



УДК 669.187.826

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЕ РАФИНИРОВАНИЕ ПЛАТИНЫ И СПЛАВОВ НА ЕЕ ОСНОВЕ. Сообщение 2. Электронно-лучевое рафинирование сплавов на основе платины

В. А. Савенко, Н. И. Гречанюк, О. В. Чураков

Проведено детальное исследование рафинирования сплавов на основе платины. Разработана промышленная электронно-лучевая технология получения сплавов на основе платины.

Comprehensive investigation of refining alloys on platinum base was carried out. Industrial electron beam technology for producing alloys on platinum base has been developed.

Ключевые слова: электронно-лучевой переплав; платиновые металлы и сплавы; примесные элементы; режимы плавки

В работе [1] представлены результаты получения платины высокой чистоты (не менее 99,99 % мас.). Настоящая работа посвящена проблеме получения сплавов на основе платины.

Лом платиновых металлов и сплавов (в основном лом стеклоплавильных аппаратов, фильерных питателей, химической посуды) содержит значительное количество стекла и ряд металлических примесей. Стекло состоит из следующих оксидов, мас. %: 50... 60 SiO₂, 8... 17 CaO, 7... 15 Al₂O₃, 3... 10 B₂O₃, 1... 2 Fe₂O₃.

Содержание примесей в платиновых металлах и сплавах на основе платины в значительной мере зависит от способов их получения. В промышленности их существует несколько:

гидрометаллургический аффинаж с получением губки платины, порошка родия и последующий индукционный переплав в керамическом тигле;

индукционная плавка в керамическом тигле на воздухе и вакуумно-индукционная плавка в керамическом тигле;

индукционная плавка в керамическом тигле на воздухе и вакуумно-индукционный переплав в медном секционном водоохлаждаемом тигле;

индукционная плавка в керамическом тигле на воздухе и вакуумно-дуговой переплав с нерасходуемым электродом;

индукционная плавка в керамическом тигле на воздухе и вакуумно-дуговой переплав с расходуемым электродом;

индукционная плавка в керамическом тигле на воздухе и электронно-лучевой переплав;

индукционная плавка в керамическом тигле на воздухе и зонная электронно-лучевая плавка.

Несмотря на использование большого количества длительных технологических операций и химических реагентов гидрометаллургический передел позволяет получать платиновые металлы достаточной чистоты отдельно (поэлементно).

Индукционная плавка в керамическом тигле на воздухе дает возможность хорошо перемешивать и усреднять сплавы, окислять часть примесей и ассимилировать их в материал тигля. При окислительной плавке практически не меняется концентрация таких металлов, как палладий, золото, медь. В то же время в процессе индукционной плавки невозможно достичь требуемой чистоты металла по ряду металлических и газовых примесей. Массовая доля кислорода достигает 0,05%. Недостатком этого вида плавки является загрязнение расплава частицами материала тигля.

Индукционной плавке в секционном водоохлаждаемом тигле (холодном тигле) присущи преимущества индукционной тигельной плавки, при этом расплав не загрязняется материалом тигля. Этот способ позволяет производить плавку металлов при любом давлении и получать слитки высокого качества, однако он характеризуется весьма низким энергетическим КПД из-за больших тепловых потерь в медных стенках тигля [2].

Вакуумно-дуговой переплав с нерасходуемым электродом способствует неизбежному загрязнению расплава вольфрамом. Вакуумно-дуговой переплав платины и платиновых сплавов с расходуемым электродом позволяет снизить содержание кислорода в пять раз, углерода и азота в девять раз, фтора, маг-



Таблица 1. Химический состав платинородиевого сплава после окислительной индукционной плавки в периклазовом тигле и последующей ЭЛП

| Наименование продукта | Массовая доля элементов, % | | | | | | | | | | | | | | |
|---|----------------------------|-------|--------|--------|-------|---------|--------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|---------------------|
| | Pt | Rh | Pd | Ir | Fe | Cu | Ni | Pb | Al | Mg | Si | Sn | Zn | B | Ca |
| Исходный лом платинородиевого сплава | 92,64 | 6,68 | 0,08 | 0,0012 | 0,034 | 0,08 | 0,007 | 0,065 | 0,040 | 0,040 | 0,160 | 0,009 | 0,070 | 0,070 | 0,02 |
| Слиток платинородиевого сплава после окислительной индукционной переплава | 92,89 | 6,85 | 0,082 | 0,0014 | 0,012 | 0,077 | 0,002 | 0,009 | 0,005 | 0,030 | 0,007 | 0,002 | 0,008 | 0,001 | 0,004 |
| Слиток платинородиевого сплава после ЭЛП | 92,95 | 6,99 | 0,012 | 0,0015 | 0,010 | 0,004 | 0,0005 | 0,0005 | 0,001 | 0,004 | 0,001 | 0,0005 | 0,0005 | 0,0004 | 0,0005 |
| ТУ 48-1-169-83 | 93±0,3 | 7±0,3 | Σ 0,15 | | 0,025 | Σ 0,025 | | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | | Σ 0,02 | | Не регламентируется |

ния, хлора, серы, калия, кальция, железа, цинка, брома, мышьяка, сурьмы, бария и свинца — на порядок и более, однако содержание меди все же остается высоким. При электродуговой вакуумной плавке очистка сплава происходит не только в результате удаления примесей в газовую фазу, но и за счет их отнесения к верхней (прибыльной) части слитка.

Для подготовки электрода исходные материалы прессуют или сваривают способом аргоно-дуговой сварки вольфрамовым электродом, что является недостатком данного способа плавки и приводит к дополнительным затратам. При этом способе металл ограниченное время находится в расплавленном состоянии и, следовательно, процесс рафинирования не успевает протекать достаточно полно. Выход в годный слиток составляет 41% [3].

Для более глубокой очистки от примесей используют способ электронно-лучевой плавки (ЭЛП), который позволяет снизить содержание газообразных примесей на порядок, значительно уменьшить количество металлических примесей за счет вакуумной дистилляции — перехода примесей в газовую фазу веществ с более высоким, чем у основного металла, парциальным давлением. При ЭЛП неметаллические включения вытесняются на боковую поверхность слитка и в дальнейшем полностью удаляются токарной обработкой его поверхностного слоя.

В процессе ЭЛП в расплавленном состоянии находится верхняя часть металла, которая в ходе плавки перемещается по высоте переплавляемой заготовки. В результате при ЭЛП происходит перераспределение металлических примесей на границе твердый металл–расплав, что характерно для зонной очистки. Совмещение процессов вакуумной дистилляции и зонной очистки позволяет интенсифицировать рафинирование. Необходимо отметить, что данный процесс достаточно дорогостоящий, поскольку в пар переходит до 4% драгоценных металлов.

На ПП «Приднепровский завод цветных металлов» для полного рафинирования исходного лома

платиновых металлов применяют комбинированную технологическую схему:

- гидрометаллургический аффинаж;
- окислительную индукционную плавку;
- ЭЛП.

Гидрометаллургический аффинаж используют для очистки и разделения платиновых металлов. Окислительные индукционные плавки проводят в печи ИЛТ-0,02 в периклазовом тигле. При этом примеси в оксидной форме, присутствующие в исходном сырье, взаимодействуют с материалом тигля — периклазом, образуя сложные оксидные соединения на основе MgO-шпинели, находящиеся в твердо-жидком состоянии при значениях температуры процесса до 2000 °С. Рафинирующего эффекта индукционной плавки в керамическом тигле достигают вследствие ассимиляции оксидных включений стенками тигля. Результаты очистки лома стеклоплавильных аппаратов после окислительной индукционной плавки приведены в табл. 1.

Анализ результатов табл. 1 показывает, что данный способ позволяет существенно снизить содержание в металле алюминия, кремния, кальция, бора, в сравнении с исходным. Однако незначительное количество ряда металлических примесей переходит в расплав из компонентов стекла (алюминий, кальций, железо, кремний). Кроме того, в металле присутствуют частицы периклаза. Поэтому на следующей стадии переработки используют ЭЛП в печи УЭ-178.

Электронно-лучевая установка УЭ-178М оборудована плосколучевой пушкой П-103 конструкции ИЭС им. Е. О. Патона, расположенной над кристаллизатором и расплавляемой заготовкой. Пушка имеет программируемую развертку луча. Заготовку подают в зону плавки с помощью механизма боковой подачи по направляющему желобу. Плавку осуществляют непосредственно в кристаллизатор в капельном режиме при остаточном давлении в рабочей камере 5×10^{-2} Па [1]. Определены оптимальные



Таблица 2. Распределение родия в объеме платинородиевого слитка

| № слитка | Точки отбора проб | Массовая доля родия в сплаве, % |
|----------|-------------------|---------------------------------|
| П-311-4 | 1 | 9,81 |
| | 2 | 9,75 |
| | 3 | 9,75 |
| П-323-16 | 1 | 10,03 |
| | 2 | 10,10 |
| | 3 | 10,07 |
| П-294-7 | 1 | 9,92 |
| | 2 | 9,89 |
| | 3 | 9,87 |

режимы плавки, при которых достигают необходимого уровня рафинирования и имеют минимальные потери платиновых металлов, являющихся основой сплава.

Важным положительным моментом при ЭЛП является сохранение в значительной степени содержания родия в сплаве и достаточно однородное распределение его в слитке (табл. 2). Для изучения характера распределения родия в объеме слитка его разрезали пополам и отбирали пробу стружки с разных участков: цилиндрической поверхности (точка 1), середины (точка 2) и половины радиуса слитка (точка 3). Содержание родия в точках отбора проб приведено в табл. 2.

Распределение родия в слитках после ЭЛП достаточно равномерное.

Основное внимание при исследовании было сосредоточено на определении оптимальных режимов электронно-лучевого рафинирования сплава Pt–Rh от палладия, присутствующего в ломе стеклоплавильных аппаратов (табл. 3).

Коэффициент рафинирования в приведенных опытных плавках изменялся от 3,4 до 27,3, опти-

мальный ток луча при рафинировании сплава Pt–Rh от палладия равнялся 1,7 А. При таком токе луча удельная мощность нагрева составила 0,54 кВт/см². Анализ влияния скорости плавки на степень рафинирования проведен при условии подвода одной и той же мощности нагрева, т. е. при токе электронного луча 1,7 А. В случае снижения скорости плавки увеличивается продолжительность выдержки металла в жидком состоянии и испарения металлов и, следовательно, повышается степень рафинирования (табл. 3).

При уменьшении скорости плавки ниже 4,5 кг/ч сокращается общий процент выхода Me в слиток, поскольку основные компоненты (платина и родий), испаряясь, частично переходят в конденсат.

Для глубокой очистки целесообразно проводить двукратное рафинирование. С увеличением количества переплавов степень рафинирования повышается интенсивнее, чем показатели скорости переплава и выхода годного сплава.

Палладий и другие легкоплавкие металлы удаляются существенно ниже уровня, установленного ГУ 48-1-169–83. Содержание в сплаве иридия практически не изменяется и в процессе многократного использования накапливается. При необходимости разделения платиновых металлов используют гидрометаллургический аффинаж. Плохо удаляется железо, что объясняется наличием довольно сильной химической связи в системе Fe–Pt. Энергия Гиббса при атомной доле железа в системе Fe–Pt от 0,1 и выше составляет около 73,6 Дж/моль [4].

Экспериментальные плавки по рафинированию платины и платинородиевого сплава от железа с содержанием железа от 0,1 до 1,5 % показали неэффективность использования ЭЛП. Поэтому на ГП «Приднепровский завод цветных металлов» разработан двухстадийный способ пирометаллургическо-

Таблица 3. Технологические параметры рафинирования сплава Pt–Rh от палладия при различных режимах ЭЛП

| Массовая доля палладия, % | | Коэффициент рафинирования | Скорость плавки, кг/ч | Ток луча, А | Выход в слиток при ЭЛП, % |
|---------------------------|-----------|---------------------------|-----------------------|-------------|---------------------------|
| В исходном сырье | После ЭЛП | | | | |
| 0,99 | 0,160 | 6,2 | 6,8 | 1,7 | 97,70 |
| 0,92 | 0,100 | 9,2 | 5,2 | 1,7 | 96,40 |
| 0,24 | 0,035 | 6,9 | 6,0 | 1,7 | 97,10 |
| 0,24 | 0,060 | 4,0 | 6,7 | 1,7 | 99,20 |
| 0,84 | 0,110 | 7,6 | 6,9 | 1,9 | 98,30 |
| 0,69 | 0,200 | 3,4 | 7,3 | 1,8 | 99,50 |
| 0,92 | 0,170 | 5,4 | 5,6 | 1,6 | 99,00 |
| 1,16 | 0,060 | 19,3 | 4,2 | 1,8 | 95,30 |
| 1,04 | 0,120 | 8,6 | 4,2 | 1,7 | 97,71 |
| 3,00 | 0,180 | 16,6* | 3,1 | 1,7 | 96,80 |
| 2,92 | 0,120 | 24,3* | 2,8 | 1,7 | 96,60 |
| 3,00 | 0,110 | 27,3* | 2,6 | 1,7 | 96,20 |
| 3,00 | 0,150 | 20,0* | 2,9 | 1,7 | 96,70 |
| 3,00 | 0,140 | 21,4* | 2,9 | 1,7 | 96,80 |

* Двойной ЭЛП.



Таблица 4. Химический состав платиnorodиевого сплава после индукционной плавки в атмосфере хлора в периклазовом тигле и последующей ЭЛП

| Наименование продукта | Массовая доля элементов, % | | | | | | | | | | | | | | |
|---|----------------------------|-------|--------|--------|-------|---------|--------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|---------------------|--------|
| | Pt | Rh | Pd | Ir | Fe | Cu | Ni | Pb | Al | Mg | Si | Sn | Zn | B | Ca |
| Исходный лом платиnorodиевого сплава | 92,07 | 6,47 | 0,050 | 0,0012 | 1,250 | 0,060 | 0,007 | 0,015 | 0,040 | 0,008 | 0,060 | 0,009 | 0,005 | 0,070 | 0,01 |
| Слиток платиnorodиевого сплава после индукционного переплава с подачей хлора в реакционную зону | 92,89 | 6,85 | 0,082 | 0,0014 | 0,012 | 0,077 | 0,002 | 0,009 | 0,005 | 0,030 | 0,007 | 0,002 | 0,008 | 0,001 | 0,004 |
| Слиток платиnorodиевого сплава после ЭЛП | 92,95 | 6,99 | 0,012 | 0,0015 | 0,010 | 0,004 | 0,0005 | 0,0005 | 0,001 | 0,004 | 0,001 | 0,0005 | 0,0005 | 0,0004 | 0,0005 |
| ТУ 48-1-169-83 | 93±0,3 | 7±0,3 | Σ 0,15 | | 0,025 | Σ 0,025 | | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | | Σ 0,02 | Не регламентируется | |

го рафинирования такого сырья, предусматривающий на первой стадии индукционную плавку платиновых металлов с подачей хлора в реакционную зону, а на второй — ЭЛП [5]. Результаты двухстадийного переплава лома фильерного питателя, использованного для производства базальтового волокна, приведены в табл. 4.

Этим же способом рафинируется конденсат ЭЛП до достаточной чистоты и возвращается в производство стеклоплавильных аппаратов. Анализ результатов ЭЛП (табл. 1–4) показал, что металл соответствует требованиям ТУ 48-1-169-83. Потери благородных металлов при переплаве лома стеклоплавильных аппаратов составляют менее 0,5 мас. %.

В результате проведения опытных плавок получены слитки сплава Pt–Rh, из которых изготовлены стеклоплавильные аппараты (СПА). При среднем ресурсе работы таких СПА, равном 160... 180 сут, аппараты, изготовленные из опытных слитков сплава Pt–Rh на ГП «ПЗЦМ», отработали более 300 сут.

На ГП «ПЗЦМ» освоено производство слитков благородных металлов и сплавов на их основе, химической посуды, термоэлектрических преобразователей и других изделий из платиновых металлов.

1. *Электронно-лучевое* рафинирование платины и сплавов на ее основе. Сообщение 1. Электронно-лучевое рафинирование платины // В. А. Савенко, Н. И. Гречанюк, О. В. Чураков // Современ. электрометаллургия. — 2008. — № 1. — С. 16–18.
2. *О применении* индукционного переплава в секционном кристаллизаторе для утилизации отходов платиновых сплавов / И. В. Шейко, Н. И. Тимофеев, В. А. Дмитриев и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1990. — № 2. — С. 96–99.
3. *Исследование* возможности применения новых методов плавки для получения сплавов платиновых металлов. Отчет о НИР (промежуточный). — М.: Гиредмет, 1985. — 69 с.
4. *Туркдоган Е. Н.* Физическая химия высокотемпературных процессов. — М.: Металлургия, 1988. — 341 с.
5. *Пат. 75300 Украина, МПК С 22 В 11.* Способ рафинирования платины и платиновых сплавов / В. А. Кадочников, В. А. Савенко, А. В. Майор, О. М. Зеленский. — Оpubл. 15.03.2006, Бюл. № 3.

НПП «ГЕКОНТ», Винница

Поступила 08.11.2007