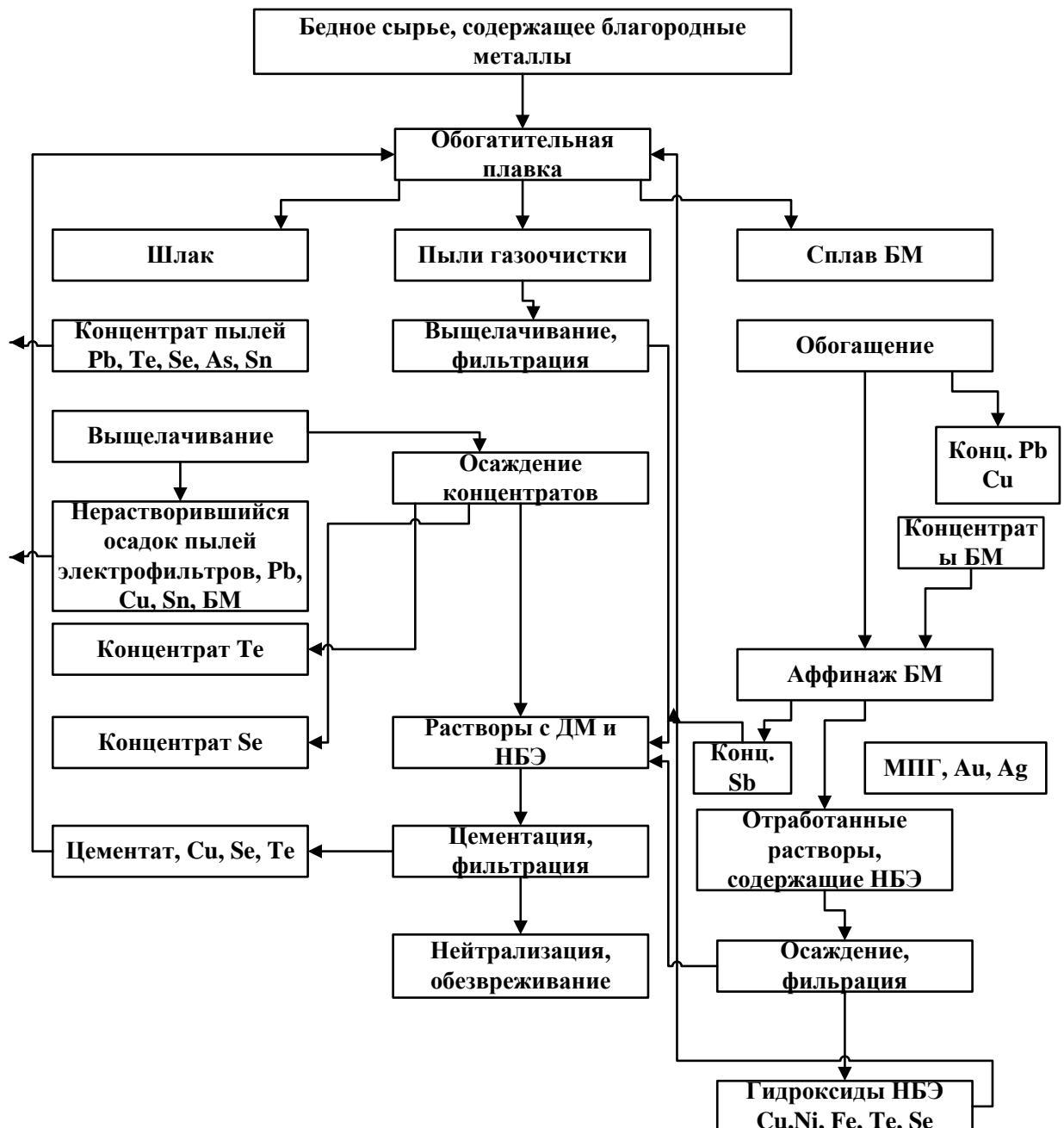


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема аффинажного производства ОАО «Красцветмет»

Круговорот и накопление побочных элементов в технологическом цикле ведет к усложнению процесса аффинажа за счет снижения удельного содержания благородных металлов в продуктах обогащения, а так же росту затрат на их переработку, вследствие чего необходима своевременная организация каналов вывода балластных примесей из технологии. Назрела необходимость пересмотреть концепцию удаления неблагородных примесей

из производственных циклов, поскольку сырьевая корзина и сам технологический процесс претерпели ряд серьезных изменений, следуя растущим требованиям к качеству готовой продукции, промышленной безопасности и охраны окружающей среды, что повлияло на ассортимент, а так же качественный и количественный состав промежуточных продуктов и отходов производства.

В настоящее время при аффинажном производстве компании был организован целенаправленный, безвозвратный вывод практически всех неблагородных примесей. Как правило, их выделяют в относительно селективные концентраты с невысоким содержанием благородных металлов, которые могут быть переданы на сторонние предприятия для дальнейшей переработки. Усредненный состав таких концентратов представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав концентратов неблагородных металлов

Концентрат	Содержание, %								
	Cu	Te	Pb	Sb	Se	Fe	As	Ni	Sn
Sb	0.6	15.4	3.8	35.2	4.8	1.1	5.1	0.05	0.5
Te	0.25	56.5	0.9	0.2	2.7	0.1	1.2	0.1	5.2
Se	5.3	7.4	1.6	.01	55.7	3.1	1.7	0.1	0.2
Cu	42.5	2.9	0.7	0.2	3.4	2	0.2	3.5	0.1
Pb	-	0.5	66.2	-	0.56	-	-	0.03	0.05

Одним из таких концентратов являются гидроксиды неблагородных металлов на основе теллура, образующиеся непосредственно после осаждения их из растворов, поступающих с аффинажа благородных металлов. [9]

С 2011 года на предприятии ООО «СибХимТехнологии» была начата опытно-промышленная проверка принципиальной возможности переработки гидроксидов неблагородных металлов, поступающих с ОАО «Красцветмет»,

с получением двух продуктов – металлического теллура и богатого концентраты благородных металлов. За основу была взята классическая гидрометаллургическая схема переработки анодных шламов медного производства, в которую былинесены существенные изменения. Проведенные опыты показали, что благородные металлы концентрируются в нескольких продуктах, из которых вполне целесообразно их дальнейшее извлечение на аффинажных заводах. Так же был разработан достаточно эффективный способ получения металлического теллура.

Содержание благородных металлов в концентрате представлено в таблице 2, содержание неблагородных металлов – в таблице 3.

Таблица 2 - Среднее содержание МПГ, золота и серебра в исходных гидроксидах НБМ (в % по массе, в сухом веществе).

Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Au	Ag
0.015	0.0296	0.008	0.001	0.0376	0.006	0.104

Таблица 3 – Содержание неблагородных металлов в гидроксидах НБМ (в% по массе, в сухом веществе)

Te	Pb	Sn	Se	Ni	Cu	Fe	Zn	Bi
51	5	3	1,5	0,5	0,3	0,1	0,2	0,1

Целью переработки гидроксидов НБМ является концентрирование благородных металлов в богатом продукте (получение богатого концентраты на основе свинца, который будет сдан на аффинажный завод), и получение металлического теллура.

2.1 Переработка гидроксидов НБМ

Принципиальная технологическая схема переработки концентрата ПЭФ представлена на рисунке 2.

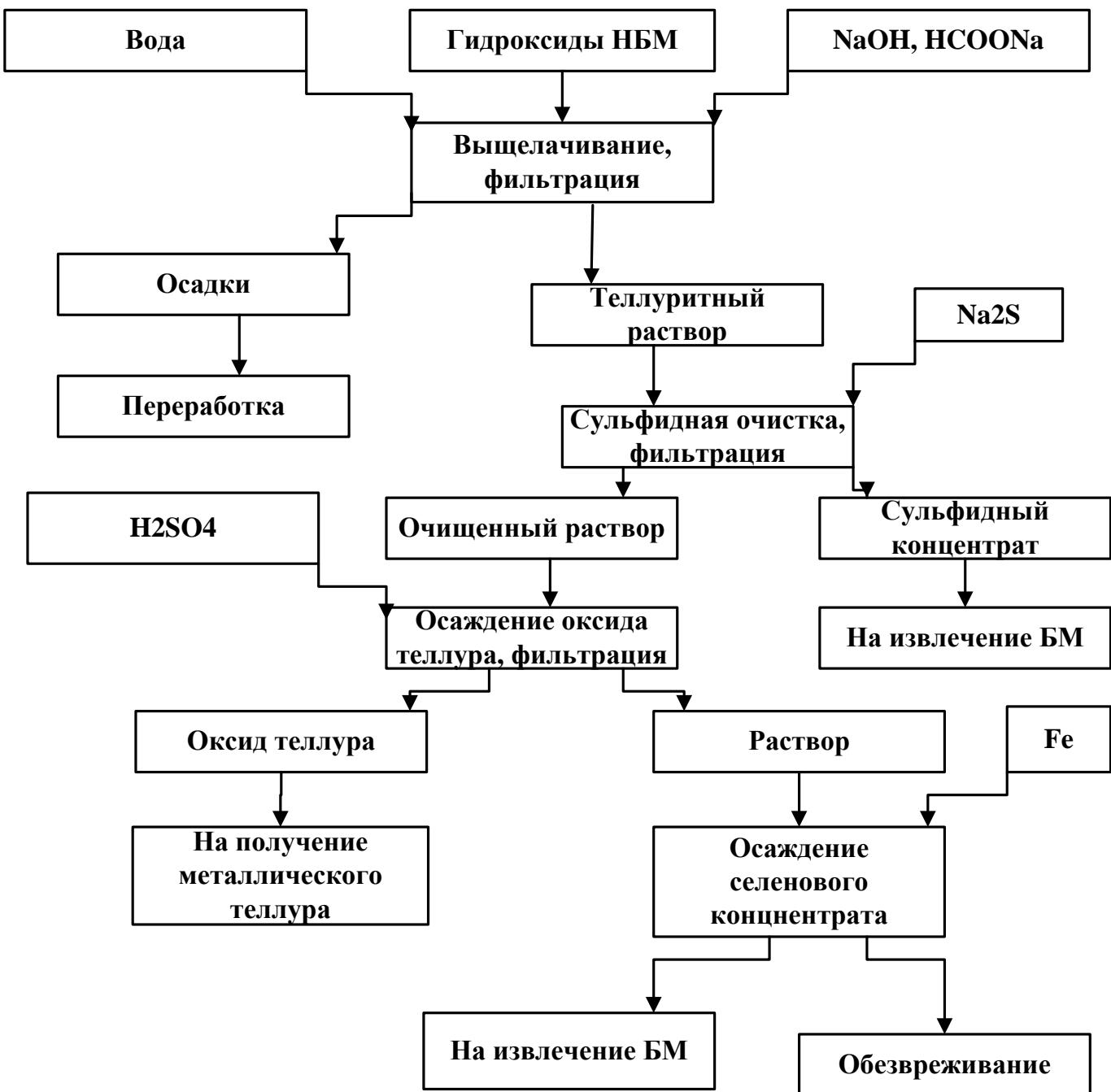


Рисунок 2 Принципиальная схема переработки гидроксидов НБМ

2.1.1 Поведение компонентов гидроксидов НБМ при переработке в щелочных растворах

Теллур находится в концентрате ПЭФ в виде диоксида TeO_2 . Теллур в данном виде легко растворим в щелочах с образованием теллурита натрия (теллуритный раствор). Извлечение теллура является основной целью переработки гидроксидов НБМ.

Свинец в гидроксидах НБМ находится преимущественно в степени окисления +2, олово же преимущественно в степени окисления +4 но, также возможно присутствие соединений Sn^{+2} .

Оксид и диоксид олова амфотерны, легко растворимы в водных растворах кислот и щелочей с образованием солей Sn^{+2} или станната MeSnO_3 . Водные растворы станната подвержены гидролизу с образованием гидратированного осадка Sn^{+4} , который так же легко растворим как в кислотах, так и в щелочах, демонстрируя амфотерные свойства олова (IV). В процессе выщелачивания концентрата ПЭФ олово переходит в растворимую форму в виде станната натрия (предположительно) и следует по технологической схеме за теллуром. Полное их разделение происходит лишь на стадии электролитического осаждения теллура из раствора – теллур переходит в катодный осадок, олово – накапливается в электролитах.

Присутствие олова значительно осложняет процессы производства теллура из концентратов ПЭФ – гидролизуясь, выделяется в виде белого осадка диоксида олова (предположительно), блокирует фильтрование, а накапливаясь в электролитах – существенно снижает растворимость в последних оксида теллура, а накопившись выше 8-9% в электролите – вследствие механического захвата соосаждается на катоде совместно с теллуром. Поэтому некоторые технологические решения направлены на снижение содержания олова в растворах и промежуточных продуктах.

Олово в том или ином количестве присутствует практически во всех продуктах и полупродуктах переработки концентрата ПЭФ.

Оксид свинца нерастворим в щелочах при низкой концентрации, но имеет ограниченное растворение в высококонцентрированных щелочах при повышенной температуре, с образованием соответствующих плюмбатов.

Оксид и диоксид свинца хорошо растворим в органических кислотах – муравьиной и уксусной с образованием соответственно, формиата и ацетата свинца. Это его свойство используется на стадии обработки осадков после выщелачивания.

Свинец частично следует за теллуром по технологической схеме, значительное разделение наблюдается на стадии выщелачивания, и сульфидной очистки. Незначительные количества свинца присутствуют в оксидах теллура, который направляется на электролиз. При электролизе свинец практически не осаждается на катоде, постепенно накапливаясь в электролитах.

Селен находится в гидроксидах НБМ предположительно в виде диоксида, следует по технологической цепочке за теллуром, обнаруживается во всех продуктах и полупродуктах их переработки. Частично остается в нерастворимых осадках после выщелачивания, незначительное количество соосаждается совместно с оксидом теллура. Наибольшая концентрация селена наблюдается в растворах после осаждения оксида теллура, из которых он затем извлекается интенсивной продувкой последних воздухом и цементацией на порошкообразном железе, а так же в сульфидных осадках после очистки растворов. При электролизе теллура селен весьма незначительно переходит в катодный осадок, накапливается в электролитах.

Медь является вредной примесью в товарном теллуре, находится в концентрате ПЭФ предположительно в виде гидроксидов сложного состава. Медь практически полностью остается в нерастворимых осадках после выщелачивания, в раствор не переходит.

Благородные металлы при переработке гидроксидов НБМ преимущественно остаются в нерастворимых осадках после выщелачивания. Наблюдается частичный переход платины и рутения в раствор после выщелачивания, но на стадии сульфидной очистки они практически полностью извлекаются из раствора.

2.1.2 Выщелачивание гидроксидов НБМ

Гидроксиды НБМ представляет собой однородную влажную массу светло-серого цвета, некоторые образцы вследствие повышенного содержания селена окрашены в красный цвет. Влажность составляет около 50%.

Исходное сырье подвергается щелочному выщелачиванию, при температуре 70°C, концентрации щелочи (NaOH) 80 - 100г/л, соотношении т/ж=1/3, в течение 2 часов. Во время выщелачивания, перед загрузкой концентрата, в реакторе создается восстановительная среда введением формиата натрия из расчета 250 г на 100 кг сухой массы гидроксидов НБМ. По окончании загрузки всех компонентов в реакционную смесь вводится цинковая пыль в количестве 150-200 г (проводится цементация возможно перешедших в раствор благородных металлов).

При этом происходят следующие реакции:

Цель выщелачивания – перевести в растворимую форму теллур, олово, и селен, а благородные металлы – сохранить в нерастворимой форме, в виде осадков. Попутно в раствор переходит до 10 % свинца.

Чистый теллуритный раствор является бесцветным, соединения селена окрашивают его в красно-бурый цвет.

Процесс выщелачивания ведется при избыточном количестве щелочи, чтобы избежать гидролиза растворимых соединений теллура и олова.

В нерастворимых осадках после выщелачивания содержится большое количество свинца, остаточный (недовыщелаченный) теллур, а так же олово, селен и благородные металлы.

После выщелачивания пульпа направляется на фильтрацию на нутч-фильтрах. Профильтрованный раствор уходит на получение теллура. Осадки после выщелачивания проходят весовой контроль и накапливаются для дальнейшей нейтрализации.

Теллуритный раствор подвергается очистке от перешедших в раствор тяжелых металлов (Sn, Pb, а также МПГ).

Выщелачивание проходит в 3 цикла. Исходя из практики выщелачивания, более 90 % благородных металлов остается в нерастворимом осадке после выщелачивания.

2.1.3 Очистка теллуритного раствора от примесей

Очистка растворов после выщелачивания проводится с целью удаления из него примесей тяжелых металлов – свинца, олова, металлов платиновой группы.

Очистка проводится введением в раствор сульфидной серы, а именно – сульфида натрия (Na_2S).

Очистка основана на сродстве тяжелых металлов к сере. При этом происходят реакции:

Тяжелые металлы, перешедшие в раствор, осаждаются в виде очень тонкого черного осадка сульфидов. При этом образуется некоторое количество свободной щелочи, рН раствора незначительно повышается.

Таким образом, содержание олова в растворе существенно снижается. Так же совместно с сульфидными осадками частично осаждаются соединения селена. Платиновые металлы из щелочных растворов осаждаются на свежеполученных активных сульфидах тяжелых цветных металлов. Очищенный раствор подвергается отстаиванию, затем фильтрации на нутч-

фильтрах. Затем раствор направляется на осаждение оксида теллура, а сульфидные осадки накапливаются для дальнейшей переработки.

2.1.4 Осаждение оксида теллура

Очищенный раствор направляют на осаждение оксида теллура. Осаждение происходит в реакторах с плавным механическим перемешиванием, без нагревания.

Оксид теллура осаждают добавлением серной кислоты в теллуритный раствор:

Таким же образом в осадок переходит все оставшееся олово. Селен незначительно осаждается, частично остается в растворах, из которых затем его извлекают. Также растворы содержат незначительное количество благородных металлов, которые полностью извлекаются из растворов на стадии получения селенового концентрата. В осажденном оксиде теллура благородные металлы не обнаружены или находятся в следовых количествах (менее 0,0001%)

Свежеосажденный оксид теллура содержит значительные примеси хлорид-ионов, в вид NaCl . Данные примеси крайне нежелательны: окисляясь на аноде при электролизе теллура до гипохлорит-ионов, они вызывают коррозию металлических элементов конструкции электролизной установки. Поэтому перед приготовлением электролита оксид теллура подвергается многократной промывке в горячей воде с последующим лабораторным контролем на содержание хлоридов в оксиде теллура (качественный анализ на содержание хлоридов основан на осаждении в исследуемом образце хлорида серебра). Воду для промывок немного подкисляют серной кислотой, что способствует так же отмывке от соединений селена.

Растворы после осаждения оксида теллура направляются на извлечение селенового концентрата. Для этого исходный раствор немного разбавляют

водой и продувают воздухом, а затем добавляют порошок железа. Селеновый концентрат осаждается в виде тонкого красного осадка на дне емкостей для обработки растворов, затем направляется на переработку.

Полученный таким образом очищенный оксид теллура затем направляется на участок производства металлического теллура.

2.2 Получение металлического теллура

Принципиальная схема получения металлического теллура из его диоксида показана на рисунке 3.

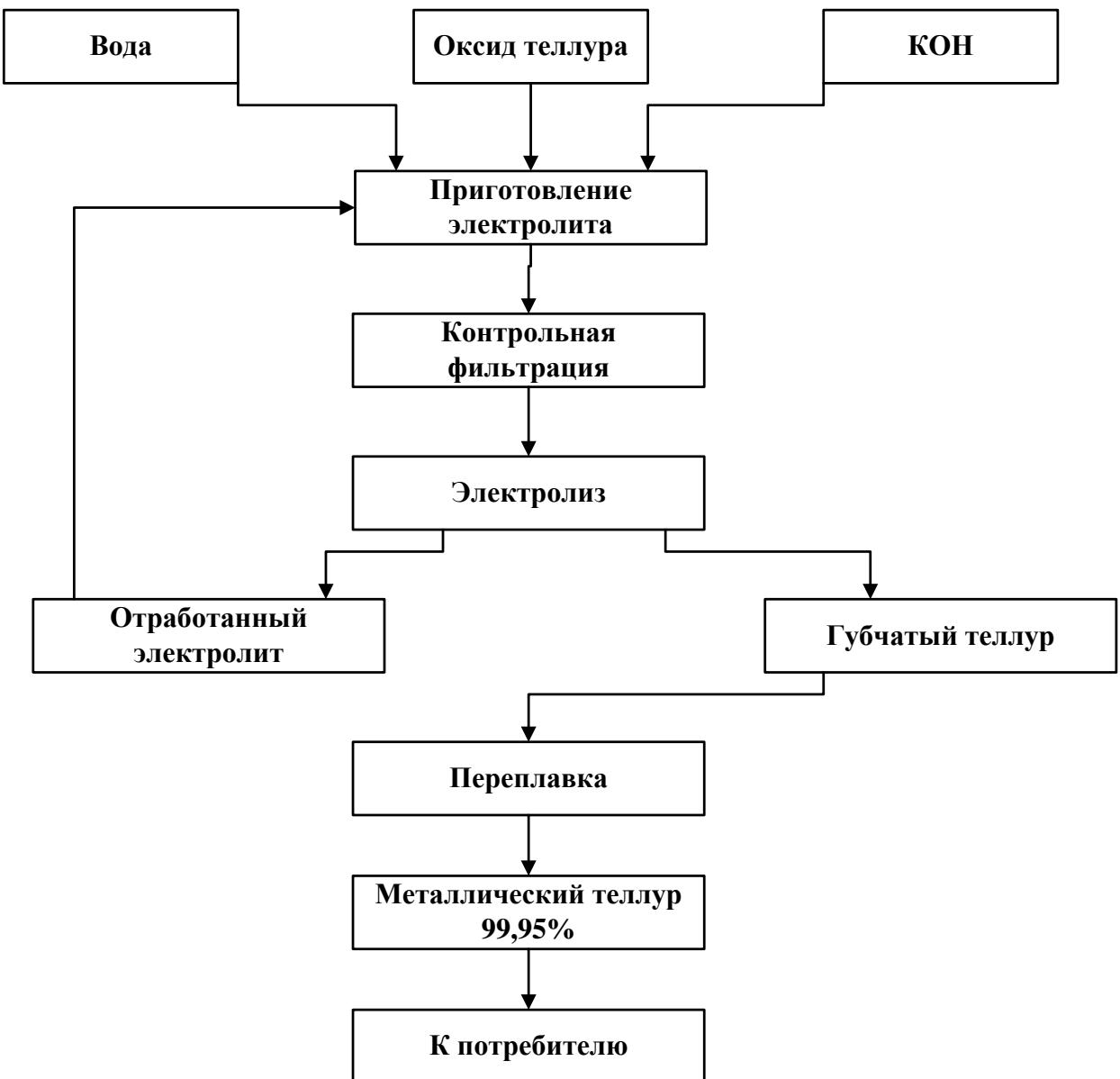


Рисунок 3 – Схема получения металлического теллура

2.2.1 Приготовление электролита

Очищенный от примесей и отжатый на центрифуге оксид теллура направляется на приготовление электролита. Для этого он растворяется в калиевой щелочи:

до достижения концентрации по теллуру 150-160 г/л. Калиевые электролиты имеют следующие преимущества перед натриевыми:

1. Растворимость диоксида теллура в калиевой щелочи выше, чем в натриевой, то есть в электролите возможно создать более высокую концентрацию теллура, что в свою очередь положительно скажется на автономности процесса;

2. В натриевых электролитах возможно образование плохо растворимых в воде теллуратов и ортотеллуратов натрия, что ведет к потерям теллура на электролизе;

3. В товарном теллуре довольно строго нормируется содержание натрия.

К недостаткам калиевых электролитов можно отнести более высокую стоимость калиевой щелочи.

В электролит также вводится до 80г/л свободной калиевой щелочи для повышения электропроводности электролитов, а так же для предупреждения гидролиза теллурита калия, что приводит к потерям теллура на электролизе.

Теллурит калия хорошо растворим в воде, и при этом диссоциирует:

На аноде выделяется кислород, удаляемый в систему вентиляции, а теллур восстанавливается на катоде. Параметры электролиза: температура электролита 25 °C, при катодной плотности тока 60 A/m^2 и напряжении 2,2 В. Междуполюсное расстояние составляет 50 мм. При таком напряжении и плотности тока катодные осадки теллура получаются плотными, без образования металлического порошка.

Электролизная ванна представляет собой емкость из ПВХ и поочередно установленными анодами и катодами.

Технологические нарушения процесса электролиза. К ним относят: превышение допустимого напряжения на ванне (выше 2,2В), изменение междуполюсного расстояния, замыкание теллура на анод.

Превышение допустимого напряжения приводит к образованию порошкообразного теллура, переходу в катодный осадок примесей из

электролита, перегреву электролизера, вследствие повышения сопротивления на ванне. Устранить превышение напряжения возможно дополнительным введением свободной калиевой щелочи в электролит.

Локальное изменение между полюсного расстояния (например, на одной паре анод-катод) приводит к образованию металлических дендритов на поверхности катодного теллура, что может привести к замыканию.

По мере работы ванны электролит подвергается лабораторному контролю на содержание теллура в растворе. По достижении остаточной концентрации электролита 20 г/л по теллну электролиз останавливают, а по мере наработки ванной необходимой массы теллура, производят разгрузку ванны. В результате электролиза образуется плотный катодный осадок (губчатый теллур), содержащий до 99 % теллура.

Извлеченный из электролизеров губчатый теллур подвергают нейтрализации слабым раствором муравьиной кислоты, промывают в воде, подсушивают в нейтральной атмосфере, а затем направляют на плавку.

2.2.2 Плавка катодного теллура

Плавку проводят в электропечи, в графитовом тигле, в нейтральной атмосфере. Температура плавления теллура 425 °C, плавку проводят при температуре 625 °C в присутствии паров изопропилового спирта, при барботаже аргоном. Естественный угар теллура при плавке составляет около 1% от массы загруженного катодного теллура. Затем готовый теллур разливают в слитки.

После переплавки теллур достигает чистоты 99,95 процентов и может быть направлен потребителю.

Состав металлического теллура марки Т-У по ГОСТ 24977.1-81 [10] представлен в таблице 4.

Таблица 4 – Химический состав металлического теллура марки Т-У (%)

Te, не менее	Al	Cu	Fe	Pb	Na	Si	Se
99.95	0.001	0.003	0.001	0.001	0.004	0.002	0.04

2.2.4 Реализация металлического теллура

Цены на теллур не зависят от предприятия-производителя, и полностью определяются текущими потребностями рынка. Цена на теллур марки Т-У (теллур улучшенный) колеблется от 50 до 70 американских долларов за 1 кг. В дальнейших планах предприятия освоение производства металлического теллура более высокой чистоты (99,995 и выше) который может быть реализован по более высоким ценам.

2.3 Обогащение нерастворимых осадков

Нерастворимые осадки после выщелачивания гидроксидов НБМ подвергаются дальнейшему обогащению. Компанией ООО «СибХимТехнологии» разработана схема уксуснокислого обогащения Н.О. На рисунке 4 представлена схема обогащения промпродуктов переработки гидроксидов НБМ [7].

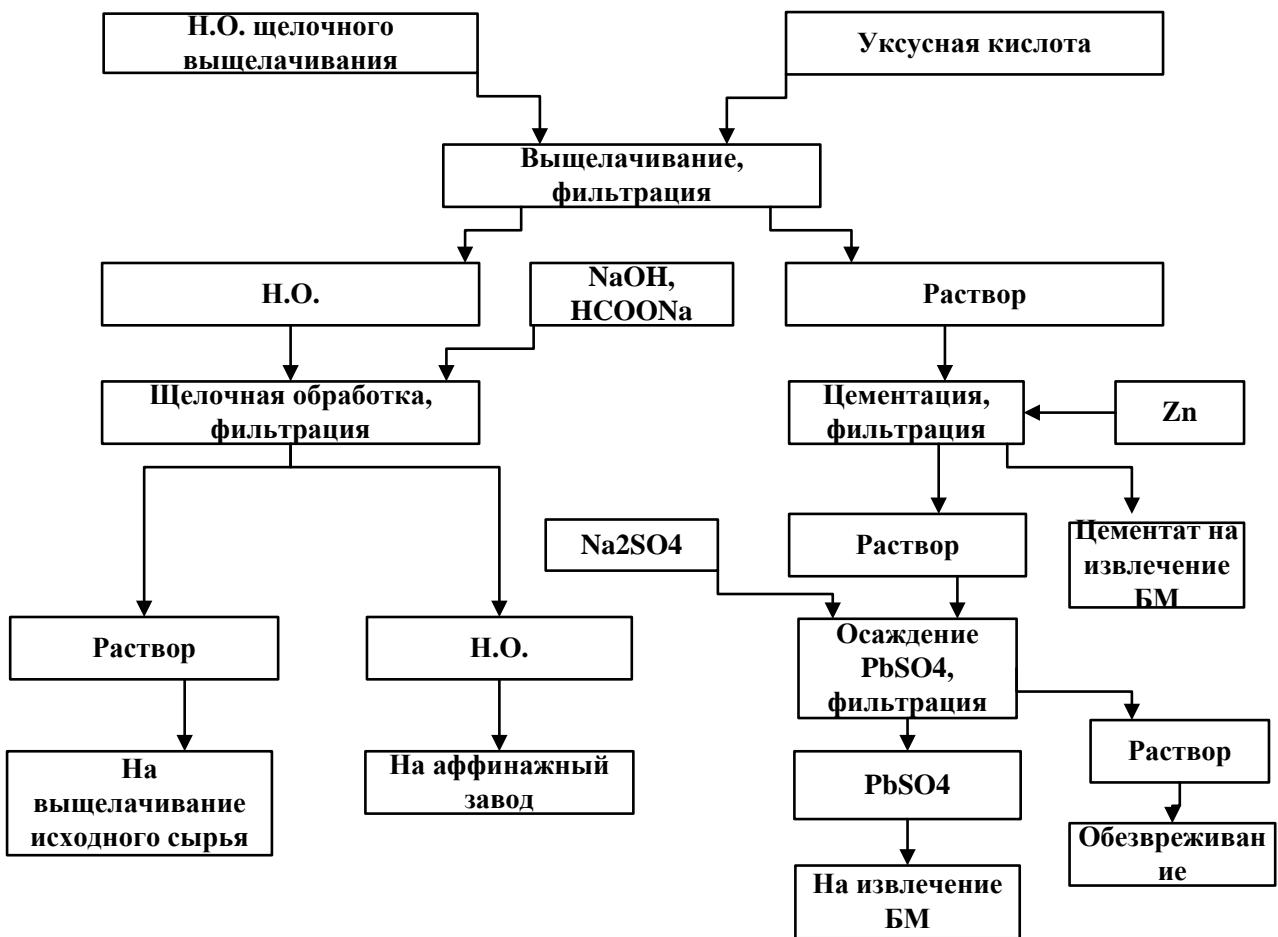


Рисунок 4 – Схема обогащения нерастворимых осадков и получение богатого концентрата благородных металлов

Схема включает в себя последовательное уксуснокислое и щелочное выщелачивание осадков, с получением достаточно богатого концентрата благородных металлов, а так же переработку получившихся промпродуктов.

2.3.1 Обработка уксусной кислотой

Основной задачей процесса является перевод свинца из оксидов и карбонатов в легкорастворимую в воде соль – ацетат свинца.

Обработка осадков кислотой производится в специальном аппарате – ацетаторе. Перед обработкой концентрат измельчают на дезинтеграторе.

Процесс проходит следующим образом. В ацетатор засыпают тонкоизмельченные высушенные нерастворимые осадки, затем заливают безводную уксусную кислоту в соотношении по массе 1:1. Реакционную смесь нагревают при постоянном перемешивании. Температура ведения процесса – 116 °С. При этом свинец переходит из оксида в ацетат:

Образующиеся водяные пары улетают в вентиляцию.

Важное условие для проведения процесса – точное выдерживание температуры процесса и плавное перемешивание, без образования т.н. «мертвых зон» в рабочей камере аппарата.

Процесс длится 8 часов, затем полученную массу извлекают из аппарата и направляют на выщелачивание.

Выщелачивание полученных осадков проводят в горячей воде, с добавкой цинковой пыли, во избежание перехода металлов платиновой группы в раствор.

Образовавшийся ацетат свинца практически полностью переходит в раствор, убыль массы осадков на этом этапе составляет около 50%.

Основная часть благородных металлов остается в нерастворимом осадке, но наблюдается незначительный переход МПГ и серебра в растворы. С целью их доизвлечения растворы подвергаются цементации цинковой пылью, с последующей переработкой цементата.

Пульпу после выщелачивания направляют на фильтрацию на нутч-фильтрах. Отфильтрованный осадок направляется на финишное выщелачивание высококонцентрированным раствором натриевой щелочи, а растворы ацетата свинца – на осаждение сульфата свинца.

Сульфат свинца осаждается из уксуснокислых растворов добавлением сульфата натрия:

Полученный сульфат свинца подвергается промывке в горячей воде и подсушиванию, и так же направляется на переработку и целью извлечения благородных металлов.

2.3.2 Переработка бедных промпродуктов переработки гидроксидов НБМ, содержащих благородные металлы

При переработке гидроксидов НБМ образуются следующие промпродукты, содержащие благородные металлы. Таковыми являются: сульфидные осадки, полученные после очистки теллуритных растворов, сульфат свинца, селеновый концентрат (извлекаемый из растворов после осаждения оксида теллура), цементат из уксуснокислых растворов. На предприятии был проведен цикл исследований по переработке данных продуктов.

Уксуснокислые цементаты образуются в весьма незначительных количествах, поэтому их наиболее целесообразно присоединять к основным осадкам на стадии финишного выщелачивания.

Сульфидные осадки накапливают для дальнейшего обогащения. Их обогащают выщелачиванием в растворе натриевой щелочи с последующим возвращением растворов в голову процесса. Обогащенные осадки могут быть присоединены к основным осадкам на стадии финишного выщелачивания.

Селеновый концентрат так же может быть подвергнут выщелачиванию с растворе натриевой щелочи с добавлением формиата натрия и цинковой пыли, с возвращением нерастворившегося осадка в финишное выщелачивание и с дальнейшей переработкой растворов с целью получения обезблагорожденного селенового концентрата, который затем может быть отдельно реализован.

2.3.3 Финишное выщелачивание

Осадок, полученный после уксуснокислого выщелачивания, а так же, обработанные бедные промпродукты, направляется на финальное щелочное выщелачивание при температуре 80 °С, концентрации натриевой щелочи 200г/л, в течение 3 часов. При этом значительная часть олова, оставшегося свинца и остатки теллура переходят в раствор, который может быть направлен в голову процесса.

Убыль массы на этом этапе составляет около 50% от массы материалов, запущенных на обработку.

Усредненный состав финишных концентратов представлен в таблице 5.

Таблица 5 – Усредненный состав финишных концентратов (%)

Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Au	Ag
0,1÷0,5	0,2÷1,5	0,05÷0,2	<0,05	0,3÷1,5	0,1÷0,2	2÷10

Полученный после выщелачивания обогащенный концентрат, содержащий от 2 до 10% благородных металлов, должен быть направлен на аффинажный завод. При необходимости повышения содержания благородных металлов, полученный концентрат может быть направлен на повторную обработку по вышеуказанной схеме.

Таким образом, предлагаемые схемы позволяют получать обогащенный концентрат благородных металлов, который может быть реализован по ценам, указанным в таблице 6.

Таблица 6 – Прейскурант ОАО «Красцветмет» на покупку концентратов благородных металлов

Металл	Аналитически установленное содержание в концентрате, %	Цена в рублях за 1 (один) грамм химически чистого извлекаемого металла (без НДС)	Извлечение металла, %	Потери металла, %	Срок выполнения работ, календ. дней
Ag	2,01÷5,00	5.30	85.00	15.00	45
	5,01÷25	3,50	92,00	8,00	40
Pt	0,26÷1,00	90,00	95.00	5.00	60
	1,01÷5,00	40,00	97,00	3,00	30
Pd	0,26÷1,00	35.10	97.00	3.00	30
	1,01÷5,00	35,10	97,00	3,00	30
Rh	0,11÷1,00	481,60	60.00	40.00	60
Ru	0,51÷1,00	110	60,00	40,00	60
	1,01÷5,00	73,9	80.00	20.00	60

Желательное содержание металлов платиновой группы и золота составляет от 0,5 до 1,5% по каждому металлу, содержание серебра от 5 до 10%.

Остальные благородные металлы (Au, Ir) при данном содержании не позволяют получить за них оплату, ввиду низкого их содержания в исходном сырье. Поэтому на предприятии непрерывно проводятся опытно-исследовательские работы по более эффективному обогащению финишных концентратов.

3 ОПЫТНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ЧАСТЬ

На предприятии были проведены исследовательские работы с целью переработки сульфата свинца и по кислотному способу обогащению финишного концентрата.

3.1 Переработка сульфата свинца

Данное исследование имело цель извлечь благородные металлы, переходящие в растворы уксуснокислого выщелачивания и далее сорбируемые на PbSO_4 , а так же вывести сульфат свинца в отдельный вид готовой продукции.

Методика экспериментов заключалась в следующем. Исходный материал распульповали в растворе, содержащем 200г/л NaOH и 10г/л HCOONa , и при температуре 100 ± 2 °C выщелачивали в течение 1 и 3 часов. При выщелачивании продолжительностью 3 часа добавляли воду до исходного объема. После выщелачивания реакционную смесь отфильтровали, промыли в воде и просушили, затем анализировали рентгеноспектральным методом на содержание основных компонентов. Исходный состав сульфата свинца представлен в таблице 7.

Таблица 7 – Состав сульфата свинца до переработки (%)

Pb	Sn	Te	Zn	Se	Fe	Cu	Ag	МПГ и Au
71.4	7.7	5.6	3.6	0.6	0.5	0.4	0.25	0.061

По данным пробирного анализа содержание благородных металлов составило (%): Ag – 0.23, Au – 0.001, Pt – 0.011, Pd – 0.035, Rh - <0.001 Ir - <0.001, Ru 0.012. Сумма МПГ, Au – 0,061.

Результаты анализа нерастворившегося осадка при выщелачивании 1 ч и 3 ч представлены в таблице 8. При выщелачивании продолжительностью 1 час масса исходного образца сократилась на 67%, при выщелачивании продолжительностью 3 часа убыль массы составила 84%.

Таблица 8 – Состав нерастворимого осадка

Продолжительность, ч	Pb	Sn	Te	Zn	Se	Fe	Cu	Ag	Pt	Pd
1	77.2	1.0	8.9	1.6	0.5	1.2	1.2	0.73	<0.05	0.1
3	69.0	1.2	5.9	2.6	0.9	2.2	1.2	1.45	0.07	0.23

Согласно расчетам, исходя из состава исходного материала и нерастворившегося осадка после выщелачивания, степень извлечения неблагородных компонентов в раствор представлена в таблице 9.

Таблица 9 – Степени извлечения неблагородных компонентов в раствор при опытной щелочной обработке

Продолжительность, ч	Pb	Sn	Te	Zn	Se	Fe	Cu
1	64	95	48	85	70	24	0
3	85	98	84	89	78	37	20

Из основных элементов только железо и медь переходят в раствор в малой степени и концентрируются в нерастворимом остатке после выщелачивания. Наиболее значителен переход в раствор свинца, теллура, олова и цинка. Благородные металлы также преимущественно концентрируются в нерастворимом осадке.

Из щелочного раствора нейтрализацией его серной кислотой проведено осаждение сульфата свинца. Состав осадка представлен в таблице .10

Таблица 10 - Состав сульфата свинца после переработки (%)

Pb	Sn	Te	Zn	Se	Te	Cu	МПГ, Au
75	8.5	6.7	0.3	2.5	<0.1	<0.1	<0.002

Следовательно, щелочная обработка позволяет обогатить материал до 6 раз по благородным металлам, при извлечении в обогащенный нерастворимый осадок до 99% серебра и до 90% суммы платиновых металлов, а растворы могут быть направлены на извлечение свинца в готовый продукт.

3.2 Кислотное обогащение финишного концентрата

Как видно из результатов обогащения нерастворимых остатков щелочного выщелачивания по схеме, представленной на рисунке 4, содержание благородных металлов, а особенно металлов платиновой группы, далеко от оптимального. В связи с этим проведены исследования по обогащению финишного концентрата в кислых средах с использованием серной, соляной и азотной кислот.

Цель исследований заключалась в переводе металлов платиновой группы в раствор и последующем извлечении их из раствора цементацией железом. Это позволило бы увеличить содержание МПГ в конечном продукте. В нерастворимом остатке должны остаться серебро, свинец, олово, теллур.

Концентрат было предложено перерабатывать следующим образом: распульповать его в воде, с последующим последовательным выщелачиванием серной, соляной и азотной кислотами. Полученную пульпу отправляют на фильтрацию и промывку нерастворимого остатка в воде.

Образовавшийся раствор обрабатывают порошкообразным железом, получая цементат, в котором концентрируются МПГ и золото.

Нерастворимый осадок после фильтрации предлагалось выщелачивать гидроксидом аммония, с целью селективно перевести серебро в раствор. В кеке концентрируются свинец, олово, теллур. Из раствора затем осаждают хлорид серебра, восстанавливают его и получают цементат серебра. Кеки аммиачного выщелачивания обрабатывают натриевой щелочью и формиатом аммония с целью максимально полностью переведения оставшегося серебра и МПГ в металлическое состояние.

Предлагаемая технологическая схема представлена на рисунке 5.

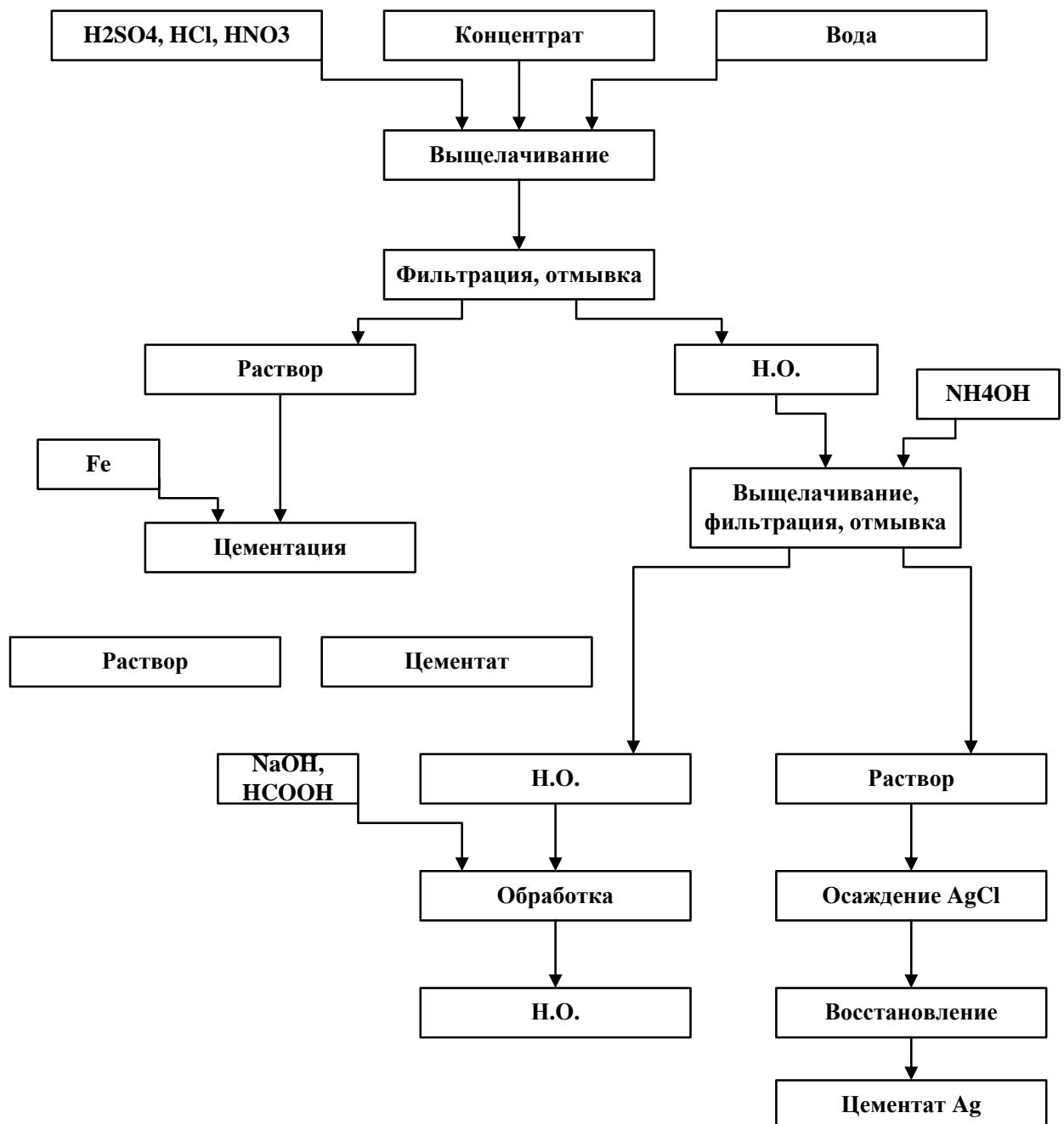


Рисунок 5 – Предлагаемая технологическая схема переработки концентратов

Результаты анализа на благородные металлы раствора, цементата и нерастворимого остатка выщелачивания представлены в таблицах 11, 12 и 13.

Таблица 11 – Концентрации благородных металлов в растворе выщелачивания (мг/л)

Ag	Au	Pt	Pd	Ir	Ru	Rh
<0.1	<0.5	<0.1	<0.1	5.9	22.3	<0.1

Таблица 12 – Содержание благородных металлов в цементате (%)

Au	Pt	Pd	Ir	Ru	Rh
1,14	1,38	3,7	-	0,59	0,12

Таблица 13 – Содержание благородных металлов в нерастворимых остатках кислотного выщелачивания (%)

Ag	Au	Pt	Pd	Ir	Ru	Rh
1,16	0,033	0,096	0,12	0,04	0,34	0,057

Распределение металлов платиновой группы, золота и серебра по продуктам переработки (нерастворимый остаток, цементат) представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Распределение благородных металлов по продуктам кислотной обработки

Извлечение	Содержание элементов (%)						
	Pt	Pd	Ru	Rh	Ir	Au	Ag
Цементат	67	89	50	55	0	81	90
Нерастворимый остаток	37	11	50	45	100	19	10

Полученные результаты показали, что благородные металлы распределяются по всем продуктам переработки.

Выводы по данному опыту: технологические решения неэффективны, кроме того, предприятие не располагает необходимым оборудованием для ведения таких процессов.

4 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Ниже приводятся расчеты переработки гидроксидов неблагородных металлов концентрата ПЭФ. Исходные данные:

Состав гидроксидов НБМ (%): Te – 51, Pb – 5, Sn – 3, Ni – 0.5, Se – 1.5, Cu – 0.3, Zn – 0.2, Bi – 0.1, Fe – 0.1. Содержание благородных металлов в исходных гидроксидах НБМ: (таблица 2)

Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Au	Ag
0.015	0.0296	0.008	0.001	0.0376	0.006	0.104

Остальное – хлориды и сульфаты натрия и аммония в равных долях, которые на 100% переходят в раствор после выщелачивания и не принимают никакого участия в дальнейших операциях.

Теллур, олово и селен находятся в концентрате в форме диоксидов, остальные элементы преимущественно в форме гидроксидов.

Влажность концентрата 50%.

Годовая производительность предприятия – 100 тонн по концентрату.

Выщелачивание концентрата проходит в три стадии. Затем растворы со всех стадий выщелачивания объединяют и направляют на дальнейшие операции. В раствор при выщелачивании переходят (после трех стадий): теллур – на 95%, олово на 95%, свинец на 20%, селен на 95%. Благородные металлы на 85% остаются в нерастворимом осадке. Все остальные элементы на 100% остаются в нерастворимом осадке. В основу распределения элементов по продуктам переработки были взяты данные практики

4.1 Расчет рационального состава гидроксидов НБМ

Количество оксида теллура:



127	159
-----	-----

51	x
----	---

Количество диоксида олова:



116	148
-----	-----

3	x
---	---

Количество гидроксида свинца:



207	241
-----	-----

5	x
---	---

Количество диоксида селена:



73	105
----	-----

1.5	x
-----	---

Количество гидроксида меди:



63	97
----	----

0.3	x
-----	---

Количество гидроксида никеля:

Ni	$\text{Ni}(\text{OH})_2$
56	90
0,5	x

Количество гидроксида железа:

Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
53	104
0.1	x

Количество гидроксида цинка:

Zn	$\text{Zn}(\text{OH})_2$
65	99
0.2	x

Количество гидроксида висмута:

Bi	$\text{Bi}(\text{OH})_3$
209	260
0.1	x

Результаты расчетов сводим в таблицу 15.

Таблица 15 – Рациональный состав гидроксидов НБМ

Компонент	Масса, кг	Содержание, %
TeO ₂	63	63
Pb(OH) ₂	5.82	5,82
SnO ₂	3.82	3,82
SeO ₂	2.15	2,15
Ni(OH) ₂	0.8	0,8
Cu(OH) ₂	0.46	0,46
Fe(OH) ₃	0.19	0,19
Zn(OH) ₂	0.3	0,3
Bi(OH) ₃	0.12	0,12
Сумма благородных металлов	0,2012	0,2012
Прочие	23,1388	23,1388
Всего	100	100

Прочие представляют собой смесь хлоридов и сульфатов натрия и аммония, которые полностью переходят в раствор на стадии выщелачиваний, полностью выводятся из процесса на стадии осаждения оксида теллура, и не оказывают влияния на процесс.

4.2 Выщелачивание гидроксидов НБМ

Выщелачивание осуществляется растворами NaOH, с добавлением 250 г формиата натрия (NaCOONa) на 100 кг исходного сырья, для создания восстановительных условий в растворах.

4.2.1 Первая стадия выщелачивания.

Определение расхода натриевой щелочи

Теллур на 1 стадии извлекается на 80%:

$$\begin{array}{ccc} 159 & 80 \\ 63 \cdot 0,8 & x & x=25,35 \text{ кг} \end{array}$$

Олово на 1 стадии извлекается на 80%:

$$\begin{array}{ccc} 148 & 80 \\ 3,82 \cdot 0,8 & x & x=1,65 \text{ кг} \end{array}$$

Свинец извлекается на 10%:

$$\begin{array}{ccc} 241 & 80 \\ 5,82 \cdot 0,1 & x & x=0,2 \text{ кг} \end{array}$$

Селен извлекается на 90%

$$\begin{array}{ccc} 105 & 80 \\ 2,15 \cdot 0,9 & x & x=1,74 \text{ кг.} \end{array}$$

4.2.2 Вторая стадия выщелачивания

Теллур на 2 стадии извлекается на 50% от оставшегося:

$$\begin{array}{ccc} 159 & 80 \\ 12,6 \cdot 0,5 & x & x=3,17 \text{ кг} \end{array}$$

Олово на 2 стадии извлекается на 50% от оставшегося:

$$\begin{array}{ccc} 148 & 80 \\ 0,764*0,5 & x & x=0,205 \text{ кг} \end{array}$$

Свинец извлекается на 10%:

$$\begin{array}{ccc} 241 & 80 \\ 5,238*0.1 & x & x=0,174 \text{ кг} \end{array}$$

Селен извлекается на 50%

$$\begin{array}{ccc} 105 & 80 \\ 0,215*0.5 & x & x=0,1 \text{ кг.} \end{array}$$

4.2.3 Третья стадия выщелачивания

Теллур на 3 стадии извлекается на 50% от оставшегося:

$$\begin{array}{ccc} 159 & 80 \\ 6,3*0,5 & x & x=1,58 \text{ кг} \end{array}$$

Олово на 3 стадии извлекается на 50% от оставшегося:

$$\begin{array}{ccc} 148 & 80 \\ 0,382*0,5 & x & x=0,103 \text{ кг} \end{array}$$

Свинец извлекается на 10%:

$$\begin{array}{ccc} 241 & 80 \\ 4,714*0.1 & x & x=0,156 \text{ кг} \end{array}$$

Селен извлекается на 10%

$$\begin{array}{ccc}
 & 105 & 80 \\
 0,107*0.1 & x & x=0,008 \text{ кг.}
 \end{array}$$

Общий расход щелочи на 3 стадии выщелачивания составит:

Для стабильности растворов количество щелочи принимаем с избытком в 10%:

Состав Н.О. после 3 циклов выщелачивания (в кг): TeO₂ – 3.15, SnO₂ – 0.191, Pb(OH)₂ – 4.4226, Ni(OH)₂ – 0,78, Fe(OH)₂ – 0.19, Bi(OH)₃ – 0.12, Zn(OH)₂ – 0.3, Благородные металлы (суммарно: 0,1641)

Общая масса Н.О. составляет 9,3177 кг.

4.2. Материальный баланс выщелачивания гидроксидов НБМ

Плотность исходных гидроксидов, поступающих на выщелачивание, исходя из практики, составляет 2 г/см³. Концентрат содержит 50% влаги, плотность ее составляют 1,1 г/см³ Плотность NaOH – 2,13 г/см³, формиата натрия – 1,92 г/см³, Н.О. после выщелачивания – 3 г/см³.

Материальный баланс выщелачивания представлен в таблице 16, состав раствора в таблице 17, состав осадков в таблице 18.

Таблица 16 - Материальный баланс 3 стадий выщелачивания:

Поступило	кг	л	Получено	кг	л
Гидроксиды НБМ	100	20	Н.О.	9,3177	3,105
Влага	100	90,9	Растворы	529,5823	456,2241
Вода	300	300			

NaOH	38.68	18.4			
HCOONa	0.25	0.13			
Итого	538,9	459,43	Итого	538,9	459,43

Расчетная плотность растворов составляет 1,15 г/см³

Таблица 17 - Состав растворов выщелачивания

Компонент	Концентрация, г/л
Te	104
Sn	6.19
Se	3
Pb	2.1
NaOH	7.6

Таблица 18 - Состав нерастворимых остатков выщелачивания

Компонент	Масса, кг	Содержание, %
Te	2.55	27
Sn	0.15	1,6
Se	0.075	0,8
Pb	4.0	43
Cu	0.3	3,2
Ni	0.5	5
Bi	0.1	1,1
Fe	0.1	1,1
Zn	0.2	2,2
Pt	0.0127	0,13
Pd	0.0251	0,26
Rh	0.0068	0,07
Ir	0.0085	0,07
Ru	0.03196	0,34

Au	0.0051	0,05
Ag	0.0884	0,9
Итого	9,3177	

Далее растворы направляются на сульфидную очистку

4.3 Расчет сульфидной очистки растворов

Сульфидная очистка растворов основана на сродстве тяжелых металлов к сульфидной сере. Взаимодействие происходит по реакциям (57), (58). Исходя из практики, олово извлекается в сульфидные осадки на 80%, свинец на 95%. Определение количества сульфида натрия и образующейся свободной щелочи:

$$321 \quad 78 \quad 160$$

$$1*0,95 \quad x \quad y$$

$$x=0,230, y=0,47$$

$$210 \quad 78 \quad 160$$

$$2,85*0,8 \quad x \quad y$$

$$x=0,846, y=1,73$$

Общее количество Na_2S составляет:

Образуется дополнительно свободной щелочи:

Материальный баланс сульфидной очистки представлен в таблице 19, состав растворов - в таблице 20.

Таблица 19 – Материальный баланс сульфидной очистки растворов

Поступило	кг	л	Получено	кг	л
Растворы	529,582	456,224	Очищенные растворы	528,823	456,193
Na ₂ S	1,076	0,58	Сульфидный Н.О.	1,835	0,611
Итого	530,658	456,804	Итого	530,658	456,804

Таблица 20 - Состав растворов после очистки:

Компонент	Масса, кг	Содержание, г/л
Te	48.45	106
Se	1.425	3.1
Sn	0.57	1.2
Pb	0.05	0.1

Очищенный раствор направляется на осаждение оксида теллура

4.4 Осаждение оксида теллура

Оксид теллура осаждается из раствора действием серной кислоты по реакции (59). При этом так же осаждается оставшееся в растворе олово. Свинец и селен из раствора не извлекаются. Так же кислота взаимодействует с находящейся в растворе свободной щелочью.

Определение расхода серной кислоты:

$$\begin{array}{ccc} 221 & 98 & 159 \\ 84,3 & x & y \end{array}$$

x= 37,38 кг, y=60,6 кг

$$210 \quad 98 \quad 148$$

1.03 x y
x=0,48 кг, y=0,72 кг

80 98
5.714 x
x=7 кг.

Общее количество серной кислоты:

Для осаждения оксида теллура применяется техническая серная кислота, концентрацией 98%. Определим массу технической серной кислоты:

Плотность технической серной кислоты равна 1,726 г/см³. Таким образом, объем технической серной кислоты составит:

При осаждении образуется технический оксид теллура, состоящий собственно из оксидов теллура и олова:

кг.

Содержание TeO₂ в техническом оксиде составляет 98%. Плотность составляет 5,88 г/см³.

Материальный баланс осаждения оксида теллура представлен в таблице 21.

Таблица 21 – Материальный баланс осаждения оксида теллура

Поступило	кг	л	Получено	кг	л
Очищенный раствор	528,823	453,133	Технический оксид теллура	61,32	10,43
Техническая H ₂ SO ₄	45,6	26,42	Отработанные растворы	513,103	469,123
Итого	574,423	479,553	Итого	574,423	479,553

Затем технический оксид теллура направляется на приготовление электролита и последующий электролиз.

4.5 Приготовление электролита и электролиз

Для приготовления электролита технический оксид теллура растворяем в калиевой щелочи по реакции (60).

Определим расход калиевой щелочи:

$$\begin{array}{rcl} 159 & 56 \cdot 2 \\ 60,6 & x \\ \hline x = 42,6 \text{ кг} \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} 148 & 2 \cdot 56 \\ 0,72 & x \\ \hline x = 0,54 \text{ кг} \end{array}$$

Расход калиевой щелочи на растворение составляет:

Определение количества воды. Концентрация теллура в электролите должна составлять не более 160 г/л (по металлу) Количество теллура в оксиде составляет 48,45 кг. Определим объем воды:

Помимо технического оксида в электролит вводится дополнительное количество калиевой щелочи для повышения электропроводности электролитов, концентрацией 80 г/л. Определим количество свободной щелочи:

Общий расход калиевой щелочи составит:

Определение объема электролита. Плотность калиевой щелочи равна 2,04 г/см³. Материальный баланс приготовления электролита представлен в таблице 22.

Компонент	Масса, кг	Объем, л
Технический оксид теллура	61,32	10,43
Калиевая щелочь	67,3	32,9
Вода	302	302
Итого	430,62	345,33

Концентрация теллура в электролите составляет:

Электролиз ведется до достижения концентрации теллура в электролитах 20 г/л. Определим количество извлекаемого на электролизе теллура:

Плотность металлического теллура 6,27 г/см³

Отработанный электролит затем обогащается новой порцией технического оксида, и процесс продолжается.

Материальный баланс приготовления электролита и электролиза представлен в таблице 23.

Таблица 23 – Материальный баланс приготовления электролита и электролиза

Поступило	кг	л	Получено	кг	л
Технический оксид теллура	61,32	10,43	Металлический теллур	41,4532	6,6
Калиевая щелочь	67,3	32,9	Отработанный электролит	389,1668	338,73
Вода	302	302			
Итого	430,62	345,33	Итого	430,62	345,33

4.6 Расчет переплавки катодного теллура

Полученный катодный теллур поступает на переплавку. Переплавку проводят в электропечи в графитовом тигле, при температуре 625 °С. Естественный угар теллура при переплавке составляет 1% от исходной массы, загруженной на переплавку. Масса переплавленного теллура составляет:

4.7 Расчет годового потребления реагентов и годовой производительности участка производства металлического теллура

Представленный выше расчет показывает расход реагентов и получение готовой продукции при переработке 100 кг сухих гидроксидов НБМ. Годовая производительность участка составляет 100 тонн влажностью 50%. Расход реагентов представлен в таблице 24, годовая производительность в таблице 25.

Таблица 24 – Расход реагентов при переработке гидроксидов НБМ

Реактив	Расход на 100 кг сухих гидроксидов НБМ, кг	Расход на 100 тонн влажностью 50%, кг
NaOH	38.68	19340
HCOONa	0.25	125
H ₂ SO ₄	45.6	22800
Na ₂ S	1.076	538
KOH	67.3	33650

Таблица 25 - Определение годовой производительности

Продукт	Масса после переработки 100 кг сухих гидроксидов НБМ, кг	Масса после переработки 100 тонн влажностью 50%, кг
Нерастворимые осадки	9,3177	465,885
Металлический теллур	41,127	20,562

5 ОХРАНА ТРУДА И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Переработка гидроксидов НБМ является специфическим производством с наличием вредных факторов. При переработке гидроксидов применяются щелочи – калиевая и натриевая, а так же кислоты – серная уксусная.

Любые работы по переливанию кислот необходимо проводить под вытяжкой, кроме того для необходимо применять индивидуальные средства защиты – очки, КЩС-перчатки, специальную одежду .

Емкости, содержащие опасные вещества, должны быть обеспечены соответствующими этикетками, на которых указано название и концентрация.

Охрана труда требует, чтобы отработанные реактивы перед сливом в канализацию, были нейтрализованы.

При попадании едких реагентов на кожу человека, место ожога необходимо промыть проточной водой в течение 10- -15 минут. Затем на пораженный участок кожи накладывается марлевая повязка или ватный тампон, смоченный в растворе 2% питьевой соды, при ожоге щелочами – в 2% растворе лимонной кислоты.

Теллур относится к чрезвычайно опасным веществам по ГОСТ 12.1.005 и ГОСТ 12.1.007 при нахождении в агрегатном состоянии – аэрозоль. Вид опасности – отравление. Теллур, попадая в организм человека через кожу или дыхательные пути, вызывает хроническое воспаление суставов, заболевания костей, нервные расстройства, заболевание печени, потемнение зубной эмали. ПДК теллура в воздухе рабочей зоны составляет $0,01 \text{ мг}/\text{м}^3$

Производственные помещения и лаборатории, в которых проводится работа с теллуром, должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией, обеспечивающей содержание теллура в воздухе рабочей зоны в пределах ПДК. Все работающие с теллуром должны быть обеспечены санитарно-бытовыми помещениями и спецодеждой. Для защиты органов

дыхания применяются респираторы, для защиты рук – резиновые перчатки КЩС-1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вывод неблагородных примесей является крайне сложной и комплексной проблемой, для решения которой необходимо иметь представление об источниках их получения и движения по всем стадиям технологического процесса.

В работе был проанализирован состав исходных гидроксидов НБМ, рассмотрены химические свойства компонентов.

Предложена и рассмотрена рациональная технологическая схема переработки исходных гидроксидов НБМ, с получением готовой продукции – металлического теллура марки Т-У, и обогащенного концентрата благородных металлов.

По ряду направлений были проведены опытно-исследовательские работы, предоставлены отчеты испытаний.

По основной производственной цепочке – получению металлического теллура марки Т-У – были проведены металлургические расчеты, определены расход реагентов, состав и количество получаемых продуктов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Константинов И.Л. Материаловедение благородных металлов. Учебное пособие./ И.Л.Константинов – Красноярск, ИПК СФУ, 2009. – 152с.
2. Металлургия благородных металлов. Учебник для ВУЗов. И.Н. Масленицкий, Л.В. Чугаев, В.Ф. Борбат, М.В. Никитин – М, Металлургия, 1987, 432 с.
3. Чижов Д.М. Селен и селениды. Учебник для ВУЗов./ Д.М. Чижов, В.П. Счастливый – М, Наука, 1964, 320 с.
4. Чижов Д.М. Теллур и теллуриды. Учебник для ВУЗов. /Д.М. Чижов, В.П. Счастливый – М, Наука, 1965, 276с.
5. Зеликман А.Н. Металлургия редких металлов. Учебник для ВУЗов./ А.Н. Зеликман, Б.Г. Коршунов – М, Металлургия, 1991, 432 с.
6. Гринвуд Н.Н. Химия элементов. Учебник для ВУЗов. Н.Н. Гринвуд, Э.Эрншо - М, Наука, 2008, 600 с.
7. Рюмин А.И. Переработка бедных промпродуктов аффинажного производства на основе соединений свинца. / А.И. Рюмин, Ф.В. Яцунов, Н.В. Белоусова, О.В. Белоусов. // Сборник тезисов докладов XXI Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов – 2016 – с.156.
8. Кудрявцев А.А. Химия и технология селена и теллура. Учебник для ВУЗов./ А.А Кудрявцев – М, Высшая школа, 1961, 287с.
9. С.А. Темеров Благородные металлы в аффинажном производстве. /С.А. Темеров, К.М. Струкалёв, А.Г. Рыжов //Цветные металлы – 2019 - №2, с 39 – 43.
10. ГОСТ 24977.1-81 Теллур высокой чистоты. Технические условия. – Введ – 01.01.83 – Министерство цветной металлургии, 1983, 7 с.
11. Инструкция по охране труда при работе с кислотами и щелочами. ООО «СибХимТехнологии», 6 с, 2018 .

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт цветных металлов и материаловедения

Кафедра металлургии цветных металлов

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

 N.В. Белоусова
подпись инициалы, фамилия
«15» 07 2019 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

22.03.02 Металлургия

код и наименование направления

«Разработка технологии извлечения теллура из гидроксидных осадков содержащих благородные металлы»

тема

Руководитель 15.07.2019 доцент, канд. техн. наук А.И. Рюмин
подпись, дата должность, ученая степень инициалы, фамилия

Выпускник Ф.В. Яцунов
подпись, дата инициалы, фамилия

Красноярск 2019

Продолжение титульного листа ВКР по теме «Разработка технологии извлечения теллура из гидроксидных осадков содержащих благородные металлы»

Консультанты по разделам:

Свойства компонентов гидроксидов НБМ
(литературный обзор)

наименование раздела

15.07.19

А.И. Рюмин

инициалы, фамилия

Технологическая часть

наименование раздела

15.07.19

А.И. Рюмин

инициалы, фамилия

Опытно-исследовательская часть

наименование раздела

15.07.19

А.И. Рюмин

инициалы, фамилия

Расчетная часть

наименование раздела

15.07.19

А.И. Рюмин

инициалы, фамилия

Охрана труда и техника безопасности

наименование раздела

15.07.19

А.И. Рюмин

инициалы, фамилия

Нормоконтролер

15.07.19

Н.В. Тимофеев

подпись, дата

инициалы, фамилия

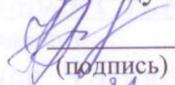
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт цветных металлов и материаловедения

Кафедра металлургии цветных металлов

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

 Н.В. Белоусова
(подпись) (инициалы, фамилия)

«21 » 06 2018 г

**ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ**

в форме

бакалаврской работы

(бакалаврской работы, дипломного проекта, дипломной работы, магистерской диссертации)

Студенту (ке)

Яцунову Фёдору Витальевичу

(фамилия, имя, отчество студента(ки))

Группа ЗЦМ14-01Б Направление 22.03.02 Металлургия

(код)

профиль подготовки 22.03.02.02 Металлургия цветных металлов
(наименование)

Тема выпускной квалификационной работы «Разработка технологии извлечения теллура из гидроксидных осадков содержащих благородные металлы».

Утверждена приказом по университету № 9469/с от 21.06.2019

Руководитель ВКР А.И. Рюмин, канд. техн. наук, доцент каф. МЦМ
(инициалы, фамилия, должность и место работы)

Исходные данные для ВКР данные практики, литературные данные

Перечень разделов ВКР: Общая часть, литературный обзор, технологическая часть, расчет металлургического баланса, безопасность жизнедеятельности.

Перечень графического материала

Руководитель ВКР


(подпись)

А.И. Рюмин
(инициалы и фамилия)

Задание принял к исполнению


Ф.В. Яцунов
(подпись, инициалы и фамилия студента))

«21» 06 2019 г.

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа по теме «Разработка технологии извлечения теллура из гидроксидных осадков, содержащих благородные металлы» содержит 66 страниц текстового документа, 11 использованных источников.

ТЕЛЛУР, БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ, КОНЦЕНТРАТЫ, ПРОИЗВОДСТВО ✓

Объект – производство металлического теллура из гидроксидов благородных металлов

Цели работы:

1. Извлечение теллура с получением ликвидной готовой продукции
2. Обогащение продуктов переработки благородных металлов с возвратом обогащенного остатка на аффинажное предприятие.

В выполненной выпускной квалификационной работе проведен обзор технологических схем производства металлического теллура и концентратов благородных металлов, предложены методы возможного усовершенствования. Проведены metallургические расчеты. Оформлены выводы по проекту.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	6
1 СВОЙСТВА КОМПОНЕНТОВ ГИДРОКСИДОВ НБМ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР).....	8
1.1 Свойства благородных металлов	8
1.2 Свойства теллура, селена, олова, свинца и их соединений.....	10
1.2.1 Свойства теллура	10
1.2.3 Свойства селена	18
1.2.4 Химические свойства олова и его соединений.....	19
1.2.5 Свойства свинца.....	21
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	23
2.1 Переработка гидроксидов НБМ	26
2.1.1 Поведение компонентов гидроксидов НБМ при переработке в щелочных растворах	27
2.1.2 Выщелачивание гидроксидов НБМ	30
2.1.3 Очистка теллуритного раствора от примесей.....	31
2.1.4 Осаждение оксида теллура	32
2.2 Получение металлического теллура	33
2.2.1 Приготовление электролита	34
2.2.2 Плавка катодного теллура	36
2.2.4 Реализация металлического теллура	37
2.3 Обогащение нерастворимых осадков	37
2.3.1 Обработка уксусной кислотой.....	38
2.3.2 Переработка бедных промпродуктов переработки гидроксидов НБМ, содержащих благородные металлы.....	40
3 ОПЫТНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ЧАСТЬ	43
3.1 Переработка сульфата свинца	43
3.2 Кислотное обогащение финишного концентрата	45
4 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ.....	49
4.1 Расчет рационального состава гидроксидов НБМ	50
4.2 Выщелачивание гидроксидов НБМ	52
4.2.1 Первая стадия выщелачивания.....	53
4.2.2 Вторая стадия выщелачивания.....	53
4.2.3 Третья стадия выщелачивания	54

4.2. Материальный баланс выщелачивания гидроксидов НБМ	55
4.3 Расчет сульфидной очистки растворов	57
4.4 Осаждение оксида теллура	58
4.5 Приготовление электролита и электролиз	60
4.6 Расчет переплавки катодного теллура.....	62
4.7 Расчет годового потребления реагентов и годовой производительности участка производства металлического теллура	62
5 ОХРАНА ТРУДА И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ	64
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	66
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	67