### РЕФЕРАТ

### ПО ХИМИИ

**Тема:**

« Сей металл с начала света до сих времен совершенно оставался неизвестным, что без сомнения весьма удивительно »

«Магазин натуральной истории, физики и химии», 1790 г.

1. Историческая справка.

 В XVI и XVII веках испанские конкистадоры бесцеремонно расхищали бо­гатства древних государств ацтеков и инков. Однажды завоеватели, передви­гаясь вдоль реки Платино-дель-Пино (Колумбия), обнаружили на ее берегах золото и крупицы неизвестного им тяжелого серебристого металла. Из-за высо­кой тугоплавкости он оказался ни на что не пригодным и лишь затруднял очистку золота. Новый металл испанцы решили назвать платиной, что означает «серебрецо» («серебришко», «плохое серебро»).

Все же довольно большие количества платины были вывезены в Испанию, где ее продавали по цене, значительно более низкой, чем серебро. Вскоре испан­ские ювелиры обнаружили , что платина хорошо сплавляется с золотом, и это ее свойство стали использовать при изготовлении ювелирных изделий и фальшивых монет. Об этом стало известно королю, и он издал указ, требующий прекратить ввоз в страну никчемного металла, а заодно и уничтожить все его запасы. Чинов­ники королевских монетных дворов собрали всю имевшуюся в Испании платину, получившую к этому времени такие названия, как «гнилое золото», «лягушачье золото», и публично предали этот металл казни по причине его «лживой сущно­сти»: собранную платину утопили в море и реках – там, где поглубже. В даль­нейшем такую операцию повторяли еще не раз. Так завершился первый этап в биографии платины.

В середине XVIII века в Испании вышел в свет двухтомный труд мореплава­теля, астронома и математика Антонио де Ульоа «Путешествия по Южной Америке». Находясь там в экспедиции, ученый заинтересовался самородной пла­тиной, привез ее в Европу и подробно описал в книге, после чего металл привлек к себе внимание многих европейских ученых.

Обстоятельное изучение платины провел шведский химик Хенрик Шеффер (1756 г.), который доказал, что она является не смесью уже известных металлов (например, золота и железа), как утверждали некоторые ученые, а новым химиче­ским элементом.

Â 1773-1774 ãодах Ì. äå-Ëèëü ïîëó÷èë êîâêóþ ôîðìó ïëàòèíû. Â 1783 ãоду Øàáàíî çàïатентоâàë ïðîöåññ ïîëó÷åíèÿ êîâêîé ïëàòèíû. Íà÷èíàÿ ñî âòîðîé ïîëîâèíû XVIII âека ïëàòèíîé, åå ñâîéñòâàìè, ìåòîäàìè ïåðåðàáîòêè è èñïîëü­çîâàíèÿ ñòàëè èíòåðåñîâàòüñÿ ìíîãèå õèìèêè-àíàëèòèêè è òåõíîëîãè, â òîì ÷èñëå è ó÷åíûå Ïåòåðáóðãñêîé àêàäåìèè íàóê. Íàèáîëåå âàæíûå ðàáîòû â ýòîé îáëàñòè â ïåðâîé ïîëîâèíå XIX âека - ýòî ñîçäàíèå ìåòîäîâ ïîëó÷åíèÿ êîâêîé ïëàòèíû.

Âñåìèðíóþ èçâåñòíîñòü ïðèîáðåëè òðóäû ðóññêîãî ó÷åíîãî è îáùåñòâåííîãî äåÿòåëÿ À. À. Ìóñèíà-Ïóøêèíà (1760-1805). Åùå â 1797 ãоду îí îòêðûë íîâûå ñïîñîáû ïîëó÷åíèÿ àìàëüãàìû ïëàòèíû, à çàòåì ðàçðàáîòàë ñîâåðøåííûå ìåòîäû åå êîâêè è î÷èñòêè îò æåëåçà. Ðàáîòû Ìóñèíà-Ïóøêèíà áûëè ïðîäîëæåíû Àðõèïîâûì, Âàðâèíñêèì, Ëþáàðñêèì, Ñîáîëåâñêèì è äð.

Исследование платины привело к открытию нескольких металлов, сопутст­вующих ей в природе и получивших общее название платиновых: в 1803 году были открыты палладий и родий, в 1804 году – осмий и иридий, а спустя сорок лет химикам стал известен и последний элемент этой группы – рутений.

Работам в этой области в немалой степени способствовал тот факт, что в 1819 году на Урале вблизи Екатеринбурга (ныне Свердловск) геологи обнаружили рос­сыпные месторождения платины. Спустя пять лет в этих краях начал действовать первый в России платиновый рудник.

Примерно в это же время этот металл начали использовать как добавку к стали. За необыкновенно высокую твердость такая сталь получила название «алмазной». В этой роли платина выступала довольно долго, но затем вынуждена была уступить свое место менее дорогому и к тому же еще более способному вольфраму.

Важную страницу в биографию платины вписал известный русский инженер и ученый П.Г. Соболевский. Возглавив петербургскую Соединенную лаборато­рию Департамента горных и соляных дел, Горного кадетского корпуса и Главной горной аптеки, он вместе со своим сотрудником В.В. Любарским приступил к исследованию сырой платины и разработке технологии превращения ее в ковкий металл. Они растворяли самородную платину в царской водке, а из этого раствора, добавляя NH4Cl, осаждали хлороплатинат аммония (NH4)2[PtCl]. Этот осадок промывали, а затем прокаливали на воздухе. Получившейся губчатой платиной они заполнили специально изготовленные железные формы, спрессо­вали ее на винтовом прессе, нагрели до белого каления, затем вновь подвергли большому давлению. Таким образом, минуя плавление, губчатая платина превра­тилась в монолитные изделия, которые нельзя было отличить от литых, эòîò ñï­îñîá ïîçâîëÿë äåëàòü èç óðàëüñêîé ïëàòèíû èçäåëèÿ âûñîêîãî êà÷åñòâà. Òàê в 1826 году впервые в истории техники был создан и применен на практике ориги­нальных технологический процесс, сохранивший свое значение и по сей день. Он лежит в основе современных методов порошковой металлургии.

21 ìàðòà 1827 ãоду â êîíôåðåíö-çàëå Ïåòåðáóðãñêîãî ãîðíîãî êàäåòñêîãî êîðïóñà íà ìíîãîëþäíîì òîðæåñòâåííîì ñîáðàíèè Ó÷åíîãî êîìèòåòà ïî ãîðíîé è ñîëÿíîé ÷àñòè áûëè ïîêàçàíû èçãîòîâëåííûå íîâûì ìåòîäîì ïåðâûå èçäåëèÿ èç ðóññêîé ïëàòèíû. Îòêðûòèå Ï.Ã. Ñîáîëåâñêîãî è Â.Â. Ëþáàðñêîãî ïîëó÷èëî ìèðîâóþ èçâåñòíîñòü. Â 1828 ãоду Ñîáîëåâñêèé îïèñàë ñâîé ñïîñîá ïîëó÷åíèÿ êîâêîé ïëàòèíû â Ïåòåðáóðãñêîì “Ãîðíîì æóðíàëå” ïîä íàçâàíèåì: “Îá î÷èùåíèè è îáðàáîòêå ñûðîé ïëàòèíû”.

Тогда же, бëàãîäàðÿ ïðåäïðèèì÷èâîñòè ìèíèñòðà ôèíàíñîâ Å.Ô. Êàíêðèíà, Соболевскому было поручено приступить к чеканке 3-, 6-и 12-рублевых платино­вых монет. Уже вскоре петербургский Монетный двор начал полным ходом вы­пускать такие деньги. За сравнительно короткий срок было выпущено почти полтора миллиона платиновых монет, на которые пошло около 15 тонн платины. Однако цена на этот металл росла, платиновые деньги становились все дороже и дороже, в результате чего их истинная стоимость значительно превысила нарица­тельную и уже вскоре они фактически вышли из обращения.

За несколько лет на Монетном дворе скопились значительные количества остатков платиновой руды. Министерство финансов поручило казанскому про­фессору Карлу Клаусу найти способ переработать их на платину. Через два года ему удалось опробовать новый метод извлечения платины из остатков руды.

В середине XIX столетия французские ученые А. Сент-Клер Девиль и Ж. Дебре предложили новый метод получения платины. Они изобрели специальную печь, облицованную изнутри пористым известняком, куда загружался губчатый металл. Плавили его с помощью газовых горелок, которые вставлялись через отверстия в верхней части печи. Этот процесс позволял извлекать более чистую и ковкую платину, так как примеси железа, меди и свинца образовывали легко­плавкие шлаки и поглощались стенками печи.

Â 1913 ãоду ïîä ðóêîâîäñòâîì Í.Í. Áàðàáîøêèíà íà áàçå èññëåäîâàòåëüñêèõ ðàáîò, ïðîâåäåííûõ â ëàáîðàòîðèè Ïåòåðáóðãñêîãî ãîðíîãî èíñòèòóòà, â ã. Åêàòåðèíáóðãå íà÷àëè ñòðîèòåëüñòâî àôôèíàæíîãî çàâîäà äëÿ ïåðåðàáîòêè äîáûâàåìîé øëèõîâîé ïëàòèíû. Â 1916 ãоду íà÷àëè âûïóñêàòü ëèøü ãóá÷àòóþ ïëàòèíó è òîëüêî â 1923 ãоду ñòàëè âûäåëÿòü ñïóòíèêè ïëàòèíû.

**Основные свойства платины.**

Ïîëîæåíèå â ïåðèîäè÷åñêîé ñèñòåìå ýëåìåíòîâ.

*Платина* - ñèìâîë Pt (ëàò. Platinum), õèìè÷åñêèé ýëåìåíò 6-ãî ïåðåõîäíîãî ïåðèîäà ïåðèîäè÷åñêîé ñèñòåìû. Äëÿ íåãî õàðàêòåðíî çàïîëíåíèå 5*d*-ýëåêòðîííûõ îðáèòàëåé ïðè íàëè÷èè îäíîãî èëè äâóõ *s*-ýëåêòðîíîâ íà áîëåå âûñîêèõ 6*s*- ýëåêòðîííûõ îðáèòàëÿõ.

*Таблица 1.*

 *Характеристика атомов платины.*

|  |  |
| --- | --- |
| Õàðàêòåðèñòèêà | Ïëàòèíà |
| Ïîðÿäêîâûé íîìåð | 78 |
| Êîíôèãóðàöèÿ âíåøíèõ ýëåêòðîííûõ îáîëî÷åê | 5*d*96*s*1 |
| ×èñëî íåñïàðåííûõ ýëåêòðîíîâ | 2 |
| Àòîìíàÿ ìàññà | 195.09 |
| Àòîìíûé îáúåì, ñì3 | 9.10 |
| Ýôôåêòèâíûé àòîìíûé ðàäèóñ, íì | Pt4+=0.064 |
| Ïîòåíöèàëû èîíèçàöèè, Â | 9.0; 18.56; (23.6) |
| Âîçìîæíûå ñòåïåíè îêèñëåíèÿ | 0, II, III, IV, VI |
| Õàðàêòåðíûå ñòåïåíè îêèñëåíèÿ | II, IV |

Áóäó÷è ýëåìåíòîì ïåðåõîäíîãî ïåðèîäà, ïëàòèíà õàðàêòåðèçóåòñÿ ðàçëè÷íûìè ñòåïåíÿìè îêèñëåíèÿ. Â áîëüøèíñòâå ñâîèõ ñîåäèíåíèé ïëàòèíà ïðîÿâëÿåò ñòåïåíè îêèñëåíèÿ +2 è +4. С этими степенями окисления, áëàãîäàðÿ âûñîêèì çàðÿäàì, íåáîëüøèì èîííûì ðàäèóñàì è íàëè÷èþ íåçàïîëíåííûõ *d*-îðáèòàëåé, îíà ïðåäñòàâëÿåò ñîáîé òèïè÷íûé êîìïëåêñîîáðàçîâàòåëü. Òàê, â ðàñòâîðàõ âñå åãî ñîåäèíåíèÿ, âêëþ÷àÿ ïðîñòûå (ãàëîãåíèäû, ñóëüôàòû, íèòðàòû), ïðåâðàùàþòñÿ â êîìïëåêñíûå, ïîñêîëüêó â êîìïëåêñîîáðàçîâàíèè ó÷àñòâóþò èîíû ñîåäèíåíèé, ïðèñóòñòâóþùèõ â ðàñòâîðå, à òàêæå âîäà. Ïîýòîìó ãèäðîìåòàëëóðãèÿ ïëàòèíû îñíîâàíà íà èñïîëüçîâàíèè åå êîìïëåêñíûõ ñîåäè­íåíèé.

Токсичность.

Начнем с самого неприятного – с токсичности соединений платины. Являясь биоксенным элементом, платина при введении в организм либо никак себя не проявляет, либо вызывает тяжелейшие поражения, в первую очередь почек, печени, нервной и иммунной систем.

 Сама по себе металлическая платина токсического действия не оказывает, однако, примеси, содержащиеся в платиновой черни (в первую очередь, теллур), ядовиты, и при попадании порошка платины в желудочно-кишечный тракт возникают некрозы участков слизистой ЖКТ, зернистая дистрофия гепатоцитов, набухание эпителия извитых канальцев почки, а также “общая интоксикация”. Смертельные отравления металлической платиной не отмечены.

Соли платины дают общую интоксикацию организма с гибелью подопытных животных в период от трех часов до трех суток после введения препарата. При ингаляционном отравлении гексахлороплатинатом аммония смертельные концентрации не были достигнуты. Интоксикация сопровождается нарушением углеводного, белкового и холестеринового обмена. У человека – тошнота, диарея, понижение уровня гемоглобина в крови, разрушение почек. Гексахлороплатинат аммония способен впитываться в кожу, при этом платина обнаруживается в всех внутренних органах, крови и моче, накопление происходит в селезенке, надпочечниках, почках и половых органах, где платина обнаруживается даже через тридцать дней после введения.

Вдыхание комплексных соединений платины в виде пыли или тумана (5-70 мг/м3) вызывают синюху, затруднение дыхания, кашель, при длительном воздействии бронхиальную астму. В ряде случаев отмечены аллергические реакции (покраснение и шелушение кожи, высыпания на открытых участках тела). Сходное действие оказывают платинохлористоводородная кислота и гексахлороплатинат аммония. У химиков при действии (NH4)2PtCl6 развивается светобоязнь, насморк, при длительном воздействии – астма. Любопытно отметить, что по индивидуальной чувствительности к соединениям платины у разных людей наблюдаются существенные отличия, сцепленные с некоторыми генетически обусловленными признаками.

К последствиям хронического отравления комплексами платины относится так называемый платиноз – совокупность вышеуказанных симптомов, носящая постоянный характер. У страдающих платинозом выявлен дисбаланс адренорецепторной регуляции. При длительной работе с платиной приобретенная аллергия возникает приблизительно в половине случаев.

В целом, хотя “благородная” платина уже более века служит химикам-неорганикам, исследующим координационные соединения, ее ядовитый характер требует серьезного и осторожного к себе отношения.

# Ôèçè÷åñêèå ñâîéñòâà.

Ïëàòèíà î÷åíü òóãîïëàâêèé è òðóäíîëåòó÷èé ìåòàëë, êðèñòàëëèçóåòñÿ â ãðàíåöåíòðèðîâàííûå êóáè÷åñêèå ðåøåòêè. Ïðè âîçäåéñòâèè íà ðàñòâîðû ñîëåé âîññòàíîâèòåëÿìè ìåòàëë ìîæåò áûòü ïîëó÷åí â âèäå “÷åðíè”, îáëàäàþùåé âûñîêîé äèñïåðñíîñòüþ.

Ïëàòèíà â ãîðÿ÷åì ñîñòîÿíèè õîðîøî ïðîêàòûâàåòñÿ è ñâàðèâàåòñÿ. Õàðàêòåðíûì ñâîéñòâîì ÿâëÿåòñÿ ñïîñîáíîñòü àáñîðáèðîâàòü íà ïîâåðõíîñòè íåêîòîðûå ãàçû, îñîáåííî âîäîðîä è êèñëîðîä. Ñêëîííîñòü ê àáñîðáöèè çíà÷èòåëüíî âîçðàñòàåò ó ìåòàëëà, íàõîäÿùåãîñÿ â òîíêîäèñïåðñíîì è êîëëîèäíîì ñîñòîÿíèè. Ïëàòèíà (îñîáåííî ïëàòèíîâàÿ ÷åðíü) äîâîëüíî ñèëüíî ïîãëоùàåò êèñëîðîä: 100 îáúåìîâ êèñëîðîäà íà îäèí îáúåì ïëàòèíîâîé ÷åðíè. Âñëåäñòâèè ñïîñîáíîñòè ê àáñîðáцèè ãàçîâ ïëàòèíó ïðèìåíÿþò â êà÷åñòâå êàòàëèçàòîðîâ ïðè ðåàêöèÿõ ãèäðîãåíèçàöèè è îêèñëåíèÿ. Êàòàëèòè÷åñêàÿ àêòèâíîñòü óâåëè÷èâàåòñÿ ïðè èñïîëüçîâàíèè ÷åðíè.

*Таблица 2.*

 *Физические свойства.*

|  |  |
| --- | --- |
| Õàðàêòåðèñòèêà | Pt |
| Ïëîòíîñòü ïðè 20 °Ñ, ã/äì3 | 21.45 |
| Öâåò | Ñåðîâàòî-áåëûé, áëåñòÿùèé |
| Ðàäèóñ àòîìà, íì | 0.138 |
| Òåìïåðàòóðà ïëàâëåíèÿ, °Ñ | 1774 |
| Òåìïåðàòóðà êèïåíèÿ, °Ñ | 4590 |
| Ïàðàìåòðû êðèñòàëëè÷åñêîé ðåøåòêè ïðè 20 °Ñ, íì | *à*=0.392 |
| Óäåëüíàÿ òåïëîåìêîñòü, Äæ/(ìîëü/Ê) | 25.9 |
| Òåïëîïðîâîäíîñòü ïðè 25 °Ñ, Âò/(ì·Ê) | 74.1 |
| Óäåëüíîå ýëåêòðîñîïðîòèâëåíèå ïðè 0 °Ñ, ìêÎì·ñì | 9.85 |
| Òâåðäîñòü ïî Áðèíåëëþ, ÌÏà | 390-420 |
| Ìîäóëü óïðóãîñòè, ÃÏà | 173 |

# Õèìè÷åñêèå ñâîéñòâà.

Ïëàòèíà êàê ýëåìåíò VIII ãðóïïû ìîæåò ïðîÿâëÿòü íåñêîëüêî âàëåíòíîñòåé: 0, 2+, 3+, 4+, 5+, 6+ è 8+. Íî, êîãäà èäåò ðå÷ü îá ýëåìåíòå ¹ 78 ïî÷òè òàêæå, êàê âàëåíòíîñòü, âàæíà äðóãàÿ õàðàêòåðèñòèêà - êîîðäèíàöèîííîå ÷èñëî. Îíî îçíà÷àåò, ñêîëüêî àòîìîâ (èëè ãðóïï àòîìîâ), ëèãàíäîâ, ìîæåò ðàñïîëîæèòüñÿ âîêðóã öåíòðàëüíîãî àòîìà â ìîëåêóëå êîìïëåêñíîãî ñîåäèíåíèÿ. Äëÿ ñòåïåíè îêèñëåíèÿ 2+ è 4+ êîîðäèíàöèîííîå ÷èñëî ðàâíî ñîîòâåòñòâåííî ÷åòûðåì èëè øåñòè.

Êîìïëåêñû äâóõâàëåíòíîé ïëàòèíû èìåþò ïëîñêîñòíîå ñòðîåíèå, à ÷åòûðåõâàëåíòíîé - îêòàýäðè÷åñêîå.

Платина чрезвычайно устойчива против коррозии. Ïðè îáû÷íîé òåìïåðàòóðå она íå âçàèìîäåéñòâóåò ñ ìèíåðàëüíûìè è îðãàíè÷åñêèìè êèñëîòàìè. Ñåðíàÿ êèñëîòà ïðè íàãðåâå ìåäëåííî ðàñòâîðÿåò ïëàòèíó. Ïîëíîñòüþ ïëàòèíà ðàñòâîðÿåòñÿ â öàðñêîé âîäêå:

3Pt+4HNO3+18HCl=3H2[PtCl6]+4NO+8H2O.

Ïðè ðàñòâîðåíèè ïîëó÷àåòñÿ ãåêñàõëîðîïëàòèíîâàÿ, èëè ïëàòèíîõëîðè­ñòîâîäîðîäíàÿ, êèñëîòà H2[PtCl6], êîòîðàÿ ïðè âûïàðèâàíèè ðàñòâîðà âûäåëÿåòñÿ â âèäå êðàñíî-áóðûõ êðèñòàëëîâ ñîñòàâà H2[PtCl6]•H2O. Ïðè ïîâûøåííûõ òåìïåðàòóðàõ ïëàòèíà âçàèìîäåéñòâóåò ñ åäêèìè ùåëî÷àìè, ôîñôîðîì è óãëåðîäîì.

Ñ êèñëîðîäîì ïëàòèíà îáðàçóåò îêñèäû (II), (III) è (IV): PtO, Pt203 è PtO2. Îêñèä PtO ïîëó÷àåòñÿ ïðè íàãðåâàíèè ïîðîøêà ïëàòèíû äî 430 °Ñ â àòìîñôåðå êèñëîðîäà ïðè äàâëåíèè 0.8 ÌÏà. Îêñèä Pt2O3 ìîæíî ïîëó÷èòü ïðè îêèñëåíèè ïîðîøêà ìåòàëëè÷åñêîé ïëàòèíû ðàñïëàâëåííûì ïåðîêñèäîì íàòðèÿ. Îêñèä PtO2 - ïîðîøîê ÷åðíîãî öâåòà - ïîëó÷àåòñÿ ïðè êèïÿ÷åíèè ãèäðîêñèäà ïëàòèíû (II) ñî ùåëî÷üþ:

2Pt(OH)2=PtO2+Pt+2H2O.

Ãèäðîêñèä ïëàòèíû (IV) ìîæíî ïîëó÷èòü îñòîðîæíûì ïðèëèâàíèåì ùåëî÷è ê ðàñòâîðó õëîðîïëàòèíàòà êàëèÿ:

K2[PtCl6]+4KOH=Pt(OH)4+6KCl.

Ñåðíèñòîå ñîåäèíåíèå PtS - ïîðîøîê êîðè÷íåâîãî öâåòà, íå ðàñòâîðèìûé â êèñëîòàõ è öàðñêîé âîäêå; PtS2 - ÷åðíûé îñàäîê, ïîëó÷àåìûé èç ðàñòâîðîâ äåéñò­âèåì ñåðîâîäîðîäà, ðàñòâîðèìûé â öàðñêîé âîäêå.

Платина при нагревании хорошо соединяется с фтором и хлором. Ïðè 360 °Ñ âîçäåéñòâèåì õëîðà íà ïëàòèíó ìîæíî ïîëó÷èòü òåòðàõëîðèä PtCl4, êîòîðûé ïðè òåìïåðàòóðå âûøå 370 °Ñ ïåðåõîäèò â òðèõëîðèä PtCl3, à ïðè 435 °Ñ ðàñïàäàåòñÿ íà õëîð è ìåòàëëè÷åñêóþ ïëàòèíó; PtCl2 ðàñòâîðÿåòñÿ â ñëàáîé ñîëÿíîé êèñëîòå ñ îáðàçîâàíèåì ïëàòèíèñòî-õëîðèñòîâîäîðîäíîé êèñëîòû H2[PtCl4], ïðè äåéñòâèè íà êîòîðóþ ñîëåé ìåòàëëîâ ïîëó÷àþòñÿ õëîðîïëàòèíèòû *Me*2[PtCl4] (ãäå *Me* - K, Na, NH4 è ò.ä.).

Òåòðàõëîðèä ïëàòèíû PtCl4 ïðè âîçäåéñòâèè ñîëÿíîé êèñëîòû îáðàçóåò ïëàòèíîõëîðèñòîâîäîðîäíóþ êèñëîòó H2[PtCl6]. Ñîëè åå - õëîðîïëàòèíàòû *Me*2[PtCl6]. Ïðàêòè÷åñêèé èíòåðåñ ïðåäñòàâëÿåò õëîðîïëàòèíàò àììîíèÿ (NH4)2[PtCl]6 - êðèñòàëëû æåëòîãî öâåòà, ìàëîðàñòâîðèìûå â âîäå, ñïèðòå è êîíöåíòðèðîâàííûõ ðàñòâîðàõ õëîðèñòîãî àììîíèÿ. Ïîýòîìó ïðè àôôèíàæå ïëàòèíó îòäåëÿþò îò äðóãèõ ïëàòèíîâûõ ìåòàëëîâ, îñàæäàÿ â âèäå (NH4)2[PtCl6].

Â âîäíûõ ðàñòâîðàõ ñóëüôàòû ëåãêî ãèäðîëèçóþòñÿ, ïðîäóêòû ãèäðîëèçà â çíà÷èòåëüíîì èíòåðâàëå pH íàõîäÿòñÿ â êîëëîèäíîì ñîñòîÿíèè. Â ïðèñóòñòâèè õëîðèä-èîíîâ ñóëüôàòû ïëàòèíû ïåðåõîäÿò â õëîðîïëàòèíàòû.

**Поведение платины в обогатительных операциях.**

Ôîðìû íàõîæäåíèÿ ïëàòèíû â ðóäàõ.

Ôîðìû íàõîæäåíèÿ ïëàòèíû â ðóäàõ îïðåäåëÿþò åå ïîâåäåíèå â ïîñëå­äóþùèõ ïðîöåññàõ îáîãàùåíèÿ. Ïîýòîìó èõ èçó÷åíèå èìååò áîëüøîå çíà÷åíèå äëÿ âûáîðà òåõíîëîãè÷åñêîé ñõåìû ïåðåðàáîòêè ïëàòèíóñîäåðæàùèõ ðóä è êîíöåíòðàòîâ.

Кларк и Вашингтон, а позднее И. И В. Ноддак подсчитали содержание пла­тины в земной коре. Ïåðâûå ïðèíèìàëè â ðàñ÷åò òîëüêî òó ïëàòèíó, êîòîðàÿ íàõîäèòñÿ â ðîññûïÿõ è êîðåííûõ óëüòðàîñíîâíûõ ïîðîäàõ, à âòîðûå ó÷èòûâàëè òàêæå ïëàòèíó, íàõîäÿùóþñÿ â ðàññåÿííîì ñîñòîÿíèè. Èíîãäà ïîëüçóþòñÿ äàííûìè ïî ðàñïðîñòðàíåííîñòè ïëàòèíû, ïðèâîäèìûìè Ãîëüäøìèäòîì. Îáîáùåíèå ðÿäà èññëåäîâàíèé íà îñíîâå ìíîãî÷èñëåííûõ îïðåäåëåíèé äàíî À. Ï. Âèíîãðàäîâûì.

*Таблица 3.*

*Содержание платины в земной коре, %.*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Ïî Êëàðêó è Âàøèíãòîíó | Ïî È. è Â. Íîääàê | Ïî Ãîëüäøìèäòó | Ïî À. Ï.Âèíîãðàäîâó |
| 1.2·10-8 | 5·10-6 | 1·10-8 | 5·10-7 |

Ïëàòèíó äîáûâàþò â “ïåðâè÷íûõ” è “âòîðè÷íûõ” ìåñòîðîæäåíèÿõ. Ê ïåðâûì îòíîñÿòñÿ îòêðûòûå â 1908 ãоду êàíàäñêèå ìåäíîíèêåëåâûå ìàãíèòíûå êîë÷åäàíû â îêðóãå Ñàäáåðè, þæíîàôðèêàíñêèå ìåäíîíèêåëåâûå êîë÷åäàíû â Òðàíñâààëå и ìåñòîðîæäåíèÿ Íîðèëüñêà; çäåñü ïëàòèíà ïðèñóòñòâóåò â âèäå ñóëüôèäîâ. Âòîðè÷íûå ìåñòîðîæäåíèÿ îáÿçàíû ñâîèì ïîÿâëåíèåì âûâåòðèâàíèþ ïåðâè÷íûõ ìåñòîðîæäåíèé è ïîñëåäóþùåìó ñìûâàíèþ âûâåòðåííûõ ïîðîä, ïðè÷åì ïëàòèíîâûå ìåòàëëû, èìåþùèå áîëüøóþ ïëîòíîñòü, îñåäàëè â îïðåäåëåííûõ ìåñòàõ. Âòîðè÷íûå ìåñòîðîæäåíèÿ íàõîäÿòñÿ â Êîëóìáèè. Íî îíè óòðàòèëè ñâîå çíà÷åíèå â 20-õ ãîäàõ ïðîøëîãî âåêà, êîãäà íà çàïàäíûõ è âîñòî÷íûõ ñêëîíàõ Óðàëüñêîãî õðåáòà áûëè íàéäåíû áîëüøèå çàëåæè ïëàòèíîâûõ ðóä. Â óðàëüñêèõ ìåñòîðîæäåíèÿõ ìèíåðàëû ïëàòèíîâûõ ìåòàëëîâ ãåíåòè÷åñêè ñâÿçàíû ñ ãëóáèííûìè óëüòðàîñíîâíûìè ïîðîäàìè, ãëàâíûì îáðàçîì, ñ äóíèòàìè.

*Таблица 4.*

*Средний состав уральской россыпной и коренной платины, %*

|  |  |
| --- | --- |
| Òèï ìåñòîðîæäåíèÿ | Pt |
| Ðîññûïíàÿ | 77.5 |
| Êîðåííàÿ | 76.7 |
| Ñðåäíèé ñîñòàâ àôôèíèðóåìîé ïëàòèíû | 78.4 |

Â êàíàäñêèõ ìåñòîðîæäåíèÿõ ïëàòèíà âñòðå÷àåòñÿ â âèäå ñïåðèëèòà PtAs2, êóïåðèòà PtS è íåêîòîðûõ áîëåå ðåäêèõ ìèíåðàëîâ. Îäíàêî áîëüøàÿ ÷àñòü ïëàòèíîâûõ ìåòàëëîâ íàõîäèòñÿ â ñóëüôèäàõ â âèäå òâåðäîãî ðàñòâîðà. Ñîäåðæàíèå ïëàòèíû â ðóäàõ äîñòèãàåò 1.5-2.0 ãрамма íà 1 òонну ðóäû.

Ïðèìåðíî òàêîé æå ìèíåðàëîãè÷åñêèé ñîñòàâ èìåþò þæíîàôðèêàíñêèå ðóäû, êðîìå òîãî çäåñü íàéäåíà ñàìîðîäíàÿ ïëàòèíà è ôåððîïëàòèíà.

Êàæäîìó òèïó ðóä è èõ ìèíåðàëüíûì ðàçíîâèäíîñòÿì ñâîéñòâåííû ñâîè îñîáåííîñòè ïëàòèíîâîé ìèíåðàëèçàöèè, îáóñëîâëåííûå ðàçëè÷íîé îáîãàùåííîñòüþ ïëàòèíîâûìè ìåòàëëàìè, ðàçëè÷íûì ñîîòíîøåíèåì ïëàòèíû, ïàëëàäèÿ, èðèäèÿ, ðîäèÿ, ðóòåíèÿ è îñìèÿ, à òàêæå ðàçëè÷èåì ôîðì íàõîæäåíèÿ ìåòàëëîâ.

Ìíîãîîáðàçèå òèïîâ ðóä è ðàçëè÷èå ôîðì íàõîæäåíèÿ ïëàòèíîâûõ ìåòàëëîâ â ìåäíî-íèêåëåâûõ ðóäàõ âûçûâàåò áîëüøèå ñëîæíîñòè ñ ïîëíîòîé èçâëå÷åíèÿ ïëàòèíîâûõ ìåòàëëîâ â ãîòîâûå êîíöåíòðàòû, íàïðàâëÿåìûå â ìåòàëëóðãè÷åñêóþ ïåðåðàáîòêó.

# Ïîëó÷åíèå ïëàòèíîâûõ ìåòàëëîâ èç ðîññûïåé.

Ðîññûïè ïëàòèíîâûõ ìåòàëëîâ, îáðàçîâàííûå â ðåçóëüòàòå ðàçðóøåíèÿ êîðåííûõ ïîðîä, èçâåñòíû âî ìíîãèõ ñòðàíàõ, íî ïðîìûøëåííûå çàïàñû â îñíîâíîì ñîñðåäîòî÷åíû â Êîëóìáèè, Áðàçèëèè и Þæíîé Àôðèêå.

Ïðîöåññ èçâëå÷åíèÿ ïëàòèíîâûõ ìåòàëëîâ èç ðîññûïåé ñâîäèòñÿ ê äâóì ãðóïïàì îïåðàöèé: äîáû÷å ïåñêîâ è èõ îáîãàùåíèþ ãðàâèòàöèîííûìè ìåòîäàìè. Ïåñêè ìîæíî äîáûâàòü ïîäçåìíûìè è îòêðûòûìè ñïîñîáàìè; êàê ïðàâèëî, ïðè­ìåíÿþò îòêðûòûå ãîðíûå ðàáîòû, âûïîëíÿåìûå â äâà ýòàïà: âñêðûøà ïóñòîé ïîðîäû è äîáû÷à ïëàòèíóñîäåðæàùèõ ïåñêîâ. Äîáû÷ó ïåñêîâ îáû÷íî ñîâìåùàþò ñ èõ ãðàâèòàöèîííûì îáîãàùåíèåì â îäíîì àãðåãàòå, íàïðèìåð, äðàãå.

Äîáûòàÿ ãîðíàÿ ìàññà èç äðàæíûõ ÷åðïàêîâ ïîñòóïàåò â ïðîìûâî÷íóþ áî÷êó, ãäå îñóùåñòâëÿåòñÿ äåçèíòåãðàöèÿ è ãðîõî÷åíèå. Ïðîöåññ äåçèíòåãðàöèè ãîðíîé ìàññû â áî÷êå ïðîèñõîäèò ïîñðåäñòâîì ìåõàíè÷åñêîãî ðàçäåëåíèÿ è ðàçìûâà åå âîäîé ïðè ïåðåêàòûâàíèè ïîðîäû âíóòðè áî÷êè è îðîøåíèè íàïîðíîé ñòðóåé âîäû. Ïîðîäà ïðè ýòîì ðàçäåëÿåòñÿ íà äâà ïðîäóêòà: âåðõíèé (ãàëüêà, êðóïíûå êàìíè, íåðàçìûòûå êàìíè ãëèíû) íå ñîäåðæèò ïëàòèíû è íàïðàâëÿåòñÿ â îòâàë; íèæíèé ïîñòóïàåò ïîñëåäîâàòåëüíî íà øëþçû, îòñàäî÷íûå ìàøèíû è êîíöåíòðàöèîííûå ñòîëû. Â ðåçóëüòàòå îáîãàùåíèÿ ïîëó÷àåòñÿ øëèõîâàÿ ïëàòèíà, ñîäåðæàùàÿ äî 70-90 % ïëàòèíîâûõ ìåòàëëîâ. Åå íàïðàâëÿþò íà àôôèíàæ.

Èçâëå÷åíèå ïëàòèíû ïðè îáîãàùåíèè ñóëüôèäíûõ ïëàòèíóñîäåðæàùèõ ðóä.

Òåõíîëîãè÷åñêèå ñõåìû èçâëå÷åíèÿ ïëàòèíîâûõ ìåòàëëîâ ïðè îáîãàùåíèè âêðàïëåííûõ ðóä îïðåäåëÿþòñÿ ôîðìàìè íàõîæäåíèÿ ýòèõ ìåòàëëîâ â äàííîì ìåñòîðîæäåíèè. Åñëè ïëàòèíîâûå ìåòàëëû ïðåäñòàâëåíû ñàìîðîäíîé ïëàòèíîé è ôåððîïëàòèíîé, òî â òåõíîëîãè÷åñêóþ ñõåìó îáîãàùåíèÿ âõîäèò îïåðàöèÿ ïî ïîëó÷åíèþ ãðàâèòàöèîííîãî êîíöåíòðàòà, ñîäåðæàùåãî ïîâûøåííûå êîíöåíòðàöèè ïëàòèíîâûõ ìåòàëëîâ. Åñëè â ðóäàõ ïëàòèíîâûå ìåòàëëû, â ÷àñòíîñòè ïëàòèíà, íàõîäÿòñÿ â âèäå ìàãíèòíîé ôåððîïëàòèíû, òî îáû÷íî ïðè­ìåíÿþò ìàãíèòíóþ ñåïàðàöèþ ñ ïîñëåäóþùåé ïåðåðàáîòêîé áîãàòîãî ïðîäóêòà ëèáî â îòäåëüíîì öèêëå, ëèáî ñîâìåñòíî ñ íèêåëåâûì êîíöåíòðàòîì â ïèðîìåòàëëóðãè÷åñêîì ïðîöåññå. Ïåðâóþ ñõåìó ïðèìåíÿþò, íàïðèìåð, äëÿ îáîãàùåíèÿ ïëàòèíóñîäåðæàùèõ ðóä Þæíîé Àôðèêè.

Òåõíîëîãè÷åñêèé ïðîöåññ ãðàâèòàöèîííî-ôëîòàöèîííîãî îáîãàùåíèÿ þæíîàôðèêàíñêèõ ðóä âêëþ÷àåò äðîáëåíèå èñõîäíîé ðóäû ñ ïîñëåäóþùèì òîíêèì èçìåëü÷åíèåì åå â äâå ñòàäèè â øàðîâûõ ìåëüíèöàõ, ðàáîòàþùèõ â çàìêíóòîì öèêëå ñ ãèäðîöèêëîíàìè.

Ñâîáîäíûå çåðíà ñàìîðîäíîé ïëàòèíû îòäåëÿþò â öèêëå èçìåëü÷åíèÿ íà øëþçàõ ñ êîðäåðîåâûì ïîêðûòèåì. Ïîëó÷åííûå êîíöåíòðàòû ïîäâåðãàþò ïåðå÷èñòêå íà êîíöåíòðàöèîííûõ ñòîëàõ ñ ïîëó÷åíèåì ãðàâèòàöèîííîãî êîíöåíòðàòà, ñîäåðæàùåãî 30-35 % Pt, 4-6 % Pd è 0.5 % äðóãèõ ìåòàëëîâ ïëàòèíîâîé ãðóïïû.

Ïóëüïó ïîñëå âûäåëåíèÿ ãðàâèòàöèîííîãî êîíöåíòðàòà ñãóùàþò è íàïðàâëÿþò íà ôëîòàöèþ. Êîíå÷íûì ïðîäóêòîì ôëîòàöèè ÿâëÿåòñÿ êîíöåíòðàò, ñîäåðæàùèé: 3.5-4.0% Ni, 2.0-2.3% Cu, 15.0% Fe, 8.5-10.0% S; ñóììà ïëàòèíîâûõ ìåòàëëîâ 110-150 ã/ò. Ýòîò êîíöåíòðàò ïîñòóïàåò â ìåòàëëóðãè÷åñêóþ ïåðåðàáîòêó. Èçâëå÷åíèå ïëàòèíîâûõ ìåòàëëîâ â öèêëå îáîãàùåíèÿ äîñòèãàåò 82-85 %.

Áåäíàÿ âêðàïëåííàÿ ðóäà ìåñòîðîæäåíèÿ Ñàäáåðè ïîäâåðãàåòñÿ äðîáëåíèþ, èçìåëü÷åíèþ ñ ïîñëåäóþùåé ôëîòàöèåé è ìàãíèòíîé ñåïàðàöèåé. Â ðåçóëüòàòå ïîëó÷àåòñÿ íèêåëåâûé êîíöåíòðàò, ñîäåðæàùèé ïëàòèíîâûå ìåòàëëû, ìåäíûé êîíöåíòðàò, â ñîñòàâ êîòîðîãî âõîäÿò çîëîòî è ñåðåáðî, è ïèððîòèíîâûé êîíöåíòðàò, ïðàêòè÷åñêè íå èìåþùèé áëàãîðîäíûõ ìåòàëëîâ.

Ïðè îáîãàùåíèè âêðàïëåííûõ ðóä îòå÷åñòâåííûõ ìåñòîðîæäåíèé ïîëó÷àþòñÿ äâà êîíöåíòðàòà: ìåäíûé è íèêåëåâûé. Çíà÷èòåëüíûå ïîòåðè ìåòàëëîâ-ñïóòíèêîâ ñ õâîñòàìè îáîãàùåíèÿ îáúÿñíÿþòñÿ òåì, ÷òî îíè àñ­ñîöèèðîâàíû ñ ïèððîòèíîì, óõîäÿùèì â îòâàë.

**Поведение платины при металлургической переработке сульфидных платинусодержащих руд и концентратов.**

Îñíîâíûå òåõíîëîãè÷åñêèå îïåðàöèè ïåðåðàáîòêè ìåäíî-íèêåëåâûõ êîíöåíòðàòîâ.

Ïðè îáîãàùåíèè ñóëüôèäíûõ ìåäíî-íèêåëåâûõ ðóä ïîëó÷àþòñÿ ìåäíûé è íèêåëåâûé êîíöåíòðàòû, ïåðåðàáàòûâàåìûå ïî ñëîæíîé òåõíîëîãè÷åñêîé ñõåìå (см. *Приложение №1*, рис.1.)

Íèêåëåâûé êîíöåíòðàò ïîñëå àãëîìåðàöèè èëè îêàòûâàíèÿ ïëàâÿò â ýëåêòðîòåðìè÷åñêèõ (ðåæå îòðàæàòåëüíûõ) ïå÷àõ, в результате чего получают øòåéí è øëàê. Øëàê íà íåêîòîðûõ çàâîäàõ ïîñëå ãðàíóëÿöèè è èçìåëü÷åíèÿ ïîäâåðãàþò ôëîòàöèè äëÿ èçâëå÷åíèÿ âçâåøåííûõ ÷àñòèö øòåéíà, ñîäåðæàùèõ ïëàòèíîâûå ìåòàëëû. Øòåéí, êîíöåíòðèðóþùèé îñíîâíóþ ìàññó ïëàòèíîâûõ ìåòàëëîâ, ïðîõîäèò îïåðàöèþ êîíâåðòèðîâàíèÿ íà îáåäíèòåëüíóþ ýëåêòðîïëàâêó, è ôàéíøòåéíà, êîòîðûé ìåäëåííî îõëàæäàåòñÿ, äðîáèòñÿ, èçìåëü÷àåòñÿ è ôëîòèðóåòñÿ ñ ïîëó÷åíèåì ìåäíîãî êîíöåíòðàòà, ïåðåðàáàòûâàåìîãî â ìåäíîì ïðîèçâîäñòâå, è íèêåëåâîãî, íàïðàâëÿåìîãî íà îáæèã â ïå÷àõ êèïÿùåãî ñëîÿ.

Ïðè îõëàæäåíèè ôàéíøòåéíà êîìïîíåíòû ïðåòåðïåâàþò êðèñòàëëèçàöèþ â ñëåäóþùåé ïîñëåäîâàòåëüíîñòè: ïåðâè÷íûå êðèñòàëëû ñóëüôèäà ìåäè 🡪 äâîéíàÿ ýâòåêòèêà, ñîñòîÿùàÿ èç ñóëüôèäîâ ìåäè è íèêåëÿ, 🡪 òðîéíàÿ ýâòåêòèêà, ñîñòî­ÿùàÿ èç ñóëüôèäîâ ìåäè, íèêåëÿ è ìåäíî-íèêåëåâîãî ìåòàëëè÷åñêîãî ñïëàâà. Ìåòàëëè÷åñêèé ñïëàâ, âûõîä êîòîðîãî íà ðàçëè÷íûõ çàâîäàõ ñîñòàâëÿåò 8-15 %, êîëëåêòèðóåò äî 95 % ïëàòèíîâûõ ìåòàëëîâ, ñîäåðæàùèõñÿ â ôàéíøòåéíå. Ïî­ýòîìó íà íåêîòîðûõ çàâîäàõ ìåòàëëè÷åñêóþ ôàçó âûäåëÿþò ìàãíèòíîé ñåïàðàöèåé è íàïðàâëÿþò íà âîññòàíîâèòåëüíóþ ïëàâêó ñ ïîëó÷åíèåì àíîäîâ.

Ïîëó÷åííóþ ïîñëå îáæèãà íèêåëåâîãî êîíöåíòðàòà çàêèñü ïîäâåðãàþò âîñ­ñòàíîâèòåëüíîé ïëàâêå íà àíîäû â äóãîâûõ ýëåêòðîïå÷àõ. Àíîäû ïîäâåðãàþò ýëåêòðîðàôèíèðîâàíèþ; âûïàäàþùèé íà àíîäå øëàì êîíöåíòðèðóåò îñíîâíóþ ìàññó ïëàòèíîâûõ ìåòàëëîâ.

Ïëàòèíîâûå ìåòàëëû, íàõîäÿùèåñÿ â ìåäíîì êîíöåíòðàòå, ïîñëå îáæèãà, îòðàæàòåëüíîé ïëàâêè, êîíâåðòèðîâàíèÿ è îãíåâîãî ðàôèíèðîâàíèÿ êîíöåíòðèðóþòñÿ â ìåäíûõ àíîäàõ, ïîñëå ýëåêòðîðàôèíèðîâàíèÿ ïåðåõîäÿò â ìåäíûé øëàì. Ìåäíûé è íèêåëåâûé øëàìû îáîãàùàþò ñ ïîëó÷åíèåì êîíöåíòðàòîâ, ñîäåðæàùèõ äî 60 % ïëàòèíîâûõ ìåòàëëîâ. Ýòè êîíöåíòðàòû íàïðàâëÿþò íà àôôèíàæ.

Â ïîñëåäíèå ãîäû äëÿ ïåðåðàáîòêè ìåäíûõ è íèêåëåâûõ êîíöåíòðàòîâ ïðåäëîæåíû âûñîêîèíòåíñèâíûå àâòîãåííûå ïðîöåññû: ïëàâêà â æèäêîé âàííå, âçâåøåííàÿ ïëàâêà, êèñëîðîäíî-âçâåøåííàÿ ïëàâêà è äð. Ïðèìåíÿþò òàêæå ãèäðîìåòàëëóðãè÷åñêóþ ïåðåðàáîòêó ïëàòèíóñîäåðæàùèõ ñóëüôèäíûõ êîíöåíòðàòîâ ñ èñïîëüçîâàíèåì îêèñëèòåëüíîãî àâòîêëàâíîãî âûùåëà÷èâàíèÿ, ñîëÿíî- è ñåðíîêèñëîå âûùåëà÷èâàíèå, õëîðèðîâàíèå ïðè êîíòðîëèðóåìîì ïîòåíöèàëå è äðóãèå ïðîöåññû.

Òàêèì îáðàçîì, ïëàòèíîâûå ìåòàëëû â ïðîöåññå ïèðî- è ãèäðîìåòàëëóðãè÷åñêîé ïåðåðàáîòêè ïîäâåðãàþò âîçäåéñòâèþ îêèñëèòåëåé ïðè òåìïåðàòóðàõ äî 1200-1300 °Ñ, äåéñòâèþ êèñëîò ïðè âûñîêèõ îêèñëèòåëüíûõ ïîòåíöèàëàõ ñðåäû, àíîäíîìó ðàñòâîðåíèþ ïðè çíà÷èòåëüíûõ ýëåêòðîïîëîæèòåëüíûõ ïîòåíöèàëàõ. Ïîýòîìó íåîáõîäèìî ðàññìîòðåòü ïîâåäåíèå ýòèõ ìåòàëëîâ â ðàçëè÷íûõ ïðîöåññàõ ñ öåëüþ ñîçäàíèÿ óñëîâèé äëÿ ïîâûøåíèÿ èçâëå÷åíèÿ èõ â ïðèíÿòûõ è ïðîåêòèðóåìûõ òåõíîëîãè÷åñêèõ ñõåìàõ ïåðåðàáîòêè ïëàòèíóñîäåðæàùèõ ñóëüôèäíûõ ìåäíî-íèêåëåâûõ êîíöåíòðàòîâ.

Ôèçèêî-õèìè÷åñêèå îñíîâû ïîâåäåíèÿ ïëàòèíû ïðè ïåðåðàáîòêå ñóëüôèäíîãî ñûðüÿ.

*Пирометаллургические процессы.*

При переработке сульфидных руд пирометаллургическими способами благо­родные металлы частично теряются с отвальными шлаками, пылями и газами. Для теоретической оценки возможности таких потерь и создания условий для их уменьшения большой интерес представляет зависимость свободных энергий об­разования оксидов и сульфидов благородных металлов от температур.

*Таблица 5.*

*Свободные энергии окисления сульфидов.*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Реакция | Уравнение свободной энергииΔG*Т*, Дж/моль | ΔG*Т*, Дж/моль О2 при температуре, К1173 1273 1573 |
| PtS(тв)+2O2(г)=PtO2(тв)+SO2(г) | -228000+87.5·*Т* |  - -227 -214 |
| PtS(тв)+2O2(г)=PtO2(г)+SO2(г) | -17600-7.5·*Т* | -26 -27 -29 |

*Агломерация.* В процессе агломерации концентрат подвергается окускованию и частичной десульфурации при 1000-1100 °С, что сопровождается процессами разложения высших сульфидов и окисления получившихся продуктов кислоро­дом воздуха.

*Электроплавка* сульфидного никель-медного концентрата осуществляется в электропечи, куда поступает концентрат, содержащий в зависимости от месторо­ждения от 20 до 150 г/т платиновых металлов. В шихту вместе с окатышами и аг­ломератом добавляют оборотные продукты и, в зависимости от состава исход­ного сырья, известняк или песчаник. Температура расплава на границе с электродом достигает 1300-1400 °С. Пустая порода ошлаковывается; шлак сли­вают, гранулируют. На некоторых предприятиях его подвергают измельчению и флотации с целью более полного извлечения благородных металлов. Содержание благородных металлов в шлаке в зависимости от режима плавки и состава кон­центрата колеблется от 0.3 до 1.0 г/т. Штейн концентрирует основную массу пла­тиновых металлов. Содержание их в штейне колеблется в пределах 100-600 г/т.

Процесс плавки протекает в основном в восстановительном режиме, поэтому потери платиновых металлов в этом процессе определяются механическими потерями мелких корольков штейна, взвешенных в шлаковой фазе. Эти потери могут быть устранены флотацией шлаков с извлечением платиновых металлов в сульфидный концентрат. При этом извлечение платины может достигать более 99.0 %.

*Конвертирование.* Полученный при электроплавке штейн подвергается конвертированию. Конвертирование, цель которого состоит в возможно более полном удалении сульфида железа из никель-медных штейнов, осуществляется при температуре около 1200 °С. Процесс протекает в сульфидных расплавах, где активность платиновых металлов очень невелика. Поэтому в процессе конверти­рования в шлаковую фазу в очень незначительных количествах переходит платина (<0.5%), палладий (<0.5%), родий (<1.0%), иридий (<1.0%). Более того, конвертные шлаки перерабатываются в обеднительных печах, поэтому общие по­тери благородных металлов при конвертировании сравнительно малы.

*При обжиге никелевого концентрата* в печах кипящего слоя процесс окисле­ния протекает весьма интенсивно и поэтому сопровождается значительными потерями металлов.

*Восстановительная электроплавка* закиси никеля на металлический никель не вызывает значительных потерь платиновых металлов. Механические потери их с пылями могут быть уменьшены в результате совершенствования системы пыле­улавливания. Переход в шлаки не вызывает дополнительных потерь, так как шлаки в этом процессе являются оборотными продуктами.

*Взвешенная плавка* сульфидных материалов осуществляется в окислительной атмосфере при температуре около 1300 °С.

Пирометаллургическая переработка медных концентратов, содержащих платиновые металлы, включая обжиг при 800-900 °С, отражательную плавку, конвертирование и огневое рафинирование меди. В последние годы для перера­ботки медных концентратов широкое применение получили автогенные про­цессы: взвешенная плавка и плавка в жидкой ванне.

Химические реакции и температурный режим обжига медных концентратов примерно те же, что при агломерации.

*Гидрометаллургические процессы.*

Платиновые металлы, содержащиеся в сульфидных медно-никелевых рудах, проходят через пирометаллургические операции, концентрируются в черновом металле и поступают на электролитическое рафинирование никелевых и медных анодов. Причем в зависимости от условий проведения этих операций большее или меньшее количество платиновых металлов может переходить в сборные или оборотные продукты, что в конце концов приводит к безвозвратным потерям.

*Таблица 6.*

*Формы нахождения платины в сульфатных, сульфатно-хлоридных и хлорид­ных растворах.*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | Растворы |  |
| Сульфатный | сульфатно-хлоридный | хлоридный |
| [Pt2(SO4)4·(H20)2]2- | [PtCl4]2- при ϕа<1.4 В;[PtCl6]2- при ϕа>1.4 В. | [PtCl4]2- при ϕа<1.4 В;[PtCl6]2- при ϕа>1.4 В. |

При содержании в сплавах 0.01-1.0 % платинового металла, он замещает в кристаллической решетке сплава атомы никеля или меди, не образуя самостоя­тельных структур.

Известно, что в присутствии сульфидной, оксидной и металлической фаз пла­тиновые металлы концентрируются в металлической фазе. Поэтому в никелевых и медных промышленных анодах, содержащих в качестве примесей сульфидные и оксидные фазы, платиновые металлы равномерно распределены в металличе­ской фазе, образуя кристаллическую решетку замещения. Это приводит к образо­ванию в решетке сплава микроучастков (зон) с более положительным равновес­ным потенциалом. Металлы в этих зонах не растворяются при потенциале работающего анода и выпадают в нерастворимый осадок - шлам. В случае повы­шения потенциала анода до величины, соответствующей потенциалу ионизации платиновых металлов, начинается переход этих металлов в раствор. Степень перехода будет увеличиваться, если в растворе платиновые металлы образуют стойкие комплексные соединения.

Таким образом поведение платиновых металлов при электрохимическом рас­творении анодов будет определяться потенциалом анода, составом раствора и природой растворяемого сплава.

## Переработка платинусодержащих шламов.

При электролитическом рафинировании меди и никеля платиновые металлы концентрируются в анодных шламах, где их содержание в зависимости от состава исходных руд колеблется в широких пределах, от десятых долей до нескольких процентов.

В соответствии с основными теоретическими положениями в шламы при растворении анодов практически без изменения переходят оксиды и сульфиды цветных металлов. Поэтому основными фазовыми составляющими никелевого шлама являются сульфиды меди и никеля (α-Cu2S, β-Cu2S, Ni3S2, NiS), оксиды (NiO, CuO, Fe2O3, Fe3O4), ферриты (NiFe2O4, CuFeO2). Платиновые металлы в шламах представлены рентгеноаморфными металлическими формами.

Непосредственная переработка бедных по содержанию благородных метал­лов продуктов, в состав которых входят значительные количества цветных металлов, железа и серы, на аффинажных предприятиях не производится. Поэтому анодные шламы предварительно обогащают различными пиро- и гидро­металлургическими методами с получением концентратов платиновых металлов. Технологические схемы обогащения шламов, применяемые на различных заводах, различаются между собой.

Существующие схемы построены на селективном растворении цветных ме­таллов, содержащихся в шламах. Благородные металлы при этом остаются в нерастворенном осадке, который направляют на аффинажное производство. Раствор, содержащий сульфаты цветных металлов, идет в основное производство. Во многих случаях для улучшения растворения цветных металлов шламы прохо­дят предварительную пирометаллургическую подготовку (обжиг, спекание, восстановительную плавку и т.д.).

Переработка шламов методом сульфатизации.

 Метод основан на том, что сульфиды, оксиды и другие соединения цветных металлов при взаимодействии с концентрированной серной кислотой при темпе­ратуре выше 150°С образуют сульфаты, которые при последующем выщелачива­нии переходят в раствор:

*Me*S+4H2SO4=*Me*SO4+4H2O+4SO2;

*Me*O+H2SO4=*Me*SO4+H2O;

*Me*+2H2SO4=*Me*SO4+2H2O+SO2;

*Me*2S+6H2SO4=2*Me*SO4+6H2O+5SO2.

Благородные металлы должны концентрироваться в нерастворимом остатке. Технологическая схема сульфатизации шлама приведена ниже:

 Влажный шлам

 H2SO4

 **Репульпация**

 **Сульфатизация**

 **Выщелачивание**

 **Фильтрация**

 Раствор Концентрат

 в электролиз

 никеля **Щелочная**

 **разварка**

 **Фильтрация**

 Концентрат Раствор

 платиновых на сброс

 металлов

Согласно схеме, шлам репульпируется в серной кислоте при 60-90 °С в тече­ние 4-6 ч. При этом в раствор переходит до 30 % никеля и меди. Благородные металлы полностью остаются в твердом остатке, который подвергают сульфати­зации в течение 10-12 ч при температуре 250-300 °С. Сульфаты цветных металлов и железа выщелачиваются водой, а твердый остаток для удаления кремнекислоты обрабатывают в течение 4 ч 4 М раствором щелочи при 80-90 °С. Твердый остаток, содержащий до 30 % палладия и платины, направляют на аффинаж. Щелочный раствор после нейтрализации сбрасывают.

Эта схема имеет существенный недостаток - при температуре сульфатизации выше 200 °С иридий, родий и рутений более, чем на 95 % переходят в раствор.

Поэтому предложен способ двойной сульфатизации (см. *Приложение №1*, рис.2). Медный и никелевый шламы в принятых пропорциях поступают на первую стадию сульфатизации, проводимую при 180-190 °С. Никель, медь, же­лезо более, чем на 99 % переходят в раствор. Платиновые металлы практически полностью остаются в нерастворимом остатке. Концентрация платины в растворе не превышает 0.01 мг/л.

Нерастворимый остаток более, чем в 8 раз обогащается платиновыми метал­лами, тем не менее, содержание благородных металлов в нем недостаточно для проведения аффинажных операций. Поэтому его подвергают второй сульфатиза­ции при 270-300 °С, Т:Ж=1:5, при механическом перемешивании в течении 10-12 ч. Просульфатизированный материал выщелачивается водой при 80-90 °С. При этом достигается дополнительное обогащение нерастворимого остатка платино­выми металлами примерно в 2-3 раза.

Остаток после второй сульфатизации и выщелачивания подвергают обес­кремниванию разваркой в 5 М растворе щелочи при 100 °С. Потери благородных металлов со щелочным раствором не превышают 0.2 %. Этот раствор после нейтрализации сбрасывают. Полученный концентрат содержит 40-45 % плати­ноидов и идет на аффинаж.

Схема двойной сульфатизации обеспечивает достаточно высокое извлечение всех платиновых металлов в продукты, пригодные для аффинажных операций. Недостатками ее являются невысокая производительность сульфатизационного оборудования.

Переработка шламов сульфатизирующим обжигом и электролитическим растворением вторичных анодов.

На некоторых предприятиях обогащение шламов осуществляется с использо­ванием пирометаллургических операций. Одна из схем этого процесса приведена на рис. 3., *Приложение №1.*

Шлам никелевого электролиза смешивают со шламом медного электролиза, из которого предварительно удален селен, и эту смесь подвергают окислительно-сульфатизирующему обжигу в печи с механическим перемешиванием. Обжиг протекает в течении 10-14 ч при 550-600 °С. При этом сульфиды меди, никеля и железа переходят в сульфаты. Платина находится в огарке в виде свободных металлов.

Огарок после обжига выщелачивают 0.5-1.0 М H2SO4 при 80-90 °С и механи­ческом перемешивании. Сульфаты никеля, меди, железа переходят в раствор. Остаток обогащается в 2.5-3.5 раза. Платина в растворах после выщелачивания практически отсутствует.

Выщелочный огарок после сушки направляют на восстановительную плавку и отливку анодов. Плавку ведут в электропечи при 1700 °С. Полученные шлаки перерабатывают в обеднительных электропечах, а обедненные шлаки передают в медное или никелевое производство. Аноды, обогащенные платиновыми метал­лами, подвергают электролитическому растворению в сернокислом электролите. Продуктами электролиза являются: анодный шлам, катодная медная губка и никелевый раствор.

Для отделения вторичных шламов от медной губки аноды помещают в диа­фрагмы из фильтрованной ткани. Анодный шлам представляет собой богатый платиновый концентрат. Катодную медную губку растворяют в серной кислоте, в результате чего медь переходит в раствор, а остаток является другим концентра­том платиновых металлов.

Таким образом, технологическая схема обогащения шламов с использова­нием окислительно-сульфатизирующего обжига и электролитического растворе­ния вторичных анодов позволяет получить селективные концентраты, что значительно облегчает процесс аффинажа.

## Аффинаж.

Концентраты платиновых металлов, полученные непосредственно из коренных руд или после переработки анодных шламов, и шлиховую платину из россыпных руд передают на аффинажные заводы для получения платиноидов. Технологические схемы аффинажа платиновых металлов насчитывают десятки взаимосвязанных операций с многочисленными оборотами растворов и полупро­дуктов, с постепенным выделением тех соединений, из которых непосредственно можно получить очищенные платиновые металлы.

# Сырье для получения платиновых металлов.

Сырьем для получения платиновых металлов служат: шлиховая платина, извлекамая при разработке и обогащении россыпей, концентраты, выделяемые в результате обогащения и гидрометаллургической обработки анодных шламов электролиза никеля и меди, лом вторичных платиновых металлов и другие от­ходы.

*Шлиховая платина -* это смесь зерен самородной платины, представляющая собой сплав платиновых металлов с железом, медью, никелем и другими элемен­тами. Для шлиховой платины характерен следующий состав: до 85-90% Pt; 1-3% Ir; менее1% Rh и Ru; до 15% Fe.

*Обогащенные анодные шламы содержат, %:*

Pd……….35-45 Te……….1.5-2.5 Se………1.0-1.67

Pt………..15-20 Cu………0.7-2.5 Rh……….0.4-0.6

Ag………..8-10 Ni……….0.6-2.5 Ru…….0.08-0.15

S……….2.0-5.0 Au………1.5-2.0 Ir……...0.04-0.08

Fe………1.5-4.0

Переработка шлиховой платины.

Шлиховую платину вследствие высокого содержания в ней платины и отно­сительно малого количества загрязняющих элементов - серы и цветных металлов - перерабатывают по относительно простой схеме. Главнейшими операциями являются растворение, доводка растворов и избирательное осаждение отдельных платиновых металлов.

Первый этап переработки шлиховой платины - ее растворение в царской водке, которую готовят смешением соляной кислоты (плотность 1.12) и азотной (плотность 1.58) в объемном отношении 3 : 1. Вследствие высокой плотности шлиховой платины и быстрого оседания ее на дно реактора растворение осущест­вляют в чане с набором тарелок или при интенсивном перемешивании с помощью механических мешалок.

Вначале шлихи растворяют без подогрева, так как в первое время реакция растворения протекает весьма энергично, а затем (через 4-5 ч) подогревают до 110-120 °С, что ускоряет процесс растворения, который заканчивается примерно через сутки. Растворение платины идет по следующей реакции:

3Pt+4HNO3+18HCl=3H2[PtCl6]+4NO+8H2O.

В раствор переходит свыше 99% платины. Количество нерастворимого остатка обычно находится в пределах 4-6% поступающей на растворение массы шлиховой платины. В этом остатке содержится до 10% платины.

Для последующего избирательного осаждения платины в виде нераствори­мого хлороплатината аммония (NH4)2[PtCl6] необходимо предварительно перевести иридий (IV) и палладий (IV) соответственно в иридий (III) и палладий (III), иначе при осаждении платины хлористым аммонием иридий (IV) и палладий (IV) также выпадут в осадок в виде труднорастворимых соединений (NH4)2[PdCl6] и (NH4)2[IrCl6], загрязняющих платиновый осадок.

Раствор обрабатывают последовательно 5-, 12.5- и 25*%*-ным раствором хло­ристого аммония. При этом платина выпадает в осадок в виде хлороплатината:

H2[PtCl6]+2NH4Cl=(NH4)2[PtCl6]+2HCl

Полученный хлороплатинат отфильтровывают и промывают на фильтре 5*%*-ным раствором хлористого аммония. Осадок хлороплатината прокаливают в муфельных электропечах в течении 10-12 ч с постепенным повышением темпера­туры до 1000 °С. При этом образуется губчатая платина, содержащая примеси других металлов. Поэтому ее измельчают, повторно растворяют в царской водке и переосаждают в виде хлороплатината аммония.

Очищенная платиновая губка имеет светло-серый цвет с металлическим блеском: при ударе она должна мыться, не рассыпаясь в порошок. Платина по­ставляется потребителю в слитках.

# Переработка вторичного платинусодержащего сырья.

Как правило, все разновидности платинусодержащего сырья перерабатывают на аффинажных и металлургических предприятиях. Сырьем для аффинажных заводов служат лом изделий из платины и сплавов благородных и цветных метал­лов; платиновые концентраты (не менее 10 % Pt), получаемые на заводах вторич­ных благородных металлов при переработке бедного сырья и т. п.

На металлургические заводы направляют сырье, сравнительно бедное по содержанию платиновых металлов, например, отработанные катализаторы неко­торых типов, содержащие 0.05-0.5 % Pt.

Переработку отработанных катализаторов на основе оксида алюминия условно осуществляют двумя методами обеспечивающими: 1) выделение основы (Al2O3) с получением концентрата благородных металлов; 2) извлечение благо­родных металлов, не затрагивая при этом основы.

К методам первой группы относятся различные варианты сульфатизации. Так называемая “сухая” сульфатизация осуществляется смачиванием материала концентрированной серной кислоты, взятой в трехкратном избытке по отноше­нию к твердому, и прокаливанием при 300 °С. Процесс осуществляют в подовых печах с механическим перегребанием или во вращающихся трубчатых печах. Охлажденный спек выщелачивают водой. Выход нерастворимого остатка состав­ляет 12-13 % массы исходного материала. При переработке катализатора АП-56 содержание платины в кеке выщелачивания повышается до 4.6-4.8 %. Если растворение спека вести в 10 %-ном растворе H2SO4, то содержание платины в полученном концентрате достигает 7.5-8.5 %.

В целях повышения качества концентратов предложена комбинированная технологическая схема, включающая предварительное сернокислотное выщела­чивание оксида алюминия в 10-20 %-ном растворе H2SO4, обжиг кека при 550-600 °С и повторное выщелачивание огарка в сернокислом растворе. Технология обес­печивает получение концентрата, содержащего до 20-22 % платины. В соответст­вии с другим вариантом этой технологии нерастворимый остаток первого выщелачивания смешивают с углем и нагревают в атмосфере, не содержащей окислителя, до 750-800 °С.

Полученный огарок подвергают второму сернокислотному выщелачиванию с получением 25-30 % платинового концентрата.

При реализации метода сульфатизации наблюдается частичный переход пла­тины в раствор. Это обусловлено присутсвием с исходном катализаторе сорбиро­ванного молекулярного хлора, вследствие чего при сульфатизации создаются условия для образования хлоридных комплексов платиновых металлов. Из-за наличия на поверхности носителя адсорбированных минеральных солей, напри­мер, галогенидов, возможно также растворение платины с участием в качестве окислителя кислорода воздуха. Особо следует отметить, что “сухая” сульфатиза­ция, проводимая в условиях высоких температур (300 °С), как правило, приводит к активной ионизации воднорастворимых соединений металла.

Из всех рассмотренных вариантов технологии сернокислотного обогащения только последний обеспечивает невысокий переход платины в раствор, что обу­словлено проведением обжига в восстановительной атмосфере.

К первой группе относятся также щелочные методы, основанные на способ­ности оксида алюминия взаимодействовать со щелочами с образованием водно­растворимых алюминатов натрия. Так, сплавлением отработанных катализаторов с NaOH и последующим выщелачиванием сплава в воде можно получить концентрат, содержащий 18-22 % Pt.

Спекание отработанных катализаторов с кальцированной содой при 1200-1250 °С, охлаждение и последующее выщелачивание в растворе едкого натра при 90-95 °С позволяют получать концентраты, содержащие от 14 до 34 % Pt.

Известен способ выщелачивания оксида алюминия в автоклаве раствором NaOH при 160-175 °С и давлении 0.6-0.7 МПа с получением концентрата, содер­жащего 8-9 % Pt.

Методами второй группы используются, в основном, приемы хлорной метал­лургии, в частности, перевод платины в раствор в виде хлоридного комплекса. Оксид алюминия при этом остается индиферрентным к воздействию хлор-агентов. Из раствора платиноиды осаждают цементацией алюминием, цинком или магнием.

Из отработанных катализаторов платина может быть извлечена плавкой на медный сплав. Для ошлаковывания тугоплавкого оксида алюминия в шихту вводят известь и плавиковый шпат CaF2, для образования коллектирующей фазы - порошковую медь. Плавку ведут при 1500-1550 °С. Медный сплав, в котором концентрируются платиновые металлы, направляют на аффинаж. Шлаки с невы­соким содержанием благородных металлов возвращают в рудный передел.

# Производство и потребление.

## Таблица 7.

*Производство платины, кг.*

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Ñòðàíà | 1960 ã. | 1965 ã. | 1970 ã. | 1975 ã. | 1980 ã. | 1985 ã. |
| ÞÀÐ | 8900 | 16 600 | 33 200 | 57 600 | 68 400 | 71 000 |
| Êàíàäà | 6500 | 6300 | 6200 | 5400 | 5400 | 4700 |
| ÑØÀ | 318 | 354 | 250 | 200 | 220 | 250 |

Практическое применение этот металл стал находить еще в начале прошлого века, когда начали изготавливать из него реторты для хранения концентрирован­ной серной кислоты. С тех пор платина служит материалом для тиглей, чашей, сеток, трубок и других лабораторных атрибутов.

Важнейшие области применения плотины – химическая и нефтеперерабаты­вающая промышленность. В качестве катализатора различных реакций использу­ется около половины всей потребляемой платины. Одним из важнейших катали­тических процессов является окисление аммиака с целью получения азотной кислоты (по оценочным данным на эти цели ежегодно идет 10-20% добываемой в мире платины). Точайшая сетка (до 5000 отверстий на квадратный сантиметр), сплетенная из платиновых проволочек, подобная тонкой ткани и столь же мягкая, как легкий шелк, составляет главную и ответственнейшую часть аппарата для окисления аммиака. Смесь аммиака с воздухом продувается через эту сетку, превращаясь в окислы азота и водяные пары. При растворении окислов азота в воде образуется азотная кислота. Большое количество платины расходуется также на изготовление кислото- и жароупорной аппаратуры химических заводов.

Â íåôòåïåðåðàáàòûâàþùåé ïðîìûøëåííîñòè ñ ïîìîùüþ ïëàòèíîâûõ êàòàëè­çàòîðîâ íà óñòàíîâêàõ êàòàëèòè÷åñêîãî ðèôîðìèíãà ïîëó÷àþò âûñîêîîêòàíîâûé áåíçèí, àðîìàòè÷åñêèå óãëåâîäîðîäû è òåõíè÷åñêèé âîäîðîä èç áåíçèíîâûõ è ëèãðîèíîâûõ ôðàêöèé íåôòè.

*Таблица 8.*

 *Потребление платины по отраслям в США в количественном и процентном соотношениях.*

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Ïëàòèíà | 1960 ã. | 1965 ã. | 1970 ã. | 1975 ã. | 1980 ã. |
| Âñåãî: | 10 007 | 13 484 | 14 558 | 21 065 | 34 800 |
| Пî îòðàñëÿì: |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Àâòîìîáèëüíàÿ | - | - | - | - | - | - | 8491 | 40% | 15 200 | 44% |
| Õèìè÷åñêàÿ | 2216 | 22% | 4093 | 30% | 4378 | 30% | 4629 | 22% | 5600 | 16% |
| Íåôòåïåðåðàáàòûâàþùàÿ | 1109 | 12% | 2526 | 19% | 5595 | 38% | 3359 | 16% | 5500 | 16% |
| Ýëåêòðîòåõíè÷åñêàÿ | 3325 | 33% | 3322 | 25% | 2562 | 18% | 2290 | 11% | 3800 | 11% |
| Ñòåêîëüíàÿ | 1847 | 18% | 1617 | 12% | 1071 | 7% | 1052 | 5% | 2400 | 7% |
| Ìåäèöèíñêàÿ | 494 | 5% | 825 | 6% | 217 | 2% | 532 | 3% | 1100 | 3% |
| Þâåëèðíàÿ | 1016 | 10% | 1101 | 8% | 735 | 5% | 712 | 3% | 1200 | 3% |

Â àâòîìîáèëüíîé ïðîìûøëåííîñòè êàòàëèòè÷åñêèå ñâîéñòâà платины используют äëÿ äîæèãàíèÿ è îáåçâðåæèâàíèÿ âûõëîïíûõ ãàçîâ, ñ öåëüþ îñíàùåíèÿ àâòîìîáèëåé ñïåöèàëüíûìè óñòðîéñòâàìè ïî î÷èñòêå âûõëîïíûõ ãàçîâ îò âðåäíûõ ïðèìåñåé. Платина начинает окислять токсичные вещества выхлопа, начиная с 40 градусов по Цельсию, то есть сразу же после пуска двига­теля. И, что особенно важно, не боится перепадов температур и вибраций. Платина наносится тонким слоем на пористый керамический диск диаметром 127 миллиметров и толщиной чуть более карандаша. Мелкие поры этого диска обра­зуют поверхность более 60 квадратных метров. Для образования в них тончайшей пленки расходуется около 1,5 грамма драгоценного металла. Диск, облагорожен­ный платиной, помещается в коробку из нержавеющей стали, которая выдержи­вает нагрев до 800 градусов, и ставится у входа в глушитель. Такой катализатор превращает углеводороды, угарный газ в безобидную воду и углекислоту.

Ñòàáèëüíîñòü ýëåêòðè÷åñêèõ, òåðìîýëåêòðè÷åñêèõ è ìåõàíè÷åñêèõ ñâîéñòâ ïëþñ âûñî÷àéøàÿ êîððîçèîííàÿ è òåðìè÷åñêàÿ ñòîéêîñòü ñäåëàëè ýòîò ìåòàëë íåçàìåíèìûì äëÿ ñîâðåìåííîé ýëåêòðîòåõíèêè, àâòîìàòèêè è òåëåìåõàíèêè, ðàäèîòåõíèêè, òî÷íîãî ïðèáîðîñòðîåíèÿ. Используя лучшие качества металла, конструкторы создали целую гамму нагревателей, термопар, различных датчиков, работающих в агрессивных средах. Кроме того, платиново-иридиевые (3:1) контакты в прерывателях электрического тока васокого напряжения служат дольше и надежнее всех остальных. В компьютерах и ракетной технике, где нужна особая стабильность электрических характеристик, контакты делают из чистой платины.

Íåçíà÷èòåëüíàÿ ÷àñòü ïëàòèíû èäåò â ìåäèöèíñêóþ ïðîìûøëåííîñòü. Èç ïëàòèíû è åå ñïëàâîâ èçãîòîâëÿþò õèðóðãè÷åñêèå èíñòðóìåíòû, êîòîðûå, íå îêèñëÿÿñü, ñòåðèëèçóþòñÿ â ïëàìåíè ñïèðòîâîé ãîðåëêè. Специальные электроды из этого металла, вводимые в кровеносные сосуды, служат хирургам многих стран для диагностики различных, главным образом сердечных заболеваний. Такой метод называется платино-водородным, так как в основе его лежит элек­трохимическая реакция между этими элементами. Íåêîòîðûå ñîåäèíåíèÿ ïëàòèíû èñïîëüçóþò ïðîòèâ ðàçëè÷íûõ îïóõîëåé. Ïî ñòðóêòóðå áîëüøèíñòâî èç ýòèõ âåùåñòâ - ýòî íåýëåêòðîëèòû, цис*-*èçîìåðû, ïðîèçâîäíûå äâóõâàëåíòíîé ïëàòèíû. Ñàìûì ýôôåêòèâíûì ñîåäèíåíèåì ñ÷èòàåòñÿ цис*-*äèõëîðî­äèàìèíîïëàòèíà (II) [Pt(NH3)2Cl2]. Ýòî àêòèâíîå â õèìè÷åñêîì ñîîòíîøåíèè âåùåñòâî, â êîòîðîì èîíû Cl– ÷àñòè÷íî çàìåùàþòñÿ ìîëåêóëàìè âîäû ñ îáðàçîâàíèåì èîíà [Pt(NH3)2(H2O)2]2+. Ïðîöåññ èîíèçàöèè äèõëîðî­äèàìèíîïëàòèíû èäåò ãëàâíûì îáðàçîì â êëåòêàõ, ãäå êîíöåíòðàöèÿ õëîðèäîâ íèæå, ÷åì â ñûâîðîòêå êðîâè. Ïðîäóêò ãèäðîëèçà [Pt(NH3)2Cl2] ðåàãèðóåò ñ àçîòè­ñòûìè îñíîâàíèÿìè ÄÍÊ êàê áèôóíêöèîíàëüíûé àãåíò, âûçûâàÿ îáðàçîâàíèå ïîïåðå÷íûõ ñâÿçåé ìåæäó íèòÿìè ÄÍÊ. Ýòî ñëóæèò îñíîâíîé ïðè÷èíîé íàðóøåíèÿ äåëåíèÿ è ãèáåëè îïóõîëåâûõ êëåòîê. Äîïîëíèòåëüíûì ìåõàíèçìîì ïðîòèâîîïóõîëåâîãî äåéñòâèÿ äèõëîðîäèàìèíîïëàòèíû ÿâëÿåòñÿ àêòèâàöèÿ èììóíèòåòà îðãàíèçìà. Важное применение платине нашли американские врачи из штата Огайо. Они разработали принципиально новый метод анестезии, кото­рый заключается в следующем: платиновой пластинкой длиной несколько санти­метров спинной мозг соединяют с электрическим стимулятором, при малейшем движении пациента аппарат посылает электрический сигнал в мозг, блокируя таким образом болевые ощущения.

Платину применяют и зубные техники, которых привлекает ее неокисляе­мость – важнейшее свойство материала для протезов. В чистом виде платина слишком мягка, чтобы успешно выполнять эту роль, зато ее сплавы, обладающие высокой прочностью, успешно служат в качестве зубных коронок и искусствен­ных зубов. Сначала для повышения твердости к платине добавляли серебро и никель, затем для этой цели стали использовать золото и платиновые металлы, в союзе с ними коррозионностойкая платина обретает к тому же необычайную износостойкость.

Платина по-прежнему незаменима при изготовлении фильер для получения стекловолокна. В специальных тиглях из этого драгоценного металла выплавляют стекло, применяемое в лазерах и ддддддругих оптических приборах. Нанося тончайший слой этого металла на стекло, получают платиновые зеркала, обладающие так называемой односторонней прозрачностью: со стороны источ­ника света зеркало непрозрачно и отражает находящиеся перед ним предметы, как и обычное зеркало. Но с теневой стороны оно прозрачно, как стекло, и, таким образом, можно увидеть все, что находится по другую его сторону.

Плодотворно трудится платина и в сфере измерения высоких температур. В технике довольно широко применяют платиновые термометры сопротивления. Принцип их действия основан на том, что при нагревании электрическое сопро­тивление платины возрастает по очень строгой и постоянной зависимости от температуры. Подключенная к прибору, регистрирующему изменение сопротив­ления, платиновая проволочка без промедления сигнализирует ему о самых незначительных колебаниях температуры. Еще более распространены так назы­ваемые термопары – несложные, но очень чуткие термоизмерительные приборы. Если спаять две проволочки из разных металлов, а затем нагреть место спая, то в цепи появится электрический ток. Чем выше температура нагрева, тем большая электродвижущая сила возникает в цепи термопары. Для изготовления этих приборов часто используют платину и ее сплав с родием или иридием.

*Таблица 9.*

*Цены на платину, доллар за 1 тройскую унцию.*

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1960ã. | 1965ã. | 1970ã. | 1975ã. | 1980ã. | 1985ã. | íîÿáрь 1994 | íîÿáрь 1995 |
| 83,5 | 98 | 132,5 | 170 | 420 | 480 | 407-416 | 406-407  |

Ðîñò ñïðîñà íà ïëàòèíó â ìèðå ÿâëÿåòñÿ çàëîãîì âûñîêèõ öåí. Ïî îöåíî÷íûì äàííûì êðóïíåéøåé â ìèðå êîìïàíèè ïî ìàðêåòèíãó ìåòàëëîâ ïëàòèíîâîé ãðóïïû Johnson Matthey (JM) ñïðîñ íà ïëàòèíó âûðîñ â 1994 ãîäó íà 7% è äîñòèã óðîâíÿ â 4.32 ìëí òðîéñêèõ óíöèé. Ïðè ýòîì ñ 1993 ãîäà ñîêðàùàåòñÿ ïîòðåáëåíèå ïëàòèíû â ïðîìûøëåííîñòè. Îäíàêî ðîñò çàêàçîâ þâåëèðîâ è àâòîìîáèëåñòðîèòåëåé ïåðåêðûâàåò ýòî ñîêðàùåíèå. Так в ювелирном производ­стве потребление платины оценивается в 50 тонн. Âòîðîé ôàêòîð ïîâûøåíèÿ ñïðîñà íà ýòîò ìåòàëë - ðîñò èñïîëüçîâàíèÿ åãî â àâòîêàòàëèçàòîðàõ. Çà ýòî ðûíîê ïëàòèíû äîëæåí áûòü áëàãîäàðåí ïàðòèè çåëåíûõ, ïîñêîëüêó èìåííî ââåäåíèå áîëåå ñòðîãèõ ìåð ïî îãðàíè÷åíèþ âðåäíûõ âûáðîñîâ â àòìîñôåðó ïðèâåëî ê òîìó, ÷òî ïî÷òè âñå íîâûå àâòîìîáèëè îñíàùàþòñÿ àâòîêàòàëèçàòîðàìè.

*Таблица 10.*

 *Потребление платины в мире в 1993 году (по информации Johnson Matthey).*

|  |  |
| --- | --- |
| Íåôòåïåðåðàáîòêà | 12 *%* |
| Þâåëèðíàÿ ïðîìûøëåííîñòü | 30 *%* |
| Èíâåñòèöèè | 8 *%* |
| Ïðîèçâîäñòâî ñòåêëà | 3 *%* |
| Ýëåêòðîòåõíèêà | 4 *%* |
| Õèìè÷åñêàÿ ïðîìûøëåííîñòü | 5 *%* |
| Àâòîêàòàëèçàòîðû | 35 *%* |
| Äðóãèå | 3 *%* |

Бедность платиновых руд, отсутствие крупных месторождений и отсюда высокая стоимость металла, в значительной степени ограничивают практическое применение платины.

- Приложение №1…………………………………….………………….23

- Рис.1………………………………………………….23

* Рис.2………………………………………………….24
* Рис.3………………………………………………….25

- Приложение №2. Словарь терминов……...…………………………..26

***Приложение №1.***

**Рис.1.** Технологическая схема переработки сульфидных медно-никелевых руд.

Ðóäà

 Îòâàëüíûå õâîñòû

 **Обогащение**

 Ìåäíûé êîíöåíòðàò Íèêåëåâûé êîíöåíòðàò

 Ãàçû

 **Обжиг** íà ïðîèçâîäñòâî **Окатывание или агломерация**

 H2SO4

  **Отражательная** Газы

 **плавка**

 **Пылеулавливание**

 Îòâàëüíûé Øòåéí

 øëàê Ãàçû Ïûëü

 **Конвертирование**  Агломерат или окатыши

 Черновая **Электроплавка**

 медь

 Штейн Шлак

  **Огневое**

  **рафинирование**

 Шлак **Конвертирование**  **Флотация**

 Файнштейн Хвосты

 в отвал

 Аноды Медный **Разделение**  Концентрат

 концентрат

 **Электрорафинирование**

 **меди** Никелевый концентрат

 Пыль

 Электролит Катоды

 Магнитная **Обжиг** Газы

 фракция

 Пыль

 Закись никеля

 Шлам **Пылеулавливание**

 **Восстановительная**

 **плавка**

 Газы

 Аноды

 Электролит **Электрорафинирование**  Катодный

 на очистку **никеля** никель

 Шлам

 **Обогащение**

 Ïëàòèíîâûå

 êîíöåíòðàòû

 íà àôôèíàæ

**Рис. 2.** Принципиальная технологическая схема переработки медных и нике­левых шламов методом двойной сульфатизации.

Никелевый шлам Медный шлам

H2SO4 Пары, газ

 **1ая сульфатизация**

 *180 °С, Т:Ж=1.5,* τ*=8-9 ч*

H2O

 **Выщелачивание**

 *[H2SO4]=250 г/л, 80-90 °С,* τ*=3 ч*

 **Фильтрация**

 Раствор Кек I

 H2SO4

 Пары, газ

 В основное

производство **2ая сульфатизация**

 *t=300 °С, Т:Ж=1:4,* τ*=10 ч*

 H2O FeSO4

 **Выщелачивание**

 **Фильтрация**

 Раствор Кек II

 NaCl Пары, газ

 **Осаждение AgCl** **Сушка, прокаливание**

 **Фильтрация** **Щелочная разварка** Производство

  *t=90 °С,* τ*=1 ч* Se

AgCl *Т:Ж=1:5, 400 г/л NaOH*

 Раствор Сера

 **Разбавление водой**

**Осаждение спутников Pt** *до 150 г/л NaOH*

 **Фильтрация** **Фильтрация, промывка**

 Осадок

 Фильтрат Нерастворимый остаток Раствор

 **Сушка,** на

 **Производство Te** **прокаливание**  **Сушка, прокаливания,** сброс

 **измельчение, упаковка**

 Концентрат ПК-2

 Концентрат ПК-1 Pt, Pd, Au

**Рис. 3.** Технологическая схема обогащения шламов.

 Никелевый и медный шламы после извлечения селена

**Окислительно-сульфатизирующий обжиг**

 Огарок Газы

 **Растворение** **Мокрая газоочистка**

 Осадок Раствор Раствор Кеки

 **Сушка** Na2CO3

 **Ванны обезмеживания**

 **Электроплавка** **Нейтрализация**

 Медь в медное

 Шлак Аноды производство Раствор

 в переработку на сброс

 Раствор NiSO4

 В никелевое производство

 **Электролитическое растворение**

 Шлам H2SO4 Медная губка Ni порошок Раствор

 **Промывка** **Выщелачивание Цементация**

 **Сушка**  Раствор Цементат

 1й концентрат H2SO4 **Экстракция**

 **Выщелачивание** Органическая

 фаза

 Остаток

 **Отгонка**

 **Промывка**

 **Прокаливание**

 **Сушка** Раствор в ванны

 обезмеживания 3й концентрат

 2й концентрат

 ***Приложение №2.***

**Словарь терминов.**

*Автоклав -* (авто+ключ) аппарат для проведения различных процессов при нагреве и под газовым давлением выше атмосферного.

*Агломерат -* основное сырье для черновой и цветной металлургии при получении металлов (сплавов) из руд.

*Агломерация -* термический способ окускования мелких метериалов, чаще всего рудной шихты, для улучшения их металлургических свойств. Нагрев осуществляется обычно за счет сжигания мелкого топлива в самом обрабатываемом материале при непрерывном подсосе воздуха. В агломерационную шихту часто вводят флюсы (известняк). Окускование при агломерации происходит главным образом в результате связывания отдельных зерен легкоплавкой жидкостью, образовавшейся при нагреве, и формирования кусков при охлаждении. Агломерацию осуществляют преимущественно на агломерационных машинах ленточного типа, представляющих собой непрерывную цепь тележек с решетчатым дном. Продукт агломерации - агломерат.

*Десульфурация -* обессеривание - физико-химические процессы, способствующие удалению серы из расплавленного металла. Сера связывается в прочные сульфиды и переходит в шлак.

*Кек -* твердый остаток после фильтрации пульпы. Чаще всего содержит 12-20 % влаги.

*Окатыши -* продукт окусковывания пылевидной руды или концентратов путем окомкования и обжига. Имеют форму шариков диаметром 10-20 мм, прочность их оценивается усиливанием раздавливания. При изготовлении офлюсованных окатышей в шихту добавляют известь (CaO).

*Платиновые металлы -* химические элементы VIII группы периодической системы Менделеева: рутений Ru, родий Rh, палладий Pd, осмий Os, иридий Ir и платина Pt. Серебристо-белые металлы с различными оттенками. Благодаря высокой химической стойкости, тугоплавкости и красивому внешнему виду платиновые металлы, наряду с серебром и золотом, называются благородными металлами. Для земной коры характерно самородное состояние платиновых металлов.

*Платина самородная* - минерал класса самородных элементов. Примеси железа (до 10% в коликсене, до 20% в ферроплатине), иридия, палладия, родия, меди. Цвет от белого до серо-стального. Твердость по минералгической шкале 4-4.5; плотность до 21 000 кг/м3. Главный источник получения платины.

*Платиновые сплавы* - сплавы платины (основа) обычно с другими благородными металлами, чаще всего с родием (до 40%), палладием (до 50%), иридием, а также никелем, кобальтом, хромом, вольфрамом и молибденом. Характеризуются высокой коррозийной стойкостью во многих агрессивных средах, высокими механическими свойствами, в ряде случае каталитическим действием. Применяются для электрических контактов, термопар, в качестве жаропрочных и коррозионностойких материалов в химической и других отраслях промышленности.

*Платиновые руды* - минеральные образования, содержащие платиновые металлы в промышленных концентрациях. Главные минералы: самородная платина, поликсен, ферропла­тина, платинистый иридий, невьянскит, сысертскит и др. Коренные месторождения преимущественно магматического происхождения содержат от десятых долей г/т до единиц кг/т; россыпи - от десятков мг/м3 до сотен г/м3. Главные добывающие страны: ЮАР, Канада, Колумбия, США.

*Платиновая чернь* - мелкодисперсный порошок (размеры крупинок 25-40 мкм) металлической платины, обладающий высокой каталитической активностью. Ее получают, дейст­вуя формальдегидом или другими восстановителями на раствор комплексной гексахлорплатино­вой кислоты H2[PtCl6].

*Платина шлиховая* - смесь зерен самородной платины, представляющая собой сплав платиновых металлов с железом, медью, никелем и другими элементами.

*Платиноиды -* то же, что *платиновые металлы.*

*Пульпа -* смесь твердых частиц и жидкости, в которой они взвешены. При обогащении руд и минералов пульпой называется смесь тонкоизмельченного сырья с водой, в гидрометаллургии - смесь подвергаемых обработке материалов с водой или химическими реагентами.

*Рафинирование металлов -* удаление из жидких металлов и сплавов примесей неметалли­ческих включений, газов для повышения качества и получения ценных сопутствующих элементов. Применяют пирометаллургические (рафинирующие переплавы), химические, физико-химические (адгезионные), электролитические, физико-механические (флотационные, барботажные) методы рафинирования.

*Сепарация* - отделение жидких или твердых частиц от газа, твердых - от жидкости, разделение на составные части твердых или жидких смесей. Сепарация широко используется при обогащении руд и рудных минералов.

*Файнштейн -* безжелезистый сульфид меди или никеля, получаемый при бессемеровании штейнов и используемый для извлечения цветных (в том числе благородных) металлов. В зависимости от содержания тех или иных цветных металлов различают файнштейн медный - Cu2S (называют также белым маттом), никелевый Ni3S2, медноникелевый Cu2SNi3S2.

*Флотация* - способ обогащения, основанный на различной смачиваемости минералов водой. Для успешной флотации активность поверхности минералов повышается флотационными реагентами. Различают флотацию маслянную, пленочную, пенную (основной метод обогащения полезных ископаемых), при которой частицы одних минералов прилипают к воздушным пузырькам и переходят вместе с ними в пенный слой (концентрат), а другие - остаются во взвешенном состоянии в воде (хвосты).

*Флюсы в металлургии -* материалы, преимущественно минерального происхождения, вводимые в печь (шихту) для образования шлака и регулирования ее состава, в частности, для связывания пустой породы руды или продуктов раскисления металла. По химическому составу флюсы делятся на основные (известняк), кислые (кремнезем), нейтральные (глинозем) и солевые (хлоридно-фторидные). При плавке сплавов цветных металлов используют флюсы покрывные (защитные), рафинирующие и модифицирующие.

*Шихта -* 1. Смесь сырых материалов, подлежащая переработке в металлургических агрегатах. Шихту загружают либо в виде смеси с равномерным распределением, проведенным вне агрегата, либо порциями или слоями, состоящими из разных компонентов шихты; 2. Набор метал­лических компонентов для выплавки сплавов методом переплава.

*Шлак металлургический -* расплав (после затвердевания - камневидное или стекловидное вещество), обычно покрывающий при плавильных процессах поверхность жидкого металла. Состоит из специально вводимых в печь флюсов, а также из всплывших продуктов химических реакций, подлежащих удалению из металла примесей, золы топлива, разрушаемой футеровки. В зависимости от преобладания тех или иных оксидов шлак может быть основным или кислым. Шлак играет важную роль в металлургических процессах: защищает покрываемый им металл от вредного воздействия газовой среды печи, усваивает всплывающие примеси и неметаллические включения и выполняет другие разнообразные физико-химические функции.

*Штейн* - промемежуточный продукт при получении некоторых цветных металлов из их сульфидных (сернистых) руд и рудных концентратов. Представляет собой сплав сульфидов железа с сульфидами извлекаемого металла.

*Эвтектика* - структура сплавов, состоящая из определенного сочетания двух (или более) твердых фаз, одновременно кристаллизовавшихся из расплава при температуре ниже температуры плавления отдельных компонентов эвтектической смеси. Теория кристаллизации эвтектик разработана А. А. Бочваром. Кристаллизация эвтектического сплава (эвтектическое превращение) протекает при постоянной температуре.

Список литературы:

1. «Рассказы о металлах». С.И. Венецкий. Издательство «Металлургия». Москва, 1985 г.
2. «Элементы вселенной». С. Гридчин, А. Гридчин. Центрально-черноземное книжное издательство. Воронеж, 1980 г.
3. «Мир металлов и сплавов». Г.Н. Фадеев, А.П. Сычев. Издательство «Просве­щение». Москва, 1978 г.
4. «От водорода до… Нобелия?». П.Р. Таубе, Е.И. Руденко. Государственное издательство Высшая школа. Москва, 1961 г.
5. «Общая химия: Учебное пособие для вузов». Н.Л. Глинка. Издательство «Химия», 1977 г.
6. «По следам элементов». З. Энгельс, А. Новак. Издательство «Металлургия». Москва, 1985 г.
7. «Популярная библиотека химических элементов». Под редакцией И.В. Перянова-Соколова. Издательство «Наука», 1977 г.
8. «Творцы науки о металле». А.С. федоров. Издательство «Наука». Москва, 1980 г.
9. Финансовые известия №83 (212), 31 октября 1995 г.
10. Большая Медицинская Энциклопедия (БМЭ).
11. Советский энциклопедический словарь. Издательство «Советская энциклопе­дия». Москва, 1982 г.
12. Политехнический словарь.
13. «Краткий терминологический словарь по металлургии». Под редакцией доц. В.П. Соловьева. Издательство МИСиС. Москва, 1988 г.
14. «Металлургия благородных металлов». Под редакцией Л. В. Цугоева. Издательство «Металлургия». Москва, 1987 г.