

На правах рукописи



ПУХОВА ОЛЬГА ЕВГЕНЬЕВНА

РАФИНИРОВАНИЕ ПЛАТИНЫ И ПЛАТИНОРОДИЕВЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ
ИНДУКЦИОННОЙ ПЛАВКИ С ГАРНИСАЖЕМ ИЗ ПОРОШКА ГЛИНОЗЕМА

Специальность 2.6.2 - Metallургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва - 2023

Работа выполнена в институте перспективных материалов и технологий федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»

Научный руководитель: **Гаврилов Сергей Александрович**
Доктор технических наук, профессор, директор Института перспективных материалов и технологий НИУ «МИЭТ»

Официальные оппоненты: **Бажин Павел Михайлович**
Доктор технических наук, заместитель директора по научной работе ФГБУ науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук

Кабанова Елизавета Генриховна
Кандидат химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Ведущая организация – ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Защита состоится «15» июня 2023 г. в 11 ч 00 мин на заседании диссертационного совета 24.1.078.03 (Д 002.060.03), созданного на базе ФБГУ науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49, БКЗ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИМЕТ РАН, а также на официальном сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru> и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru>

Автореферат разослан « » 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.т.н.



Ветчинкина Т.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования: Платиновые металлы (ПМ), их сплавы и соединения обладают уникальными свойствами и потому широко применяются в различных областях науки и техники. Источниками платиновых металлов являются наряду с минеральным сырьем различные виды техногенного и вторичного сырья.

Пирометаллургическое рафинирование в порошке, реализованное в производстве АО «НПК «Суперметалл» под руководством В.В. Васекина заслуживает особого внимания, так как позволяет очищать сплавы от загрязняющих примесей без разделения на отдельные драгоценные металлы (ДМ). Преимуществом метода является то, что получаемые сплавы по технологическим и эксплуатационным свойствам отвечают всем требованиям, предъявляемым к сплавам для изделий технического назначения. Несмотря на то, что этот метод широко известен, имеющиеся данные о механизме удаления примесей и о влиянии различных факторов на скорость процесса разрознены и немногочисленны. Примесные элементы оказывают сильное влияние на физические и механические свойства ПМ, поэтому одной из главных характеристик платиновых металлов и их сплавов является их чистота. Среди примесей, загрязняющих платиновые сплавы в процессе их эксплуатации, наиболее трудноудаляемой является медь [1А, 2А]. Легко проникая в структуру платиновых сплавов и образуя ряд твердых растворов, медь оказывает негативное влияние на эксплуатационные характеристики изделий на их основе. В связи с этим, актуальным является комплексное исследование физико-химических процессов, протекающих при рафинировании в порошке, а также экспрессное и достоверное определение примесей на каждом цикле рафинирования с целью повышения эффективности процесса за счет сокращения количества и длительности технологических операций.

Цель работы - повышение эффективности пирометаллургического рафинирования платины и платинородиевых сплавов индукционной плавкой с гарнисажом из порошка глинозема.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить **следующие задачи:**

- выбрать объекты исследования и диагностические методы исследования;
- разработать методику определения примесей в платинородиевых сплавах методом атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра;
- исследовать технологический процесс пирометаллургического рафинирования платины и платиновых сплавов с использованием индукционной плавки с гарнисажом из глинозема, включающий исследование структуры и свойств рафинирующего порошка;
- установить механизм извлечения в гарнисаж примеси меди из рафинируемого расплава в процессе пирометаллургического рафинирования;

- установить влияние содержания родия в расплаве, дисперсности порошка и насыпной плотности на скорость рафинирования;
- изучить влияние состава газовой среды в системе газ-расплав-порошок на процесс очистки;
- исследовать структуру и свойства гарнисажного слоя и механизм взаимодействия примеси с рафинирующим порошком;
- определить физико-химические особенности процессов при пирометаллургическом рафинировании платинородиевых сплавов, взаимодополняющими методами диагностики;
- скорректировать технологический процесс окислительного пирометаллургического рафинирования в АО «НПК «Суперметалл».

Научная новизна:

1. Установлено, что в процессе индукционной плавки вторичного сырья содержание примеси меди в сплаве PtRh90-10 снижается с 0,05 масс. % до 0,0042 и с 0,05 масс. % до 0,0008 масс. % в сплавах после 10 циклов рафинирования с увеличением насыпной плотности порошка с 2,074 г/см³ до 2,165 г/см³.
2. Расчетно-экспериментальным путем установлено, что при рафинировании вторичного сырья PtRh90-10 степень очистки растет с увеличением насыпной плотности рафинирующего порошка. И составляет ~25 % от исходного содержания за один цикл при насыпной плотности 2,074 г/см³, ~30 % - при использовании порошка с насыпной плотностью 2,101 г/см³ и ~35% - при насыпной плотности порошка - 2,165 г/см³.
3. На модельных образцах платины и сплавов PtRh90-10, PtRh80-20 установлены скорости рафинирования при индукционной плавке с гарнисажем из порошка глинозема от примеси меди при ее содержании в исходном материале на уровне 0,05 масс.%, которые изменялись с $2,52 \cdot 10^{-7}$ до $2,84 \cdot 10^{-8}$ моль/с для Pt; с $4,84 \cdot 10^{-7}$ до $7,82 \cdot 10^{-8}$ моль/с для PtRh90-10; с $5,13 \cdot 10^{-7}$ до $1,07 \cdot 10^{-7}$ моль/с для PtRh80-20.
4. Установлен эффект роста скорости рафинирования от примеси меди при индукционной плавке в среде кислорода модельных сплавов PtRh90-10, PtRh80-20 по сравнению с платиной в 1,9 и 2,0 раза, соответственно, что обусловлено увеличением градиента температур в печи и смачиваемости рафинирующего порошка расплавом.
5. Расчетно-экспериментальным путем установлено, что при рафинировании вторичного сырья сплавов Pt, PtRh90-10, PtRh80-20 степень перехода примеси меди из расплава в порошок постоянна для каждого цикла и составляет ~ 20 % от исходного содержания за один цикл для Pt, ~ 25 % для сплава PtRh90-10 и ~ 38 % для PtRh80-20.
6. Предложен механизм «безаффинажного» рафинирования платины и платинородиевых сплавов от примеси меди методом индукционной плавки с гарнисажем из порошка гли-

нозема, основанный на диффузии меди в гарнисажный слой между частицами порошка, химической реакцией $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{CuAlO}_2$ и проплавлением отдельных частиц Al_2O_3 , контактирующих с расплавом ниже 2323 К.

Практическая значимость:

1. Сокращено примерно на треть количество операций очистки, что привело к уменьшению безвозвратных потерь платиновых металлов (ПМ) также приблизительно на треть; сократилось количество ПМ, перешедших в гарнисаж, при переработке вторичных источников платины и платинородиевых сплавов методом индукционной плавки с гарнисажем из порошка глинозема.
2. Установлены коэффициенты излучательной способности Pt и сплавов PtRh90-10, PtRh80-20, необходимые для точного (менее 5 отн. %) определения температуры расплава в процессе рафинирования с применением инфракрасного высокотемпературного пирометра MLG 225 Laborant.
3. Разработана и внедрена в Испытательной лаборатории АО «НПК «Суперметалл» оригинальная унифицированная методика атомно-эмиссионного анализа с улучшенными метрологическими характеристиками для нестандартных платинородиевых сплавов, обеспечивающая экспрессный контроль за содержанием примесей в платинородиевых сплавах (при содержании родия 0,1-36 масс. %) в процессе рафинирования.
4. Разработаны уравнения для предварительного расчета количества циклов рафинирования для сплавов PtRh90-10, PtRh80-20 в зависимости от содержания примеси меди в них, что позволяет прогнозировать производственный процесс и алгоритм действий для повышения эффективности реализации рафинирования платины и платинородиевых сплавов методом индукционной плавки с гарнисажем из порошка глинозема.
5. На основе разработанных методик и полученных экспериментальных результатов предложены рекомендации по насыпной плотности и размеру частиц рафинирующего порошка, по предварительной очистке высокородиевых сплавов и предварительному расчету количества циклов очистки, а также по периодическому контролю температуры расплава в процессе рафинирования с применением методики высокоточного определения температуры при помощи ИК-пирометра. Сроки переработки вторичного сырья Pt и PtRh сплавов, содержащих примеси меди пирометаллургическим рафинированием, сократились на 30 % в производстве АО «НПК «Суперметалл» (акт внедрения).

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследований особенностей физико-химических процессов в ходе очистки платины и платиновых сплавов от примесей методом пирометаллургического рафинирования:

1.1 Механизм перехода примеси меди в гарнисаж за счет ее химического взаимодействия с порошком.

1.2 Зависимость снижения концентрации меди от числа циклов плавки со сменным гарнисажем. При этом с уменьшением концентрации меди в расплаве скорость рафинирования уменьшается по гиперболе.

1.3 Рассчитанные коэффициенты диффузии меди из расплава платинородиевого сплава на каждом цикле пирометаллургической очистки в зависимости от числа циклов. Коэффициент диффузии изменялся в образце с содержанием Cu - 0,034 масс. % от $2,19 \cdot 10^{-3}$ до $1,39 \cdot 10^{-5}$ см²/с, в образце с содержанием Cu- 0,043 масс. % от $1,25 \cdot 10^{-3}$ до $8,8 \cdot 10^{-6}$ см²/с. Коэффициент диффузии уменьшается за счет уменьшения потока диффундирующего элемента - Cu.

1.4 Установленная зависимость коэффициента диффузии от времени пирометаллургической очистки, которая подтверждает, что зависимость коэффициента диффузии меди от ее концентрации в платинородиевом сплаве описывается законом Фика.

2. Методика атомно-эмиссионного определения примесей в нестандартных по основному составу платинородиевых сплавах с улучшенными метрологическими характеристиками (св. № 222.0105/RA.RU.311866/2017).

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертация полностью соответствует паспорту научной специальности 2.6.2 - Metallurgy черных, цветных и редких металлов. В частности, областям исследований: расплавления и кристаллизации расплавов, пирометаллургические процессы рафинирования, снижение расхода материальных и энергетических ресурсов при получении металлов и сплавов повышенного качества. Кинетика металлургических процессов.

Личный вклад автора состоит в постановке задач исследования, непосредственном участии в проведении экспериментов, обработке и интерпретации результатов исследований, разработке методики определения примесей методом ДАЭС для нестандартных платинородиевых сплавов, обобщении и обосновании всех защищаемых положений.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 14 работ, в том числе 3 статьи в российских научных журналах (из перечня ВАК), 2 статьи в зарубежных индексируемых научных журналах и 8 тезисов докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех основных глав с выводами, общих выводов, содержит 160 страниц машинописного текста, включая 38 таблиц, 68 рисунков, 2 приложения и список использованных источников отечественных и зарубежных авторов из 146 наименований.

Содержание работы

Глава 1. Аналитический обзор литературы по методам рафинирования

В литературном обзоре рассмотрены свойства платины и платинородиевых сплавов и их роль в промышленности, влияние загрязняющих примесей на свойства платинородиевых сплавов, современные методы рафинирования металлов платиновой группы, выбор методов рафинирования в зависимости от поставленных задач, плавка с гарнисажем и проблема удаления примеси меди.

Обобщение данных о влиянии примесных элементов на свойства платиновых и платинородиевых сплавов и способах очистки ПМ позволило обосновать необходимость разработки оптимальных условий очистки ПМ, а также методики достоверного и экспрессного определения примесей в рафинируемых сплавах.

Глава 2. Объекты и методы исследования

Исследуемыми объектами в работе (Таблица 1) были выбраны образцы платины и платинородиевых сплавов, подлежащие рафинированию, исходный рафинирующий порошок и образовавшийся гарнисажный слой, а также отходы производства.

Таблица 1 Объекты исследования

Объект исследования	Основной состав, масс. %	Содержание примесей, масс. %	Цель эксперимента	Происхождение
порошок Al ₂ O ₃ г, мкм-55-65	α- Al ₂ O ₃ >98%	следы Si, Fe, K, Na	исследование влияния дисперсности и насыпной плотности	коммерческий порошок
порошок Al ₂ O ₃ г, мкм- 110-125	α- Al ₂ O ₃ >98%	следы Si, Fe, K, Na		
порошок Al ₂ O ₃	α- Al ₂ O ₃ >98%	следы Si, Fe, K, Na		смесь
PtRh10	Pt-90, Rh-10	Cu-0,173, Pd-0,01, остальные <0,005	определение количества меди за 1 цикл очистки	вторичное сырье
PtRh10	Pt-90, Rh-10	Cu-0,050, Pd-0,20, остальные < 0,005	исследование влияния дисперсности и насыпной плотности	вторичное сырье
Pt	Pt ~ 99,9	<0,005	исследование краевого угла	модельный
PtRh10	Pt-90, Rh-10	<0,005		модельный
PtRh20	Pt-90, Rh-20	<0,005		модельный
Pt	Pt-99,5, Rh-0,22	Cu-0,051 масс. %, остальные <0,001	исследование влияния родия на скорость рафинирования	модельный
PtRh10	Pt~90, Rh-10	Cu-0,049 масс. %, остальные <0,001		модельный
PtRh20	Pt~80, Rh-20	Cu-0,050, остальные <0,001		модельный
~PtRh10	Pt~88÷93, Rh~7÷12	Cu 0,005-0,20, Pd~0,02 остальные <0,005	прогнозирование количества циклов рафинирования от содержания родия	вторичное сырье
~PtRh20	Pt~77÷82, Rh~18÷23	Cu 0,005-0,46, Pd~0,02 остальные <0,005		
~PtRh10	Pt~90, Rh~10	Cu 0,005-0,12, Pd~0,03 остальные <0,005	анализ рафинирования по годам	вторичное сырье
гарнисажный слой	Al ₂ O ₃ - основа	Cu, Rh, Fe, Si, Pt	исследование механизма	результат эксперимента
отходы металлургического производства	Al ₂ O ₃ - основа	Cu, Rh, Fe, Si, Pt	сравнительный анализ отходов АО «НПК «Суперметалл»	результат производственного рафинирования
отходы рафинирования в глиноземе	Al ₂ O ₃ - основа	Cu, Rh, Fe, Si, Pt		

Испытания выбранных объектов проводили физико-химическими и физическими методами, приведенными в таблице 2.

Таблица 2 Методы исследования объектов

Цель исследования	Метод исследования
Определение содержания примесей в рафинируемых сплавах	Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым возбуждением спектра (ДАЭС) Метод атомно-абсорбционной спектроскопии (при содержании Cu > 0,05 масс. %) (ААС)
Определение удельной поверхности рафинирующих порошков	Метод капиллярной конденсации азота
Определение кристаллической структуры исходного порошка и гарнисажного слоя	Метод рентгеноспектрального фазового анализа (РФА) Спектроскопия комбинирующего рассеивания (КР)
Определение элементного состава исходного порошка и гарнисажного слоя	Метод атомно-абсорбционной спектроскопии, Метод рентгеноспектрального флуоресцентного анализа
Исследование рафинирующего порошка и гарнисажного слоя	Инфракрасная (ИК) спектроскопия.
Исследование содержания диффундирующей меди в гарнисажный слой	Метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС)
Идентификация ионных фрагментов и их распределение по толщине гарнисажного слоя	Метод времяпролетной вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС)
Исследование термического поведения гарнисажного слоя	Методы термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДТА-ТГА).

Для повышения точности определения температуры расплава в процессе пирометаллургического рафинирования в результате комплексных исследований установлены параметры коэффициентов излучательной способности для расплавов платины и платинородиевых сплавов с использованием инфракрасных высокотемпературных пирометров.

Для определения коэффициента излучения (ϵ) платиновых и платинородиевых расплавов проводили процесс «расплавление-кристаллизация-расплавление» платины и платинородиевых сплавов с фиксацией точки расплавления и подбором коэффициента излучения (рис. 1), используя справочные данные температур плавления Pt, и сплавов PtRh90-10 и PtRh80-20.

Таблица 3 Коэффициенты (ϵ) излучения Pt и модельных сплавов PtRh90-10 PtRh80-20

Температура	Pt	PtRh90-10	PtRh80-20
1273 К	0,69	0,70	0,70
Температура расплава: Pt (2041 К) PtRh90-10 (2123 К) PtRh80-20 (2173 К)	0,39	0,40	0,40

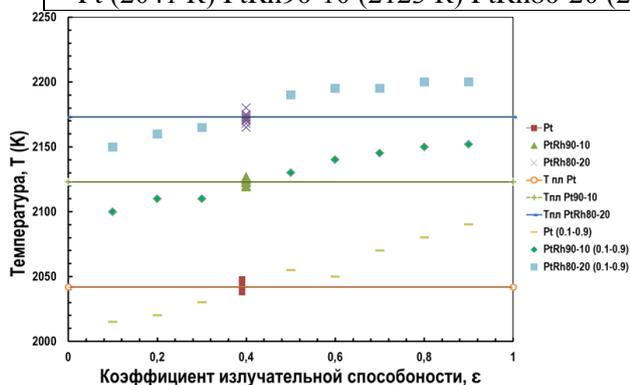


Рис. 1 Зависимость значений температур расплава от коэффициента излучения

Для платиновых и платинородиевых расплавов определены коэффициенты излучения ϵ при использовании инфракрасного высокотемпературного пирометра MLG 225 Laborant (Таблица 3), повышающие точность определения температуры расплава.

PtRh сплавы, которые находят применение в промышленности, имеют широкий диапазон концентраций по основному составу от 0,1 до 36 масс. % Rh и требуют постоянного контроля примесей. Несмотря на преимущества ДАЭС метода, он имеет существенный недостаток - отсутствие стандартных образцов (СО) для построения градуировочных характеристик, а также их дорогостоящее изготовление из ПМ. Так, используемые в промышленности PtRh сплавы часто являются нестандартными, их состав не соответствует утвержденным маркам, что затрудняет аналитический контроль таких сплавов экспрессным ДАЭС методом. Для этих целей разработана унифицированная методика определения примесей в нестандартных PtRh сплавах методом ДАЭС. Для разработки унифицированной методики анализа нестандартных PtRh сплавов использованы образцы сравнения (ОС), полученные путем пропорционального смешивания аттестованных стандартных образцов и аффинированных порошков Pt и Rh. Аналитические линии выбирали с учетом чувствительности определения в диапазоне определяемых примесей, уделяя особое внимание присутствию спектральных наложений.

Сплавы с содержанием родия от 0,1 % масс. до 5 % масс. включительно анализировались по градуировочным графикам, построенным на СО Pt, от 5 % масс. до 15 % масс. - по градуировочным графикам, построенным на СО PtRh90-10 и от 15 % масс. до 36 % масс. - по градуировочным графикам, построенным на СО PtRh80-20.

В результате проведенных исследований установлено, что в выбранных диапазонах определения примесей, Rh практически не влияет на их определение. Таким образом, сплавы, составы которых находятся в диапазонах от 0,1 до 5,0 масс. %, от 5 до 15 масс. % и от 15 до 36 масс. % Rh, оказываются в условиях близких к тем, при которых строятся градуировочные характеристики с использованием стандартных образцов. Полученные экспериментальные данные позволили разработать унифицированную методику СМ-010-2017 (Свидетельство № 222.0105/RA.RU.311866/2017 от 05.05.2017). Методика аттестована и внедрена в испытательной лаборатории АО «НПК «Суперметалл».

Для всех определяемых элементов были установлены показатели качества методики (Таблица 4): повторяемости ($S_{г,отн}$), внутрилабораторной прецизионности ($S_{Рл,отн}$), правильности (Δ_c), точности (Δ_l), расширенной неопределенности ($U_{л,м}$) при доверительной вероятности $P=0,95$ [3А].

Таблица 4 Показатели точности методики измерения массовых долей примесей Al, Ag, As, Au, Bi, Ca, Cr, Cu, Fe, Ir, Mg, Mn, Ni, Pb, Pd, Ru, Sb, Si, Sn, и Zn.

Диапазоны измерений массовых долей примесей, % масс.	$S_{г,отн}$, %	$S_{Рл,отн}$, %	$\pm\Delta_c$, %	$\pm\Delta_l$, %	$\pm U_{л,м}$
от 0,0003 до 0,05 включительно	12	17	12	35	37
от 0,05 до 0,35 включительно	7	7	6	15	17

Метрологические характеристики разработанной методики (Таблица 4) не уступают метрологическим характеристикам методик анализа аффинированной платины. Разработанная методика определения примесей в нестандартных PtRh сплавах дала возможность быстро и достоверно определять содержание примесей на каждом цикле рафинирования.

Расчетно-экспериментально установленные параметры коэффициентов излучения (ϵ) для рафинируемых сплавов позволили повысить точность до 5 отн. % и достоверность определения температуры расплава в процессе пирометаллургического рафинирования.

Глава 3 Исследование технологии пирометаллургического рафинирования платины и платиновых сплавов

Особенностью процесса окислительного рафинирования с использованием рафинирующего материала в индукционной установке является перевод в расплав всего слитка и однородное перемешивание всех компонентов.

Методика окислительного рафинирования

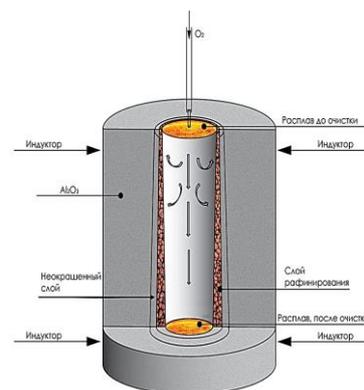
В процессе выдержки Pt и/или PtRh расплава в индукционной установке в рафинирующем электроплавленном порошке корунда (ЭПК) Al_2O_3 наблюдается образование гарнисажного слоя [4А] за счет частичного плавления и спекания используемого порошка, контактирующего с рафинируемым расплавом (рис.2в). Слой рафинирования (канал) образуется по мере прохождения расплава металла вглубь рафинирующего порошка. Погружение расплава по глубине индукционной установки происходит за счет разницы в плотностях рафинируемого металла (значительно больше) и порошка, а также его частичного проплавления и спекания. При этом гарнисаж вытесняется от центра (зоны контакта расплава и порошка) к краю из-за барботирования подаваемым газом (кислород/аргон).



а



б



в

Рис. 2 Схема рафинирования (а - загрузка шихты, б - процесс расплавления, в - общая)

На предварительном этапе производится загрузка в индукционную установку порошка на основе Al_2O_3 (преимущественно α -фазы, содержание $Al_2O_3 > 99,5$ %). Слиток располагается по центру (рис.2 а) и расплавляется полностью (рис. б), затем на поверхность расплава подается струя кислорода прямым вдуванием технически чистого кислорода через

трубку вертикально над серединой расплава в 10-15 мм от его поверхности. Расход кислорода составляет 13-15 л/мин. Такие параметры плавки определены эмпирическим путем в АО «НПК «Суперметалл».

Через ~ 15 минут, когда расплав достигнет нижнего уровня витков индуктора, прекращается подача кислорода и подается аргон (скорость 5-7 л/мин). Расплав выдерживается в атмосфере аргона ~ 3,0 минуты. Затем установка выключается. Когда произойдет полное затвердевание металла, подача аргона прекращается. Воздействие аргона необходимо для удаления кислорода из расплава. Из индукционной установки с помощью клещей извлекается слиток вместе с образовавшимся каналом и охлаждается на воздухе. Слиток механически очищают от образовавшейся корки. Переплав в рафинирующем порошке прекращают при достижении необходимой степени очистки сплавов от примесей. Полученный после рафинирования слиток характеризуется впадиной в верхней части, образовавшейся в результате потока аргона в процессе кристаллизации расплава.

Проба отбирается из расплава в среде аргона перед окончанием плавки вытягиванием стержня из расплава с помощью кварцевой трубки и охлаждением пробы в воде комнатной температуры [4А]. Проба является представительной, однородной по химическому составу и микроструктуре и идентична химическому составу всего слитка, т.к. происходит быстрая кристаллизация расплава в кварцевой трубке.

Исследование рафинирующего порошка на основе Al_2O_3

Кристаллическую структуру исходного порошка на основе Al_2O_3 исследовали методом РФА. Вычисленные параметры элементарной ячейки Al_2O_3 составили $a=4,01 \text{ \AA}$, $c=12,94 \text{ \AA}$, что соответствует данным для корунда, и установлено, что α -фаза Al_2O_3 является преобладающей в исследуемом порошке.

Для подтверждения данных РФА был проведен анализ порошка методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). В спектрах присутствуют основные пики α - Al_2O_3 , и они преобладают. Наличие примесей в виде оксидов железа, натрия и кремния способствует смещению основных пиков Al_2O_3 в сторону уменьшения волнового числа. Полученные данные нашли свое применение при исследовании физико-химических процессов, протекающих при пирометаллургическом рафинировании ПМ с образованием гарнисажного слоя.

Исследование процесса рафинирования Pt и PtRh сплавов от меди

Для выявления механизма процесса очистки в первую очередь необходимо было определить массовое содержание меди, проникшей из платинородиевого сплава в рафинирующий порошок. Для исследования был выбран платинородиевый сплав состава PtRh90-10 вторичного сырья для проведения 1 цикла рафинирования массой

$m_{\text{PtRh10}} = 914,43$ г. Рафинирование проводилось при температуре расплава $T = 2305 \pm 5$ К, в среде кислорода и продолжительности рафинирования - 30 минут.

В процессе 1 цикла рафинирования были отобраны две 2 пробы металла в начале процесса плавки и в конце цикла очистки (Пробы 1 и 2 в среде аргона), которые были проанализированы методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). В данном случае контролировали полноту извлечения меди из расплава в гарнисажный слой за 1 цикл очистки. Масса образовавшегося канала составила 1200 г. ААС анализ показал содержание меди в Пробе 1 - $0,173 \pm 0,010$ масс. %, а в пробе 2 - $0,124 \pm 0,007$ масс.%. Таким образом, можно утверждать, что за 1 цикл рафинирования удаляется $0,049$ масс. % меди (~28 %), что составляет $0,4480$ г. При этом потери ПМ составили менее $0,02$ масс.%. Суммарное содержание меди в гарнисажном слое по результатам 6 параллельных измерений методом ААС составило $0,0369 \pm 0,004$ масс. %. Таким образом, количество меди, перешедшей в канал рафинирования, составило $m_{2\text{Cu}} = 0,4436$ г. Масса (m_{Cu1}) меди, проникшей из рафинируемого сплава в гарнисажный слой, составила - $0,4480 \pm 0,027$ г, а масса меди, найденной в этом слое, составила $m_{\text{Cu2}} - 0,4436 \pm 0,026$ г. Следовательно, можно сделать вывод о том, что практически вся медь переходит из расплава ПМ в рафинирующий порошок, а ее оксиды при этом не улетучиваются в виде паров. Небольшие отклонения обусловлены погрешностью ААС анализа.

Для определения необходимого числа циклов очистки сплава от примеси меди были выбраны образцы вторичного сырья сплава PtRh90-10, содержащие $0,034$ масс. % Cu (образец А) и $0,046$ масс. % Cu (образец В). При этом содержание других примесей было ниже предела обнаружения метода ДАЭС. Образцы А и В были подвергнуты пирометаллургической обработке в среде кислорода при температуре ~ 1900 °С в течение 18 минут 7 и 8 раз соответственно (рис. 3). На основании полученных экспериментальных данных установлено изменение содержания меди от числа циклов рафинирования по гиперболе.

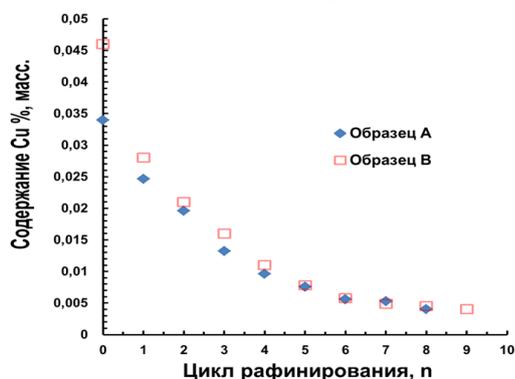


Рис.3 Зависимость содержания Cu в образцах А и В от числа циклов

Полученные зависимости позволили рассчитать коэффициенты диффузии. В образце А коэффициент диффузии изменялся от $2,19 \cdot 10^{-3}$ до $1,39 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2/\text{с}$, в образце В - от $1,25 \cdot 10^{-3}$ до $8,8 \cdot 10^{-6}$ $\text{см}^2/\text{с}$. Коэффициент диффузии уменьшается за счет уменьшения потока диффундирующего элемента. После 7-8 циклов рафинирования соответственно в обоих образцах содержание меди составило $0,004$ масс. %.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что диффузия примесного компонента (меди) в окислительной среде идет по вакансионному механизму и подчиняется основным законам диффузии.

Предполагается, что разные значения коэффициентов диффузии обусловлены разным содержанием примесного компонента в исходных сплавах.

При рафинировании этих двух сплавов были рассчитаны потери (П) драгоценных металлов (PtRh) сплава по формуле:

$$П(\%) = \frac{(m_{исх} - m_{кон} - \Delta m_{Cu})}{(m_{исх} - m_{Cuисх})} \quad (1)$$

где $m_{исх}$ - масса исходного рафинируемого слитка, г; $m_{кон}$ - масса конечного рафинируемого слитка, г; Δm_{Cu} - убыль массы рафинируемой примеси; $m_{Cuисх}$ - масса примеси в рафинируемом сплаве.

Так, для образца А потери ДМ составили 0,20 масс. % от общей массы, а для образца В - 0,40 масс. %. Потери ДМ при проведении пирометаллургического рафинирования в рафинирующем порошке на порядок ниже потерь ДМ при других способах очистки.

Содержание платины в гарнисажном слое после 7 циклов очистки образца А составило – 0,021±0,002 масс. %, в гарнисажном слое после 8 циклов очистки образца В – 0,040±0,004 масс. %.

Для определения распределения диффундирующей меди из расплава по длине образовавшегося канала проведен ААС анализ материала канала. Содержание Cu в гарнисажном слое при рафинировании на частях канала одного цикла неодинаково, о чем свидетельствуют результаты ААС: в начале процесса содержание Cu - 0,037±0,002 масс. %, в середине - 0,032±0,002 масс. % и в конце - 0,028±0,001 масс. %. Это обусловлено тем, что при погружении расплава металла вглубь печи, воздействие кислорода уменьшается за счет того, что растет расстояние между трубкой, подающей O₂ и расплавом, а также за счет уменьшения содержания Cu в самом расплаве.

Исследование структуры и свойств гарнисажного слоя

Для определения фазового состава образующегося гарнисажного слоя применен метод РФА. Дифрактограммы гарнисажного слоя показали наличие таких фаз как Al₂O₃ (исходная фаза), а также фазы CuO и CuAlO₂. Для соединения CuAlO₂ рассчитаны параметры решетки: $a=2,85\text{Å}$ и $c = 16,9\text{Å}$, согласующиеся с литературными данными.

Для подтверждения результатов РФА образовавшийся в процессе рафинирования гарнисажный слой также был исследован методом КРС. При рассмотрении области 400-440 см⁻¹ для окрашенного гарнисажного слоя, можно отметить уширение пика 418 см⁻¹, что может быть вызвано наложением пика CuAlO₂, пики которого находятся при 409-415 см⁻¹, 418 см⁻¹ и 767 см⁻¹. Для спектра свыше 700 см⁻¹ наблюдается эффект люминесцен-

ции, что может быть связано с образованием анион-дефектных молекул Al_2O_3 . Данные подтверждают предположение, что расплав металла в процессе рафинирования частично поглощает кислород, поскольку имеет к нему большее сродство, чем Al_2O_3 .

По результатам времяпролетной вторично-ионной масс-спектрометрии в гарнисажном слое обнаруженные фрагменты, представленные следующими ионами: AlO^- , AlO_2^- , CuO^- , $Al_2O_3^-$, $CuAlO^-$, $CuAlO_2^-$, $CuAl_2O_4^-$, Al^+ , Cu^+ , Rh^+ . В процессе исследования при распылении гарнисажного слоя ионами как O_2^+ , так и Cs^+ , для ионов, содержащих Cu наблюдается уменьшение интенсивности сигнала во времени. Данный факт свидетельствует об уменьшении проникновения Cu вглубь гарнисажного слоя, в отличие от ионов AlO^- , AlO_2^- , $Al_2O_3^-$, Al^+ , глубина проникновения которых остается постоянной во времени. Незначительное присутствие ионов Rh^+ объясняется контактом платинородиевого сплава с рафинирующим порошком и незначительным сцеплением с ним, а также возможным образованием соединения $CuRhO_2$ в расплаве, его переходом в гарнисажный слой и последующим разложением до оксида Rh_2O_3 . Отсутствие ионов Pt^+ в гарнисажном слое обусловлено инертностью этого металла к рафинирующему порошку.

Исследование роли кислорода в системе расплав-газ-порошок в процессе очистки

При рафинировании в среде кислорода наблюдается интенсивное окрашивание гарнисажного слоя (рис.4а). При рафинировании в среде аргона окраска гарнисажного слоя незначительна. Образец гарнисажного слоя, полученный с чередованием газовых сред был исследован ААС методом.

Для исследования влияния среды на процесс рафинирования проведен эксперимент по очистке платинородиевого сплава в среде кислорода, аргона и с чередованием подачи кислорода и аргона (подача кислорода - время рафинирования 5 минут; подача аргона - время рафинирования - 5 минут; подача кислорода - время рафинирования 5 минут).

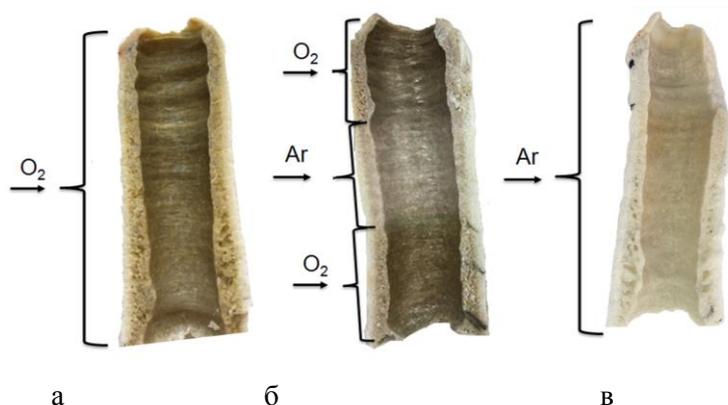


Рис.4 Разрез канала гарнисажного слоя: рафинирование под воздействием кислорода (а), чередованием газовых сред (б) – рафинирование под воздействием аргона (в)

Анализ показал, что в среде аргона (рис.4 б середина и 4в) рафинирование практически не происходит (слабое окрашивание гарнисажного слоя оксидами меди), поскольку для взаимодействия примеси меди с образующимся гарнисажным слоем недостаточно кислорода.

Уменьшение содержания Cu в третьей части канала (рис.4 б - низ) по сравнению с первой связано с уменьшением содержания Cu в расплаве. Таким образом, можно утверждать, что при воздействии атмосферы Ar рафинирование практически не происходит, и процесс возможен только в среде кислорода.

Исследование механизма взаимодействия примеси меди с рафинирующим порошком

Полученные экспериментальные данные, включая исследование исходного рафинирующего порошка, а также известные закономерности образования алюминатов меди, позволили предложить механизм извлечения примеси меди из расплава при рафинировании в порошке (рис.5). В предложенной схеме механизма рафинирования можно выделить следующие стадии процесса.

На первом этапе происходит окисление меди в расплаве с преимущественным образованием оксида меди (I) при вдувании кислорода в расплав. Расход кислорода составляет 13-15 л/мин. Кислород, помимо функции окисления, служит подвижным переносчиком, соединяясь с примесью меди, транспортирует ее в виде оксидов за счет перемешивания к границе раздела фаз расплава и рафинирующего порошка.

На втором этапе происходит взаимодействие оксидов меди с α -фазой оксида алюминия с образованием алюминатов меди. Слой рафинирования (канал) образуется по мере прохождения расплава металла вглубь рафинирующего порошка. Погружение расплава по глубине индукционной установки происходит за счет разницы в плотностях рафинируемого металла (значительно больше) и порошка, а также его частичного спекания и проплавления. Так как температура расплава ниже температуры плавления оксида алюминия (2323 К), происходит только частичное проплавление отдельных частиц, контактирующих с расплавом. При этом гарнисаж вытесняется от центра зоны контакта расплава и порошка к краям образуемого канала из-за барботирования подаваемым газом (кислород/аргон).

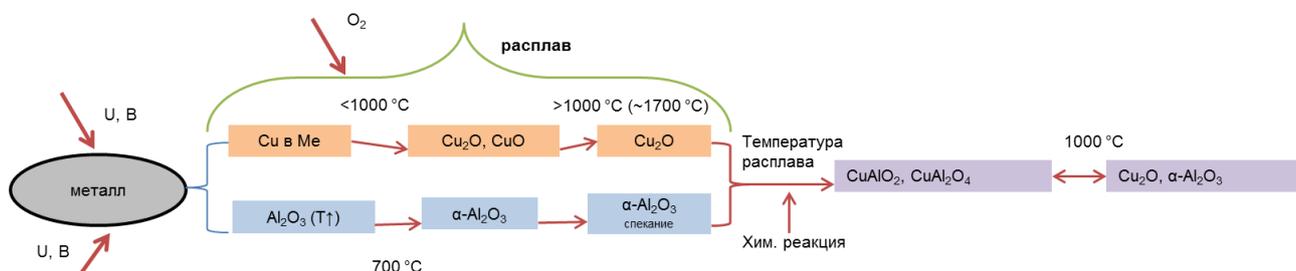


Рис. 5 Механизм взаимодействия примеси меди с порошком. Температура процесса рафинирования (расплава), Т, К для: Pt - 2161±5, PtRh90-10 - 2205±5, PtRh80-20 - 2308±5.

На третьем этапе образовавшиеся алюминаты в зависимости от условий кристаллизации гарнисажного слоя, либо остаются в нем, либо происходит их разложение на оксиды.

За счет движения расплава по каналу происходит охлаждение верхних и периферийных слоев гарнисажа, препятствующее процессу разложения алюминатов [4А].

Диффузия меди протекает между частицами рафинирующего порошка за счет химических реакций взаимодействия меди с оксидом алюминия на глубину образующегося гарнисажного слоя. Механизм диффузии вакансионный.

Диффузия примеси меди в виде оксидов происходит в зоне контакта расплава с порошком. Это обусловлено тем, что плавление на поверхности частиц происходит до плавления всей частицы, каждая частица имеет приповерхностный расплавленный слой. При этом жидкая фаза оксидов меди взаимодействует как твердым оксидом алюминия, так и с жидким. Ограничение проникновения примеси меди на всю глубину рафинирующего порошка обусловлено градиентом температур между расплавом и порошком.

Основными факторами, влияющими на скорость рафинирования, являются концентрация примеси меди в расплаве, температура расплава, контактная площадь взаимодействия между расплавом и порошком, количество пустот между частицами рафинирующего порошка, а также скорость его спекания.

Исследование влияния содержания родия и дисперсности насыпного порошка на скорость рафинирования

Для установления влияния содержания родия на скорость рафинирования нами была проведена очистка модельных Pt и двух сплавов разного состава PtRh90-10 и PtRh80-20 идентичных по массе. Рафинирование проводили в течение одинакового времени для всех трех слитков. В начале каждого цикла отбирались пробы для ДАЭС анализа (рис.7). Градиент температур $\Delta T = T_2 - T_1$, возникающий в индукционной установке в процессе окислительного рафинирования значительно растет с ростом содержания родия в расплаве.

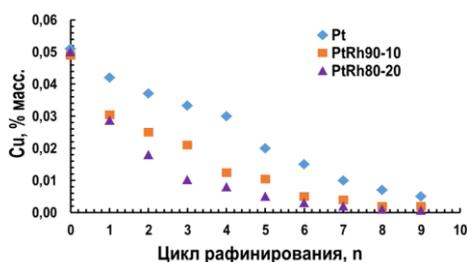


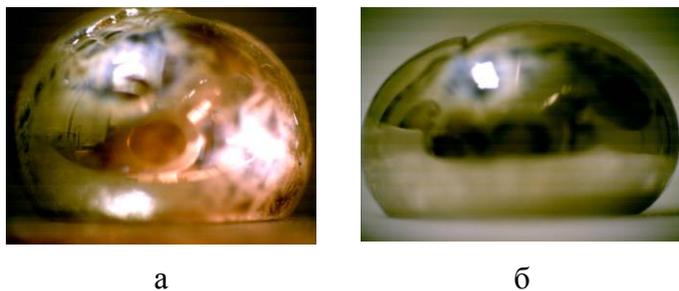
Рис.7 Изменение содержания Cu в сплавах от количества циклов очистки

В результате окислительного рафинирования (рис.7) содержание меди (ДАЭС) после 9 циклов рафинирования, составило (масс. %): Pt - $0,0050 \pm 0,0018$; PtRh90-10 - $0,0020 \pm 0,0007$; PtRh80-20 - $0,0006 \pm 0,0002$. Скорость рафинирования (моль/с) изменялась: Pt - $2,52 \cdot 10^{-7} \div 2,84 \cdot 10^{-8}$; PtRh90-10 - $4,84 \cdot 10^{-7} \div 7,82 \cdot 10^{-8}$; PtRh80-20 - $5,13 \cdot 10^{-7} \div 1,07 \cdot 10^{-7}$.

При этом степень рафинирования примеси меди в образце, поступившего на цикл очистки для сплава Pt составила ~20 %, для сплава PtRh90-10 - 25 %, для сплава PtRh80-20 – 38 %.

Температура процесса окислительного рафинирования, (T_2), К для: (Pt) - 2161 ± 5 , (PtRh90-10) - 2205 ± 5 , (PtRh80-20) - 2308 ± 5 . T_1 - 298 К. Содержание платины в гарнисажном слое при рафинировании платины составило $0,020 \pm 0,002$ масс.%, при рафинировании PtRh90-10 – $0,025 \pm 0,003$ масс.%, PtRh80-20 – $0,030 \pm 0,003$ масс.%.

Еще одним фактором, влияющим на скорость рафинирования платины и платинородиевого сплава, является эффект смачивания, который появляется при увеличении содержания родия (рис.8).



а

б

Рис. 8 Изображение неподвижной капли на гониометре Pt (а) и PtRh80-20 (б)

Значение краевого угла при кристаллизации расплава Pt ($T_{пл} - 2045 \text{ K}$) на твердой подложке на основе Al_2O_3 составило (град) - $128,74 \pm 2,80$, а для расплава PtRh80-20 ($T_{пл} - 2203 \text{ K}$) - $118,26 \pm 3,40$.

С повышением температуры выше температуры плавления значение краевого угла как для Pt, так и для PtRh сплавов уменьшается, тем самым вызывая смачивание поверхности порошка, с которым контактирует расплав. Таким образом, при увеличении содержания родия с 0,22 до 20,00 масс. % в рафинируемом сплаве, скорость очистки возрастает в два раза, за счет увеличения разности температур (градиента) между расплавом и рафинирующим порошком на 158 градусов, а также увеличением степени смачиваемости порошка - уменьшение краевого угла на ~ 10 градусов для сплава PtRh80-20 по сравнению с Pt.

Для исследования влияния насыпной плотности Al_2O_3 на скорость пирометаллургического рафинирования нами были проведены эксперименты в электроплавленных порошках (ЭПК) корунда Al_2O_3 (производство АО «РУСАЛ Бокситогорский глинозем»). Рафинированию подвергались 3 сплава PtRh90-10 вторичного сырья с исходным содержанием меди 0,05 масс. % в каждом (Таблица 5). При рафинировании использовали порошки разной дисперсности: образец 1 рафинировался в порошке марки F-70, образец 2 - в порошке марки F-150, а образец 3 - в смеси 1:1 порошков 1 и 2. Рафинирование проводилось при температуре $2205 \pm 5 \text{ K}$, в течение 10 циклов, длительностью 20 минут каждый.

Таблица 5 Результаты окислительного рафинирования PtRh сплава в порошках разных марок

Порошок	г, мкм	$\rho_{нас}, \text{ г/см}^3$	изменение $v_{раф-я}, \text{ моль/с}$	$\text{Cu}_{кон}$ в сплаве, масс. %
№ 1	110-125	$2,074 \pm 0,010$	$3,1 \cdot 10^{-7} \div 4,7 \cdot 10^{-8}$	$0,0042 \pm 0,0015$
№ 2	55-65	$2,101 \pm 0,015$	$4,2 \cdot 10^{-7} \div 5,2 \cdot 10^{-8}$	$0,0025 \pm 0,0009$
№1+№2	55-125	$2,164 \pm 0,013$	$5,5 \cdot 10^{-7} \div 5,7 \cdot 10^{-8}$	$0,0008 \pm 0,0003$

При увеличении дисперсности порошка (дисперсность порошка №2 больше дисперсности порошка №1), скорость рафинирования ожидаемо возрастает (Таблица 5). При смешивании порошков №1 и №2 возрастает насыпная плотность, что также приводит к увеличению реакционной площади поверхности, и, следовательно, к росту скорости рафинирования.

Для оценки степени рафинирования металла от примеси при окислительном рафинировании использовали безразмерный коэффициент разделения:

$$K = \frac{\varphi_{A_{\text{кон}}}/\varphi_{B_{\text{кон}}}}{\varphi_{A_{\text{исх}}}/\varphi_{B_{\text{исх}}}}, \quad (2)$$

где φ – количество вещества, А – определяемый целевой компонент (Pt), В – сопутствующий примесный компонент.

Рассчитанные коэффициенты разделения (K) для всех трех образцов (Таблица 6) после 10 циклов рафинирования указывают, на то, что при увеличении насыпной плотности рафинирующего порошка степень рафинирования возрастает.

Таблица 6 Результаты окислительного рафинирования сплавов PtRh90-10 от примеси Cu

Образец	Масса сплава до рафинирования, г	Содержание Cu в сплаве до рафинирования, масс. %	Масса сплава после рафинирования, г	Содержание Cu в сплаве после рафинирования, масс. %	K_i
№1	1298	0,050	1294	0,0042	11,91
№2	1298	0,050	1295	0,0025	20,01
№3	1298	0,050	1296	0,0008	62,53

Содержание платины в гарнисажном слое для образца № 1 составило – $0,028 \pm 0,0028$ масс. %, для образца № 2- $0,020 \pm 0,002$, а для образца № 3- $0,011 \pm 0,001$ масс. %.

Более быстрое рафинирование происходит при взаимодействии расплава с Al_2O_3 меньшей дисперсности, за счет увеличения эффективной поверхности (площади поверхности соприкосновения расплава и порошка, которая увеличивает скорость реакции), а также за счет более быстрого проплавления частиц Al_2O_3 меньшего размера. Таким образом, оптимальным параметром порошка для рафинирования является использование смеси порошков с радиусом (r) от 55 до 125 мкм, при котором достигается их максимальная насыпная плотность, что приводит к увеличению реакционной площади поверхности, ускорению спекания и более глубокому рафинированию.

Исследование влияния объема расплава на скорость рафинирования

Для исследования влияния объема (реакционной площади поверхности) расплава на скорость рафинирования были выбраны три объекта вторичного сырья разной массы с одинаковым исходным массовым содержанием примеси меди - $0,038 \pm 0,002$ масс.%. Масса слитка № 1 составляла 515,9 г, масса слитка № 2 - 1016,3 г, масса слитка № 3 - 1913,0 г. Рафинирование проводили на одной и той же индукционной установке в идентичных условиях: время рафинирования при продувке кислородом (со скоростью 12 л/мин) составило 12 минут.

В результате окислительного рафинирования за 1 цикл содержание примеси меди в образце № 1 составило $0,027 \pm 0,002$ масс. %, что соответствует удалению 0,062 г меди, в образце № 2 составило $0,029 \pm 0,002$ масс. %, что соответствует удалению 0,0915 г меди, в образце № 3 составило $0,029 \pm 0,002$ масс.%, что соответствует удалению 0,172 г меди.

Таким образом, можно сделать вывод, что масса рафинируемого сплава не влияет существенно на процентное содержание меди после 1 цикла очистки. Однако, при этом, чем больше масса рафинируемого сплава, тем большее количество меди (в граммах) переходит в гарнисажный слой. Несмотря на увеличение массы (515,9 г) очищаемого слитка в 2 и 4 раза, его реакционная площадь поверхности увеличивается в ~1,5 и ~2,2 раза соответственно.

Исследование глубины проникновения соединений меди в рафинирующий порошок

Расчет глубины проникновения примеси в рафинирующий порошок производился исходя из вязкости расплава, его поверхностного натяжения, краевого угла смачивания и времени контакта расплава с поверхностью порошка. При увеличении насыпной плотности и реакционной площади поверхности глубина проникновения примеси Cu в рафинирующий порошок возрастает. Глубина проникновения примеси в активном объеме реагирующих частиц составляет более 80% во всех случаях.

Глава 4 Апробация режимов рафинирования Pt и сплавов PtRh90-10 и PtRh80-20 и унифицированного ДАЭС метода анализа в АО «НПК «Суперметалл»

Сравнительный анализ статистических данных рафинирования вторичного сырья (рис. 9) сплава ~ PtRh90-10 за 2016-2017 (А) и 2018-2019 (Б) годы, показал, сокращение количества циклов рафинирования при использовании порошка F-100 и/или смеси порошков марок F-70 и F-150.

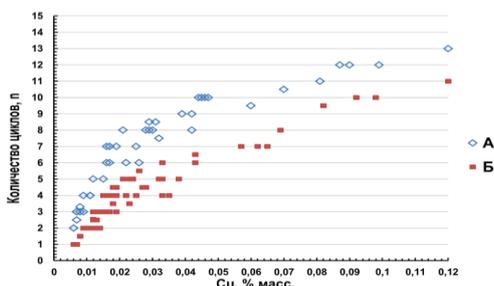


Рис. 9 Анализ рафинирования сплава PtRh90-10 по годам

Порошок марки F-100 имеет разброс дисперсности частиц и насыпную плотность близкую смеси порошков марок F-70 и F-150 и имеет такой же химический состав. Применение коммерческого порошка этой марки позволяет исключить дополнительную операцию смешивания порошков двух марок.

Анализ статистических данных, накопленных в течение 3 лет (количество точек ~ 200), при окислительном рафинировании вторичного сырья сплавов ~PtRh90-10 (Rh-7÷12) (2) и PtRh80-20 (Rh-18÷23) (1) от примеси меди в одних и тех же условиях (одинаковые режимы индукционной установки, время рафинирования, схожие массовые содержания Cu в исходном сплаве) позволил прогнозировать количество циклов (y), необходимых для рафинирования сплава определенного состава, при известном исходном содержании Cu (x) в перерабатываемом сырье. Уравнения для определения необходимого числа циклов рафинирования с учетом исходного содержания меди в сплавах- PtRh90-10: $y=3,48 \cdot \ln(x)+20,5$ (коэффициент достоверности аппроксимации $R^2=91,42$) (3)

PtRh80-20: $y = 3,20 \cdot \ln(x) + 18,8$ (коэффициент достоверности аппроксимации $R^2 = 97,26$) (4)

Проведенные исследования позволили предложить технологическому отделению АО «НПК «Суперметалл» корректировку технологии очистки платины и платинородиевых сплавов от примесей меди, которая имеет следующие особенности:

- использование при рафинировании порошков Al_2O_3 с максимальной насыпной плотностью ($\rho_{нас} - 2,16 \text{ г/см}^3$ и выше);
- рафинирование высокородиевых сплавов протекает быстрее, поэтому целесообразнее сначала очищать такие сплавы с последующей корректировкой до нужного состава;
- для ускорения процесса очистки и снижения затрат на промежуточные анализы рафинируемого сплава проводится предварительный расчет количества циклов очистки, исходя из содержания меди в исходном сплаве, по предложенным нами уравнениям (3) и (4).
- для дополнительного периодического контроля температуры расплава в процессе рафинирования рекомендовано использование ИК-пирометра с учетом установленных параметров измерения.

Предложенные положения реализованы в технологическом процессе пирометаллургического рафинирования платины и платинородиевых сплавов (рис.10).

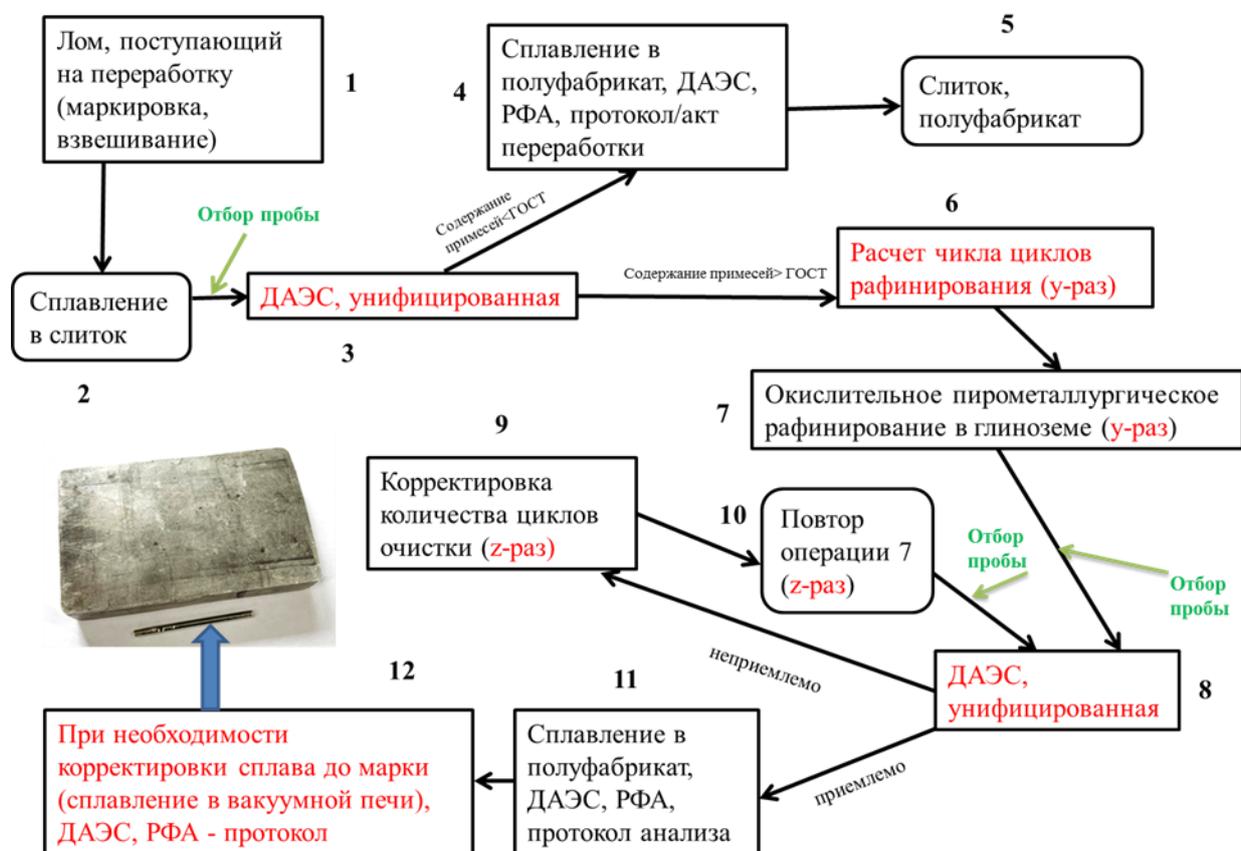


Рис.10 Алгоритм пирометаллургического рафинирования ПМ

Сравнительный анализ отходов металлургического производства и отходов пирометаллургического рафинирования с использованием смеси порошков показал (Таблица 7), что при рафинировании платины и платинородиевых сплавов в порошке с высокой

насыпной плотностью, содержание ПМ в них значительно меньше по сравнению с содержанием ПМ в отходах металлургического производства.

Таблица 7 Сравнительный анализ, содержания платины в отходах

Партия	Керамические отходы металлургического производства	Керамические отходы пирометаллургического рафинирования слитков с гарнисажем
	Масс. %, Pt	
1	0,026±0,005	0,009±0,002
2	0,041±0,009	0,027±0,006
3	0,072±0,015	0,030±0,006
4	0,044±0,009	0,010±0,002
5	0,210±0,021	0,066±0,014
6	0,332±0,033	0,047±0,010

При переходе на порошок с большей насыпной плотностью удалось значительно снизить количество ПМ перешедший в гарнисаж. Это привело к уменьшению «прямых» потерь ПМ при рафинировании, а также к снижению затрат на выделение ПМ из отходов пирометаллургического рафинирования (переработка керамических отходов). Унифицированная методика «Определение массовых долей примесей в пробах платинородиевых сплавов методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии» аттестована в УНИИМ (св. № 222.0105/RA.RU.311866/2017) и валидирована в испытательной лаборатории АО «НПК «Суперметалл». Данная методика позволила определять примеси в платинородиевых сплавах в широком диапазоне содержания родия (от 0,1 масс. % до 36,0 масс. %) с метрологическими характеристиками, указанными в таблице 4, и с использованием минимального количества стандартных образцов, при этом нет необходимости в разработке и утверждении дорогостоящих стандартных образцов, идентичных по составу испытуемым пробам. Разработанная методика позволила сократить количество трудоемких и энергозатратных операций при использовании для анализа нестандартных сплавов других методов анализа, таких как, атомно-абсорбционная спектроскопия, спектрофотометрия и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, требующих длительной пробоподготовки и высокого расхода платины и родия. Продолжительность анализа сократилось с двух рабочих дней до двух часов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана, аттестована и внедрена в лаборатории АО «НПК «Суперметалл» оригинальная методика определения примесей в нестандартных платинородиевых сплавах с содержанием от 0,1 до 36 масс.% Rh методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым возбуждением спектра с улучшенными метрологическими характеристиками, позволяющая сократить продолжительность анализа до двух часов, уменьшить количество трудоемких и энергозатратных операций и расход платины и родия по сравнению другими методами анализа.

2. В результате исследования метода окислительного рафинирования, реализованного в АО «НПК «Суперметалл» установлен механизм извлечения примеси меди из рафинируемого расплава в гарнисаж: диффузия примесного компонента (меди) в окислительной среде идет по вакансионному механизму и подчиняется основным законам диффузии».
3. Исследованный механизм диффузии меди в гарнисажный слой с использованием комплекса современных методов диагностики состава и структуры материалов характеризуется тем, что:
- 3.1 Концентрация меди снижается от числа циклов плавки со сменным гарнисажем. При этом с уменьшением концентрации меди в расплаве скорость рафинирования уменьшается по гиперболе.
- 3.2 Рассчитанные коэффициенты диффузии меди из расплава платинородиевого сплава на каждом цикле пирометаллургической очистки в зависимости от числа циклов показали, что коэффициент диффузии Cu уменьшается за счет уменьшения потока диффундирующего элемента - Cu.
- 3.3 В процессе рафинирования платинородиевых сплавов происходит окисление меди до оксида меди, который не улетучивается при высоких температурах, а переходит в гарнисажный слой, где происходит его взаимодействие с порошком Al_2O_3 с образованием соединений типа $CuAlO_2$ и $CuAl_2O_4$.
4. При уменьшении размера частиц и росте насыпной плотности порошка скорость рафинирования возрастает, за счет увеличения эффективной поверхности (площади поверхности соприкосновения расплава и порошка, которая увеличивает скорость реакции), а также за счет увеличения количества пустот между частицами и более быстрого спекания частиц Al_2O_3 меньшего размера.
5. Впервые установлено, что при увеличении содержания родия с 0,22 до 20,00 масс. % в рафинируемом сплаве, скорость очистки возрастает в два раза, за счет увеличения разности температур (градиента) между расплавом и рафинирующим порошком на 144 градуса, а также увеличением степени смачиваемости порошка - уменьшение краевого угла на ~ 10 градусов для сплава PtRh80-20 по сравнению с Pt.
6. Скорректирована технологическая схема промышленного рафинирования платиновых сплавов и внедрена в АО «НПК «Суперметалл», при которой сроки переработки вторичного сырья платиновых металлов сократились более чем на 30 %.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1А. **Пухова, О.Е.** Пирометаллургическое рафинирование PtRh сплава от примесей меди. В сборнике: Микроэлектроника и информатика - 2017. Материалы научно-технической конференции. Сборник статей. 2017. С. 158-164.

- 2А. **Пухова, О.Е.** Исследование процесса пирометаллургической очистки платиновых металлов от меди. // Физика и химия обработки материалов. - 2018, №1, с.83-87.
- 3А. **Пухова, О.Е.** Унифицированная методика определения массовых долей примесей в платинородиевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии. /Пухова О.Е., Васекина Т.Ф. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. -2018, Том 84. №4, с.22-26.
- 4А. **Pukhova, O.E.** Mechanism of oxidative refining of platinum group metals at the temperature gradient. / Pukhova O.E., Gavrilov S.A., Levchenko S.D., Shilyaeva Y.I. // 2019 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElCon-RuS). – p.:1956-1959.
- 5А. **Пухова, О.Е.** Особенности окислительного рафинирования платинородиевых сплавов от примесей» /Пухова О.Е., Левченко С.Д. // Расплавы. 2020, - №2, с.176-186.
- 6А. **Pukhova, O. E.** Modeling the parameters of powder material for the pyrometallurgical refining of platinum alloys. / Levchenko S. D. and Shilyaeva Y. I. // Journal of Physics: Conference Series 1347 (2019) 012107.

Материалы конференций:

1. **Пухова, О.Е.** Исследование процесса пирометаллургического рафинирования PtRh сплава от примесей меди // (Микроэлектроника и информатика – 2016. 23-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов: тезисы докладов. - М.: МИЭТ, 2016)
2. **Пухова, О.Е.** Исследование диффузионных закономерностей процесса пирометаллургической очистки платинородиевого сплава от примесей меди // (Сборник тезисов докладов XXI Международной Черняевской конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, Екатеринбург, ФГБУН, 2016, - с. 154)
3. **Пухова, О.Е.** Пирометаллургическое рафинирование PtRh сплава от примесей меди // (Микроэлектроника и информатика – 2017. 24-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов: тезисы докладов. - М.: МИЭТ, 2017)
4. **Пухова, О.Е.** Унифицированная методика определения массовых долей примесей в платинородиевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии // (Тезисы докладов Третьего съезда аналитиков России, 8-13 октября.2017г.- Москва, 2017/Москва: ГЕОХИ РАН. 2017. с.310)
5. **Пухова, О.Е.** Окислительное рафинирование PtRh сплава от загрязняющих примесей // (Микроэлектроника и информатика – 2018. 25-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов: тезисы докладов. - М.: МИЭТ, 2018)
6. **Pukhova, O.** Synthesis mechanism in availability of electromagnetic field and large temperature gradients and properties of ceramics based on α -Al₂O₃ powders with inclusions of MeAl_xO_y

(Me=Cu, Fe, Ni). / Pukhova O., Pavlova L., Dronova D., Smirnov D., Dronov A., Marakhovsky P., Zaitsev D.- // ANM2018, University of Aveiro, Portugal (2018).

7. **Пухова, О.Е.** Изменение структуры керамики при пирометаллургическом рафинировании платинородиевых сплавов. / Пухова О.Е., Васекина Т.Ф., Левченко С.Д.- // Материалы конференции. III Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием. -Краснодар. -2019. с.-144.

8. **Пухова, О.Е.** Факторы, влияющие на скорость пирометаллургического рафинирования платинородиевых сплавов. / Пухова О.Е., Левченко С.Д. - // Сборник тезисов докладов XXII Международной Черняевской конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, ИОНХ РАН, 2019, - с. 99.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность и признательность своему научному руководителю, д.т.н., проф. Гаврилову С.А за неоценимую помощь, внимание и поддержку на протяжении проведения всех этапов работы, участие в обсуждении результатов и получение ценных рекомендаций, генеральному директору АО «НПК «Суперметалл» к.х.н. Васекину В.В. и главному металлургу АО «НПК «Суперметалл» Левченко С.Д. - за содействие в проведении экспериментов, акад. РАН, д.х.н., проф. Карпову Ю.А. и д.х.н. Барановской В.Б. - за поддержку и помощь на этапе подготовки диссертации и получение ценных рекомендаций, а также Шиляевой Ю.И., Павловой Л.М., Воловликовой О.В., Дронову А.А. и всем сотрудникам Института перспективных материалов и технологий за консультации и всестороннюю поддержку.