



УДК 669.187.2.002.2

ПРОИЗВОДСТВО В УКРАИНЕ ИЗДЕЛИЙ ПРОМЫШЛЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ ИЗ ЛОМА ПЛАТИНЫ И СПЛАВОВ НА ЕЕ ОСНОВЕ (Утилизация и рафинирование лома)

**В. Ф. Зеленский, И. М. Неклюдов, В. И. Лапшин, И. В. Шейко,
И. П. Кобяко, В. А. Надемский, В. А. Атраментов, М. П. Зейдлиц,
Ю. И. Клиничук, Б. П. Черный**

Описан технологический процесс извлечения, подготовки и очистки лома из промышленных отходов платины и сплавов на ее основе на государственном научно-производственном предприятии вакуумной металлургии конструкционных материалов «Рубин» (г. Харьков). Показано, что разработанный процесс обеспечивает минимальные потери драгметаллов при аффинаже лома и получение драгметалла, содержащего не более $1 \cdot 10^{-3}$ % мас каждой примеси неблагородных металлов. Разработанные технология и оборудование отличаются экологической чистотой процессов и низкими энергозатратами.

Technological process of extraction, preparation and purification of scrap from the industrial waste of platinum and alloys on its base at the state research-production enterprise of the vacuum metallurgy of structural materials «Rubin» (Kharkov city) is described. It is shown that the developed process provides the minimum losses of noble metals in refining of scrap and producing noble metals containing not more than $1 \cdot 10^{-3}$ mass % of each impurity of ignoble metals. The technologies and equipment are characterized by a good ecology of the processes and low expenses.

Ключевые слова: лом металлов; аффинаж; растворимость металла; стекло; базальт; пирометаллургическая очистка; металлическая ванна; изложница; кристаллизатор; слиток; структура металла

Более 100 предприятий промышленного комплекса Украины используют широкую номенклатуру изделий промышленного назначения из металлов и сплавов платиновой группы. Основными потребителями этих изделий являются предприятия строительной индустрии, изготавливающие тепло- и электроизоляционные материалы из минерального сырья (стекла и базальта) [1]. В химической промышленности, производящей азотную кислоту, в больших количествах применяются катализаторы в виде сеток из платиnorodий-палладиевого и платиnorodиевого сплавов, на ряде предприятий — тигли для выращивания монокристаллов. Платиновая посуда используется практически всеми металлургическими заводами, а также предприятиями по производству оптического стекла и огнеупоров [2]. В технологических процессах платиновые изделия, работающие в агрессивных средах при высоких механических нагрузках и температуре, со

временем теряют свои функциональные свойства из-за накопления на поверхности, а в некоторых случаях и в объеме, металлических и неметаллических примесей, которые снижают каталитическую активность, коррозионную стойкость и сопротивление деформации.

Ранее изделия (питатели, катализаторные сетки, тигли, лабораторная посуда и пр.), утратившие свои эксплуатационные свойства, отправлялись как лом драгметаллов в Россию на Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов, где производились аффинаж и изготовление из очищенных металлов и сплавов вышеуказанных изделий. После распада единого экономического пространства бывшего СССР и обретения Украиной независимости возникла острая необходимость решать проблему создания отечественного конкурентоспособного производства изделий промышленного назначения из металлов платиновой группы и их сплавов.

В результате выполнения бюджетных и хозяйственных работ Национальным научным центром «Харьковский физико-технический институт», государственным научно-производственным предприятием вакуумной металлургии конструк-

© В. Ф. ЗЕЛЕНСКИЙ, И. М. НЕКЛЮДОВ, В. И. ЛАПШИН, И. В. ШЕЙКО, И. П. КОБЯКО, В. А. НАДЕМСКИЙ, В. А. АТРАМЕНТОВ, М. П. ЗЕЙДЛИЦ, Ю. И. КЛИНИЧУК, Б. П. ЧЕРНЫЙ, 2001



ционных материалов «Рубин» (г. Харьков) корпорации «Укрстройматериалы» и Институтом электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины в период 1994 – 1999 г. был проведен комплекс научно-исследовательских, конструкторских и технологических работ, который позволил впервые в Украине разработать специальные технологические процессы и оборудование и на промышленном уровне создать замкнутый цикл переработки лома металлов платиновой группы и их сплавов и производства изделий промышленного назначения для нужд Украины.

Схема технологического цикла переработки производственных отходов лома платины и ее сплавов, освоенная НПП «Рубин», представлена на рис. 1.

Очистка вторичного сырья (лома драгметаллов) от стекла и базальта. Одной из важнейших задач при создании конкурентоспособного производства изделий из платины является проблема очистки поступающего лома от неметаллических и металлических примесей на поверхности и в объеме изделий, которые привели к утрате функциональных свойств последних. Важность решения проблемы аффинажа платины и ее сплавов обуславливается не только необходимостью восстановить физико-химические свойства материала изделий (высокотемпературную коррозионную стойкость, высокую каталитическую активность и т. д.), но и значительным дефицитом и дороговизной этих материалов.

Началом технологического маршрута движения металла, поступившего на переработку, является входной контроль, в результате которого определяется химический состав металла, характер и количество примесей, а также намечаются способы их удаления.

Лом платиновых металлов, который поступает с предприятий, изготавливающих различные изделия из стекла и базальта, состоит из тиглей, фильтрных и струйных питателей, которые отработали свой ресурс либо вышли из строя по каким-либо другим причинам. Этот лом содержит в себе большое количество затвердевшего стекла и базальта в каналах и фильерах питателей. При выборе оптимальной технологии очистки важно знать условия работы и причины выхода из строя указанных изделий, химический состав металла, остатков стекла. Внешний осмотр питателей и стеклоплавильных тиглей позволяет выявить ряд характерных повреждений, возникающих во время их эксплуатации: коробление стенок, прогары вследствие коррозии и эрозии, трещины, иногда достигающие 150 мм. Наряду с внешним осмотром при входном контроле применяются методы металлографического анализа поступающего металла, результаты которого позволяют оценить изменение структуры металла изделий, а также выявить в нем продукты массообмена, образующиеся в процессе эксплуатации изделий.

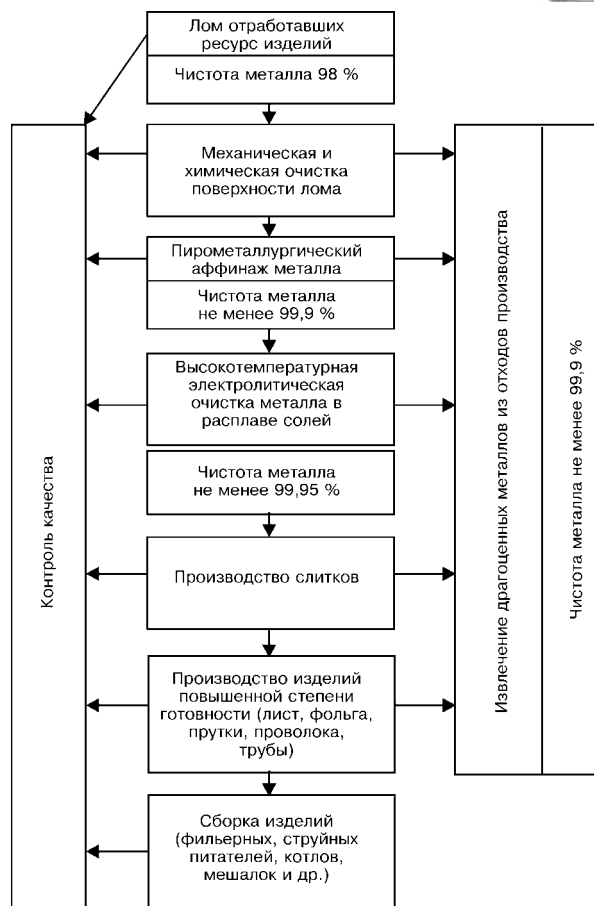


Рис. 1. Схема технологического процесса переработки лома из платины и ее сплавов на предприятии «Рубин»

В состав остатков стекла входят различные окислы (основа — SiO_2), а также различные соединения других элементов. Одни из них попадают вместе с исходными веществами как примеси, другие добавляют в стекло в качестве технологических добавок для придания ему тех или иных свойств. В качестве технологических добавок чаще всего используют соединения церия, неодима, свинца, мышьяка, сурьмы (обесцвечивающие и окисляющие), хлориды натрия, сульфат и нитрат аммония (осветляющие).

Все предприятия, производящие стекловолокно, базальтовые нити, оптическое стекло, работают с плавильными тиглями, изготовленными из благородных металлов и сплавов на их основе. Так, выплавка оптического стекла осуществляется в тиглях из нелегированной платины, в то же время некоторые элементы этих тиглей изготовлены из платиновых сплавов. Лом металлов стеклоплавильных тиглей с остатками застывшего стекла идет на изготовление новой партии изделий. Поэтому нужна эффективная технология очистки лома платины и ее сплавов от остатков стекла.

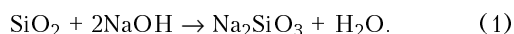
По химическим свойствам стекло — достаточно инертный материал, хорошо устойчивый к химическим воздействиям. Только фтористоводородная кислота и расплавы гидроксидов щелочных металлов могут интенсивно разрушать стекло. Поэтому удаление стекла и базальта осуществляет-



Таблица 1

Металл	Содержание, % мас								
	Pt	Pd	Ir	Rh	Au	Pb	Si	Fe	Al
ПлА-1	99,95	0,004	0,01	0,01	0,001	0,003	0,003	0,01	0,001
ПлРд-10	89,94	0,1	0,01	9,9	0,001	0,007	0,005	0,035	0,001

ся поэтапно. На первом этапе лом металлов проходит механическую и химическую очистку от поверхностных остатков стекла и базальта. Химическая очистка поверхности лома осуществляется в расплаве гидроксида натрия, имеющего сравнительно низкую температуру плавления (примерно 328 °С), не требующую значительных энергозатрат для получения расплава. Очистка происходит в результате взаимодействия диоксида кремния, являющегося основой стекла, с натриевой щелочью по реакции



Образующийся в процессе реакции силикат натрия (Na_2SiO_3) принадлежит к соединениям, которые растворяются в воде.

Несмотря на то, что платина считается химически нейтральным металлом, при травлении платины и ее сплавов в таких активных реактивах, как расплав щелочи можно ожидать взаимодействия платины с этим реагентом. Количественные данные о химическом взаимодействии платины и ее сплавов с расплавом щелочи в литературе отсутствуют. Приводятся только качественные оценки, при этом отмечается, что химическая стойкость компактных драгметаллов, полученных плавлением, выше, чем губчатых и порошкообразных металлов.

Поэтому были проведены исследования взаимодействия платины ПлА-1 и широко применяемого в промышленности платинородиевого сплава ПлРд-10 с расплавом гидроксида натрия в интервале температур 600...700 °С с выдержкой в течение 10...60 мин. Химический состав платины и платинородиевого сплава приведен в табл. 1.

Удельная растворимость стекла определялась из соотношения

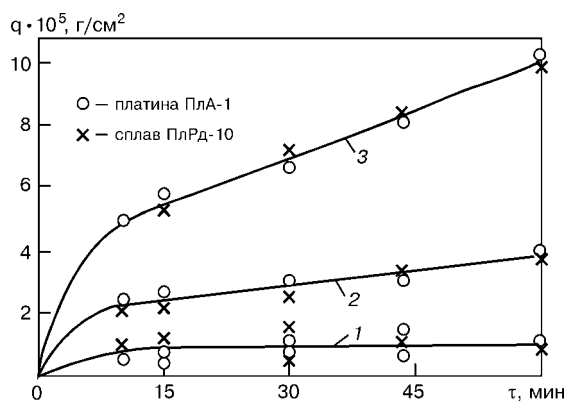


Рис. 2. Зависимость удельной растворимости драгметаллов от времени выдержки в расплаве гидроксида натрия при различной его температуре: 1 – 600 °С; 2 – 650 °С; 3 – 700 °С

$$q = \frac{\Delta m}{S}, \quad (2)$$

где Δm – изменение массы образца, г; S – площадь поверхности образца, контактирующей с расплавом щелочи, см².

Результаты исследований показали, что взаимодействие металла с расплавом гидроксида натрия сопровождается незначительным уменьшением массы образца, при этом какого-либо различия в потере массы платины и сплава ПлРд-10 не обнаружено (рис. 2). Исходя из представленных на этом рисунке зависимостей, с точностью до ошибки эксперимента можно утверждать, что растворения платины и платинородиевого сплава в расплаве NaOH при температуре 600 °С в течение одного часа практически не происходит. При температуре 650 °С удельная растворимость при часовой выдержке в расплаве составляет $4,0 \cdot 10^{-5} \pm 2,4 \cdot 10^{-5}$ г/см², а при температуре 700 °С максимальное значение удельной растворимости не превышает $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ г/см².

Кроме того, на образцах была изучена растворимость одного из типов оптического стекла – окулярного в расплаве гидроксида натрия при его температуре 600 и 650 °С. Результаты исследований показали, что растворение стекла данного типа протекает с достаточно высокой скоростью. Так, удельная растворимость стекла при температуре 600 °С составляет $\sim 0,5$ г/см² за 15 мин, а при температуре 650 °С достигает $\sim 1,3$ г/см².

Исследуя температурные и кинетические зависимости растворения драгметаллов и соответствующего ему процесса разрушения стекла и базальта, установили оптимальные параметры режимов очистки лома драгметаллов. Скорость растворения драгметаллов в диапазоне температур 600...700 °С составляет $(1,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$ г/(см²·мин). При этом скорость разрушения стекла на поверхности лома драгметаллов в 10^5 раз превышает скорость растворения драгметалла.

В действительности процесс удаления стекла происходит еще быстрее благодаря его растворению на межфазной границе стекло–металл, что приводит к диспергированию и удалению стекла с поверхности в виде отдельных частиц и фрагментов.

На втором этапе оставшиеся или вновь образовавшиеся на поверхности металла водонерастворимые соединения (например соединения железа) растворяют в горячей хлористоводородной (соляной) кислоте при температуре 98 °С. Исследование взаимодействия платины и ее сплавов показало, что за 10...15 мин в среднем уменьшение



массы образца составляет $(1...2) \cdot 10^{-4}$ г, что в пересчете на удельную растворимость составляет $6 \cdot 10^{-6}$ г/см². Это значительно меньше ошибки эксперимента.

На основании анализа полученных результатов были созданы промышленная технология и оборудование для очистки поверхности лома платиновых изделий от стекла, базальта и включений черных и цветных металлов, которые обеспечивают минимальные потери драгоценных металлов при полном удалении указанных примесей в течение 15...20 мин.

Пирометаллургический аффинаж платины и ее сплавов. При существующих жестких условиях конкуренции на рынке предприятий — производителей изделий из драгоценных металлов важнейшими критериями являются стоимость переработки лома и качество металла. Поэтому после механической и химической очистки поверхности ломом дополнительно подвергается более глубокой пирометаллургической очистке, которая впервые в странах СНГ разработана и осуществляется на НПП «Рубин». При этом получение рафинированного металла в форме слитка осуществляется плавлением лома в индукционной печи в атмосфере проточного хлора с последующей заливкой металла в медную охлаждаемую изложницу.

Индукционная плавка, для которой характерно интенсивное перемешивание металлического расплава, позволяет при хлорировании расплава существенно увеличить скорость обновления его поверхности в зоне контакта со струей хлора. При контакте металлического расплава с хлором возможно протекание различных реакций между хлором и примесными компонентами, а также хлором и драгметаллами. При температуре обработки расплава термодинамически наиболее вероятным является образование хлоридов с компонентами расплава, у которых сродство к хлору более высокое, чем у драгметаллов, т. е. с элементами, у которых реакция образования хлоридов сопровождается наибольшей убылью свободной энергии.

Эффективная очистка расплава от примесей черных и цветных металлов обеспечивается путем подачи большого количества хлора на поверхность расплава и направлением струи хлора в сторону, противоположную движению потоков металлического расплава на открытой поверхности ванны. Образующиеся на поверхности расплава хлориды примесных компонентов непрерывно удаляются из зоны реакции системой поглощения и нейтрализации хлоридов и поэтому реакции их образования протекают практически в отсутствие равновесной концентрации хлоридов в зоне реакции.

Дополнительные возможности рафинирования достигаются при использовании газовых смесей хлора с воздухом различного состава. В этом случае очистка платины и ее сплавов с родием от некоторых примесей (медь, никель) происходит вследствие образования и уноса оксидов или оксихлоридов.

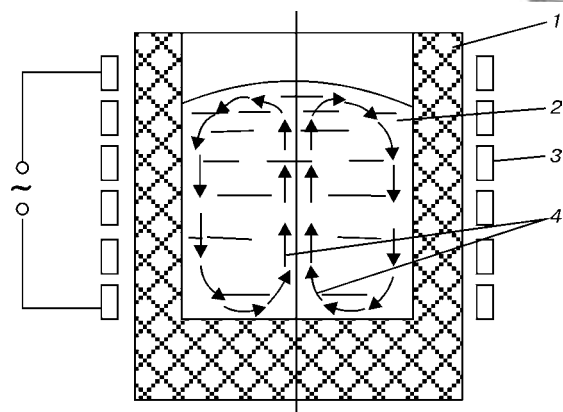


Рис. 3. Схема движения макропотоков металлического расплава в тигле индукционной печи: 1 — тигель; 2 — металлическая ванна; 3 — индуктор; 4 — направление движения макропотоков

Для эффективного удаления примесных компонентов из металлического расплава важно правильно установить скорость подачи хлора и направление его потока относительно направления движения расплавленного металла при его перемешивании в электромагнитном поле индуктора. При однофазном подключении индуктора к источнику питания поток жидкого металла вдоль оси тигля поднимается к поверхности ванны и далее растекается на периферию, т. е. к стенкам тигля (рис. 3) [3]. Поэтому поток хлора должен быть направлен от периферии зеркала ванны к ее центру, что обеспечивает встречное движение реагирующих компонентов (хлора и примесей). Расплавленные драгметаллы также взаимодействуют с хлором, но образуют нестойкие хлориды, которые диссоциируют и тем самым способствуют более полному взаимодействию хлора с примесными компонентами.

На основании результатов экспериментальных плавок были определены оптимальные параметры процесса хлорирования загрязненного лома платины и ее сплавов с родием, содержащих до 2 % примесных благородных металлов: температура металлического расплава при хлорировании 2050 ± 25 °С, расход хлора 100...150 л/ч на 10 кг расплава, время хлорирования 40...60 мин. Это обеспечивает получение металла с суммарным содержанием примесей благородных металлов менее 0,1 % при потере драгметаллов 0,05...0,5 % в зависимости от степени загрязненности исходного металла. Если же исходный металл содержит более 2 % примесей благородных металлов, плавки в атмосфере хлора проводят несколько раз с промежуточным охлаждением расплава до его кристаллизации.

Типичный химический состав металла после одного цикла пирометаллургического аффинажа приведен в табл. 2.

Кроме того, авторами впервые в Украине был разработан и внедрен в производство электроаффинаж в расплаве солей, который позволяет производить более глубокую очистку металла по сравнению с гидрometаллургической. Широко применяемые гидрometаллургические методы



Таблица 2

Сплав	Содержание, % мас						
	Pt	Pd	Rh	Сумма Pt + Pd + Rh	Fe	Cu	Всего примесей
ПлРд-7							
исходный	91,77	0,070	6,1	97,94	1,10	0,40	2,06
аффинированный	93,00	0,069	6,2	99,268	0,44	0,25	0,732
ПлРд-10							
исходный	90,23	9,35	0,018	99,598	0,05	0,30	0,402
аффинированный	90,54	9,32	0,007	99,917	0,009	0,028	0,083

аффинажа металлов платиновой группы обеспечивают получение металла чистотой 99,99 %. В то же время эти процессы характеризуются многооперационностью, значительной длительностью рабочего цикла, вредностью производства, дороговизной утилизации образующихся отходов и, как следствие, приводят к значительному удорожанию продукции.

Для получения особо чистых платиновых сплавов методом электроосаждения в качестве электролита был выбран расплав-раствор эвтектической смеси хлористых солей калия, натрия, цезия с концентрацией ионов платиновых металлов 4...6 % мас, которые вводили в электролит в виде хлоридов. Хлориды платиновых металлов готовили из предварительно очищенного лома. Для этого гранулированный лом растворяли в «царской водке» и полученный раствор переводили в солянокислый, удаляя при этом фильтрацией неметаллические включения и серебро. Полученные хлоркислоты платиновых металлов нагреванием переводили в порошки хлоридов, которые смешивали с порошком солевого электролита. Обезвоженный и дегазированный концентрат электролита в рассчитанном количестве вводили в расплав-раствор.

Процесс электролиза вели в атмосфере очищенного аргона, давление которого над расплавом поддерживали таким, чтобы предотвратить проникновение в камеру электролиза кислорода и паров воды из атмосферы.

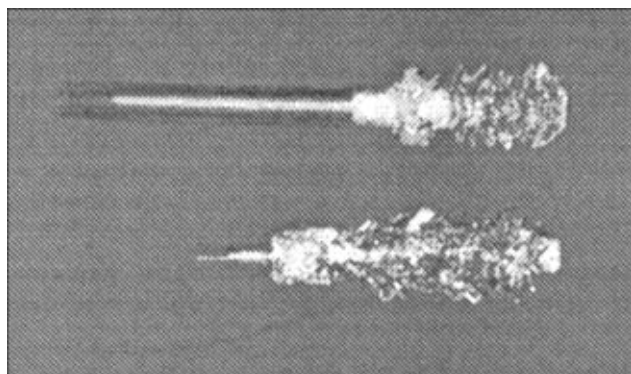


Рис. 4. Катодные осадки аффинированной платины

При разработке промышленной технологии нами были изучены различные факторы, влияющие на стабильность состава и долговечность электролита с использованием экспериментального электролизера, являющегося копией промышленного, но многократно уменьшенного. В литературе отсутствуют данные о взаимодействии хлоридов платиновых металлов с конструкционными материалами электролитической ячейки. Не исследовалось влияние продуктов этого взаимодействия на степень загрязнения аффинированного металла, на стабильность и долговечность электролита.

Как показали результаты выполненных нами исследований, применение в качестве материала для изготовления электролитической ячейки жаропрочной стали 12Х18Н10Т недопустимо, так как в процессе электролиза происходит загрязнение электролита легирующими компонентами этой стали. На основании полученных данных окончательный выбор материала для электролитической ячейки был сделан в пользу графита, пропитанного пироуглеродом.

Разработанная конструкция электролитической камеры обеспечивает унос из электролита хлоридов примесных компонентов и их конденсацию на охлаждаемых элементах электролизера.

Поддерживая в электролизе повышенное давление инертного газа и применяя ступенчатый подъем тока в течение цикла, нам удалось, с одной стороны, существенно подавить образование хлоридов платиновых металлов, а с другой, создать условия, способствующие удалению электроотрицательных примесей из электролита.

В качестве анода применяли переплавленный лом платины и сплавов платины с родием. Использование лома сразу после щелочно-кислотной очистки приводит к быстрому загрязнению электролита и снижению долговечности его работы. Для предотвращения загрязнения катодных осадков в процессе высокотемпературного электролиза катоды изготавливали из платины, имеющей чистоту не менее 99,9 %.

Рафинированный металл осаждается на катоде в виде двумерных дендритов или игольчатых кристаллов (рис. 4). Осажденные при электролизе кристаллы сравнительно легко отделяются от като-



Таблица 3

Платино-родиевый сплав	Содержание благородных металлов, % мас						Содержание примесных металлов, % мас									
	Pt	Pd	Rh	Ru	Ir	Au	Pb	Fe	Si	Sn	Al	Sb	Ag	Cu	Ni	Zn
Исходный	93,47	0,16	5,9	0,001	0,006	<0,001	0,001	0,08	0,005	0,003	0,0015	0,006	0,02	0,3	0,04	0,002
Аффинированный	94,13	0,035	5,8	0,003	0,001	<0,001	0,001	0,002	0,005	0,002	0,001	0,001	0,0045	0,001	0,001	0,001

да, что позволяет его многократно использовать в последующей работе.

Разработанные технологии и оборудование для электроаффинажа позволяют получать платиновые сплавы, содержащие не более $1 \cdot 10^{-3}$ % мас каждой примеси благородных металлов (табл. 3).

При электролитическом аффинаже платиновых металлов возникает проблема регенерации электролита, утратившего свои технологические свойства из-за превышения граничной концентрации примесей благородных металлов и возвращение его в производственный цикл. Кроме того, в отработанном электролите имеется определенное количество металлов платиновой группы, которые необходимо извлечь.

Для этого разработан двухстадийный технологический процесс: электролиз расплавленных хлоридов с использованием инертного анода с целью максимального извлечения благородных металлов с последующим электроосаждением на первой стадии

и осаждение оставшихся в электролите примесей неблагородных металлов на второй стадии.

Разработанные технологии и оборудование отличаются экологической чистотой процессов и низкими энергозатратами. Созданные на НПП «Рубин» производственные мощности позволяют аффинировать электролизом 8...10 кг платины и ее сплавов в сутки при трехсменной работе.

1. *Рытвин Е. И.* Платиновые металлы и сплавы в производстве стеклянного волокна. — М.: Химия, 1974. — 261 с.
2. *Платина, ее сплавы и композиционные материалы* / Е. В. Васильева, Р. М. Волкова, М. И. Захарова и др. — М.: Металлургия, 1980. — 296 с.
3. *Вайнберг А. М.* Индукционные плавильные печи. — М.: Энергия, 1967. — 297 с.

Харьковский физико-технический ин-т
Корпорация «Укростройматериалы», Киев

НПП «Рубин», Харьков

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

Поступила 26.02.01