

Лебедь Андрей Борисович

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАТИНОИДОВ
ИЗ ЗОЛОТО–СЕРЕБРЯНЫХ СПЛАВОВ
ПРИ АФФИНИРОВАНИИ СЕРЕБРА**

Специальность

05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора технических наук

Екатеринбург - 2012

Работа выполнена в ОАО «Уралэлектромедь» в составе ООО
«УГМК-Холдинг» и ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Официальные оппоненты:

доктор технических наук

Баликов Станислав Васильевич,
Иркутский научно–исследовательский
институт благородных и редких
металлов и алмазов ОАО «Иргиредмет»,
ведущий научный сотрудник

доктор химических наук,
профессор

Букин Вячеслав Иванович,
Московская государственная академия
тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова, декан факультета
ХиТРЭиМЭТ

доктор технических наук

Калашникова Мария Игоревна,
ООО «Институт Гипроникель»
(г. Санкт–Петербург), заведующая
лабораторией гидрометаллургии

Ведущая организация:

Институт металлургии УрО РАН
(г. Екатеринбург)

Защита диссертации состоится 7 декабря 2012 г. в 15 часов на заседа-
нии диссертационного совета Д 212.285.05 на базе ФГАОУ ВПО
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ФГАОУ
ВПО «УрФУ», зал Ученого Совета (ауд.І), факс (343) 374-38-84, e-mail:
mgi@elem.ru, тел. (343) 374-36-31

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина»

Автореферат диссертации разослан 23 октября 2012 г.

Учёный секретарь диссертационного совета
доктор технических наук, профессор

С.В. Карелов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Развитие перерабатывающих отраслей промышленности в стране на рубеже 90-х годов прошлого века обусловило необходимость организации аффинажных производств непосредственно на медеаффинировочных предприятиях цветной металлургии, где аффинированные благородные металлы получают из оригинальных золото-серебряных сплавов (ЗСС), состав которых зависит от характеристик перерабатываемого медьсодержащего сырья, что и определило актуальность проблемы выполненных исследований.

В химико-металлургическом цехе ОАО “Уралэлектромедь” производят ЗСС, отличающиеся повышенным содержанием теллура и металлов платиновой группы (МПП), практика переработки которых на специализированных аффинажных предприятиях по традиционной технологии электроаффинирования анодов из сплава выявила значительные трудности при получении высококачественного серебра. Эта проблема разрешалась за счет многостадийности электролизного передела, что приводило к резкому увеличению доли благородных металлов в незавершенном производстве (НЗП) и росту текущих производственных затрат.

В качестве альтернативной базовой операции было предложено использовать электроэкстракцию серебра из кондиционных (предварительно подготовленных по составу и очищенных от примесей) азотнокислых растворов. В целом, принципиально новая технологическая схема должна включать следующие основные операции: растворение исходного сырья в азотнокислых растворах в присутствии нитрата аммония, что позволит снизить до минимума выделение оксидов азота; двухстадийную очистку азотнокислых растворов от примесей: сорбционная – от МПП, гидролитическая – от цветных металлов; электроэкстракцию металла из кондиционных азотнокислых электролитов с получением товарного катодного серебра и золотосодержащего вторичного шлама, пригодного для аффинирования золота.

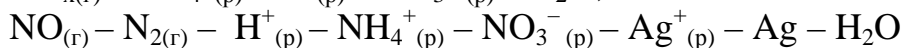
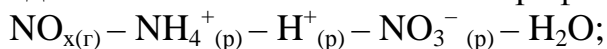
Основными достоинствами разработанной технологии аффинажа являются: технологичность, экологическая безопасность при эксплуатации и экономическая эффективность в связи с попутным извлечением присутствующих в ЗСС палладия и платины в форме марочных металлов. Исследование процессов образования комплексов палладия и платины в аммиачно-нитратных средах необходимо для изыскания рациональной технологии селективного выделения из элюата палладия и платины в продукты высокой степени готовности. Представляется возможным сочетание методов осаждения и растворения с использованием минеральных и органических реагентов.

Цель работы. Научное обоснование, исследование и разработка электроэкстракционной технологии аффинирования серебра из кондиционных азотнокислых растворов выщелачивания золото-серебряных сплавов, полученных при переработке медеэлектролитных шламов, в присутствии нитрата аммония, с обеспечением минимального выделения оксидов азота в

газовую фазу, при получении товарных продуктов – серебра, золота, палладия, платины.

Задачи исследований.

1. Установить термодинамические и кинетические закономерности взаимодействия компонентов в гетерофазных системах:



для получения продуктивных растворов серебра при растворении ЗСС в оптимальных по составу и температуре азотнокислых электролитах.

2. Реализовать процессы дефиксации связанного азота для подавления выделения оксидов азота с отходящими газами при растворении ЗСС в присутствии нитрата аммония в гидротермальном режиме; определить условия регенерации азотнокислых растворов серебра по катиону аммония.

3. Подобрать иониты для селективного извлечения металлов платиновой группы для азотнокислых сред в присутствии макроколичеств серебра и цветных металлов с последующим селективным выделением палладия и платины из аммиачно–нитратных элюатов и получением продуктов высокой степени готовности – порошков металлов чистоты не менее 99,9 %.

4. Определить условия при двухстадийном кондиционировании азотнокислых растворов выщелачивания ЗСС: первая стадия – сорбционное извлечение металлов платиновой группы; вторая стадия – гидролитическая очистка аммиаком от примесей меди и теллура.

5. Изучить условия электрохимического осаждения серебра, позволяющего получать кондиционный катодный продукт с заданной структурой и минимальным содержанием примесей, а также вторичный шлам, пригодный для аффинирования золота.

6. Оптимизировать режимы технологии и конструкцию агрегатов по переработке серебросодержащих сплавов с целью сокращения выбросов и антропогенного воздействия на экосистему.

7. Выявить математические зависимости показателей (Y_i) от величины технологических параметров (X_j) основных операций аффинирования серебра и последующего их использования в системах обучения, управления и автоматизации разработанной технологии.

Методы исследований. Используются стандартные компьютерные программные пакеты; математическая статистика; физико-химические методы исследований и анализа сырья, промежуточных и товарных продуктов, вторичных отходов производства:

– атомная эмиссионная спектрометрия с индукционно связанной плазмой (ICP–AES) (Ag, Au, Pd, Pt, Te, Cu, Zn, Fe, Ca);

– лазерно–искровая эмиссионная спектрометрия (LIBS или LIPS) (Ag, Au, Pd, Pt, Te, Cu, Zn, Fe);

– атомно–абсорбционная спектрометрия с пламенной атомизацией (FAAS) (Cu, Zn, Fe, Ca, Mg, Pb, Cd);

– титриметрия (Ag, Au, Pd, Pt, NH_4^+ , NO_3^-);

- термо– и гравиметрия (Ag, Pd);
- фотометрия (Cu);
- УФ– и ИК–спектроскопия, рентгенография (Pd, Pt, Ag).

Достоверность полученных результатов базируется на использовании сертифицированных физико-химических методик исследования и воспроизводимости экспериментальных данных в пределах заданной точности измерений (не менее 90–95 %). Результаты лабораторных исследований по разработке электроэкстракционной технологии аффинирования серебра воспроизведены при промышленных испытаниях и внедрении в производство.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Комплексная переработка золото-серебряных сплавов, полученных из медеелектролитных шламов, посредством разработанной ресурсо– и энергосберегающей электроэкстракционной технологии аффинирования серебра с целью снижения количества драгметаллов в незавершенном производстве, исключения утилизации отработанного электролита, оптимизации технологии попутного получения товарной марочной продукции для металлов–примесей: палладия и платины.

2. Электро– и гидрометаллургические процессы и агрегаты по переработке драгметалльных материалов при минимальных выбросах в атмосферу и водоемы в форме вторичных производственных отходов.

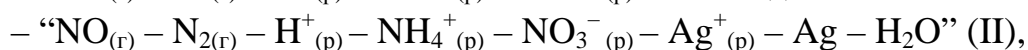
3. Способ изготовления типоразмеров малоизнашиваемых платинированных анодов (ПТА), позволяющий регенерировать их поврежденное покрытие использованием растворов и оборудования действующего аффинажного производства.

4. Математические описания основных производственных операций и их применение в обучении, управлении и автоматизации разработанной технологии аффинирования серебра.

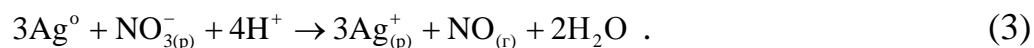
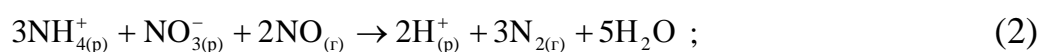
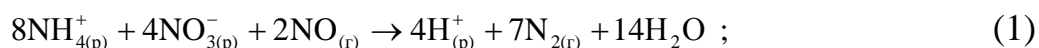
Научная новизна.

1. Впервые предложены научные основы процесса взаимодействия в гидротермальных условиях металлического серебра с азотнокислыми электролитами в присутствии нитрата аммония для минимизации выделения в газовую фазу оксидов азота:

а) уточнена стехиометрия процесса дефиксации связанного азота в системах без серебра (I) и с серебром (II):



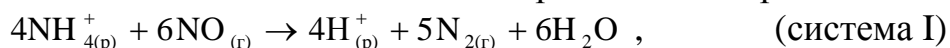
описываемая, соответственно, двумя (1,2) и тремя (1–3) линейно независимыми реакциями:



Для определения изменения концентрации всех компонентов системы (I) достаточно знать содержание ионов NH_4^+ и H^+ , а дополнительно для

системы (II) – содержание ионов Ag^+ .

б) В изолированных, замкнутых системах все химические взаимодействия компонентов можно свести к оригинальным реакциям:



Наличие в системе нитрата аммония частично компенсирует потребность в азотной кислоте для растворения ЗСС.

2. Растворение серебра из состава золото-серебряного сплава ($[\text{HNO}_3] = 0,5\text{--}1$ моль/дм³, $T = 363\text{--}393$ К) протекает в кинетической или смешанной областях, соответственно, при отсутствии или наличии в системе нитрата аммония.

3. Ионы палладия и платины из азотнокислых растворов сорбируются на винилпиридиновом анионите ВП–1П, преимущественно в составе комплексных (ониевых) соединений с нитрат– и нитрит–ионами в качестве лигандов. В частности, впервые идентифицирован комплекс транс–диаммин–нитрит–нитрат палладия “транс– $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{NO}_3]$ ”.

4. Впервые при электроэкстракции серебра в промышленном анодном осадке выявлена фаза $\text{Ag}(\text{NO}_3)(\text{Ag}_6\text{O}_8)$, которая формируется по схеме $2\text{Ag}(\text{II}) \leftrightarrow \text{Ag}(\text{III}) + \text{Ag}(\text{I})$ за счет окисления ионов серебра (I) до более высокой (II) степени при условии наложения поляризации и достижения пороговой концентрации $\text{Ag}(\text{II})$.

5. Дано научное обоснование эффективного способа электроэкстракции серебра направленным варьированием состава электролитов и катодной плотности тока, характеризующегося высокими значениями коэффициента использования тока и благоприятной морфологией катодного осадка.

Практическая значимость.

1. Разработаны новые и усовершенствованы существующие технологические операции комплексной промышленной переработки ЗСС, позволяющие:

- количественно растворять серебро из ЗСС и анодных шламов с минимально допустимой по СНиП концентрацией оксидов азота в газовой фазе;
- в процессе кондиционирования растворов азотнокислого серебра селективно выделять палладий и платину сорбцией на винилпиридиновом анионите ВП–1П с последующим концентрированием при элюировании и переработкой в сортовые продукты МПГ;
- в управляемом, экономически целесообразном режиме электроэкстракции серебра получать катодный осадок металла, после переплавки удовлетворяющий требованиям ГОСТ 6836–80 и GOOD DELIVERY.

2. Предложен и реализован способ изготовления малоизнашиваемых платинированных анодов, альтернативный приварке тонкой фольги или напылению металла на основу, с использованием технологических растворов и оборуодования действующего аффинажного отделения.

3. Установлены регрессионные зависимости определяющих показателей (Y_i) от величины параметров (X_j) основных операций аффинирования

серебра для использования их при создании систем обучения, управления и автоматизации разработанной технологии по переработке ЗСС на медеаффинировочных предприятиях.

Реализация научно-технических результатов работы.

На ОАО “Уралэлектромедь”, ООО “УГМК–Холдинг”, внедрена комбинированная ресурсо– и энергосберегающая экологически безопасная электроэкстракционная технология аффинирования серебра с попутным извлечением в сортовые товарные продукты металлов–примесей – палладия и платины. Реальный экономический эффект составил свыше 20 млн. руб./год за дополнительную товарную продукцию, полученную при переработке золото–серебряного сплава. Предотвращенный эколого–экономический ущерб – 2 млн. руб./год за счет снижения степени загрязнения окружающей среды вредными веществами, что подтверждено актами внедрения и экономическими расчетами.

Внедрены режимы азотнокислого растворения металлов с подавлением образования оксидов азота: палладий в присутствии нитрата аммония – на ОАО “Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов”; кобальт и никель – на ОАО “Уральский завод химических реактивов”.

Апробация работы.

Основные результаты работы доложены на 16 всероссийских и международных научно-технических конференциях в период 1997–2011 гг.

Личный вклад автора.

Научно–теоретическое обоснование, постановка и непосредственное участие в проведении исследований, анализе и обобщении полученных результатов, в подготовке научных публикаций и патентов на изобретение, во внедрении результатов исследований.

Публикации.

Материалы диссертации использованы при написании монографии и учебника для вузов.

По теме диссертации опубликованы 38 научные работы, в том числе: 13 статей (из них 12 в журналах перечня ВАК); получено 9 авторских свидетельств и патентов.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы (первая глава) и пяти глав экспериментальной части, выводов, списка литературы (407 наименований), приложений.

Материалы диссертации изложены на 318 страницах машинописного текста, в том числе рисунков – 80, таблиц – 60.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследуемой в диссертации проблемы, сформулированы цель и задачи исследований.

В первой главе (литературный обзор) рассмотрена совокупность физико-химических процессов, протекающих при переработке сырья,

содержащего драгметаллы, в среде азотнокислых электролитов. Проведен критический анализ основных и вспомогательных операций электроэкстракционной технологии аффинажа серебра: выщелачивание металлизированного сырья; сорбционная очистка растворов серебра от платиноидов; десорбция и переработка аммиачных растворов МПГ, включая различные способы выделения палладия и платины; электродные процессы при электроосаждении серебра; получение прочных платинированных анодов.

Обоснован выбор объектов исследования – ресурсо– и энергосберегающих процессов и агрегатов для комплексной переработки металлизированного драгсодержащего сырья по электроэкстракционной технологии аффинирования серебра с получением сортовых товарных продуктов – золота, серебра, палладия, платины.

Во второй главе обобщены результаты исследований по совершенствованию и созданию эффективного, экологически безопасного способа растворения ЗСС в азотнокислых электролитах на медерафинировочных предприятиях с использованием химических реагентов и современных агрегатов для уменьшения объема выброса оксидов азота и снижения влияния антропогенного воздействия на атмосферу.

При исследовании закономерностей взаимодействия оксида азота (II) с ионами аммония в азотнокислых растворах в гидротермальных условиях для системы “ $\text{NO}_{(\text{г})} - \text{N}_{2(\text{г})} - \text{H}^+_{(\text{р})} - \text{NH}_4^+_{(\text{р})} - \text{NO}_3^-_{(\text{р})} - \text{H}_2\text{O}$ ” (I) получены кинетические зависимости изменения концентраций в растворе ионов аммония и азотной кислоты, которые характеризуют отклонение системы от состояния равновесия на данный момент времени.

Установлено, что по мере протекания процесса концентрация ионов аммония уменьшается, а количество азотной кислоты увеличивается. Концентрации компонентов в растворе стабилизируются через 90 минут с момента начала процесса взаимодействия с оксидом азота.

По изменению количества контролируемых компонентов раствора (“приращение–убыль”) вычислены их количественные соотношения в ходе реакции. Значения $\Delta n(\text{H}^+) / \Delta n(\text{NH}_4^+)$ изменяются во времени до момента установления равновесия (табл.1).

Таблица 1. Величины отношения “приращение-убыль” числа молей азотной кислоты и ионов аммония при взаимодействии с оксидами азота

Продолжительность, мин	Изменение числа молей компонентов, моль		$\Delta n(\text{H}^+) / \Delta n(\text{NH}_4^+)$
	$-\Delta n(\text{NH}_4^+)$	$\Delta n(\text{H}^+)$	
15	0,0344	0,0429	1,249
30	0,0492	0,0590	1,199
45	0,0584	0,06628	1,135
60	0,0654	0,0711	1,087
75	0,0697	0,07456	1,070
90	0,0721	0,07588	1,052
105	0,07274	0,07652	1,052
120	0,07274	0,07652	1,052

Для выявления механизма химических превращений в исследуемой системе с участием её компонентов (NO ; N_2 ; H^+ ; NH_4^+ ; NO_3^- ; H_2O) субкомпонентами выбраны ядра атомов (s) и электроны (e^-) химических элементов, что позволило составить атомную матрицу (a_{sk}) из числа частиц субкомпонентов s_k в каждом элементе компонента k (табл.2).

Таблица 2. Матрица коэффициентов a_{sk}

Номер и вид субкомпонента s_k		Номер и вид компонента k					
		1	2	3	4	5	6
		NH_4^+	NO_3^-	H^+	H_2O	NO	N_2
1	${}_7\text{N}$	1	1	0	0	1	2
2	${}_8\text{O}$	0	3	0	1	1	0
3	${}_1\text{H}$	4	0	1	2	0	0
4	e^-	10	32	0	10	15	14

В результате преобразования системы балансовых уравнений для выбранных субкомпонентов получены значения стехиометрических коэффициентов для двух уравнений (1) и (2), описывающих возможные химические взаимодействия компонентов в исследованной системе (I).

Выбирая в качестве ключевых компонентов исследуемой системы ионы аммония и водорода, рассчитаны степени развития (ξ) реакций (1) и (2) в зависимости от продолжительности процесса:

$$\xi_r = \Delta n_k / \nu_{kr}, \quad (5)$$

где Δn_k – приращение числа молей k -го компонента системы; ν_{kr} – стехиометрический коэффициент компонента k в реакции r .

Степень развития реакции (1) убывает ($\xi_r < 0$) в течение 30 мин, а реакции (2) – возрастает ($\xi_r > 0$) в течение 90 мин. с начала опыта. Отсюда, реакция (2) имеет приоритет над реакцией (1) – абсолютные значения ξ_r больше, отрицательный знак указывает на обратное протекание реакции (1).

С помощью балансовых уравнений определена зависимость от времени чисел молей всех компонентов системы при исходном содержании, моль: 0,183 NH_4^+ ; 0,368 NO_3^- ; 0,185 H^+ ; 0,122 NO ; 0,005 N_2 , и при условии, что количество оксида азота в системе уменьшается, а азота – увеличивается.

Количество NO_3^- со временем достигает максимума с дальнейшей стабилизацией числа молей. Учитывая допустимую погрешность, изменение числа молей NO_3^- фактически незначимо, что свидетельствует о формальном участии молей NO_3^- в исследуемом процессе.

Рассчитано общее и парциальное давление газов в системе: установлено, что давление оксида азота уменьшается, молекулярного азота – увеличивается, общее давление в газовой фазе также уменьшается в течение первых 40–45 мин после начала процесса, а затем остается постоянным.

Для подтверждения расчетных зависимостей проведен химический анализ газовой фазы – по окончании процесса взаимодействия оксид азота(II) в газовой фазе, практически, отсутствовал ($\text{NO} = 1,21 \cdot 10^{-4}$ моль/ м^3), что на

5,4 % больше расчетного значения и не выходит за пределы интервала достоверности.

Отрицательные значения $-\Delta G$, кДж/моль для реакций (1) и (2), вычисленные при приближении системы к равновесию, составляют, соответственно, 2454 и 1014, что подтверждает вероятность протекания обеих реакций.

При насыщении водного раствора газовой фазой между жидкостью и газом устанавливается подвижное равновесие, характеризуемое константами равновесия (константы Генри), в частности, для оксида и молекулярного азота.

Рассчитав содержание газов в растворе, свободную энергию Гиббса (G) реакций (1) и (2) можно представить как убыль исходного (стандартного) изобарно-изотермического потенциала (ΔG^0_i):

$$G_1 = -\Delta G_1^0 - RT \cdot \ln \left(\frac{c_{\text{NH}_4^+}}{[c_{\text{NH}_4^+}]} \right)^{-8} \left(\frac{c_{\text{NO}_3^-}}{[c_{\text{NO}_3^-}]} \right)^{-4} \left(\frac{P_{\text{NO}(r)}}{K_{\text{H}(\text{NO})}} \right)^{-2} \left(\frac{P_{\text{N}_2(r)}}{K_{\text{H}(\text{N}_2)}} \right)^7 \left(\frac{c_{\text{H}^+}}{[c_{\text{H}^+}]} \right)^4 \quad (6)$$

$$G_2 = -\Delta G_2^0 - RT \cdot \ln \left(\frac{c_{\text{NH}_4^+}}{[c_{\text{NH}_4^+}]} \right)^{-3} \left(\frac{c_{\text{NO}_3^-}}{[c_{\text{NO}_3^-}]} \right)^{-1} \left(\frac{P_{\text{NO}(r)}}{K_{\text{H}(\text{NO})}} \right)^{-2} \left(\frac{P_{\text{N}_2(r)}}{K_{\text{H}(\text{N}_2)}} \right)^3 \left(\frac{c_{\text{H}^+}}{[c_{\text{H}^+}]} \right)^2 \quad (7)$$

Согласно расчетам по уравнениям (6) и (7), в интервале температур 293–373 К изменения свободной энергии Гиббса ($-\Delta G$, кДж/моль) реакций (1) и (2) незначительны и составляют соответственно 2464–2564 и 1035–1118.

Из-за снижения/увеличения числа молей исходных реагентов/продуктов реакции и с учетом изменения свободной энергии Гиббса реакций (1) и (2) равновесие реакций смещено вправо.

С учетом противоположных знаков степени развития реакций (1) и (2) наиболее вероятно, что исходные компоненты реакции (1) взаимодействуют по механизму реакции (2) ввиду меньших кинетических затруднений.

При стехиометрическом анализе системы установлено, что количество исходных частиц реакции (1), участвующих в процессе, в 2,3 раза меньше, чем в реакции (2), а именно: 14 и 6, соответственно. В данной системе они протекают одновременно, но в разных направлениях, поэтому реакции можно подразделить на сопрягающую (2) и сопрягаемую (1).

Равновесные концентрации компонентов системы рассчитаны с использованием данных по степени развития двух линейно независимых реакций. Из уравнения изменения свободной энергии Гиббса следует:

$$e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}} = K_r = \prod_k \left(\frac{a_{k,\text{равн}}}{[a_k]} \right)^{v_{kr}}, \quad (8)$$

где $a_{k,\text{равн}}$ – равновесная концентрация (активность) компонента k ; $[a_k]$ – единица измерения активности; K_r – константа равновесия реакции r .

Число равновесных молей компонентов выражаем через равновесные степени развития реакции r :

$$n_{k,\text{равн}} = n_{k,0} + \sum_k v_{kr} \cdot \xi_{r,\text{равн}} \quad (9)$$

Делением выражения (9) на объем системы получаем уравнение для

вычисления равновесных концентраций компонентов системы:

$$c_{k, \text{равн}} = c_{k,0} + \sum_k v_{kr} \cdot \frac{\xi_{r, \text{равн}}}{V} \quad (10)$$

Считая растворы идеальными и подставляя выражения (9) и (10) в формулу (8), получаем систему уравнений (13), где $V_{\text{ж}}$ и $V_{\text{г}}$ – объемы жидкой и газовой фаз системы.

Подставляя в систему уравнений (11) значения исходных концентраций ($c_{i,0}$) компонентов, г/дм³: 3,3 NH_4^+ ; 22,8 NO_3^- ; 0,18 H^+ , парциальных давлений ($P_{i,0}$), МПа: 0,378 NO ; 0,015 N_2 , объем фаз, дм³: 0,8 газовой; 1,0 жидкой, решаем систему нелинейных уравнений относительно $\xi_{1, \text{равн}}$ и $\xi_{2, \text{равн}}$ для определения равновесных значений степени развития реакций (1) и (2):

$$\begin{aligned} \xi_{1, \text{равн}} &= -0,077 \text{ моль}; \xi_{2, \text{равн}} = 0,370 \text{ моль}. \\ K_1 &= \left(c_{\text{NH}_4^+,0} - 8 \cdot \frac{\xi_{1, \text{равн}}}{V_{\text{ж}}} - 3 \cdot \frac{\xi_{2, \text{равн}}}{V_{\text{ж}}} \right)^{-8} \left(c_{\text{NO}_3^-,0} - 4 \cdot \frac{\xi_{1, \text{равн}}}{V_{\text{ж}}} - 1 \cdot \frac{\xi_{2, \text{равн}}}{V_{\text{ж}}} \right)^{-4} \cdot \\ &\cdot \left(c_{\text{H}^+,0} + 4 \cdot \frac{\xi_{1, \text{равн}}}{V_{\text{ж}}} + 2 \cdot \frac{\xi_{2, \text{равн}}}{V_{\text{ж}}} \right)^4 \left(P_{\text{NO},0} - 2 \cdot \frac{\xi_{1, \text{равн}} \cdot RT}{V_{\text{г}}} - 2 \cdot \frac{\xi_{2, \text{равн}} \cdot RT}{V_{\text{г}}} \right)^{-2} \cdot \\ &\cdot \left(P_{\text{N}_2,0} + 7 \cdot \frac{\xi_{1, \text{равн}} \cdot RT}{V_{\text{г}}} + 3 \cdot \frac{\xi_{2, \text{равн}} \cdot RT}{V_{\text{г}}} \right)^7 \quad (11) \\ K_2 &= \left(c_{\text{NH}_4^+,0} - 8 \cdot \frac{\xi_{1, \text{равн}}}{V_{\text{ж}}} - 3 \cdot \frac{\xi_{2, \text{равн}}}{V_{\text{ж}}} \right)^{-3} \left(c_{\text{NO}_3^-,0} - 4 \cdot \frac{\xi_{1, \text{равн}}}{V_{\text{ж}}} - 1 \cdot \frac{\xi_{2, \text{равн}}}{V_{\text{ж}}} \right)^{-1} \cdot \\ &\cdot \left(c_{\text{H}^+,0} + 4 \cdot \frac{\xi_{1, \text{равн}}}{V_{\text{ж}}} + 2 \cdot \frac{\xi_{2, \text{равн}}}{V_{\text{ж}}} \right)^2 \left(P_{\text{NO},0} - 2 \cdot \frac{\xi_{1, \text{равн}} \cdot RT}{V_{\text{г}}} - 2 \cdot \frac{\xi_{2, \text{равн}} \cdot RT}{V_{\text{г}}} \right)^{-2} \cdot \\ &\cdot \left(P_{\text{N}_2,0} + 7 \cdot \frac{\xi_{1, \text{равн}} \cdot RT}{V_{\text{г}}} + 3 \cdot \frac{\xi_{2, \text{равн}} \cdot RT}{V_{\text{г}}} \right)^3 \end{aligned}$$

Полученные значения $\xi_{\text{равн}}$ по знаку совпадают со степенями развития реакций, рассчитанными из кинетических характеристик.

Используя найденные значения $\xi_{\text{равн}}$, исходные концентрации и парциальные давления компонентов системы, определяем величины равновесных концентраций и парциальных давлений (табл.3).

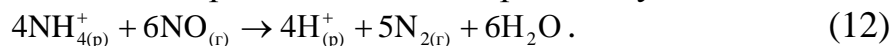
Таблица 3. Значения равновесных параметров компонентов системы

Параметры системы	Компонент				
	$\text{NH}_4^+_{(p)}$	$\text{NO}_3^-_{(p)}$	$\text{H}^+_{(p)}$	$\text{NO}_{(r)}$	$\text{N}_{2(r)}$
Число молей, моль	0,102	0,368	0,266	0	0,107
Концентрация, моль/дм ³	0,128	0,46	0,333	–	
Парциальное давление, МПа	–			0	0,407

Равновесное парциальное давление $\text{NO}_{(r)}$ близко к нулю из-за недостатка компонента, что подтверждает сдвиг равновесия реакции в сторону образования продуктов до полного расходования исходного количества $\text{NO}_{(r)}$.

Наличие взаимосвязи между числами молей ионов аммония и водорода

позволяет свести все взаимодействия компонентов в равновесной системе к одной оригинальной реакции, которая отличается от ранее опубликованных:



Отношение $\Delta n_{\text{H}^+} / |\Delta n_{\text{NH}_4^+}|$ при приближении системы к состоянию равновесия становится постоянным, равным 1. В уравнение реакции (12) не входит нитрат-ион, однако, согласно уравнениям (1) и (2), нитрат-ион участвует в процессе дефиксации связанного азота и для выяснения поведения NO_3^- необходимы кинетические исследования.

Для исследования кинетических характеристик процессов, протекающих в системе, использован метод начальных скоростей, для определения изменения концентраций в растворе NH_4^+ и HNO_3 с интервалом 15 мин.

Показано, что при температурах 303–323 К скорость процесса в исследуемой системе относительно невысокая $(0,3\text{--}7,5) \cdot 10^{-8}$ моль/дм³, что не позволяет подавлять образование оксида азота за счет дефиксации связанного азота, поэтому последующие исследования проведены при температуре 353–393 К.

Установлена линейная зависимость скорости разложения ионов аммония от интенсивности перемешивания исследуемой системы в интервале скоростей вращения мешалки $\omega = 10\text{--}15 \text{ с}^{-1}$ с последующей стабилизацией при $\omega = 18,3\text{--}25 \text{ с}^{-1}$, что соответствует критериям Рейнольдса $\text{Re} = (4,3\text{--}6,2) \cdot 10^4$, и характеризует отсутствие внешнедиффузионных затруднений при протекании процесса взаимодействия компонентов системы.

При увеличении концентрации азотной кислоты в интервале $(1\text{--}5) \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ скорость дефиксации пропорционально возрастает в пределах $(2\text{--}6) \cdot 10^{-6}$ моль/дм³·с в соответствии с эмпирическим уравнением:

$$V = (913,28C_{\text{кис}} + 1,49) \cdot 10^{-6}.$$

При концентрации азотной кислоты свыше $7,5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ скорость дефиксации $V = 6,8 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³·с не изменяется. Последующие исследования проведены при параметрах: $\omega = 19,36 \text{ с}^{-1}$; $\text{HNO}_3 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

Выявлено, что при условиях: $T = 373 \text{ К}$; $P_{\text{изб}} = 0,05 \text{ МПа}$; $\text{HNO}_3 = (0,01\text{--}0,1)$ моль/дм³; $\text{Re} = 4,55 \cdot 10^4$, скорость дефиксации азота линейно увеличивается в интервале $(3,5\text{--}12,8) \cdot 10^{-6}$ моль·дм⁻³·с⁻¹ с ростом концентрации ионов аммония в пределах $(0,03\text{--}0,2)$ моль/дм³ и не зависит от концентрации нитрат-ионов. С ростом давления $(0,02\text{--}0,2 \text{ МПа})$ оксида азота при $[\text{NH}_4^+]_{\text{исх}} = 0,1$ моль/дм³ пропорционально увеличивается скорость гетерогенной реакции газовой фазы в интервале $(3\text{--}12) \cdot 10^{-6}$ моль/дм³·с. Отсюда, концентрации ионов NH_4^+ и оксида NO являются лимитирующими параметрами процесса дефиксации связанного азота.

При исследовании влияния температуры на скорость процесса дефиксации азота при парциальном давлении $P_{\text{NO}} = 0,05 \text{ МПа}$ (кривая 1, рис.1) выявлены два температурных интервала, К: <373 и >373 , энергия активации для которых равна, соответственно, кДж/моль: 74 и 34, что объясняется сменой режима протекания процесса при температуре $\sim 373 \text{ К}$. Для ускорения

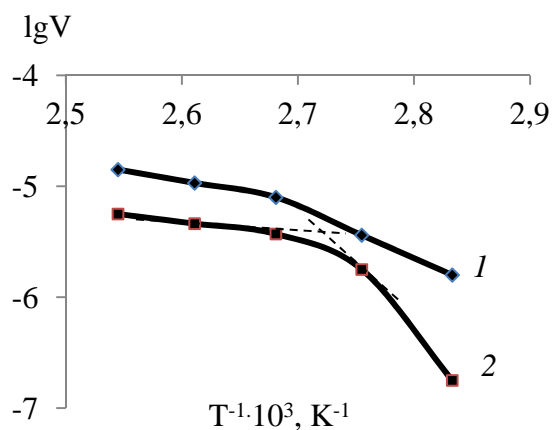


Рис.1. Зависимость скорости разложения ионов аммония от температуры при избыточном давлении, МПа: 0,05 (1); 0,1 (2)

доставки газообразного компонента в зону реакции увеличили давление NO до 0,1 МПа, что привело к плавному переходу из кинетической в диффузионную область протекания процесса: в интервалах температур 353–363 и 373–393 К энергия активации составила, соответственно, кДж/моль: ~180 и ~30, со сменой режима протекания процесса при 365 К (кривая 2, рис.1).

Температурные коэффициенты реакции γ , численно равные градиенту скоростей дефиксации азота при различных температурах: $\gamma = V_{T+10}/V_T$, имеют следующие значения:

- 1,99 (353–373 К); 1,32 (373–393 К) при $P_{NO} = 0,05$ МПа;
- 10,51 (353–363 К); 1,33 (373–393 К) при $P_{NO} = 0,1$ МПа.

Для интервала температур 353–393 К, избыточного давления 0,02–0,2 МПа, концентраций, моль/дм³: $(1-25) \cdot 10^{-3}$ HNO₃; $(5-25) \cdot 10^{-2}$ NH₄NO₃, рассчитаны частные порядки для компонентов реакции по исходному давлению и концентрациям, равные 0,73 NO; 0,76 NH₄NO₃; 0,093 HNO₃, что свидетельствует об участии оксида азота и нитрата аммония и, соответственно, не участии азотной кислоты в процессе дефиксации азота.

На основании изученных закономерностей получены зависимости скорости дефиксации связанного азота (V , моль/дм³·с) от исходных концентраций ионов аммония и давления оксидов азота (внешнедиффузионные ограничения исключены):

$$V = k[NH_4^+]_{исх}^{0,76} \cdot P_{NOисх}^{0,73} \cdot \exp(-E_{акт}/RT),$$

где k – константа скорости реакции, моль^{0,24}/дм^{0,72}·с·МПа^{0,73}; $[NH_4^+]_{исх}$ – концентрация ионов аммония, моль/дм³; $P_{NOисх}$ – давление оксида азота, МПа.

По установленным закономерностям вычислены значения средней экспериментальной скорости и константы скорости процесса. С учетом величин экспериментальных энергий активации для интервалов температур, К: 353–373 и 373–393, получены выражения зависимости скорости взаимодействия от параметров процесса в заданных интервалах (внешнедиффузионные ограничения исключены):

$$V_1 = 3,8 \cdot 10^6 [NH_4^+]_{исх}^{0,76} \cdot P_{NOисх}^{0,73} \cdot \exp(-8942/T), \quad (353-373 \text{ К})$$

$$V_2 = 9,1 \cdot [NH_4^+]_{исх}^{0,76} \cdot P_{NOисх}^{0,73} \cdot \exp(-4087/T). \quad (373-393 \text{ К})$$

Скорость реакции будет определяться подводом реагента в зону реакции из объема раствора, поскольку процесс перешел в область смешанной кинетики при формальном протекании дефиксации азота.

Дана оценка величины диффузионного потока ионов аммония из объема раствора к поверхности раздела “жидкость–газ”, так как диффузионные

ограничения по оксиду азота являются очевидно незначимыми. При условии протекания реакции на границе раздела фаз скорость доставки компонента подчиняется закономерностям нестационарной диффузионной кинетики. Плотность потока компонента, равномерно распределенного в объеме раствора, описывается выражением:

$$j = (C_o - C_n)(D/\pi\tau)^{0,5}, \quad (13)$$

где C_o , C_n – концентрации реагента, соответственно, в объеме раствора и у поверхности раздела фаз, моль/дм³; D – коэффициент диффузии компонента в растворе, дм²/с; τ – продолжительность сохранения постоянных характеристик потока, движущегося вдоль поверхности раздела фаз, с.

Введя в выражение (13) величину площади поверхности раздела фаз F , на которой происходит взаимодействие, получим выражение для скорости процесса V , моль/с:

$$V = F(C_o - C_n)(D/\pi\tau)^{0,5}. \quad (14)$$

Для оценки площади поверхности фаз использован раствор состава, моль/дм³: 0,1 NH_4NO_3 и 0,01 HNO_3 , при температуре 373 К. При скорости перемешивания раствора $\omega = 18,8 \text{ с}^{-1}$ поверхность вращения геометрически соответствовала конусу, коэффициент диффузии в растворе равен $1,796 \cdot 10^{-7} \text{ дм}^2/\text{с}$. Используя значения динамической вязкости раствора при температурах, К: 298 и 373, рассчитаны значение коэффициента диффузии при 373 К, равное $6,99 \cdot 10^{-8} \text{ дм}^2/\text{с}$ и значение $\tau = 8,57 \cdot 10^{-2} \text{ с}$.

Полагая, что концентрация реагента на поверхности раздела фаз близка к равновесной ($C_n = C_o$), и пренебрегая последней, поскольку она исчезающее мала, выражение (13) принимает вид:

$$V = FC_o(D/\pi\tau)^{0,5}. \quad (15)$$

Подстановкой в уравнение (15) рассчитанных значений и исходной концентрации ионов аммония, получена скорость потока, которая, в соответствии с допущением, равна скорости процесса дефиксации связанного азота, моль/с: $6,44 \cdot 10^{-6}$ – расчетное; $7,77 \cdot 10^{-6}$ – экспериментальное. Различие в 17 % между расчетными и экспериментальными значениями скоростей потока объясняется погрешностью в определении поверхности контакта фаз.

Из результатов расчета следует, что при соответствующих значениях коэффициента диффузии ионов аммония и кинетической вязкости раствора плотность диффузионного потока соизмерима с фактически наблюдаемыми скоростями дефиксации азота, что является подтверждением протекания процесса в диффузионной области.

Наличие в системе “ $\text{NO}_{(г)}\text{--N}_{2(г)}\text{--H}^+_{(р)}\text{--NH}^+_{4(р)}\text{--NO}^-_{3(р)}\text{--Ag}^+_{(р)}\text{--Ag--H}_2\text{O}$ ” (II) серебра в металлической и ионной формах обуславливает протекание нескольких реакций, вследствие чего взаимодействия в системе описываются минимум двумя линейно независимыми уравнениями реакций, для которых соблюдается математическая связь между приращениями чисел молей компонентов системы (табл.4). Число и вид уравнений могут изменяться при наличии связи между приращениями компонентов и постоянства их соотношений в ходе возможных реакций.

Таблица 4. Величины приращений компонентов при растворении серебра

Время, мин	Изменение приращения количества компонентов, моль			Отношение приращений		
	$-\Delta n_{\text{NH}_4^+}$	$-\Delta n_{\text{H}^+}$	Δn_{Ag^+}	$\frac{\Delta n_{\text{H}^+}}{\Delta n_{\text{NH}_4^+}}$	$\frac{\Delta n_{\text{H}^+}}{\Delta n_{\text{Ag}^+}}$	$\frac{\Delta n_{\text{Ag}^+}}{\Delta n_{\text{NH}_4^+}}$
30	0,333	0,679	0,686	2,041	0,99	2,063
60	0,632	1,341	1,366	2,122	0,982	2,161
90	0,754	1,756	1,896	2,34	0,931	2,513
105	0,786	2,00	2,152	2,545	0,929	2,738
120		2,013	2,164	2,562	0,93	2,755
150		2,137	2,226	2,72	0,96	2,834

На автоклавной установке при температуре 378 К и избыточном давлении 0,05 МПа проведены исследования по растворению 840 г металлического серебра в 1 дм³ раствора состава, г/дм³: 209 HNO₃; 58 NH₄NO₃ (рис.2).

По мере приближения системы к равновесию концентрации ионов аммония и азотной кислоты уменьшаются, а ионов серебра – увеличиваются, вследствие расхода азотной кислоты на растворение металлического серебра, протекающего с выделением продуктов восстановления нитрат-ионов, преимущественно, оксида азота NO, составляющего газовую фазу.

Ионы аммония взаимодействуют с оксидом азота согласно реакции дефиксации связанного азота, регенерируя ионы водорода. Поэтому, число молей серебра, растворяющегося в азотной кислоте, больше в присутствии нитрата аммония, чем без него.

Изменение концентрации ионов аммония приближается к нулю через 105 минут с начала опыта (кривая 2, рис.2), следовательно и скорость процесса дефиксации азота стремится к нулю при продолжающемся процессе растворения серебра. В ходе приближения системы к равновесию значения

концентрация, моль/дм³

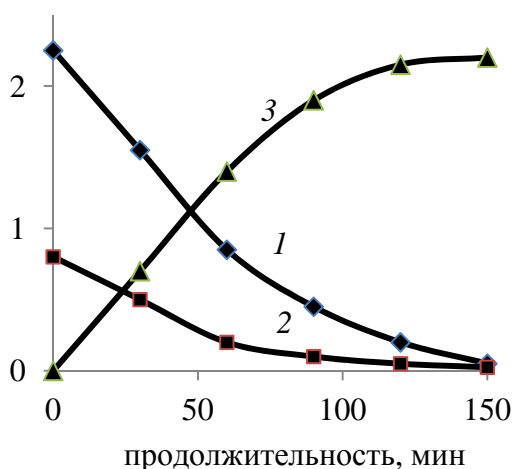


Рис.2. Зависимость концентраций HNO₃ (1); NH₄⁺ (2); Ag⁺ (3) от продолжительности процесса

отношений: $\Delta n(\text{H}^+)/\Delta n(\text{NH}_4^+)$; $\Delta n(\text{H}^+)/\Delta n(\text{Ag}^+)$; $\Delta n(\text{Ag}^+)/\Delta n(\text{NH}_4^+)$, изменяются в интервалах, соответственно, 2,04–2,72; 0,99–0,96; 2,06–2,83. Отношения $\Delta n(\text{H}^+)/\Delta n(\text{NH}_4^+)$, $\Delta n(\text{Ag}^+)/\Delta n(\text{NH}_4^+)$ увеличиваются в ходе реакции, а отношение $\Delta n(\text{H}^+)/\Delta n(\text{Ag}^+)$ имеет минимум, что учитывалось при построении и анализе стехиометрической модели исследуемого химического превращения, при определении числа и вида линейно независимых реакций.

Химическое взаимодействие происходит с участием следующих компонентов: Ag⁰, Ag⁺, H₂O, NO, N₂, H⁺, NO₃⁻, NH₄⁺. Числа ядер атомов и электронов

использовано для составления матрицы коэффициентов $a_{s,k}$ (табл.5).

Таблица 5. Матрица коэффициентов $a_{s,k}$

Вид и номер субкомпонента s_k		Вид и номер компонента k							
		1	2	3	4	5	6	7	8
		NH_4^+	NO_3^-	H^+	H_2O	NO	N_2	Ag^+	Ag^0
1	${}^7\text{N}$	1	1	0	0	1	2	0	0
2	${}^8\text{O}$	0	3	0	1	1	0	0	0
3	${}^1\text{H}$	4	0	1	2	0	0	0	0
4	${}^{47}\text{Ag}$	0	0	0	0	0	0	1	1
5	e^-	10	32	0	10	15	14	46	47

В результате расчетов получено три линейно независимых уравнения реакций (1)–(3), из которых (1) и (2) описывают процессы без участия серебра в системе (I), уравнение (3) характеризует взаимодействие металлического серебра с азотной кислотой в системе (II).

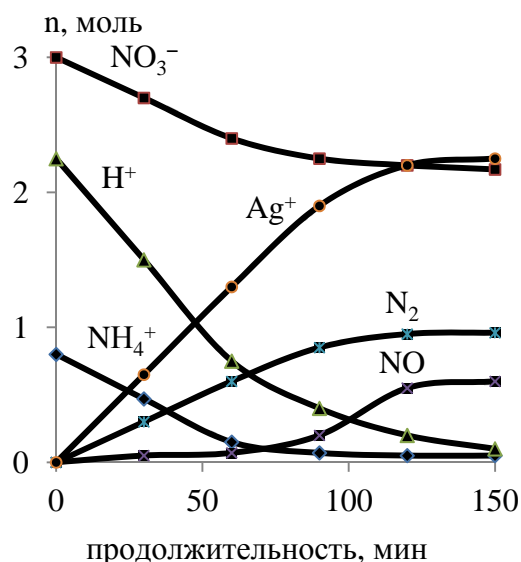


Рис.3. Зависимость числа молей компонентов системы от продолжительности процесса

при следующих исходных параметрах, моль: 0,8 NH_4^+ ; 3,02 NO_3^- ; 2,22 H^+ ; 0 NO ; 0 Ag^+ ; 0,005 N_2 ; 7,238 Ag^0 (рис.3). Количество ионов аммония через 90 минут составило 6 % от исходного значения, скорость процесса дефиксации связанного азота уменьшилась, приближаясь к нулю. В интервале 120–150 мин количество азота увеличилось на 9,8 % от максимального уровня и стремится к равновесному значению: кривые для NH_4^+ и N_2 диаметрально противоположны. С этого момента растворение серебра протекало без дефиксации связанного азота с выделением в газовую фазу оксида азота по реакции (3).

Нитрат-ионы участвуют в процессе растворения в качестве окислителя серебра. Отношение $\Delta n(\text{Ag}^+)/\Delta n(\text{NO}_3^-)$ в интервалах времени 0–60 и 90–150 мин равняется, соответственно, 2 и 3, что свидетельствует о протекании в первом интервале процесса растворения серебра с дефиксацией связанного азота; во втором интервале – без дефиксации связанного азота. В период

60–90 мин скорость процесса дефиксации уменьшается, а выделение оксида азота возрастает.

Парциальное и общее давление газов в системе непрерывно увеличивается по мере растворения серебра. Содержание NO в системе через 30 и 120 мин составило, моль/м³ (г/м³), соответственно, 0,026 (0,88) и 0,625 (20,83): при избытке NH₄⁺ в системе процесс дефиксации связанного азота преобладает над растворением серебра с продуцированием NO; по мере убыли ионов аммония серебро растворяется с выделением оксида азота.

Изменения свободной энергии Гиббса (–ΔG, кДж/моль) для реакций (1)–(3) в интервале температур 272–373 К изменяются в пределах: 2457–2287 (1); 1033–1028 (2); 324–283 (3); вследствие смещения равновесия реакций вправо, они будут протекать до полного израсходования исходных компонентов, в частности, NH₄⁺, H⁺, Ag⁰.

Для системы с исходным составом раствора, моль: 0,805 NH₄⁺; 3,025 NO₃[–]; 2,22 H⁺; 0 Ag⁺, NO; 0,005 N₂, определены значения равновесных степеней развития (ζ_{г(рав)}, моль) для реакций (1)–(3) равных, соответственно, 2,305; 6,174; 0,759, которые по знаку совпадают со значениями ζ_г, вычисленными по кинетическим данным.

Рассчитаны равновесные концентрации и парциальные давления для компонентов исследованной системы при постоянном давлении 0,05 МПа и условии динамического обмена системы с окружающей средой (табл.6).

Таблица 6. Равновесные концентрации и парциальные давления компонентов

Параметры системы	Компонент					
	NH ₄ ⁺ _(р)	NO ₃ [–] _(р)	H ⁺ _(р)	N _{2(г)}	NO _(г)	Ag ⁺ _(р)
Количество, моль	0	2,114	0,036	1,046	0,716	2,278
Концентрация, моль/дм ³	0	2,349	0,04	–		2,531
Парциальное давление, МПа	–			0,355	0,219	–

Равновесная концентрация ионов аммония равна нулю; относительно малое остаточное количество ионов водорода обусловлено их участием в растворении серебра, после расходования ионов аммония, что подтверждает сдвиг равновесий реакций в сторону образования продуктов при протекании реакций (1)–(3) до полного расходования исходных реагентов, участвующих в реакции.

Таблица 7. Отношение приращений компонентов системы в ходе реакции

Время, мин	Изменение приращения компонента, моль			Отношение приращений, Δn _i /Δn _j		
	–Δn(NH ₄ ⁺)	–Δn(H ⁺)	Δn(Ag ⁺)	H ⁺ /NH ₄ ⁺	H ⁺ /Ag ⁺	Ag ⁺ /NH ₄ ⁺
30	0,538	0,267	0,541	2,019	0,996	2,028
60	0,786	0,39	0,79	2,013	0,995	2,024
90	0,91	0,452	0,919	2,011	0,99	2,031

Проведены исследования по растворению серебра в изолированной, замкнутой системе при температуре 373–378 К и исходной концентрации, моль/дм³: 0,99 NH₄⁺; 0,52 HNO₃ (табл.7).

По мере приближения системы к состоянию равновесия отношения приращений компонентов остаются практически постоянными: $\Delta n(\text{H}^+)/\Delta n(\text{NH}_4^+) \approx 2$; $\Delta n(\text{H}^+)/\Delta n(\text{Ag}^+) \approx 1$; $\Delta n(\text{Ag}^+)/\Delta n(\text{NH}_4^+) \approx 2$, что позволяет свести все взаимодействия компонентов в замкнутой системе к одной, ранее не описанной, реакции (4).

Отсутствие в уравнении (4) оксида азота – промежуточного продукта взаимодействия, обусловлено тем, что, выделяясь при растворении серебра, он участвует в процессе дефиксации связанного азота, согласно (1) и (2). Полное описание взаимодействий компонентов в изолированной системе в любой промежуток времени осуществляется тремя линейно независимыми уравнениями реакций (1)–(3).

Для выяснения роли NO, NO₃⁻ и NH₄⁺ в процессе дефиксации связанного азота проведены кинетические исследования с использованием метода вращающегося диска, обеспечивающего контролируемую гидродинамическую обстановку для компактного образца с фиксируемой площадью поверхности взаимодействия.

Выявленные кинетические зависимости процесса растворения серебра от числа оборотов диска оказались прямолинейными: пропорциональность скорости растворения металла корню квадратному из числа оборотов диска ($V = f(\omega^{0.5})$) в интервале скоростей вращения $\omega = 8,33\text{--}11,67 \text{ с}^{-1}$ свидетельствует о протекании процесса в режиме, лимитируемом внешнEDIффузионным массопереносом исходных реагентов и продуктов реакции, поэтому все дальнейшие исследования проводили при $\omega = 16,67 \text{ с}^{-1}$, исключая диффузионные затруднения.

Полученные зависимости скорости растворения серебра от исходной концентрации кислоты подчиняются экспоненциальному закону ($\lg V = f(\lg[\text{HNO}_3])$).

Рассчитанные частные порядки (по азотной кислоте) реакции растворения серебра при температуре (353–383) К равны 3, что указывает на протекание процесса в несколько этапов.

Изучение влияния площади рабочей поверхности диска ($S = (1,18\text{--}2,36) \cdot 10^{-2} \text{ дм}^2$) показало, что скорость растворения серебра пропорциональна величине поверхности в первой степени: $V = f(S)$.

Экспериментальные значения энергии активации, определенные из зависимостей $\lg V = f(T^{-1})$ в интервале $T = 363\text{--}393 \text{ К}$ и концентрации 0,5–1 г-экв/дм³ HNO₃ практически равны и составляют $126,4 \pm 2,3 \text{ кДж/моль}$.

Рассчитаны температурные коэффициенты реакции: $\gamma = V_{T+10}/V_T$, равные 3,07–2,77.

Получено экспериментальное кинетическое уравнение скорости растворения серебра в азотной кислоте с концентрацией 0,5–1,2 моль/дм³ при температуре 363–393 К:

$$V = 7,859 \cdot 10^6 [\text{HNO}_3]^3 \cdot S \cdot \exp(-15246,1 \cdot T^{-1}),$$

где V – скорость растворения серебра, моль/дм²·с; $[\text{HNO}_3]$ – исходная концентрация кислоты, моль/дм³; S – площадь поверхности диска, дм².

Константа скорости растворения серебра ($k_{T(\text{рас})} = 3,73 \cdot 10^{-7}$ дм/с^{0,5}) вычислена по уравнению:

$$k_T = [2,88 \cdot 10^{-1} \cdot (2\pi)^{0,5} \cdot (D_{\text{Ag}^+})^{2/3}] / m \cdot \nu,$$

где D_{Ag^+} – коэффициент диффузии иона серебра в растворе, дм²/с;

ν – кинематическая вязкость раствора, дм²/с;

m – стехиометрический коэффициент.

Коэффициент диффузии при 373 К рассчитан по формуле:

$$D_{373} = D_{298} \cdot (373 \cdot \mu_{298} / 298 \cdot \mu_{373}) = 6,71 \cdot 10^{-7} \text{ дм}^2/\text{с},$$

где μ – коэффициент вязкости раствора, МПа·с;

$$D_{298} = 1,698 \cdot 10^{-7} \text{ дм}^2/\text{с}.$$

Экспериментальное значение константы скорости растворения серебра составило $k_{T(\text{экс})} = 3,2 \cdot 10^{-7}$ дм/с^{0,5}, что сопоставимо с расчетной величиной, полученной по уравнению конвективной диффузии для условий вращающегося диска.

Установлено, что при $T > 373$ К взаимодействие ионов аммония с оксидом азота протекает в области смешанной кинетики с выделением ионов водорода, которые могут принимать участие в растворении серебра.

В присутствии нитрата аммония (0,2–1 моль/дм³) при исходной концентрации азотной кислоты 0,5 моль/дм³ скорость растворения серебра возрастает с $0,4 \cdot 10^{-7}$ до $1,1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм²·с; порядок скорости реакции: 0,64 по нитрату аммония; 1,0 по концентрации ионов водорода. Экспериментальная величина энергии активации в интервале температур 363–393 К составила $E_a = 68,9$ кДж/моль (27,8 кТ); температурный коэффициент реакции $\gamma = 1,79$.

Получено кинетическое уравнение скорости растворения серебра при температуре 363–393 К и отсутствии внешедиффузионных ограничений в растворах состава, моль/дм³: 0,2–1 HNO_3 , 0,2–1 NH_4NO_3 :

$$V = 2 \cdot 10^3 \cdot [\text{HNO}_3] \cdot [\text{NH}_4\text{NO}_3]^{0,64} \cdot S \cdot \exp(-8289,3 \cdot T^{-1}),$$

где $[\text{HNO}_3]$, $[\text{NH}_4\text{NO}_3]$ – исходные концентрации компонентов, моль/дм³.

Для раствора исходного состава, моль/дм³: $2,5 \cdot 10^{-5}$ Ag; 0,5 H^+ ; 0,5 NH_4^+ ; 1,0 NO_3^- , значения коэффициента диффузии для компонентов при 298 К равняются, $1 \cdot 10^{-7}$ дм²/с: 9,34 H^+ ; 1,97 NH_4^+ ; 1,65 Ag^+ ; 1,9 NO_3^- .

Величины вязкости растворов рассчитаны по уравнениям:

$$\lg \eta_r = a + b \cdot \lg \eta_o,$$

$$\lg \eta = \lg \eta_r + \lg \eta_o,$$

где η_o – динамическая вязкость воды при температуре 293 К, МПа·с;

$\lg \eta_r$ – относительная динамическая вязкость раствора электролита, МПа·с;

η – динамическая вязкость водного раствора электролита при заданной температуре; a, b – эмпирические коэффициенты, характеризующие изменение вязкости водного раствора электролита с изменением концентрации в заданном интервале температур.

Коэффициенты диффузии рассчитаны при температуре 373–393 К и приведены в табл.8. По абсолютной величине сопоставимы между собой коэффициенты диффузии для ионов аммония, серебра и нитрат-ионов, которые примерно в четыре раза меньше соответствующих значений для ионов водорода. Отсюда, ионы аммония могут создавать диффузионные затруднения при окислении серебра.

Таблица 8. Расчетные значения коэффициентов диффузии

Температура, К	Коэффициент диффузии ионов $D \cdot 10^7$, $\text{дм}^2/\text{с}$			
	H^+	NH_4^+	Ag^+	NO_3^-
298	9,34	1,97	1,65	1,9
373	36,7	7,72	6,47	7,45
383	41,7	8,78	7,36	8,48
393		9,91	8,31	9,56

Для определения влияния содержания нитрата аммония рассчитана скорость диффузии ионов (V_i , $\text{моль}/\text{дм}^2 \cdot \text{с}$) (табл.9) по формуле:

$$V_i = \pm \text{dm}/\text{d}\tau = D \cdot (C_n - C_o) / \delta,$$

где $\delta = 0,35 \mu^{1/6} D^{1/3} \omega^{1/2} = 2,3 \cdot 10^{-3}$ дм – толщина диффузионного слоя Левича, принимаемая одинаковой для всех компонентов реакции; C_n, C_o , $\text{моль}/\text{дм}^3$ – концентрации компонента на поверхности (п) и в объеме (о) раствора.

Таблица 9. Расчетные значения скорости диффузии

Температура, К	Скорость диффузии ионов $(\text{dm}/\text{d}\tau) \cdot 10^7$, $\text{моль}/\text{дм}^2 \cdot \text{с}$			
	H^+	Ag^+	NH_4^+	NO_3^-
373	1,83	1,94	0,386	0,745
383	2,09	2,21	0,439	0,848
393	2,35	2,49	0,495	0,956

Скорости диффузии ионов серебра и водорода практически сопоставимы и превышают аналогичные показатели для ионов аммония и нитрат-ионов. Отношение скоростей диффузии компонентов системы к ионам серебра (V_i / V_{Ag}) равняются: 0,94 H^+ ; 0,2 NH_4^+ ; 0,38 NO_3^- , вследствие чего, ионы Ag^+ и H^+ не определяют диффузионные ограничения.

Рассчитаны скорости подвода реагентов (V_p , $\text{моль}/\text{дм}^2 \cdot \text{с}$) с учетом стехиометрических коэффициентов (табл.10), которые находятся в следующих соотношениях $|\text{dm}_i/\text{d}\tau| - \text{H}^+ : \text{Ag}^+ : \text{NH}_4^+ : \text{NO}_3^- = 0,71 : 1 : 0,6 : 1,15$.

Таблица 10. Расчетные значения скорости подвода реагентов

Температура, К	Скорость подвода ионов $(\text{dm}/\text{d}\tau) \cdot 10^4$, $\text{моль}/\text{дм}^2 \cdot \text{с}$			
	H^+	Ag^+	NH_4^+	NO_3^-
373	4,58	6,47	3,86	7,45
383	5,22	7,36	4,39	8,48
393	5,88	8,31	4,95	9,56

Скорость подвода ионов NO_3^- выше, чем H^+ и NH_4^+ , которые сопоставимы со скоростью отвода Ag^+ от поверхности реакции. Для азотнокислого раствора без добавок нитрата аммония отношение $|\text{dm}_i/\text{d}\tau|$ равняется: $\text{Ag}^+ : \text{NO}_3^- = 1 : 0,87$. Отсюда, с увеличением концентрации нитрат-ионов возрастают скорости подвода реагента и растворения серебра.

Сопоставимые по величине скорости подвода ионов водорода и аммония ($[\text{NH}_4\text{NO}_3] \geq 0,5$ моль/дм³) могут способствовать возникновению диффузионных затруднений по доставке ионов водорода к поверхности взаимодействия. Поэтому лимитирующим фактором растворения серебра является массоперенос ионов водорода в зону реакции.

Таким образом, проведенными исследованиями установлено, что для стехиометрического описания дефиксации связанного азота в открытой системе на протяжении всего процесса растворения серебра необходимы три линейно независимые химические реакции с контролируемыми изменениями концентрации ионов NH_4^+ , Ag^+ , H^+ . Изучение закономерностей скорости растворения серебра выявило условия протекания процесса в смешанной и кинетической областях, позволило определить лимитирующую стадию процесса, что было учтено при оптимизации параметров выщелачивания ЗСС.

В результате проведенных укрупненно-лабораторных испытаний рекомендованы следующие технологические параметры процесса растворения ЗСС: температура (373–383) К; избыточное давление 0,05 МПа; отношение $\text{Ag}/\text{HNO}_3 = (2-4)/1$; исходная/равновесная концентрация, г/дм³: (10–13)/(2–3) NH_4^+ ; (150–160)/(3–5) HNO_3 .

При растворении сплава с добавкой нитрата аммония содержание оксида азота в отходящей газовой фазе снижается более чем в 2000 раз с 923 до 0,42 г/м³ и достигается баланс процесса по элементу азоту (табл.11).

Таблица 11. Материальный баланс распределения азота при растворении ЗСС

Статья баланса	Количество азота в компоненте, г-атом					Распределение, %				
	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	NO	N ₂	N _{общ}	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	NO	N ₂	N _{общ}
Поступило:										
Раствор	1,335	5,069	0		6,404	20,85	79,15	0		100
Итого:										
Получено:										
Раствор	0,205	3,929	0		4,134	3,2	61,36	0		64,55
Промвода	0,007	0,003			0,001	0,001	0			0,01
Газ.фаза	0		0,002	2,26	2,262	0		0,04	35,28	35,32
Итого:	0,2057	3,9293	0,002	2,26	6,397	3,2	61,36	0,04	35,28	99,88
Дебаланс:					-0,007					-0,12

В третьей главе приведены результаты исследований процессов комплексообразования палладия и платины в азотнокислых и аммиачно-нитратных растворах с целью обоснования выбора оптимальных параметров сорбционной очистки растворов выщелачивания ЗСС от платиноидов.

Основные требования при выборе сорбента для очистки электролита от платиноидов: селективность к металлам платиновой группы в присутствии макрокомпонентов – серебра и меди; химическая и механическая устойчивость в агрессивных средах; количественная десорбция ионов палладия и платины для обеспечения полицикличности процесса “сорбция–десорбция”.

Исследования по выбору ионита для выделения палладия и платины проводили в статических условиях на модельных растворах следующего состава, г/дм³: 0,53 Pd; 6–500 HNO₃. Используются сорбенты: катиониты КУ–2, КБ–2, КФП–12; высокоосновные аниониты АВ–17, АВ–29, АМП, ВП–а1П; низкоосновные аниониты АН–(18–22), АН–31, АН–61, АН–511; амфолиты АНКБ–(1,2,35,50); винилпиридиновые аниониты ВП–1П, СН–3, АН–61.

Критериями взаимодействия сорбента с макрокомпонентом – ионами палладия, являлись: статическая обменная емкость (СОЕ_{Pd}, ммоль/г), отражающая селективные свойства ионита к металлу; K_p – коэффициент распределения ионов палладия, характеризующий прочность связи “металл–ионит” и тип взаимодействия функциональных групп сорбента с металлом; десорбция палладия водой: статическая обменная емкость по азотной кислоте СОЕ_{HNO₃}, ммоль/г; концентрация металла в элюате, мг/дм³.

В нитратных растворах палладий и платина образуют ряд комплексов с зарядом от +2 до –2: [Me(H₂O)₄]²⁺, [Me(H₂O)₃NO₃]⁺, [Me(H₂O)₃OH]⁺, [Me(H₂O)₂(OH)₂]⁰, [Me(H₂O)₂NO₃OH]⁰, [Me(H₂O)(OH)₃][–], [Me(H₂O)(NO₃)₃][–] и др.; не исключено комплексообразование с ионами NO₂[–], NO[–] и NH₃–группировками, обладающими высоким транс–влиянием.

Из слабокислых (рН ≥ 3) разбавленных ([NO₃[–]] ≤ 120 г-ион/дм³) электролитов палладий в значительных количествах поглощается катионитами (СОЕ_{Pd} = 0,7–1,4 ммоль/г; K_p = 52–140), в виде катионов [Pd(H₂O)₄]²⁺, [Pd(H₂O)₃NO₃]⁺, или нейтральных комплексов [Pd(H₂O)₂(OH)₂]⁰, [Pd(H₂O)₂NO₃OH]⁰, что подтверждается данными по десорбции катионов палладия водой. Максимальная концентрация металла в элюате (≤ 0,09 мг/дм³) выявлена при обработке насыщенного фосфорнокислого катионита КФП–12.

Высокоосновные аниониты сорбируют палладий в широком диапазоне концентраций кислоты с максимумом в области 1–3 н. HNO₃, но при отсутствии сверхэквивалентной сорбции, характерной для хлоридных сред.

При взаимодействии с низкоосновными аминогруппами, вследствие слабой координационной связи Pd – NO₃[–], образуется ковалентная связь – N... Pd. Максимальная емкость достигнута на сорбентах, в структуре которых сочетаются пиридиновый азот и другие гетероатомы. Палладий координационно взаимодействует с функциональными группами в кислой среде, где ионы сопутствующих металлов (серебро, медь) не могут образовывать комплексы. Удовлетворительная степень десорбции ионов палладия водой указывает на малую устойчивость нитратных комплексов палладия. Наименьшая концентрация металла в водном элюате выявлена для комплексообразующего винилпиридинового анионита ВП–1П. Наибольшей

емкостью по ионам палладия и наименьшей чувствительностью к HNO_3 обладают полифункциональные иониты АН-22, АН-31, АН-511, содержащие этилендиаминовый фрагмент, из-за возможности образования прочного хелатного комплекса.

Все исследованные амфолиты в значительной степени поглощают ионы палладия, реализуя связи металла с катионообменной группировкой и азотом. Емкость по палладию на аминокарбоксильных амфолитах, содержащих алифатический азот, возрастает в ряду: АНКБ-1 < АНКБ-35 < АНКБ-50, согласно способности ионитов к образованию хелатных комплексов.

Иониты, синтезированные на основе винилпиридина, поглощают ионы палладия из азотнокислых растворов в соответствии с их способностью к комплексообразованию: СН-3 > ВП-1П > ВП-1аП > АМП. В этом же ряду увеличивается степень десорбции палладия водой, особенно для высокоосновных ВП-1аП и АМП, что связано с ионообменным механизмом поглощения палладия. В целом, аниониты на основе винилпиридина поглощают ионы палладия в значительно больших количествах, чем низкоосновные иониты, содержащие алифатический азот, что является свидетельством высокой прочности координационной связи между ионами палладия и пиридиновым азотом.

На монофункциональном анионите ВП-1П изучено изменение фазового состава в процессе сорбции палладия. В отличие от хелатообразующих ионитов, большой разницы между поглощением палладия из нитратных и хлоридных сред не выявлено.

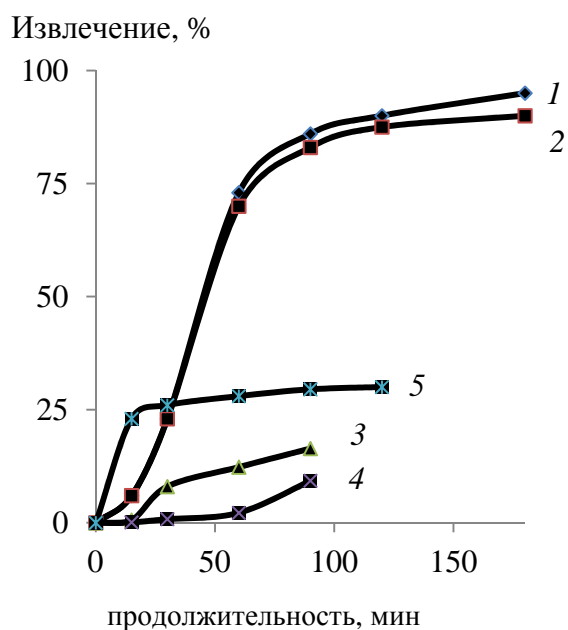


Рис.4. Зависимость извлечения платины от продолжительности сорбции

- 1 - $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$,
- 2 - $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$,
- 3 - $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$,
- 4 - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$,
- 5 - $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$

Анализ ИК-спектров образцов ВП-1П показал, что палладий из азотнокислых растворов поглощается за счет комплексообразования, причем внутренняя сфера ионитового комплекса содержит меньше азотсодержащих анионов по сравнению с сорбентами, имеющими алифатический азот.

В результате, винилпиридиновый анионит ВП-1П, обладающий максимальной емкостью по палладию в кислых средах среди изученных сорбентов, был выбран в качестве объекта исследований по кондиционированию электролита для операции электроэкстракции серебра.

Для выявления закономерностей процессов сорбции и, что не

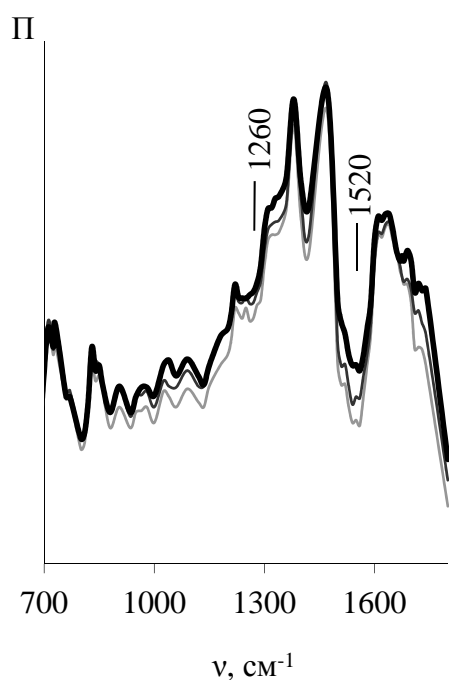


Рис.5. ИК-спектры соединений:
— Ag-Pd; — Ag-Pt; — Исх.

0,53–0,59 Pd; 0,053–0,056 Pt) извлечение металлов–примесей составило, %: $\geq 99,8$ Pd; 83,0–89,0 Pt, что соответствует требованиям по содержанию платиноидов в серебросодержащем электролите, г/дм³: $\leq 0,001$ Pd; 0,006–0,009 Pt.

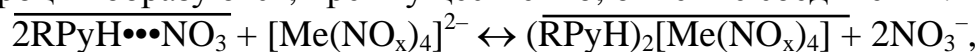
Для выявления связи “Me(II) – ионит ВП–1П” и состава комплексных соединений в фазе ионита использовали ИК–спектроскопию (рис.5). Для осадков нитрата серебра с ионами палладия и платины, по сравнению с исходным AgNO₃ (чда), наблюдается изменение интенсивности полос поглощения в области, см^{–1}: 830 (NO₂[–]), 1650–1690 (H₂O).

Характер ИК–спектров в области 1610–1645 см^{–1} свидетельствует о протонированности пиридиновых групп ионита ВП–1П:



Заметное увеличение интенсивности поглощения ионита после сорбции палладия и платины из растворов выщелачивания сплавов Ag–Pd и Ag–Pt, по сравнению с обработанным азотной кислотой ионитом, наблюдается лишь в областях 1260–1265 и 1510–1520 см^{–1}. Данные можно отнести к валентным колебаниям лигандов в областях, см^{–1}: 1274_{антисим}–1502_{сим} (NO₂[–]); 1520 (NO₃[–]).

Сорбция МПГ из растворов возможна, если в фазе сорбента образуются координационные соединения. В присутствии протонированных пиридиновых групп ВП–1П равновесие смещается в сторону образования анионных нитрокомплексов палладия и платины со смешанными лигандами. На первой стадии сорбции образуются, преимущественно, ониевые соединения:



где Me = Pd, Pt; x = 2...3.

менее важно, последующей десорбции платины из насыщенного ионита ВП–1П использовали предварительно синтезированные комплексные соединения металла (рис.4).

Сорбция на ВП–1П проведена в статических условиях при температуре 298 К из растворов, содержащих, г/дм³: 10,0 HNO₃; 3,0 NH₄NO₃; 0,06 Pt. Поскольку было выявлено образование как нитритных [Pt(NO₂)₄]^{2–}, так и нитрит–амминных [Pt(NH₃)₂(NO₂)₂] комплексов, величина сорбции платины определена количественным соотношением хорошо и плохо сорбируемых комплексных форм металла в растворе.

Установлено, что после сорбционной очистки на ВП–1П технологических растворов выщелачивания ЗСС (г/дм³:

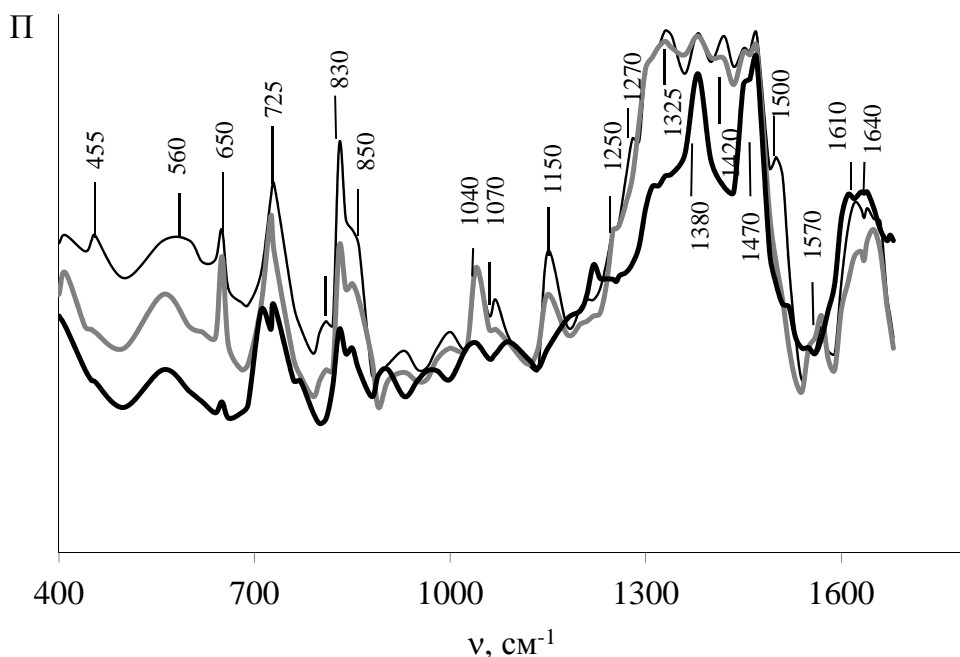


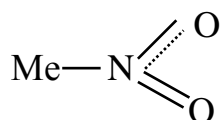
Рис. 6. ИК-спектры технологических образцов ионита ВП-1П:
 — насыщенный, — после десорбции; — исходный

На второй стадии сорбции в фазе ионита возможно образование комплексов с функциональными группами сорбента, как полимерного лиганда. Однако, не установлено изменений в интенсивности и смещении полос поглощения в областях, см^{-1} : 1535, 1450, 980, 650–630, что указывает на отсутствие координации пиридина к палладию. Поэтому сорбция палладия и платины протекает, преимущественно, по ионообменному механизму при возможном участии в комплексообразовании с металлами нитрат- и нитрит-ионов в качестве лигандов.

ИК-спектр в области 1600–1650 см^{-1} образца ВП-1В после сорбции ионов палладия и платины из технологических растворов свидетельствует о протонированной форме пиридиновых групп ионита (рис.6).

Характерным отличием технологических проб ионита ВП-1П является высокая интенсивность полос поглощения в областях, см^{-1} : 650 и 1420, указывающих на возможную координацию пиридина к ионам металлов. Кроме того, положение полос валентных колебаний C–C, C–N при $\nu = 1565 \text{ см}^{-1}$ в образцах после сорбции и десорбции свидетельствует о наличии депротонированной формы пиридина: $[\nu(\text{Py})]$.

Итак, сорбция ионов палладия и платины из технологических растворов протекает по двум механизмам – ионообменному и через комплексообразование. Наблюдаемое увеличение интенсивности поглощения в области, см^{-1} : 830, 1270, 1325 также свидетельствует об участии NO_2^- -лигандов в комплексообразовании с палладием и платиной в составе ионитных комплексов, связанных с ионом металла монодентантно:



Так как связь Pt—N превосходит по прочности связь Pd—N, то комплексообразование с функциональными группировками сорбента, как полимерного лиганда, для платины более предпочтительно, чем для палладия.

Учитывая, что пиридин–лиганд для комплексов платины(II) и палладия(II) обладает менее сильным транс–влиянием по сравнению с нитрит–ионом, можно предположить, что комплексообразование соединений металлов с ионитом может осуществляться через замещение в связи Me—NO₃[–].

Ионы палладия и платины из насыщенной смолы ВП-1П элюируются аммиачно-нитратными растворами. Для обоснования выбора и установления форм нахождения платины в элюате раствор (г/дм³: 10 HNO₃; 3 NH₄NO₃; 7,8 Pt) нейтрализован аммиаком до pH ~ 10.

В случае присутствия в исходном растворе соли K₂[Pt(NO₂)₄] образовывался белый творожистый осадок, который после промывания и сушки преобразовался в бесцветные кристаллы цис–[Pt(NH₃)₂(NO₂)₂].

При нейтрализации раствора с K₂[Pt(OH)₆] выпадал желтый хлопьевидный осадок, содержащий ~43 % платины.

Для остальных исследованных комплексов платины при нейтрализации аммиаком образуются растворы, содержащие катионы [Pt(NH₃)₄]²⁺.

Выявленные формы нахождения палладия в аммиачных средах позволили предложить способ выделения малорастворимых комплексных соединений металла, основанный на последовательном замещении координационно связанного аммиака в растворимом комплексе на кислотный остаток. Выделение палладиевого продукта из аммиачно-нитратного раствора десорбции (г/дм³: 38,3 Pd; 2,42 Pt; 0,02 Ag) осуществляли без нагревания добавлением разбавленной (1:5) азотной кислоты.

При перекристаллизации осадка путем распульпования в воде, добавления аммиака до pH ~ 9, фильтрации раствора и повторного осаждения получили палладиевую соль. По содержанию металла (42,8 % Pd) осадки наиболее близки соединению [Pd(NH₃)₂NO₂NO₃].

Из анализа ИК–спектров лигандный состав комплексных соединений палладия после осаждения и перекристаллизации практически идентичен: интенсивность полос поглощения в области, см^{–1}: 500, 1260 и 1330, характеризующей поглощение нитрит–иона NO₂[–], очень велика. Полосы поглощения при 800 и 830 см^{–1}, свидетельствуют о наличии в осадках наряду с нитрит–ионами также и нитрат–ионов NO₃[–]. Интенсивное поглощение при частотах, см^{–1}: 595, 1650, 3205 и 3315, характеризует координационную связь Pd – NH₃. Отсюда, палладиевые осадки содержат преимущественно молекулы аммиака, нитрат– и нитрит–ионы.

В осадке соли палладия после перекристаллизации определено содержание координированного аммиака для идентификации соединений диамминового типа: палладий координирует две молекулы аммиака, образуя комплексное соединение [Pd(NH₃)₂X₂], где X – анионы NO₂[–] и NO₃[–].

Содержание в палладиевых осадках координированного нитрит–иона определяли путем окисления нитрит–иона с Се (IV) и титрования избытка

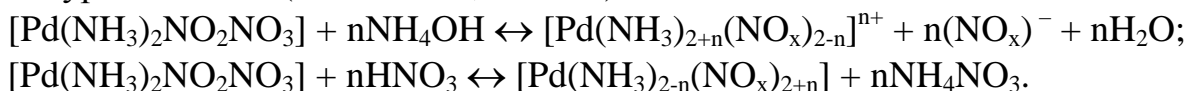
окислителя солью Мора. Содержание нитрит-иона составило 18,1%, что соответствует наличию одной NO_2^- -группы в комплексе палладия. Для комплексного соединения $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{NO}_3]$ теоретическое содержание нитрит-иона составляет 18,52 %, что достаточно близко совпадает с экспериментальными данными.

С учетом способа получения соединения $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{NO}_3]$ должно иметь транс-конфигурацию, поскольку по своим характеристикам близко к транс- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$: при взаимодействии КЖ с $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{NO}_3]$ раствор над образовавшимся осадком $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{J}_2]$ становился красным.

Термогравиметрические измерения и рентгенографический анализ, выполненные после осаждения и перекристаллизации соединения $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{NO}_3]$, выявили его отличие от транс- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$, в том числе, по температуре разложения, соответственно, 498 и 505 К. При температуре 388 К отмечен экзотермический эффект, не сопровождающийся изменением массы образца, что объясняется неравновесностью, метастабильностью данной формы комплексного соединения; осадки соединений плавилась с бурным вскипанием и выделением газообразных продуктов.

Отсюда, соединение палладия, выделенное из технологических элюатов, имеет ранее не описанную в литературе формулу $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{NO}_3]$ и транс-структуру.

Для полученного соединения транс- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3\text{NO}_2]$ интересны процессы замещения его лигандов и определение устойчивой формы нахождения в технологических растворах аффинажа. Растворение транс- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{NO}_3]$ в аммиаке и азотной кислоте можно представить следующими уравнениями (для $x = 2-3$, $n = 0-2$):



Комплекс транс- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{NO}_3]$ относится к смешанному лигандному типу и при его изучении определяют три функции образования n_{NH_3} , $n_{\text{NO}_3^-}$ и $n_{\text{NO}_2^-}$, отвечающие среднему числу координированных лигандов NH_3 , NO_3^- и NO_2^- , по разности между общей и равновесной концентрациями лигандов:

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{C_{\text{NH}_3}^0 - [\text{NH}_3]}{C_{\text{Me}}^0};$$

$$n_{\text{NO}_3^-} = \frac{C_{\text{NO}_3^-}^0 - [\text{NO}_3^-]}{C_{\text{Me}}^0};$$

$$n_{\text{NO}_2^-} = \frac{C_{\text{NO}_2^-}^0 - [\text{NO}_2^-]}{C_{\text{Me}}^0},$$

для нахождения которых измеряют равновесные концентрации лигандов.

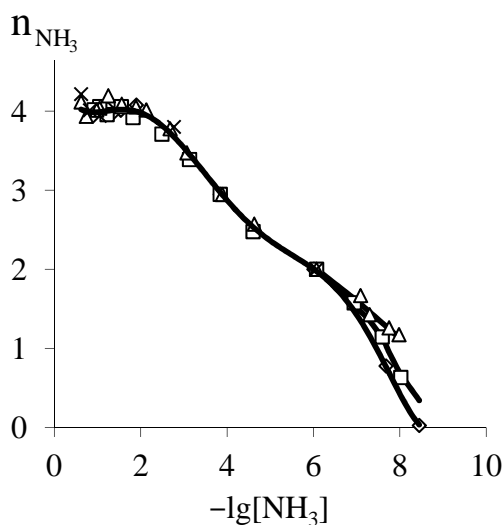


Рис.7. Зависимость функции образования аммиака от концентрации NH_4NO_3 , моль/дм³: 0,1 \diamond ; 0,5 \square ; 1,0 \triangle ; 3,0 \times

По результатам потенциометрии получены значения функции образования для аммиака \bar{n}_{NH_3} в транс-структуре $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{NO}_3]$ (рис.7).

В интервале значений $\bar{n}_{\text{NH}_3} \geq 2$ точки, полученные при различных концентрациях аммонийной соли, лежат практически на одной кривой, поскольку гидролиз комплексов не играет существенной роли. Напротив, для $\bar{n}_{\text{NH}_3} \leq 2$ среднее число молекул аммиака, связанных с центральным атомом палладия, воспроизводилось с некоторым разбросом, что подтверждает сложность определения функций образования по методу Бьеррума для $\bar{n}_{\text{NH}_3} < 1,2$.

Показано, что в результате обработки транс- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{NO}_3]$ аммиаком в равновесных условиях образуются тетраамминные комплексы палладия $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Замещение в транс-структуре $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{NO}_3]$ лигандов NO_3^- и NO_2^- молекулами NH_3 протекает при комнатной температуре и $\sim 25\%$ -ном избытке аммиака, что объясняется соизмеримым транс-влиянием NH_3 и NO_2^- для палладия (II), а также лабильностью аммиакатов палладия. Полное удаление аммиака из внутренней сферы соединения $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3\text{NO}_2]$ возможно при концентрации $\text{NH}_4\text{NO}_3 < 0,1$ моль/дм³.

При исследовании технологических элюатов выявлено, что в интервале $\text{pH} = 8,2-8,8$ в аммиачном растворе от растворения $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{NO}_3]$ металл, преимущественно, находится в виде $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2]^+$. Вытеснение нитрат-иона во внешнюю сферу комплекса обусловлено его меньшей способностью к комплексообразованию, по сравнению с нитрит-ионом. При дальнейшем повышении концентрации аммиака в растворе возможно образование тетраамминовых комплексов $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Итак, в первом объеме десорбции ($\text{Pd} \leq 60$ г/дм³) содержится $\sim 90\%$ элюируемого палладия в виде $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2]\text{NO}_3$; в последующих фракциях десорбции преобладает $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, вследствие относительного избытка ионов аммония.

В аммиачно-нитратных элюатах примесями являются медь и серебро, образующее комплексы: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$. При нейтрализации элюатов до $\text{pH} = 7-7,2$ осаждается 86,7–91,5 % серебра до остаточной концентрации в растворе 0,02–0,068 г/дм³, что не эффективно.

Поскольку аммиачные комплексы палладия и платины более прочные, чем у серебра, термодинамически возможно селективно выделить малорастворимые неорганические соединения серебра – из раствора, содержащего г/дм³: 29,7 Pd; 0,95 Pt; 0,1 Ag; 0,003 Cu; $\text{pH} \sim 9$, выделили иодид серебра ($\text{PR}_{\text{AgI}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$) до остаточной концентрации 0,001 г/дм³ Ag.

Перспективной представляется гидролитическая очистка элюатов от серебра щелочью с образованием $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2](\text{OH})$, когда определяющим фактором реакции является соотношение участвующих во взаимодействии молекул NH_3 и ионов OH^- . При параметрах щелочного гидролиза $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{NO}_3]$, обеспечивающих замещение лишь кислотных остатков NO_3^- и NO_2^- на OH^- с переводом палладия в водорастворимое соединение, избыток ионов OH^- над содержанием NH_3 создаст предпосылки для

количественного выделения серебра в виде гидроксида.

С целью определения поведения серебра в процессе щелочного гидролиза $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{NO}_3]$ проведены исследования с осадками палладия, которые распульповывали Ж/Т = 15–20 в воде при температуре 323 К, обрабатывали расчетным количеством 2,5 М раствора NaOH; через 1 час раствор (Т = 303 К) фильтровали и анализировали конечные продукты (табл.12).

Таблица 12. Результаты щелочного гидролиза после растворения $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{NO}_3]$

$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3\text{NO}_2]$ после перекристаллизации, %					$[\text{OH}^-]/$ $[\text{Pd}^{2+}]$	Электролит после растворения $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3\text{NO}_2]$ и гидролиза, г/дм ³			
м, г	Pd	Pt	Ag	Cu		V, мл	Pd	Pt	Ag
4	45,0	0,0065	0,089	менее $2 \cdot 10^{-3}$	4,50	150	12,6	0,0018	0,015
5	45,0	0,0065	0,089		2,50	105	21,4	0,0027	0,0048
5	45,0	0,0065	0,089		1,18	130	17,3	0,005	<0,001
5	40,8	0,0078	0,040		1,30	130	15,7	0,003	<0,001
20	40,8	0,0078	0,040		1,30	375	22,9	0,0065	<0,001

Палладий практически полностью переходил в раствор; осадки содержали гидроксид серебра. Селективное выделение серебра происходит при исходном отношении компонентов $C_{[\text{OH}^-]}/C_{[\text{Pd}^{2+}]} \leq 1,3$.

При $C_{[\text{OH}^-]}/C_{[\text{Pd}^{2+}]} > 2,5$ эффективность очистки палладия от серебра снижается из-за повышения растворимости AgOH.

Таким образом, очистка палладия от серебра и меди достигается осаждением $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3\text{NO}_2]$ из аммиачно–нитратных элюатов с предварительно удаленным иодидом серебра и/или щелочным гидролизом перекристаллизованной соли палладия.

После сорбционной очистки азотнокислый раствор серебра состава, г/дм³: 2–15 HNO₃; 3–4 NH₄⁺; 130–220 Ag; 0,015–0,03 Pt; ≤ 0,01Pd; 6–7,5 Cu; 0,02–0,06 Те, направляют в реактор для гидролитической очистки от меди и других металлов–примесей 25 %-ным водным аммиаком при следующих условиях: рН = 4,6–5,2; Т = 298 – 333 К; продолжительность 1–3 час.

Удельные скорости подачи реагентов и технологических потоков составляют, м³/час: 0,005–0,025 водный аммиак; 0,4–1 очищаемый раствор; 0,1–0,5 пульпа на фильтрацию; 0,2–1 фильтрат на осветление.

В результате очистки остаточная концентрация примесей в растворе составляет, г/дм³: ≤ 3,0–3,5 Cu; < 0,01–0,001 Те.

Осадок гидролитической очистки состава, %: 25–30 Ag; 0,1 Au; 20–25 Cu; 0,03–0,07 Pt; 0,002–0,03 Pd; 0,2–0,4 Те; 30–60 H₂O, без промывки направляют в отделение переработки шламов.

В четвертой главе исследованы электрохимические процессы, протекающие при электроэкстракции серебра из кондиционных азотнокислых электролитов.

Для изучения процесса образования анодных осадков проведены эксперименты по электроэкстракции серебра из азотнокислого и сернокислого

электролитов со следующими анодами: титан, покрытый активным слоем марганца (Ti–Mn) или платины (ПТА); окисно-рутеновый (ОРТА). Выявлено, что образование осадка на аноде из разных по природе электролитов происходит при схожих условиях – через 1–2 мин с момента подачи тока при напряжении на ячейке менее 2,0 В.

Значения потенциала валентных переходов серебра в процессе образования анодных осадков определены поляризационным методом в динамическом режиме со скоростью развертки потенциала 200–800 мВ/с, на модельных растворах (г/дм³: 50–150 Ag; 2–60 HNO₃), близких к промышленным электролитам (рис.8).

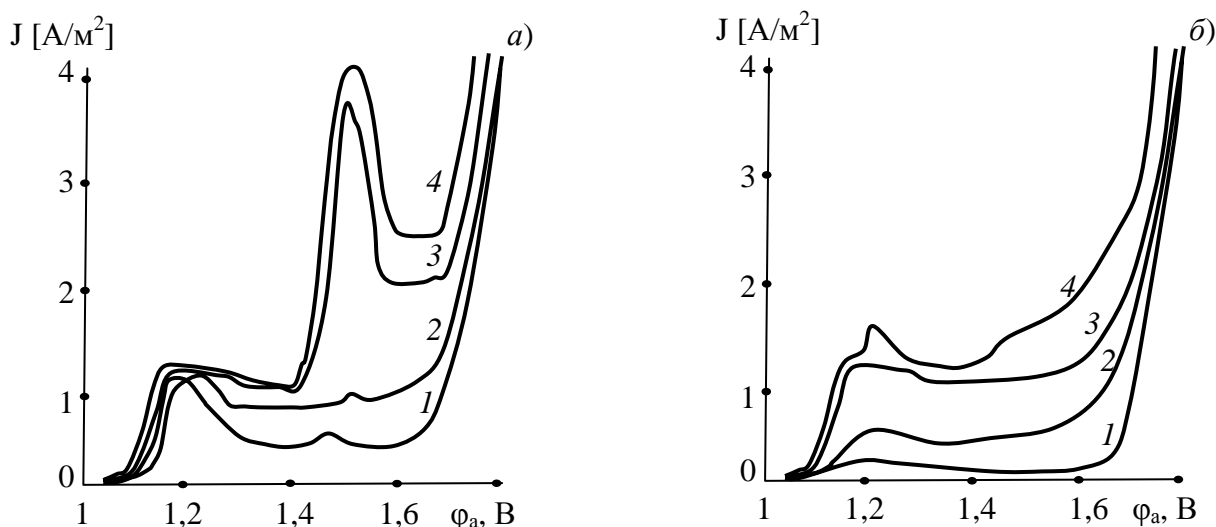


Рис.8. Зависимость плотности тока от величины анодного потенциала для электролитов состава, г/дм³: 50 Ag (а); 150 Ag (б); 60 HNO₃ (1); 40 HNO₃ (2); 30 HNO₃ (3); 20 HNO₃ (4).

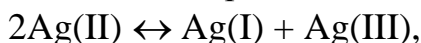
При относительно невысоких плотности тока ($j \leq 4$ А/м²) и концентрации серебра ($Ag \leq 50$ г/дм³) в электролите (20–60 г/дм³ HNO₃) на полярограммах присутствуют два пика (1,15–1,22 и 1,45–1,48 В), а также площадки снижающейся (1,22–1,4 и 1,48–1,62 В) и постоянной (1,4–1,65 и 1,62–1,68 В) плотностей тока (рис.8 а).

Высота второго пика при $\phi_a = 1,45–1,48$ В уменьшается с ростом концентрации азотной кислоты в диапазоне 20–60 г/см³.

При содержании в электролите серебра 150 г/дм³ первый пик роста плотности тока находится при тех же значениях потенциала 1,15–1,22 В, а второй пик ($\phi_a = 1,45–1,48$ В) практически отсутствует (рис.8 б). При увеличении ионной силы раствора высота пиков снижается.

Наличие пиков на полярограммах свидетельствует о протекании процесса окисления серебра $Ag^I - Ag^{II}$, а площадки постоянной плотности тока, очевидно, соответствуют предельно-диффузионному току.

При увеличении исходной концентрации серебра до 150 г/дм³ и превышения количества одновалентного серебра, обеспечивающего устойчивость Ag(III), происходит подавление реакции диспропорционирования:



растут предельно-диффузионные плотности тока и происходит сглаживание второго пика при $\varphi_a = 1,45\text{--}1,48$ В. При высоких плотностях тока $j = 100\text{--}2000$ А/м² на аноде совместно выделяются осадок и кислород.

Для идентификации форм нахождения серебра в растворах сняты электронные спектры поглощения – ЭСП (рис.9) исходных электролитов (кривая 1); модельных систем двухвалентного серебра, полученных добавлением персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в азотнокислый раствор серебра, с последующим растворением образующегося осадка в азотной кислоте (кривая 2); растворов выщелачивания промышленных анодных осадков азотной кислотой (кривая 3).

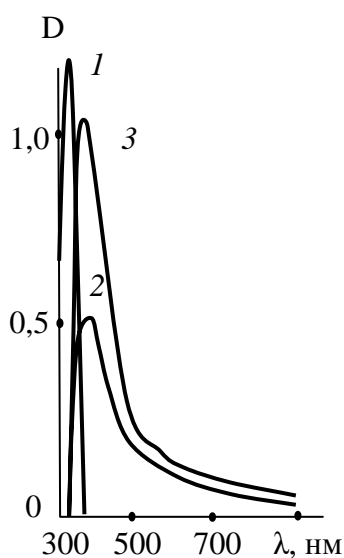


Рис.9. Зависимость оптической плотности растворов серебра: Ag^{I} (1); Ag^{II} (2,3), от длины волны

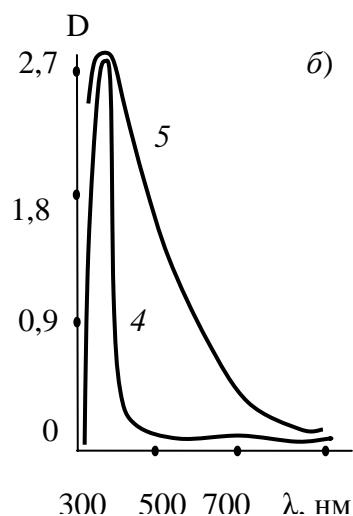
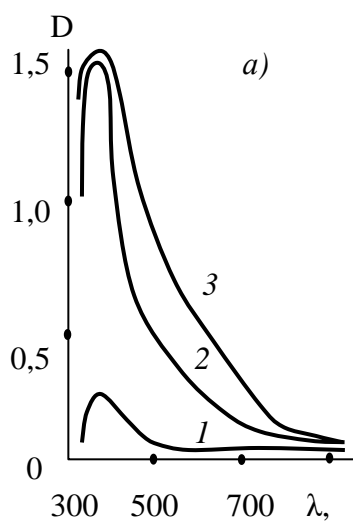


Рис.10. Зависимость оптической плотности растворов состава, г/дм³: 75 (а), 150 (б) Ag; 50 (а), 100 (б) HNO_3 при потенциалах, В: 1,5 (1), 1,6 (2), 1,8 (3,4), 1,9 (5) от λ

Установлено, что спектр одновалентного серебра состоит из длинноволнового края интенсивной полосы поглощения, начинающейся с 320 нм, и не имеет других полос поглощения в интервале 370–1200 нм.

Спектр модельных растворов двухвалентного серебра имеет пик на границе ультрафиолетовой и видимой областей поглощаемого излучения ~385 нм, который с течением времени смещается к 370 нм, что соответствует литературным данным ($\lambda = 350\text{--}500$ нм).

На спектре раствора, полученного при растворении промышленного образца анодного осадка, имеется пик с максимальной оптической плотностью $D = 1$ в диапазоне 380–400 нм, что подтверждает присутствие серебра с валентностью больше единицы в составе анодного осадка.

При окислении серебра в ходе электроэкстракции из электролита (г/дм³: 75 Ag; 50 HNO_3) при анодном потенциале $\varphi_a = 1,5$ В оптическая плотность раствора возрастает вследствие окрашивания, обусловленного появлением ионов серебра с валентностью больше единицы (рис.10, кривая 1).

Более яркое окрашивание раствора в анодной области, обусловленное количественным появлением ионов Ag(II) , отмечено при $\varphi_a \geq 1,6\text{--}1,9\text{ В}$, при этом максимальная оптическая плотность $D = 1,5\text{--}2,7$ в диапазонах λ , нм: 350–380 (рис.10а); 385–390 (рис.10б).

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что анодный осадок содержит соединения серебра: оксинитрат $\text{Ag(NO}_3\text{)}(\text{Ag}_6\text{O}_8)$ (ICDD 01–071–0904); оксид Ag_2O_2 (ICDD 00–051–0945) в незначительном количестве, вследствие низкой стабильности оксинитрата серебра.

Термогравиметрическими исследованиями анодного осадка в атмосфере аргона установлено ступенчатое уменьшение массы образца (ТГ), %: 8,3 (95–180 °С); 3,0 (180–380 °С); 8,7 (380–455 °С). На кривой скорости убыли массы (ДТГ) выявлены четыре минимума при температурах, °С: 124, 134, 158, 450.

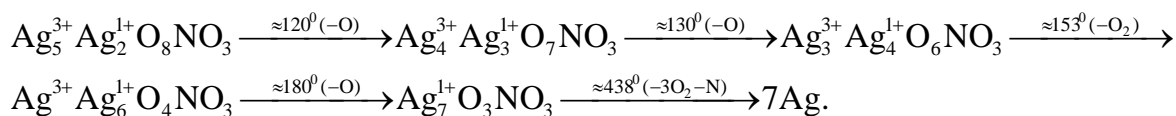
На кривой теплового потока (ДСК) синхронно уменьшению массы образца зафиксированы один экзотермический (134 °С) и два эндотермических эффекта (207 и 452 °С).

Анализ образующихся газов показал значительное содержание кислорода при интенсивном изменении массы с максимумами значений ионного тока (а.е.м. 32) при 137 и 451 °С. При нагреве образцов выше 250 °С повышается уровень ионных токов (а.е.м. 30 и 46), характерных для оксидов азота NO и NO_2 , с максимумом при 439 °С.

Основной компонент анодного осадка $\text{Ag(NO}_3\text{)}(\text{Ag}_6\text{O}_8)$ в интервале 95–290 °С разлагается с выделением кислорода, образованием AgNO_3 и промежуточного AgO .

Эндотермический эффект при 207 °С обусловлен, вероятно, плавлением фазы AgNO_3 с образованием монооксида серебра и кислорода в интервале температур 250–500 °С и дальнейшим разложением AgO на исходные компоненты.

Полученные экспериментальные данные не противоречат известной схеме температурных превращений соединений серебра в анодном осадке с установленным химическим составом:



Выявлены основные физико-химические характеристики катодного процесса электроэкстракции серебра из азотнокислых растворов, определяющие наибольшее значение коэффициента использования тока и минимальное содержание металлов–примесей в катодном осадке, при промышленном аффинаже серебра.

Установлено, что при увеличении кислотности электролита катодный потенциал сдвигается в область отрицательных значений, а при возрастании концентрации серебра – в область положительных значений, снижая перенапряжение восстановления на катоде и увеличивая коэффициент использования тока по серебру.

Для интервала концентраций серебра, равном 10–20 г/дм³, сдвиг потенциала катода в положительную область гораздо больше, чем при 20–30 г/дм³ Ag, что свидетельствует о большей возможности совместного осаждения на катоде с серебром металлов–примесей, обладающих меньшими электроположительными потенциалами, например, меди в случае ее присутствия в электролите (кривая 1, рис.11).

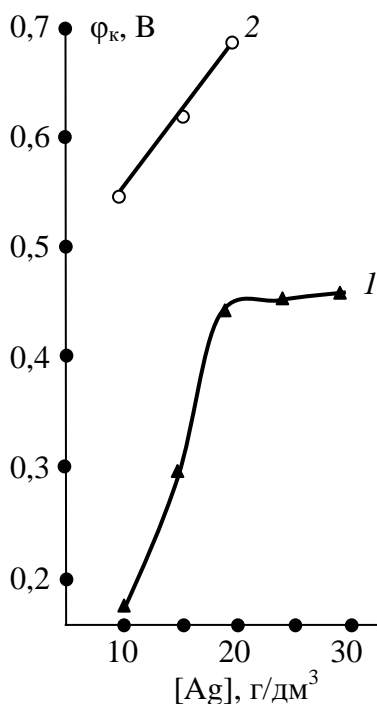


Рис.11. Зависимость величины потенциала катода от концентрации серебра в электролите при плотности тока 610 А/м². Материал электрода: титан (1), серебро (2)

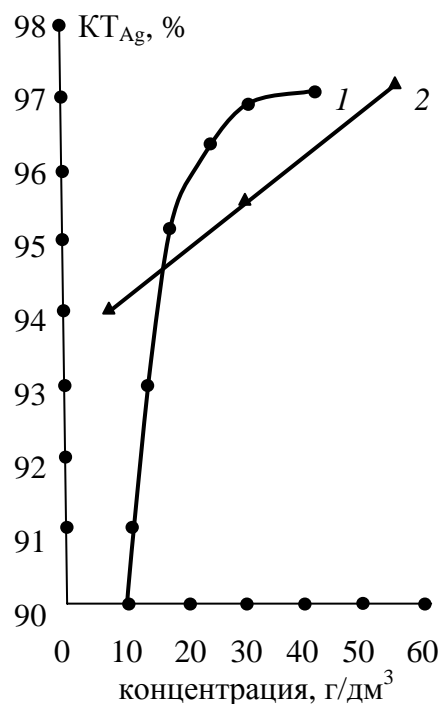


Рис.12. Зависимость коэффициента использования тока при выделении металла от концентрации в электролите серебра (1) и азотной кислоты (2) при катодной плотности тока 685 А/м²

Для моделирования условий, когда титановая поверхность катода покрыта первыми кристаллами серебра, поляризационные зависимости сняты с использованием серебряного стержня. В слабоконцентрированных электролитах (г/дм³: 10–40 Ag; 7,5–15 HNO₃) отмечена та же тенденция, что и на титановом электроде – перенапряжение катода увеличивается с уменьшением концентрации металла и увеличением кислотности растворов.

На серебряном стержне электроосаждение металла происходит с высокой скоростью при минимальном перенапряжении – потенциалы катода близки к стандартному значению 0,77 В (кривая 2, рис.11).

При увеличении концентрации серебра с 10 до 40 г/дм³ в растворе 70 г/дм³ азотной кислоты при катодной плотности тока 685 А/м² коэффициент использования тока при выделении металла возрастает, вначале с 90 до 96% (10–20 г/дм³ Ag), а затем до 97 % (20–40 г/дм³ Ag) (рис.12, кривая1).

Структура и гранулометрический состав (d_{cp}) образующихся катодных осадков также зависят от исходной концентрации серебра в электролите: мелкокристаллический остроконечный ($d_{cp} = 1\text{--}10$ мкм; $10 \text{ г/дм}^3 \text{ Ag}$); нитевидные дендриты ($d_{cp} = 20\text{--}70$ мкм; $20 \text{ г/дм}^3 \text{ Ag}$); скругленные дендриты, сплетенные в нити ($d_{cp} \geq 100$ мкм; $30\text{--}40 \text{ г/дм}^3 \text{ Ag}$).

В растворе, содержащем 20 г/дм^3 серебра, с ростом концентрации кислоты с 5 до $60 \text{ г/дм}^3 \text{ HNO}_3$ (более чем в 10 раз), коэффициент использования тока при выделении металла возрастает незначительно: с 94 до 97% (рис.12, кривая 2), что, вероятно, связано с увеличением электропроводности электролита и более равномерным распределением тока. При этих условиях образуются дендритные осадки с размером частиц $d_{cp} = 5\text{--}50$ мкм.

Катодная плотность тока опосредованно, через структуру образующегося осадка, может влиять на величину коэффициента использования тока при выделении серебра. Например, при снижении плотности тока, увеличении концентрации ионов металла, температуры и скорости циркуляции электролита происходит укрупнение частиц катодного порошка за счет электрохимической реакции, протекающей при более высокой концентрации серебра в прикатодном поверхностном слое, что, в конечном итоге, приводит к возрастанию коэффициента использования тока.

Выявлено, что с увеличением катодной плотности тока ($330\text{--}1370 \text{ А/м}^2$) коэффициент использования тока при выделении серебра уменьшается в электролитах по мере увеличения концентрации азотной кислоты с 20 до 60 г/дм^3 , соответственно, с 96 до 86 % и с 99 до 93 %. Причем, в более кислых электролитах значения KT_{Ag} выше на 3-7,5 %, при одинаковом значении плотности тока, что, вероятно, обусловлено формированием на катоде первоначального слоя с большей поверхностью. Кроме того, присутствие многозарядных ионов $Ag(II)$ в растворах с низкой кислотностью также способствует уменьшению значений KT_{Ag} .

В ходе проведенных исследований установлены оптимальные интервалы технологических параметров процесса электроэкстракции серебра из азотнокислых электролитов (г/дм^3 : $\geq 10 \text{ Ag}$; $5\text{--}60 \text{ HNO}_3$) при $J_k = 320\text{--}900 \text{ А/м}^2$, обеспечивающие получение дендритного осадка ($d_{cp} \leq 100$ мкм) кристаллического серебра с высоким коэффициентом использования тока – не менее 90 %.

Выявленные закономерности нашли подтверждение в ходе опытно-промышленных испытаний электроэкстракции серебра с продолжительностью цикла 18 часов из электролита состава, г/дм^3 : $180\text{--}50 \text{ Ag}$; $5\text{--}55 \text{ HNO}_3$), при катодной плотности тока 660 и 825 А/м^2 . По результатам проведенных опытно-промышленных испытаний показана возможность повышения плотности тока до $\sim 900 \text{ А/м}^2$, при допустимой концентрации азотной кислоты в электролите $\leq 70 \text{ г/дм}^3$ и коэффициенте использования тока 91,0–93,5 %.

В пятой главе исследован процесс селективного выделения палладия из аммиачно-нитратных элюатов десорбции МПГ из ионита ВП-1П. Скорости реакций катодного восстановления катионных комплексов платиноидов

$[\text{Me}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2]^+$ из аммиачно–нитратных растворов зависят, прежде всего, от концентрации ионов металлов в электролите и потенциала электрода. Сдвиг равновесного потенциала металлов в отрицательную сторону для восстанавливаемых компонентов будет зависеть от устойчивости комплексного соединения, состава и температуры раствора, плотности тока.

Определение констант нестойкости комплексов платиновых металлов в растворах затруднено из-за возможного образования полилигандных соединений $[\text{Me}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{NO}_3]$. Однако образование более устойчивых тетраамминных катионных комплексов платины $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($\ln\beta = 35,3$), по сравнению с палладием $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($\ln\beta \approx 30$), теоретически может создать предпосылки для селективного выделения последнего.

Для изучения электрохимического поведения платины и палладия в составе аммиачно–нитратных растворов сняты катодные поляризационные кривые в растворах, содержащих ионы палладия(II) и платины(II) как отдельно, так и совместно.

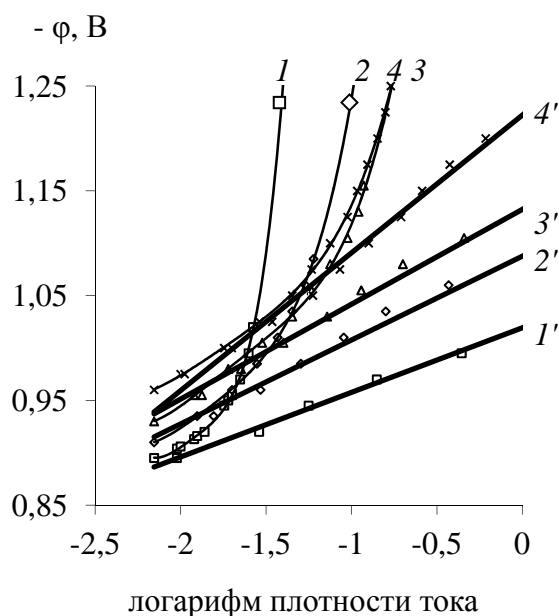


Рис.13. Катодные поляризационные кривые восстановления Pd(II) , г/дм³: 10 (1,1'); 20 (2,2'); 30 (3,3'); 40 (4,4'), в тафелевских координатах (1-4); с учетом поправки на диффузионные ограничения (1'-4')

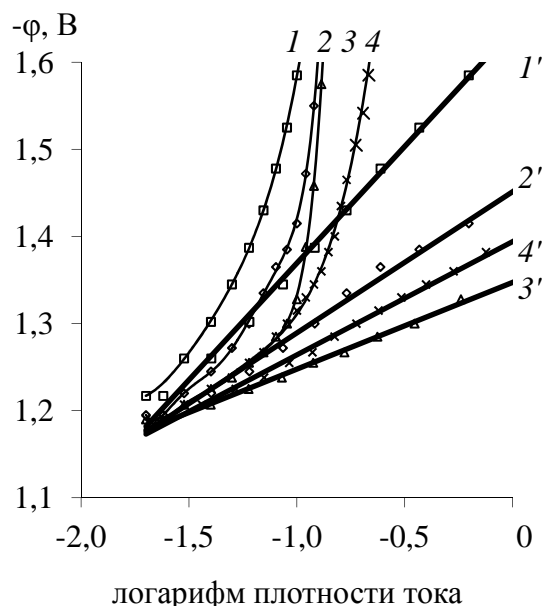


Рис.14. Катодные поляризационные кривые восстановления Pt(II) , г/дм³: 0,5 (1,1'); 1 (2,2'); 1,5 (3,3'); 1,9 (4,4'), в тафелевских координатах (1-4), с учетом поправки на диффузионные ограничения (1'-4')

Характер изменения поляризационных кривых восстановления палладия и платины, построенных в тафелевских координатах (рис.13, 14), свидетельствует о том, что наряду с невысокой скоростью собственно электрохимического восстановления комплексов металлов в исследованных растворах выявлены диффузионные ограничения, возникающие при достаточно высоких уровнях поляризации.

С ростом концентрации металла в растворе значения коэффициента

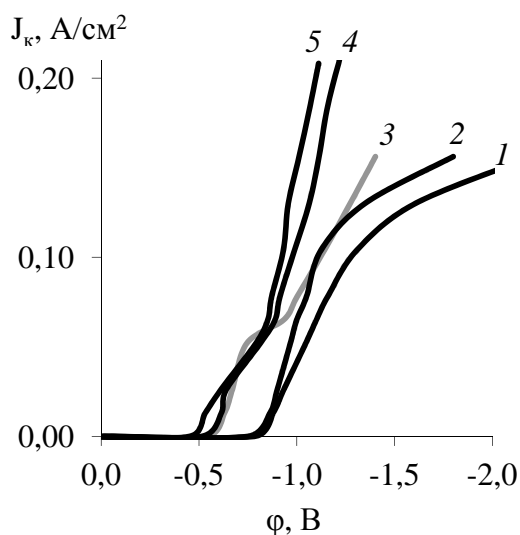


Рис.15. Поляризационные кривые восстановления Pd(II) и Pt(II) в растворах состава, г/дм³: Pd: 0 (1,2); 20 (3-5); Pt: 0 (3); 0,5 (1,4); 1,0 (2,5)

переноса α_k для Pt увеличиваются, а для Pd – уменьшаются. Небольшие по величине $\alpha_k = 0,23-0,51$ для палладия и платины в исследуемых электролитах указывают на преобладание диффузионного механизма при катодном восстановлении. В связи с тем, что $i_o^{Pd} < i_o^{Pt}$ и $\Delta\epsilon^{Pd} < -\Delta\epsilon^{Pt}$, существуют теоретические предпосылки для преимущественного выделения палладия из аммиачно-нитратных растворов электроэкстракционным осаждением, при контролируемых величинах потенциала или катодной плотности тока.

Установлено, что в растворах с постоянным содержанием палладия (20 г/дм³) катодное восстановление платины протекает более полно, особенно при увеличении ее концентрации, сопровождающемся уменьшением более, чем на 0,1 В, перенапряжения осаждения металлов.

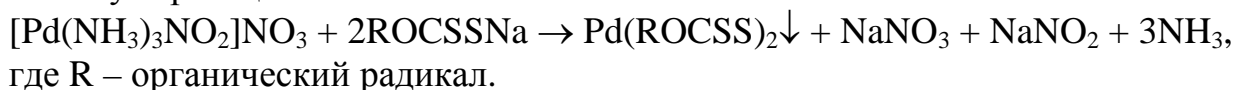
Перегиб поляризационной кривой при плотности тока 0,063 А/см², характерный для индивидуального раствора палладия (рис.15, кривая 3), в смешанных растворах заметно сглаживается при увеличении концентрации платины до 1 г/дм³ (рис.15, кривые 4,5), что свидетельствует о совместном разряде ионов палладия и платины.

Сопоставляя скорости разряда ионов Pd^{2+} и Pt^{2+} при значениях катодного потенциала $-(0,5-0,7)$ В (рис.15, кривые 3–5), можно предположить, что восстановление ионов палладия с образованием осадка протекает в 2–3 раза быстрее, чем при его выделении из индивидуальных растворов, за счет образования биметаллического сплава, когда разряд ионов палладия сопровождается деполяризацией.

Однако, несмотря на значительные различия в скоростях и потенциалах восстановления палладия и платины (рис.13, 14), в коллективных растворах металлов, исходя из формы поляризационных кривых (рис.15), не выявлено площадок предельных токов для каждого из металлов, что делает невозможным осуществление селективного разряда ионов платины и палладия.

Для раздельного осаждения палладия и платины из аммиачно-нитратных растворов (г/дм³: 27,9 Pd; 0,4 Pt; 0,1 Ag) выбраны распространенные соединения класса сульфгидрильных реагентов – ксантогенаты: этиловый (ЭХ); бутиловый (БХ), и 2–меркаптобензотиазол (МБТ).

Осаждение палладия (β , %) растворами (4–20 %) ксантогенатов соответствует реакции:



Предельным показателем селективности для образующихся осадков

выбрано отношение $\text{Pd/Pt} = 2000$, соответствующее марке ПдАП–2.

При стехиометрически необходимом количестве ЭХ и БХ палладий выделяется из раствора практически нацело – $[\text{Pd}]_{\text{ост}} \leq 0,001 \text{ г/дм}^3$. Состав полученных осадков идентифицирован, как $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCSS})_2\text{Pd}$ и $(\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS})_2\text{Pd}$ – получено/рассчитано палладия, %: 32,1/30,54; 26,65/26,31, соответственно.

Соосаждение серебра составило ~ 90 %, несмотря на разницу в произведениях растворимости их ксантогенатов: $4,4 \cdot 10^{-19} \text{ AgЭХ}$; $5,5 \cdot 10^{-22} \text{ Pd(ЭХ)}_2$.

При выделении палладия ($\beta > 90 \%$) с расходом ксантогенатов 75–80 % от стехиометрически необходимого, содержание палладия в осадках в пересчете на элемент составило 99,83–99,86 %: минимально допустимый уровень Pd/Pt получен при β , %: 92 – этилксантогенат; 97 – бутилксантогенат.

Температура процесса не оказывает значительного влияния на полноту осаждения палладия и серебра, в отличие от платины, которая соосаждается при повышении температуры более заметно: с 0,7 до 1,4 %, тем самым ухудшая показатель селективности. Удовлетворительное качество осадков достигнуто в интервале температур 288–293 К.

Степень соосаждения платины увеличивалась с ростом значений pH от 7,7 до 10,4, особенно заметно – в области $\text{pH} \approx 9$. При степени осаждения палладия ~80 % от исходного содержания в растворе платина соосаждалась на 1,0–1,5 % ($\text{pH} = 7,7\text{--}8,4$) и на 5,4 % ($\text{pH} = 9,2$).

Поскольку соединения платины Pt(IV) не образуют с ксантогенатами нерастворимых соединений, для селективного выделения палладия из элюатов необходимо предварительно окислить платину Pt(II), входящую в состав комплексов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2]^+$.

Окислителем аммиакатов платины выбран пероксид водорода, который, в отличие от азотной кислоты, не окисляет тетрааммины палладия(II). Осаждение палладия осуществляли 4%-ным раствором БХ в количестве 60% от стехиометрически необходимого при температуре 290 К.

Степень осаждения палладия и серебра не изменилась, а переход платины в осадок при удельном расходе H_2O_2 в интервале 6–9 г/г Pt значительно уменьшился.

Дальнейшее повышение расхода пероксида H_2O_2 до 10–20 г/г Pt постепенно снижает селективность выделения палладия.

Для установления влияния концентрации ксантогената на селективность осаждения палладия использовали (4–20) %-ные растворы БХ при 80 %-ном расходе от стехиометрически необходимого количества.

Показано, что с увеличением концентрации осадителя при неизменной степени осаждения палладия переход платины в осадок возрастает в 4,5 раза.

При степени осаждения палладия $\beta > 70 \%$ от исходного содержания в растворе (4–6) %-ным раствором БХ максимальная селективность его выделения ($\text{Pd/Pt} = 5000\text{--}6000$) достигается при выявленных оптимальных параметрах: $\text{pH} = 8\text{--}9$; $T = 283\text{--}293 \text{ К}$; расход окислителя (H_2O_2) 6–9 г/г Pt.

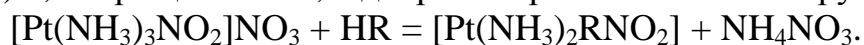
В связи с изменяющимся составом растворов десорбции определили значения минимально допустимого в них соотношения Pd/Pt, при которых селективность осаждения палладия сохраняется.

С увеличением отношения Pd/Pt в растворе в интервале 15–70 селективность осаждения с использованием БХ возрастает. При осаждении из растворов с $\text{Pd/Pt} \leq 15$ приемлемую селективность осаждения достигали лишь при (55–60) %-ном извлечении палладия.

Итак, достигнуто раздельное осаждение Pd и Pt бутилксантогенатом с получением палладиевого продукта, в который переходит ~ 90 % металла от исходного содержания в растворе, и фильтрата, содержащего до 90 % платины от исходного количества. Содержание Pd и Pt в данных полупродуктах составляет, в пересчете на металл, не менее 99,8%; при доочистке $\geq 99,9$ %.

Доочистку (кондиционирование) ксантогенатных осадков палладия от примесей осуществляли растворами комплексообразователя – тиокарбамида (Thio), связывающего медь и серебро в кислой среде в более прочные и устойчивые комплексы: при (0,67–5,14) %-ном извлечении палладия в раствор достигнута кратность очистки: 1,5–7,4 палладия от платины; 1,1–44,7 палладия от серебра. Оптимальные параметры кондиционирования: температура 312 ± 5 К; концентрация, г/дм³: $44,8 \pm 3$ HCl; $18,9 \pm 3$ Thio; Т:Ж = 1:(5,2 \pm 0,5).

Получение товарного платинового продукта из очищенных от примесей аммиачных растворов основано на осаждении металла МБТ (каптаксом) $\text{C}_6\text{H}_4\text{SC}(\text{SH})\text{N}$, сокращенно HR, в депротонированной по SH–группе форме R:



При расходе осадителя 12–14 г/г Pt в растворе осаждали до 75–90 % платины, содержащейся в растворе; остаточная концентрация платины составляла 0,06–0,07 г/дм³. При подкислении растворов с выделившимся осадком платины азотной кислотой (20 г/дм³) образуется дополнительное количество осадка: остаточное содержание платины в растворе 0,002–0,007 г/дм³.

Комплексы Pd и Pt с МБТ относятся к соединениям диамминного типа.

В шестой главе представлены результаты промышленной эксплуатации электроэкстракционной технологии аффинажа серебра (рис.16).

Гидротермальное растворение ЗСС в присутствии нитрата аммония позволяет получить электролит (I), пригодный по составу как для переработки по технологии “классического” аффинажа с использованием электрорафинирования сплава для восполнения дефицита серебра подпиткой получаемого раствора, богатого по металлу, так и для электроэкстракционного извлечения серебра после предварительной очистки от металлов–примесей.

Вследствие постоянной регенерации и стабильной концентрации регулируемых микропримесей оборотные азотнокислые растворы серебра без замены функционируют в технологии аффинажа серебра на протяжении всего периода действия технологического передела (табл.13).

Содержание оксидов азота в газовой фазе после гидрозатвора не превышает значение ПДВ $\leq 0,5$ г/с, (≤ 1 г/м³) и фактически составляет 0,069 г/с, а суммарная концентрация оксидов азота в рабочей зоне $\text{NO}_x \leq 0,03$ мг/м³.

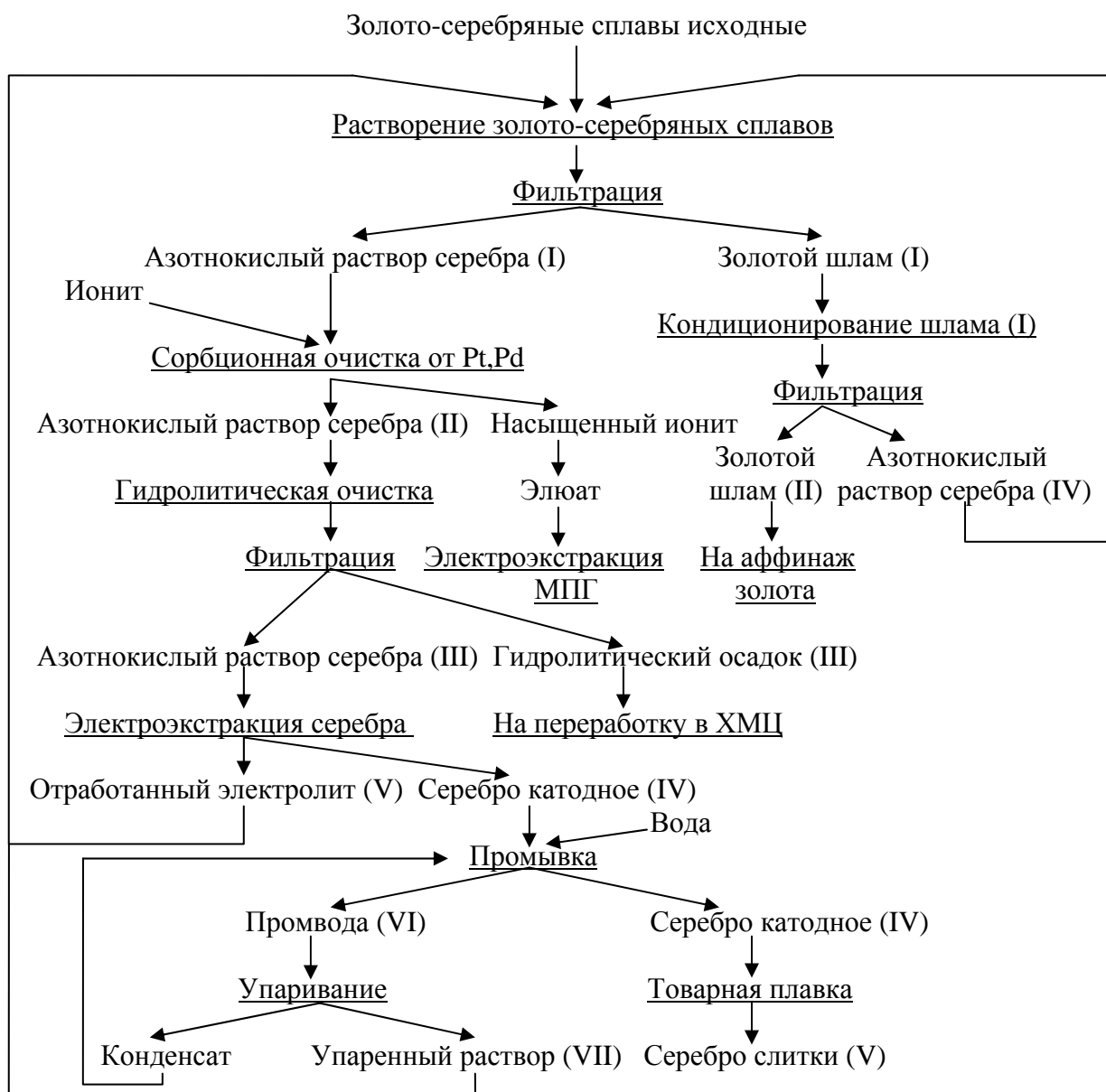


Рис.16. Принципиальная схема технологии аффинажа серебра

Промышленная реализация разработанной технологии при установленных оптимальных технологических параметрах подтвердила ранее полученные результаты извлечения серебра, стадийное/суммарное, %:

- 96,36/96,36 в раствор (I) из растворенной части ЗСС;
- 97,66/99,915 в раствор (IV) при кондиционировании шлама (I);
- 99,1/95,49 в раствор (III) после очистки раствора (II);
- 99,91/95,4 в катодный осадок (IV) при электроэкстракции;
- 95,4/95,4 в товарные слитки (V);
- 4,5 возврат в технологический передел с отходами производства.

За счет комплексной переработки ЗСС с выделением концентрата платиноидов получены реальный экономический и экологический эффекты, млн.руб./год:

- 20,4 экономический;
- 2,0 природоохранный.

Таблица 13. Содержание микропримесей в оборотных Ag-растворах

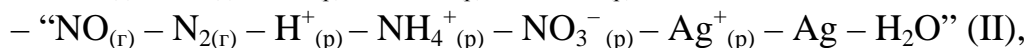
Компонент, г/дм ³	Дата выполнения анализа							
	27.04. 1999 г.	23.10. 2006 г.	12.04. 2007 г.	16.07. 2008 г.	16.01. 2008 г.	12.02. 2009 г.	11.12. 2009 г.	10.11. 2010 г.
Ni	0,25	0,096	0,14	- *)	0,074	0,1	-	-
Na	1,8	2,7	-	-	0,085	1,69	-	-
Ca	1,04	-	-	-	1,6	1,06	-	-
Mg	0,48	2,7	-	-	4,5	3,13	-	-
Zn	0,054	0,015	0,058	-	0,02	0,03	-	-
Cd	0,0018	<0,0005	-	-	<0,0005	<0,001	-	-
Al	0,013	-	-	-	0,0009	0,001	-	-
Pb	0,09	0,032	0,034	0,041	0,021	0,0017	0,074	0,061
Fe	0,001	0,012	0,014	<0,01	0,001	0,002	0,0014	0,0024
Sb	0,0009	-	-	-	<0,0005	-	-	-
Ti	-	<0,0005	-	-	<0,0005	-	-	-
Mo	-	<0,0005	-	-	-	-	-	-
Mn	-	0,0094	> 0,14	-	-	0,02	-	-
SO ₄ ²⁻	1,4	-	-	-	0,007	0,16	-	-
Rh	-	-	> 0,14	-	-	0,2	-	0,009
Se	-	-	-	< 0,01	-	<0,001	-	<0,001

- *) данный элемент не анализировали

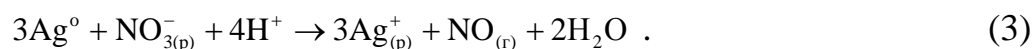
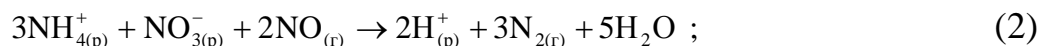
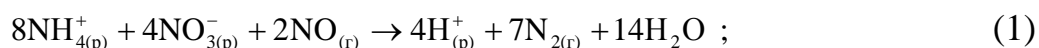
ВЫВОДЫ

1. Применение электроэкстракции в производстве серебра исключает недостатки классического метода аффинажа: повышенные требования к исходному сплаву и раствору электрорафинирования; необходимость регенерации отработанного электролита и утилизации концентрированных азотнокислых растворов после обработки золотого шлама; выделение газообразных оксидов азота при подготовке свежего электролита; высокая доля драгметаллов в незавершенном производстве.

2. Для гидротермальных условий уточнена стехиометрия процесса дефиксации связанного азота в системах без серебра (I) и с серебром (II):

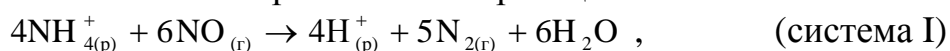


описываемая, соответственно, двумя (1,2) и тремя (1–3) линейно независимыми реакциями:



Для определения изменения концентрации компонентов системы (I) достаточно знать содержание ионов NH_4^+ и H^+ , а дополнительно для системы (II) – содержание ионов Ag^+ .

В изолированных, замкнутых системах все химические взаимодействия компонентов можно свести к оригинальным реакциям:



Согласно уравнениям (1) и (2) наличие в системе нитрата аммония частично компенсирует затраты азотной кислоты на растворение ЗСС.

3. Выявлены эмпирические зависимости скорости дефиксации связанного азота V_1 и V_2 при отсутствии внешнедиффузионных затруднений для интервалов температур, К: 353–373 и 373–393, соответственно:

$$V_1 = 3,8 \cdot 10^6 [\text{NH}_4^{+}]_{\text{исх}}^{0,76} \cdot P_{\text{NOисх}}^{0,73} \cdot \exp(-8942/T);$$

$$V_2 = 9,1 [\text{NH}_4^{+}]_{\text{исх}}^{0,76} \cdot P_{\text{NOисх}}^{0,73} \cdot \exp(-4087/T).$$

Определены кинетические характеристики и получено уравнение, которое описывает скорость растворения серебра в азотной кислоте (0,5–1,2 г–моль/дм³ HNO₃) при температуре 363–393 К:

$$V = 7,859 \cdot 10^6 [\text{HNO}_3]^3 \cdot S \cdot \exp(-15246,1/T).$$

4. При недостаточной интенсивности перемешивания ($Re \leq 4 \cdot 10^4$), температуре 353–373 К, избыточном давлении 0,05 МПа, взаимодействие ионов аммония с оксидом азота протекает во внешнедиффузионной области; при значениях $Re \geq 4,55 \cdot 10^4$ – в кинетической области; в интервале температур 373–393 К – в области смешанной кинетики.

Скорость дефиксации связанного азота остается неизменной при концентрации азотной кислоты свыше 0,005 г–моль/дм³.

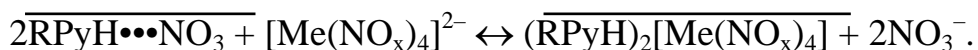
При повышении парциального давления оксида азота с 0,05 до 0,1 МПа сокращается температурный интервал перехода процесса из кинетической области в смешанную – с 353–373 до 353–363 К.

5. Растворение серебра с добавками нитрата аммония при $\omega > 11,67 \text{ с}^{-1}$ и $T \geq 363 \text{ К}$ протекает в переходной области. При увеличении концентрации нитрата аммония в растворе усиливается диффузионное торможение процесса растворения серебра; порядок реакции по HNO₃ и NH₄NO₃ близок к единице.

6. Оптимальными параметрами растворения золото-серебряного сплава являются: концентрации исходные/остаточные, г/дм³: 150–160/3–5 HNO₃; 10–13/2–3 NH₄NO₃, $P_{\text{изб.}} = 0,05 \text{ МПа}$, избыток серебра по отношению к стехиометрическому количеству $\text{Ag}/\text{HNO}_3 = 2\text{--}4$, $T = 373\text{--}383 \text{ К}$.

Содержание монооксида азота NO в газовой фазе при наличии или отсутствии в растворе нитрата аммония составляет, соответственно, 0,4 г/м³ и 390,0 г/м³.

7. Получение кондиционного электролита для электроэкстракции серебра осуществляют двухстадийной очисткой от примесей: сорбционная на винилпиридиновом анионите ВП–1П от палладия и платины (МПГ); гидролитическая – от меди и теллура. Сорбция ионов МПГ протекает, преимущественно, с участием в комплексообразовании лигандов (нитрат– и нитрит–ионов), образующих ониевые соединения по схеме:



Платина сорбируется в составе тетранитритных $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ и цис–динитритодиаминовых $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]^0$ комплексов.

8. Ионы МПГ из ионита элюировали аммиачно–нитратными растворами с образованием комплексов:

– катионы $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ легко десорбируются, их доля в элюате увеличивается с ростом температуры и концентрации аммиака;

– цис– $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]^0$ малорастворимые, препятствуют десорбции платины из внутренней сферы зерен ионита;

– катионы $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2]^+$ образуются в богатых фракциях (~ 60 г/дм³ Pd) элюатов; при воздействии азотной кислотой происходит замещение координированного аммиака с выделением ранее неизвестного соединения транс– $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{NO}_3]$:



Разработана технологическая схема получения марочного палладия, включающая осаждение $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{NO}_3]^0$ из богатых фракций элюатов, перекристаллизацию полученного осадка, очистку от серебра, восстановление палладия. Бедные фракции ($\text{Pd} \leq 5$ г/дм³) элюата, содержащие ~ 15 % металла, возвращают в технологический цикл.

9. При электроэкстракции серебра, независимо от природы электролита и материала анода, формируется анодный осадок, основным компонентом которого является соединение $\text{Ag}(\text{NO}_3)(\text{Ag}_6\text{O}_8)$, образующееся при окислении ионов серебра(I) до более высокой степени +2 и последующего их диспропорционирования: $2\text{Ag}(\text{II}) \leftrightarrow \text{Ag}(\text{I}) + \text{Ag}(\text{III})$, при условии наложения поляризации и достижения пороговой концентрации $\text{Ag}(\text{I})$ и $\text{Ag}(\text{II})$.

Установлено, что при потенциале 1,2–1,45 В окисление катионов $\text{Ag}(\text{I})$ до $\text{Ag}(\text{II})$ происходит на аноде, а не в объеме электролита.

10. Экономически эффективные показатели электроэкстракции серебра – коэффициент использования тока ($\text{КТ}_{\text{Ag}} \geq 95\%$) и требуемая морфология катодного осадка (крупные скругленные дендриты, сплетенные в нити; $d_{\text{ср}} \geq 100$ мкм) зависят от состава электролита, катодной плотности тока и достигаются при: $[\text{Ag}^+] > 10$ г/дм³; $[\text{HNO}_3] < 70$ г/дм³; $I_{\text{кат}} = 600\text{--}700$ А/м².

11. Электроэкстракцию платины и палладия рекомендуется осуществлять из электролита состава исходный/конечный, г/дм³: 0,1–8/0,05 Pt; 1–50/0,01 Pd; 0,01–0,5 Ag, при токовой нагрузке и напряжении на электролизной ванне, соответственно, 150–250 А и 8–12 В в течение 12–20 час с получением концентрата МПГ следующего состава, %: 30 Pt; 50–90 Pd; 8 Ag; 0,2 Au.

12. Разработанный способ изготовления малоизнашиваемых ПТА позволяет: получать аноды необходимых размеров с регулируемой толщиной активного слоя платины; при необходимости осуществлять регенерацию поврежденного покрытия; обойтись без специализированного оборудования; возвращать рабочие растворы аффинажного производства в основную технологию (замкнутая по раствору технология).

13. Электрохимическим методом невозможно осуществить селективный разряд ионов платины и палладия на катоде из аммиачно–нитратных электролитов десорбции МПГ. Осаждение более 70% палладия селективно от платины достигнуто при использовании 4–6 % раствора бутилксантогената; максимальная селективность выделения ($Pd/Pt = 5000–6000$) достигается при следующих параметрах: $pH = 8–9$; $T = 283–293\text{ K}$; расход окислителя (H_2O_2) 6–9 г/г Pt.

Получены палладиевый продукт, в который переходит ~ 90% палладия от его исходного содержания в растворе, и фильтрат, содержащий до 90% платины от общего количества, которую затем осаждают с использованием 2–меркаптобензотриазола.

Содержание МПГ в данных полупродуктах составляет, в пересчете на металл, $\geq 99,8\%$; при доочистке получены одноименные товарные продукты – не менее 99,9% палладия и платины.

14. Методами компьютерного моделирования и многомерного регрессионного анализа получены аналитические выражения, адекватно описывающие количественные закономерности между технологическими параметрами ($X_{j,p,\dots,q}$) и показателями (Y_i) основных операций аффинажа серебра, которые позволяют осуществлять текущий анализ и оптимизацию основных стадий технологического процесса. Они приняты для разработки систем автоматизации электроэкстракционной технологии аффинажа серебра и создания учебных программ.

15. Результаты выполненных лабораторных исследований по комплексной переработке ЗСС подтверждены в ходе опытно-промышленных испытаний. На ОАО “Уралэлектромедь” в 1997 году внедрена разработанная электроэкстракционная технология аффинажа серебра, обеспечивающая его прямое извлечение в готовую продукцию более 95%.

Выход товарного марочного серебра составил не менее 99,7% (аттестован международным статусом качества GOOD DELIVERY).

Дополнительная прибыль предприятия составила свыше 20 млн.руб./год за счет получения концентрата платиноидов; предотвращенный эколого-экономический ущерб от снижения загрязнения атмосферы равен 2 млн.руб./год.

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

Монография

1. Андрей Лебедь, Геннадий Мальцев. Электроэкстракционная переработка золото-серебряных сплавов. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing Gmbh & Co. KG, 2012. 258 с.

Учебник

2. Процессы и аппараты цветной металлургии. Издание второе, дополненное / С.С. Набойченко, Н.Г. Агеев, А.Б. Лебедь и др. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2005. 700 с.

Статьи в ведущих периодических изданиях из перечня ВАК:

3. Плеханов К.А., Лебедь А.Б., Набойченко С.С., Скопин Д.Ю. Производство аффинированного золота и серебра на АО «Уралэлектромедь» // Цв. металлы. 1999. №5. С. 27–29.

4. Лебедь А.Б., Шевелева Л.Д., Набойченко С.С., Краюхин С.А. О применении ксантогенатов в технологии аффинажа // Изв. ВУЗов. Цв. металлургия. 1999. № 11-12. С. 31–33.

5. Набойченко С.С., Лебедь А.Б., Скопин Д.Ю. Взаимодействие монооксида азота с ионом аммония в азотнокислых растворах // Изв. ВУЗов. Цв. металлургия. 2000. № 1. С. 19–20.

6. Лебедь А.Б., Шевелева Л.Д., Плеханов К.А., Краюхин С.А., Набойченко С.С. Технология переработки аммиачных полупродуктов аффинажного производства // Изв. ВУЗов. Горн. журнал. 2001. № 4–5. С. 166–168.

7. Лебедь А.Б., Скопин Д.Ю., Мальцев Г.И. Получение электролита для электроэкстракции в серебряном аффинаже // Химическая технология 2011. №2. С. 108–112.

8. Лебедь А.Б., Маковская О.Ю., Скороходов В.И., Набойченко С.С., Мальцев Г.И. Выбор сорбента для селективного извлечения палладия из электролитов аффинажа серебра // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. Т.19. № 5. С. 535–540.

9. Гопко В.Ф., Лебедь А.Б., Хильченко Н.В., Мальцев Г.И. Оценка предотвращенного эколого-экономического ущерба загрязнения атмосферы оксидом азота при аффинаже серебра. – Экол. урбан. территорий. – 2012. – № 3. С. 84–87.

10. Лебедь А.Б., Скопин Д.Ю., Мальцев Г.И. Кинетические характеристики растворения серебра в азотнокислых растворах в присутствии нитрата аммония // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. Т.20. № 4. С. 437–442.

11. Лебедь А.Б., Краюхин С.А., Набойченко С.С., Мальцев Г.И. Десорбция палладия и платины из анионита ВП–1П // Изв. ВУЗов. Цв. металлургия. 2012. № 3. С. 17–20.

12. Лебедь А.Б., Краюхин С.А., Скороходов В.И., Набойченко С.С., Мальцев Г.И. Сорбция палладия и платины из азотнокислых растворов серебра // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 2012. Т.55. № 3. С. 32–35.

13. Лебедь А.Б., Зайков Ю.П., Шполтакова И.А., Мальцев Г.И. Физико-химическое исследование катодных процессов при электроэкстракции серебра в аффинаже // Химическая технология. 2012. № 6. С. 363–367.

14. Лебедь А.Б., Шполтакова И.А., Мальцев Г.И., Воронцова Т.Е. Получение малоизнашиваемых платинированных титановых анодов // Вестник ЮУрГУ. Серия: Химия. 2012. Вып.8. № 23. С. 38–42.

Тезисы докладов на конференциях:

15. Лебедь А.Б., Скороходов В.И., Плеханов К.А. Серебряный передел технологической схемы аффинажа сплава серебро–золото // Благородные и

редкие металлы. БРМ-97: Тез. докл. / 2-я Междунар. конф., Донецк, 23–26 сент. 1997. Донецк: ДонГТУ, 1997. Ч.1. С. 163.

16. Скопин Д.Ю., Набойченко С.С., Лебедь А.Б. Поведение примесей при растворении золото-серебряного сплава в азотной кислоте // Благородные и редкие металлы. БРМ-97: Тез. докл. / 2-я Междунар. конф., Донецк, 23–26 сент. 1997. Донецк: ДонГТУ, 1997. Ч.2. С. 53.

17. Лобанов В.Г., Лебедь А.Б., Шевелева Л.Д. Переработка технического хлорида серебра // Проблемы извлечения благородных металлов из руд, отходов обогащения и металлургии: Тез. докл. / Междунар. научно-техн. конф., Екатеринбург, 17–21 нояб. 1998. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 1998. С. 14–15.

18. Лебедь А.Б., Скопин Д.Ю., Набойченко С.С. Влияние иона аммония на скорость растворения серебра в азотнокислых растворах // Благородные и редкие металлы. БРМ-2000: Тез. докл. / 3-я Междунар. конф., Донецк, 19–22 сент. 2000. Донецк: ДонГТУ, 2000. С. 113–114.

19. Лебедь А.Б., Мастюгин С.А., Волкова Н.А. Экстракционная технология серебряного аффинажа // Актуальные проблемы развития цветной металлургии и подготовки кадров: Тр. научно-практ. конф. / Вестник УГТУ-УПИ. № 1(9). Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2000. С. 146–147.

20. Лебедь А.Б., Шевелева Л.Д., Плеханов К.А. Технология переработки аммиачных растворов палладия и платины // Драгоценные металлы и камни – проблемы добычи и извлечения из руд, песков и вторичного сырья: Тез. докл. / 2-я Междунар. конф. и выставка, Иркутск. 25–30 июня 2001. Иркутск: Иргиредмет, 2001. С. 115.

21. Козицын А.А., Плеханов К.А., Лебедь А.Б. Разработка и внедрение новых технологий производства драгметаллов в УГМК // Научные основы и прогрессивные технологии переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья благородных металлов: Тез. докл. / Междунар. совещ. «Плаксинские чтения», Екатеринбург, 8–12 окт. 2001. Екатеринбург: Изд-во АМБ, 2001. С. 156.

22. Плеханов К.А., Зайков Ю.П., Лебедь А.Б. Оценка возможности использования $Ti-Mn$ анодов при электроэкстракции серебра из азотнокислых растворов // Гальванотехника, обработка поверхности и экология – 2002: Тез. докл. / Ежегод. Всеросс. научно-практ. конф. и выставка, Москва, 2–4 апр. 2002. М.: РХТУ им. Менделеева, 2002. С. 84–85.

23. Lebed A.B., Krayukhin S.A., Skorokhodov V.I. Research of a complex formation of a palladium in eluates // Perspectives of the non-ferrous metals industry in an era of consolidation / European Metall. Conf. EMC 2005, Dresden, Germany, Sept. 18–21, 2005. Dresden. Clausthal-Zellerfeld: GDMB-Medienverlag, 2005. S. 261–269.

24. Великанова Т.В., Зиновьева Н.В., Лебедь А.Б. Определение содержания NO_2^- и NO_3^- -групп в комплексных соединениях палладия методом потенциометрического титрования // Химия, аналитика и технологии платиновых металлов: Тез. докл. / XVIII Междунар. Черняевская конф., Москва,

9–13 окт. 2006. М.: ИОНХ РАН–МИТХТ, 2006. С. 37–38.

25. Краюхин С.А., Лебедь А.Б., Скороходов В.И. Исследование поведения палладия в цикле аффинажа серебра – поиск способа его селективного выделения // Химия, аналитика и технологии платиновых металлов: Тез. докл. / XVIII Междунар. Черняевская конф., Москва, 9–13 окт. 2006. М.: ИОНХ РАН–МИТХТ, 2006. С. 132–134.

26. Лебедь А.Б., Краюхин С.А., Зайков Ю.П. Технология изготовления малоизнашиваемых платинированных анодов // Химия, аналитика и технологии платиновых металлов: Тез. докл. / XVIII Междунар. Черняевская конф., Москва, 9–13 окт. 2006. М.: ИОНХ РАН–МИТХТ, 2006. С. 155–157.

27. Шполтакова И.А., Лебедь А.Б., Зайков Ю.П. Изучение состава кристаллического соединения оксинитрата серебра, полученного анодным окислением Ag(I) // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: Тез. докл. / XV Росс. конф. с междунар. участием, Нальчик, 13–19 сент. 2010. Нальчик: КБГУ, 2010. С. 123.

28. Усольцев А.В., Лебедь А.Б., Буслаева Т.М. Пути снижения содержания платины в серебре марки СрА–1 аффинажного производства ОАО «Уралэлектромедь» // Химия, аналитика и технологии платиновых металлов: Тез. докл. / XIX Междунар. Черняевская конф., Новосибирск, 4–8 окт. 2010. Новосибирск.: ИНХ СО РАН, 2010. Ч.2. С. 82.

29. Лебедь А.Б., Скопин Д.Ю., Мальцев Г.И. Оптимизация процесса растворения серебряного сплава с помощью компьютерной математики // Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности: Тез. докл. / X Междунар. научно-практ. конф., С–Петербург, 9–11 дек. 2010. С.–П.: Политех. универ., 2010. Т.2. С. 285.

30. Лебедь А.Б., Краюхин С.А., Мальцев Г.И. Оптимизация процесса десорбции палладия и платины из анионита ВП–1П в технологии аффинажа серебра // Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности: Тез. докл. / XI Междунар. научно–практ. конф., С–Петербург, 27–29 апр. 2011. С.–П.: Политех. унив., 2011. Т.1. С. 385–386.

Авторские свидетельства и патенты на изобретение:

31. Набойченко С.С., Морозов Е.Г., Абрамов Л.А., Лебедь А.Б., Абрамов В.Ю. Способ получения азотнокислой соли тяжелого цветного металла: а.с. СССР № 1447907. 1988.

32. Лебедь А.Б., Набойченко С.С., Кляйн С.Э., Свиридов В.Н., Смолина Т.В., Рогожников А.А. Способ получения азотнокислой соли тяжелого цветного металла: а.с. СССР № 1552666. 1989.

33. Лебедь А.Б., Шевелев В.Д. Способ переработки материалов, содержащих золото, цветные металлы и/или железо в азотной кислоте: положит. реш. по заяв. на изобрет. № 92012678 от 05.01.1993 г.

34. Лебедь А.Б., Скороходов В.И., Набойченко С.С., Мастюгин С.А., Хусаинов Ф.Г. Способ получения серебра из его сплавов: пат.РФ № 2100484. 1997.

35. Лебедь А.Б., Скороходов В.И., Кремко Е.Г., Волкова Н.А.,

Мастюгин С.А., Горяева О.Ю., Рычков Д.М. Способ выделения платиновых металлов: пат.РФ № 2111272. 1998.

36. Козицын А.А., Плеханов К.А., Мосягин С.А., Шевелева Л.Д., Ходыко И.И., Лебедь А.Б. Способ селективного осаждения палладия из палладий–платиновых аммиачных растворов: пат.РФ № 2165991. 1999.

37. Плеханов К.А., Ашихин В.В., Шевелева Л.Д., Лебедь А.Б., Краюхин С.А., Скопин Д.Ю. Способ выделения платиновых металлов: пат. РФ № 2238244. 2002.

38. Набойченко С.С., Плеханов К.А., Шевелева Л.Д., Лебедь А.Б., Краюхин С.А., Хафизов Т.М. Способ селективного выделения палладия: пат. РФ № 2231568. 2002.

39. Ашихин В.В., Лебедь А.Б., Краюхин С.А., Воронцов В.В. Способ изготовления платино–титановых анодов: пат. РФ № 2267564. 2006.

Статьи в научных периодических изданиях:

40. Козицын А.А., Плеханов К.А., Лебедь А.Б. Приоритеты современной стратегии медерафинировочного предприятия в области производства драгоценных металлов: от минерального сырья к аффинированному металлу // Драгоценные металлы. Драгоценные камни. 1998. № 9. С. 34–35.