

УДК 669.23: 620.98

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЙ СПОСОБ ПЕРЕВОДА В РАСТВОРИМУЮ ФОРМУ МЕТАЛЛОВ-СПУТНИКОВ ПЛАТИНЫ

© 2012 Е.А. Павлов¹, Э.В. Мальцев¹, А.А. Гушинский¹, В.Н. Ефимов¹, Н.Б. Хмелев¹,
А.П. Скуратов²

¹ ОАО «Красцветмет», г. Красноярск

² Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Представлены известные способы перевода упорных металлов-спутников платины в их растворимые формы. Предложено с этой целью использовать способ внепечной металлотермии, основанный на инициации самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, сопровождающегося выделением тепла. Протекание данной экзотермической реакции сопровождается образованием растворимых интерметаллидных форм металлов-спутников платины с восстановленным и разогретым до жидкого состояния железом. Проведена лабораторная апробация предложенного способа.

Ключевые слова: металлы-спутники платины, металлотермия, самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Металлы-спутники платины (МСП) – родий, иридий и рутений, отличаются повышенной устойчивостью к различным химическим реагентам, что обуславливает сложность их перевода в растворимую форму. Повышенная устойчивость определяется высокой энергией кристаллической решетки целевых компонентов. Среди наиболее распространенных способов повышения реакционной способности МСП можно выделить следующие: спекание с перекисью бария [1], сплавление с перекисью натрия [2], электрохимическое растворение [3], сплавление с различными металлами: цинком [4], оловом [5], свинцом [6] с целью понижения энергии кристаллической решетки вновь образованных соединений. Реализация большинства перечисленных способов требует использования печного оборудования и высокой температуры. Так, процессы сплавления концентратов МСП с перекисью натрия и спекания с перекисью бария протекают при температурах 600-950°C, при этом

массивность печей определяет значительные энергозатраты, связанные с большой продолжительностью (до 10-12 ч) их предварительного нагрева и вывода оборудования в рабочий режим. Сплавление с различными металлами требует еще более высокой температуры (1400-1700°C), использования дорогостоящего печного оборудования и связано с большими затратами на горючие и расходные материалы: тигли, системы нагрева и контроля процесса, газоочистку. Электрохимическое растворение МСП не требует высоких температур, однако является очень медленным процессом и не может рассматриваться как промышленный способ переработки таких продуктов.

В настоящей работе рассматривается возможность использования быстрого и энергосберегающего способа перевода МСП в растворимые формы путем инициации и осуществления процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) – метода известного и применяемого в других областях техники и с другими целями [7, 8]. Так, в процессах горения химическое превращение веществ сопровождается интенсивным выделением энергии, тепло- и массообменом в реакционной смеси [7]. Горение может быть реализовано в различных средах: газообразных, конденсированных и многофазных. Применительно к поставленной задаче из всего многообразия реакций горения нами выбран и рассматривается окислительно-восстановительный процесс в смесях порошков оксидов металлов и металлов-восстановителей – внепечная металлотермия [8]. Химическая схема

Павлов Евгений Александрович, кандидат технических наук, начальник отделения опытно-производственного цеха. E-mail: pea@krastsvetmet.ru

Мальцев Эдуард Владимирович, заместитель генерального директора – главный инженер. E-mail: emalcsev@krastsvetmet.ru

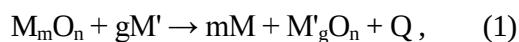
Гушинский Андрей Анатольевич, инженер-исследователь

Ефимов Валерий Николаевич, кандидат химических наук, начальник участка опытно-производственного цеха

Хмелев Николай Борисович, заместитель начальника цеха

Скуратов Александр Петрович, доктор технических наук, профессор кафедры «Теплотехника и гидродинамика»

процесса внепечной металлотермии описывается следующей реакцией:



где M_mO_n – оксид восстанавливаемого металла, M' – металл-восстановитель с более высоким сродством к кислороду, m , g и n – коэффициенты реакции, Q – теплота реакции горения.

В металлотермических процессах выделяется настолько много тепловой энергии, что высокая температура (до 2000-3500°C) развивается без подвода дополнительной энергии извне, реакция протекает в режиме самораспространения и с высокой скоростью. Для осуществления внепечного перевода МСП в растворимые формы необходимо, чтобы металл восстанавливаемого оксида в режиме протекания СВС реагировал с присутствующими в шихте целевыми компонентами, обеспечивая, тем самым, повышение их реакционной способности. Металл-восстановитель должен обладать повышенным, по сравнению с восстанавливаемым металлом, сродством к кислороду.

Промпродуктом аффинажного производства, содержащим целевые компоненты – МСП, которые необходимо перевести в растворимую форму, может служить нерастворимый остаток (НО) тяжелого сплава. Данный промпродукт содержит не только МСП, но и ряд благородных металлов, а также кремнезем (SiO_2). Форма нахождения МСП – устойчивые к различным видам гидрометаллургического воздействия рентгеноаморфные интерметаллиды, которые, исходя из оценки их восстановительной способности по энтальпиям образования оксидов в конденсированных фазах по диаграмме Гюртлера [9], не могут быть использованы в качестве восстановителей в металлотермической реакции (1). Двухокись кремния ввиду прочности кристаллической решетки и её недостаточного количества в промпродукте, не рассматривается как восстанавливаемый оксид. Таким образом, состав упорного промпродукта (НО) не позволяет за счет его компонентов активировать содержащиеся в нем МСП в режиме реакции СВС.

Для решения поставленной задачи необходимо:

1. Обосновать и выбрать состав реагентов разогревающей смеси, обеспечивающий протекание СВС при подшихтовке в неё требуемого количества упорного промпродукта аффинажного производства.

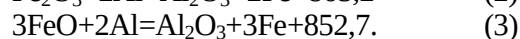
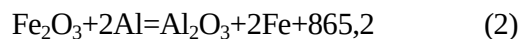
2. Обеспечить в результате протекания СВС перевод целевых компонентов (Rh, Ir, Ru) в растворимые формы.

В работе [10] обсуждается возможность переработки жидких отходов аффинажного

производства путем оптимизации технологических параметров процесса выделения из них магнетита ($FeO \cdot Fe_2O_3$) и способы его дальнейшей утилизации. В результате была определена конечная форма товарного продукта, получаемого из магнетита – порошкообразное восстановленное железо, и предложена технология его получения. Дальнейшее использование полученного железного порошка возможно в технологическом цикле аффинажа в процессе цементации, что обеспечило бы рецикл железного реагента. Кроме изложенного выше способа, перспективным направлением возможной утилизации получаемого магнетита может быть рассмотрено его использование в качестве оксида восстанавливаемого металла – компонента металлотермической шихты.

Из анализа фазовых диаграмм Fe-(Rh, Ir, Ru) усматривается возможность взаимодействия МСП с железом при определенных условиях протекания СВС. В соответствии с правилом Жемчужного [8], для успешного развития металлотермического восстановления без внешнего подогрева термичность шихты должна быть больше 2300 кДж/кг-исх. шихты. Развитие и протекание реакции горения в режиме СВС с оксидами железа возможно при использовании в качестве металлов-восстановителей Si (силикотермия), Mg (магниетермия), Al (алюмотермия), Ca (кальциетермия). Оксиды всех этих элементов-восстановителей характеризуются меньшими значениями свободной энергии образования (ΔG°_T) в рассматриваемом интервале температур, по сравнению с оксидами железа. Из данного перечня металлов наиболее технологичным, как для приготовления шихты, так и для дальнейшей переработки продукта СВС, является порошок металлического Al.

Таким образом, в качестве реакционной смеси выступает шихта со стехиометрическим соотношением компонентов ($FeO \cdot Fe_2O_3$) и Al в соответствии с протекающими между ними реакциями (2, 3).



Термичность реакций (q) рассчитывалась по формуле:

$$q = -\Delta H^\circ / \Sigma M_{исх} = 3750 \text{ кДж/кг-исх. шихты} \quad (4)$$

где $-\Delta H^\circ$ – тепловой эффект, кДж/кг-моль; $\Sigma M_{исх}$ – масса исходных компонентов шихты, кг.

Для протекания синтеза в режиме самораспространения с учетом правила Жемчужного степень разбавления шихты может составлять до 45% масс. Неравновесные интерметаллические соединения МСП с железом характеризуются

низкой энергией кристаллической решетки, что обеспечивает их повышенную химическую активность. Для осуществления способа перевода МСП в растворимую форму была разработана конструкция реактора (рис. 1). Эксперименты выполняли с использованием концентрата (К), содержащего благородные металлы, состав которого приведен в табл. 1. Расчетную навеску концентрата шихтовали с реакционной смесью (РС) при различном массовом соотношении. Представительную часть шихты загружали в тигель, утрамбовывали до определенного объема, соответствующего требуемой насыпной плотности, тигель помещали в реактор (рис. 1) в котором создавали среду инертного газа (аргона) или оставляли воздушную среду. Результаты по извлечению благородных металлов из упорного концентрата в раствор представлены в табл. 2.



Рис. 1. Экспериментальная установка для проведения СВС

Таблица 1. Содержание благородных металлов в исходном концентрате МСП

Элемент	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Au
% масс.	7,186	11,228	5,291	5,328	10,553	2,021

Таблица 2. Результаты извлечения МСП в раствор после гидрометаллургического вскрытия продукта, полученного методом СВС, при взаимодействии исходного концентрата с реакционной смесью

№ п/п	Соотношение К : РС	Среда	Разделение продуктов термообработки	Извлечение в раствор, % масс.			
				Rh	Ir	Ru	Суммарное (Rh, Ir, Ru)
1	1 : 0,67	аргон	нет	56,34	56,32	56,87	56,60
2	1 : 1	аргон	нет	91,14	> 99	88,90	92,24
3	1 : 1,22	аргон	нет	92,95	96,00	95,54	95,01
4	1 : 1,22	аргон	да	84,27	79,86	80,21	81,14
5	1 : 1,22	воздух	нет	71,52	66,91	69,36	70,35
6	1 : 1,5	аргон	нет	87,83	91,56	86,35	88,04

С помощью электрического запала «нихромовая спираль» инициировали реакцию, протекающую с выделением тепла, в режиме СВС. Затем тигель охлаждали, извлекали продукты синтеза, отделяли металлическую фазу от шлака, измельчали ее в центробежной мельнице и направляли на гидрометаллургическое вскрытие.

Выводы:

1. Предложен и обоснован новый энергосберегающий способ перевода в растворимые формы металлов-спутников платины (Rh, Ir, Ru), содержащихся в упорных коллективных концентратах, методом СВС [11].

2. Экспериментально показана высокая эффективность предложенного метода на примере алюмотермической обработки упорного концентрата МСП.

3. Установлены параметры процесса СВС, позволяющие на 90% и более переводить МСП в растворимые формы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Мустафина, Г.Ф. Исследование взаимодействия родия, иридия и рутения с окисью кальция и перекисью бария / Г.Ф. Мустафина, Ю.А. Сидоренко, А.А. Крапивко // Химия, анализ и технология платиновых металлов: Тезисы докладов XIV Всесоюзного Черняевского совещания. – Новосибирск, 1989. С. 120.
2. Гинзбург, С.И. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота / С.И. Гинзбург, К.А. Гладышевская, Н.А. Езерская и др. – М.: Наука, 1965. 344 с.
3. Красиков, Б.С. Некоторые данные по электрохимическому растворению платиновых металлов / Б.С. Красиков, А.М. Миленин. – М.-Л.: Наука, 1965. 165 с.

4. *Beamish, F.E.* A Critical Review of Methods for Isolating and Separating Noble Metals / *F.E. Beamish, W.A. McBryde* // *Anal.Chem.* 1953. B.25, p.16.
5. *Pollard, W.* Determination of platinum metals // *Bull. Inst. Min.Met.* 1948. №497. P. 9.
6. *Плаксин, И.Н.* Усовершенствование метода пробирного анализа благородных металлов / *И.Н. Плаксин, Н.Я. Семенова, А.З. Санько*. – М.: Цветметинформация, 1967. С. 8.
7. *Мержанов, А.Г.* Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов // *Успехи химии.* Т. 72, №4. С. 323-346.
8. Внепечная металлургия. – М., Министерство цветной металлургии СССР, ЦИИН, 1956. С. 96.
9. Справочник металлурга по цветным металлам. Под ред. Н. Н. Мурач – М.: Металлургиздат. 1947, Т. 2. С. 783.
10. *Мальцев, Э.В.* Рециклинг железного порошка в технологии аффинажного производства – один из путей повышения экологической безопасности. / *Э.В. Мальцев, Н.Н. Собачинский, Н.Б. Хмелев, Е.А. Павлов* // *Цветные металлы.* 2012. № 8. С. 45-49.
11. Патент РФ №2309999 *Павлов Е.А., Москалев А.В., Глухов В.Н.* и др. Способ извлечения благородных металлов из концентратов.

ENERGY SAVING WAY OF TRANSFER IN SOLUBLE FORM THE METALS-SATELLITES OF PLATINUM

© 2012 E.A. Pavlov¹, E.V. Maltsev¹, A.A. Gushchinskiy¹, V.N. Efimov¹, N.B. Hmelev¹,
A.P. Skuratov²

¹ JSC “Krastsvetmet”, Krasnoyarsk

² Siberian Federal University, Krasnoyarsk

Known ways of transfer the obstinate metals-satellites of platinum to their soluble forms are presented. It is offered to use for this purpose the way of extra oven metalthermic method, based on initiation the self-extending high-temperature synthesis, being accompanied by heat release. Course of this exothermal reaction is accompanied by formation the soluble intermetallic forms of metals-satellites of platinum with iron, restored and warmed to liquid state. Laboratory approbation of the offered way is carried out.

Key words: *metals-satellites of platinum, metal thermic method, self-extending high-temperature synthesis*

Evgeniy Pavlov, Candidate of Technical Sciences, Chief of the Experimental-Production Department of the Shop. E-mail: pea@krastsvetmet.ru

Edward Maltsev, Deputy General Director – Chief Engineer. E-mail: emalcsev@krastsvetmet.ru

Andrey Gushchinskiy, Engineer-Researcher

Valeriy Efimov, Candidate of Chemistry, Chief of the Section of the Experimental-Production Shop

Nikolay Hmelev, Deputy Chief of the Shop

Alexander Skuratov, Doctor of Technical Sciences, Professor at the Department “Heating Engineering and Hydraulic Gas Dynamics”