

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

На правах рукописи



Кузас Евгений Александрович

**РАСТВОРЕНИЕ СЫРЬЯ,
СОДЕРЖАЩЕГО МЕТАЛЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ,
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА**

05.16.02 «Металлургия чёрных, цветных и редких металлов»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
член-корреспондент РАН,
доктор технических наук,
профессор
Набойченко Станислав Степанович

Екатеринбург – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Растворение родия под действием электрического тока в соляной кислоте.....	12
1.2 Растворение полупродуктов, содержащих МПГ, под действием электрического тока в соляной кислоте.....	18
1.3 Растворение родия под действием электрического тока в серной кислоте.....	36
1.4 Конструктивные недостатки аппаратов для растворения полупродуктов, содержащих МПГ, золото и серебро, под действием электрического тока в соляной кислоте.....	41
1.5 Выводы и постановка задач исследования.....	42
2 РАСТВОРЕНИЕ МПГ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА: МЕХАНИЗМЫ, ПАССИВАЦИЯ И КИНЕТИКА.....	45
2.1 Механизмы растворения МПГ под действием электрического тока в соляной кислоте.....	45
2.2 Определение влияния электрорастворения на скорость ионизации МПГ...	49
2.3 Оценка степени пассивации поверхности при растворении МПГ под действием электрического тока в соляной кислоте.....	55
2.4 Кинетика процессов электрохлорирования сырья, содержащего МПГ.....	62
2.5 Выводы.....	79

3 ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОХЛОРИРОВАНИЯ ПОРОШКА РОДИЯ.....	82
3.1 Влияние переменного и периодического токов на показатели электрохлорирования порошка родия.....	83
3.2 Промышленная реализация процесса электрохлорирования порошка родия.....	88
3.3 Выводы.....	94
4 ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛУПРОДУКТОВ, СОДЕРЖАЩИХ МПГ.....	96
4.1 Влияние периодического и постоянного токов на показатели электрохлорирования шлиховой платины.....	97
4.2 Влияние постоянного тока на показатели электрохлорирования концентрата платиновых металлов № 1 (КП–1).....	113
4.3 Влияние периодического и постоянного токов на показатели электрохлорирования шламов предприятий азотной промышленности и платинородиевых шламов.....	118
4.4 Промышленная реализация процесса электрохлорирования полупродуктов, содержащих МПГ.....	123
4.5 Выводы.....	129
5 ЭКОНОМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ.....	132
5.1 Технология электрохлорирования порошка родия в процессе получения родий (III) нитрат раствора.....	132
5.2 Технология электрохлорирования сырья, содержащего МПГ.....	138
5.3 Выводы.....	140
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	141
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ, УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И ТЕРМИНОВ...	144

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	145
ПРИЛОЖЕНИЕ А (СПРАВОЧНОЕ) ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СХЕМА ИСТОЧНИКА ПЕРИОДИЧЕСКОГО ТОКА.....	160
ПРИЛОЖЕНИЕ Б (СПРАВОЧНОЕ) КОНСТРУКЦИИ ЭЛЕКТРОХЛОРАТОРОВ.....	161
Б.1 Электрохлораторы для растворения порошка родия.....	161
Б.1.1 Лабораторный электрохлоратор.....	161
Б.1.2 Промышленный электрохлоратор.....	162
Б.2 Электрохлораторы для растворения полупродуктов, содержащих МПГ...	172
Б.2.1 Лабораторные электрохлораторы.....	172
Б.2.2 Промышленный электрохлоратор.....	174
ПРИЛОЖЕНИЕ В (СПРАВОЧНОЕ) АКТ ВНЕДРЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОХЛОРИРОВАНИЯ ПОРОШКА РОДИЯ.....	184
ПРИЛОЖЕНИЕ Г (СПРАВОЧНОЕ) АКТ О НАЛИЧИИ ЭКОНОМИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ИНВЕСТИРОВАНИЯ.....	186
ПРИЛОЖЕНИЕ Д (СПРАВОЧНОЕ) ЭКСПЕРТНОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	187

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В последние годы наблюдается значительное повышение спроса на соединения родия (нитрат родия и электролиты родирования, содержащие сульфат родия) со стороны производителей автокатализаторов и ювелирных изделий. При производстве соединений родия многие аффинажные предприятия применяют собственные прекурсоры – полупродукты его аффинажа. Использование в качестве сырья родия аффинированного в порошке (порошка родия) и его переработка традиционными способами (спекание с окислителями и хлорирование) сопряжены со значительными аппаратурно-технологическими сложностями. Отсутствие сырьевой базы не позволяет ряду производителей ювелирных изделий и автокатализаторов проводить аффинаж родийсодержащего сырья с получением прекурсоров. Для таких предприятий, а также для предприятий, осуществляющих аффинаж родия в небольших объёмах, представляет интерес освоение производства соединений родия с применением технологии растворения порошка родия под действием электрического тока.

Большую часть полупродуктов, содержащих металлы платиновой группы (МПГ), перерабатывают на аффинажных предприятиях с использованием как пиро-, так и гидрометаллургических технологий, меньшую часть – на предприятиях по производству цветных металлов с использованием пирометаллургических технологий. На многих аффинажных предприятиях сырьё растворяют методами гидрохлорирования, высокотемпературного хлорирования в газовой фазе и расплаве хлоридов щелочных (щелочноземельных) металлов. На ряде предприятий сохраняют значение схемы царсководочного растворения и спекания (сплавления) с гидроксидами, солями, пероксидами щелочных (щелочноземельных) металлов.

Методы хлорирования и спекания (сплавления) отличаются высокой интенсивностью, но требуют больших затрат на обеспечение работы хлорного хозяйства и громоздкого оборудования. При царсководочном растворении значительные средства расходуются на закупку азотной кислоты и денитрование раствора. Указанные технологии не обеспечивают полного растворения сырья за одну стадию, что предполагает дополнительные операции растворения и/или сплавления – растворения существенных количеств нерастворённого остатка.

Актуальными вопросами являются научное обоснование и разработка универсальных технологий растворения сырья, содержащего МПГ, под действием электрического тока в соляной кислоте. Технологии позволяют перерабатывать порошок родия с получением прекурсора (родиевой хлористоводородной кислоты), пригодного для производства высокочистых соединений родия, и полупродукты, содержащие МПГ, с получением солянокислых растворов, пригодных для последующего аффинажа. Технологии лишены недостатков, присущих традиционным процессам, что определяет к ним интерес со стороны как аффинажных предприятий, так и производителей изделий, содержащих МПГ.

Диссертация направлена на разработку, научное обоснование и внедрение на АО «ЕЗ ОЦМ» универсальных технологий переработки порошка родия и полупродуктов, содержащих МПГ, предусматривающих их растворение под действием электрического тока в соляной кислоте.

Степень разработанности темы исследования

Исследованиями по растворению сырья, содержащего МПГ, под действием электрического тока занимались известные российские и зарубежные учёные. Среди них необходимо выделить работы Л. И. Каданера, J. Llopis, З. Херрманна, У. Ландау. Однако недостаточно изученными остаются вопросы влияния механизмов растворения, степени пассивации, лимитирующих стадий и типов электрического тока на показатели растворения МПГ. Научная проработка этих

вопросов позволит устранить ограничения на промышленное применение новых технологий.

Цель работы

Разработать, научно обосновать и внедрить на АО «ЕЗ ОЦМ» универсальные технологии растворения сырья, содержащего МПГ, под действием электрического тока, которые позволяют получать пригодные для производства химических соединений или последующей переработки солянокислые растворы за приемлемое время и с минимальными затратами (в сравнении с технологиями спекания с окислителями, гидрохлорирования и царсководочного растворения).

Задачи исследования

1 Определить механизмы растворения МПГ под действием электрического тока в соляной кислоте.

2 Определить значения степени заполнения поверхности МПГ атомами кислорода при растворении под действием постоянного тока в соляной кислоте.

3 Определить лимитирующие стадии и способы интенсификации процессов растворения сырья, содержащего МПГ, под действием электрического тока в соляной кислоте.

4 Определить влияние различных типов электрического тока на показатели растворения МПГ в соляной кислоте (включая обеспечение депассивирующего эффекта).

5 Определить оптимальные параметры аппаратов (электрохлораторов) для растворения порошка родия и полупродуктов, содержащих МПГ, под действием электрического тока в соляной кислоте с промышленно значимыми скоростями и суммарным извлечением металлов в раствор не менее 99 %.

Научная новизна

1 Впервые установлено, что явление пассивации в процессе электрохлорирования порошка родия можно устранить при использовании периодического тока с длительностью прохождения его в прямом и обратном импульсах 1/1 мин/мин.

2 Предложен механизм растворения МПГ под действием электрического тока в соляной кислоте – электрохлорирование. Механизм реализуется за счёт взаимодействия МПГ с атомарным хлором, выделяющимся непосредственно на поверхности частиц растворяемого сырья.

3 Определена степень заполнения поверхности платинового электрода атомами кислорода при растворении под действием постоянного тока – 100 % – при потенциале +0,68 В относительно водородного электрода сравнения и скорости его увеличения 10–90 мВ/с, в 12 М растворе соляной кислоты, за время 11–94 с. Для родия и иридия получены аналогичные данные. Причины пассивации связаны с хемосорбцией атомов кислорода.

4 Установлено, что скорость процессов электрохлорирования сырья, содержащего МПГ, лимитируется стадиями электроокисления хлорид-ионов и/или хемосорбции атомарного хлора, на что во всех рассмотренных случаях указывает определённый порядок реакции, равный единице.

Теоретическая и практическая значимость работы

1 Определены оптимальные типы тока для процессов электрохлорирования сырья, содержащего МПГ, обеспечивающие промышленно значимые скорости растворения, суммарное извлечение металлов в раствор не менее 99 % и отсутствие пассивации: порошок родия – периодический ток с длительностью прохождения его в прямом и обратном импульсах 1/1 мин/мин; полупродукты, содержащие МПГ, – постоянный ток.

2 Установлено, что процесс электрохлорирования порошка родия под действием периодического тока с длительностью прохождения его в прямом и обратном импульсах 1/1 мин/мин реализуется в смешанном режиме. Интенсификация процесса возможна за счёт увеличения плотности тока.

Установлено, что процессы электрохлорирования дисперсных полупродуктов, содержащих МПГ, при использовании постоянного тока, катионообменной мембраны Nafion N117 и перемешивающего устройства проходят в смешанном режиме. Интенсификация процессов возможна за счёт увеличения плотности тока и использования электрохлоратора, работающего под избыточным давлением. При этом должны быть увеличены площадь поверхности мембраны и скорость перемешивания анолита, а также использовано перемешивающее устройство турбинного типа.

3 Разработана, научно обоснована и внедрена в аффинажном цехе АО «ЕЗ ОЦМ» технология электрохлорирования порошка родия. Спроектирован и введён в эксплуатацию промышленный электрохлоратор. С 2014 г. переработано свыше 135 кг порошка родия. Из раствора родиевой кислоты произведено более 1,3 т раствора нитрата родия.

4 Разработаны эскиз и техническое задание на проектирование промышленного электрохлоратора для растворения полупродуктов, содержащих МПГ.

Методология и методы исследования

Исследования выполнены в лабораторных и промышленных условиях с применением методов планирования эксперимента и компьютерных программ обработки информации пакета Microsoft Office.

Анализ исходного сырья и полупродуктов проводили с использованием аттестованных методов: атомно-эмиссионный спектральный (МАЭС компании «ВМК-Оптоэлектроника»), атомно-абсорбционный спектрометрический

(Perkin-Elmer AAnalyst 100 и 400), масс-спектрометрический с индуктивно-связанной плазмой (Perkin-Elmer ELAN DRC-e), микрорентгеноспектральный (электронный микроскоп Philips XL-30 с энергодисперсионным спектрометром EDAX) и других методов. Поляризационные кривые сняты на потенцио-гальваностате AUTOLAB PGSTAT302N.

Положения, выносимые на защиту

1 Механизмы растворения МПГ под действием электрического тока в соляной кислоте.

2 Значения степени заполнения поверхности МПГ атомами кислорода при растворении под действием постоянного тока в соляной кислоте.

3 Лимитирующие стадии и способы интенсификации процессов растворения сырья, содержащего МПГ, под действием электрического тока в соляной кислоте.

4 Влияние различных типов электрического тока на показатели растворения МПГ в соляной кислоте. Оптимальные типы тока для процессов электрохлорирования сырья, содержащего МПГ, обеспечивающие промышленно значимые скорости растворения, суммарное извлечение металлов в раствор не менее 99 % и отсутствие пассивации.

5 Результаты разработки и внедрения технологий электрохлорирования сырья, содержащего МПГ, в аффинажном цехе АО «ЕЗ ОЦМ».

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов обеспечивается надёжностью исходных данных, применением современных средств и методик проведения эксперимента, аттестованных методик выполнения измерений и ответственным подходом автора к обработке результатов. Результаты исследований подтверждаются их

воспроизводимостью. Технология электрохлорирования порошка родия внедрена в аффинажном цехе АО «ЕЗ ОЦМ» в 2014 г.

Результаты исследований доложены на четырёх международных конференциях. По теме диссертации опубликованы три статьи в рецензируемых научных изданиях, определённых ВАК. Тезисы доклада одной конференции и три статьи индексируются базой данных Scopus.

Личный вклад автора

Научно-теоретическое обоснование, формирование цели и направлений исследований, непосредственное участие в проведении лабораторных, промышленных исследований и в проектировании, обработка, анализ, обобщение и внедрение результатов исследований, подготовка научных публикаций.

Благодарности

Автор выражает благодарность ведущему инженеру-исследователю отдела главного технолога АО «ЕЗ ОЦМ» С. В. Лобко; чл.-корр. РАН, д. т. н., профессору кафедры металлургии цветных металлов УрФУ С. С. Набойченко; начальнику аффинажного цеха АО «ЕЗ ОЦМ» К. П. Конику; заведующему испытательной аналитической лабораторией ХТИ УрФУ В. Н. Воинову; к. т. н., генеральному директору ООО «ЕЗ ОЦМ - ИНЖИНИРИНГ» С. В. Гроховскому; к. т. н. В. Е. Барабошкину; к. т. н., доценту кафедры металлургии цветных металлов УрФУ В. Г. Лобанову; к. т. н., генеральному директору ООО «Ресайклинг МПГ» В. И. Богданову; к. т. н., заместителю генерального директора по развитию ООО «ЕЗ ОЦМ - ИНЖИНИРИНГ» Д. Р. Шульгину; а также всем сотрудникам АО «ЕЗ ОЦМ», ООО «ЕЗ ОЦМ - ИНЖИНИРИНГ» и кафедры металлургии цветных металлов УрФУ за помощь в работе над диссертацией.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Рассмотрены результаты исследований процессов растворения сырья, содержащего МПГ, под действием электрического тока (постоянного, переменного, постоянного с наложением переменного, периодического) в соляно- и сернокислых растворах.

1.1 Растворение родия под действием электрического тока в соляной кислоте

Авторами статьи [1] изучено анодное растворение компактного родия в соляной кислоте. Растворение родия только постоянным током при его плотности 0–50 мА/см² в 2–6 Н растворе соляной кислоты практически невозможно из-за быстрой пассивации электрода. При этом на поверхности электрода образуется оксид родия (III) и адсорбируются атомы хлора [2]. Показано [1], что при наложении переменного тока частотой 10 Гц при его плотности 0–8 мА/см² на постоянный ток при его плотности 0–0,8 мА/см² скорость растворения родия в 4 Н растворе соляной кислоты прямо пропорциональна плотности постоянного тока, сопоставима со скоростью растворения платины и существенно выше скорости растворения иридия при тех же условиях.

Растворение родия проходит в узком диапазоне потенциалов, который с одной стороны ограничен выделением и хемосорбцией водорода, восстановлением хемосорбированных хлора, кислорода и оксидов родия, с другой стороны – конкуренцией с выделением и хемосорбцией кислорода, окислением родия, диссоциацией хлорсодержащих хемосорбированных фаз и выделением хлора. Наличие амплитуды колебания потенциала вызвано изменением полярности приложенного переменного тока; потенциал варьируется в диапазоне –0,33...+1,02 В (здесь и далее значения потенциалов приведены относительно водородного электрода сравнения). Растворение родия происходит при

потенциале выше +0,7 В. Существует предельное значение плотности переменного тока, ниже которого растворение родия не происходит из-за прекращения выделения водорода и последующей пассивации родия (при неизменной плотности постоянного тока, существенно меньшей плотности переменного тока).

Характер зависимости скорости растворения родия в 4 Н растворе соляной кислоты от плотности постоянного и переменного токов не изменяется при наложении переменного тока частотой 50 Гц при его плотности 0–20 мА/см² на постоянный ток при его плотности 0–0,7 А/см². Чем ниже плотность переменного тока, тем выше скорость увеличения потенциала и его конечное значение и тем ниже выход родия по току (при неизменной плотности постоянного тока).

Дальнейшее увеличение частоты переменного тока (до 500 Гц) приводит к увеличению предельного значения плотности переменного тока при прочих равных условиях, поскольку значительная его часть затрачивается на перезарядку ёмкости двойного электрического слоя (не достигается потенциал выделения водорода). Указанное явление согласуется с данными работы [3].

Согласно предположению авторов [1], родий окисляется хемосорбированным хлором, который образуется при разряде и накоплении хлорид-ионов на поверхности атомов родия. Основную конкуренцию растворению родия составляют процессы окисления молекул воды, хемосорбции и выделения кислорода, которые проходят на поверхности атомов родия. Данные процессы начинаются при более низком потенциале, чем процесс окисления родия хемосорбированным хлором и сохраняются по мере роста потенциала. Эта особенность объясняет невозможность использования постоянного тока для растворения родия: сначала на поверхности родиевого электрода выделяются кислород и хлор, но по мере роста оксидной плёнки даже газовыделение может полностью блокироваться из-за существенного снижения проводимости электрода.

Использование переменного тока позволяет активировать поверхность родия за счёт восстановления его оксидов водородом, выделяющимся при катодной поляризации электрода. После депассивации на активной поверхности родия вновь происходит хемосорбция хлора.

Для повышения скорости растворения родия увеличивают плотность постоянного тока, что приводит к интенсификации процесса пассивации родия. С целью увеличения выхода депассивирующего агента (водорода) по току увеличивают плотность переменного тока. Однако при этом возрастает конечное значение потенциала, что приводит к диссоциации хлорсодержащих хемосорбированных фаз, выделению хлора и снижению скорости растворения родия. При высоком потенциале хлор также может выделяться на окисленной поверхности родиевого электрода.

Авторы отмечают, что деполяризационный эффект (депассивация) характерен для всех МПП и связан с воздействием синусных волн переменного тока на процесс перенапряжения кислорода.

В работе [4] отмечается, что с понижением кислотности раствора увеличивается количество электричества, расходуемое на процесс ионизации водорода в анодный полупериод в процессе растворения родия в соляной кислоте (при эффективной плотности переменного тока частотой 50 Гц $0,05-0,3 \text{ А/см}^2$). При этом наблюдается уменьшение диапазона потенциалов ионизации водорода с $+0,3...+0,7$ до $+0,25...+0,6 \text{ В}$ для 2,7 и 9,6 Н растворов соляной кислоты соответственно. Данное явление характерно также для процесса образования кислородных поверхностных соединений родия в анодный полупериод.

По завершении ионизации водорода проходят процессы хемосорбции хлора, растворения родия, хемосорбции кислорода, выделения хлора и кислорода. Отмечается, что при концентрации соляной кислоты в растворе более 1 Н потенциал выделения хлора снижается. Для 2,7 и 9,6 Н растворов – с $+1,36$ до $+1,33$ и $+1,30 \text{ В}$ соответственно. Таким образом, увеличение кислотности раствора приводит к уменьшению диапазона потенциалов растворения родия за счёт более

раннего начала диссоциации хлорсодержащих хемосорбированных фаз и выделения хлора.

Авторы изучили влияние эффективной плотности переменного тока на процессы, происходящие при растворении родия в 1,4; 6,8 и 9,6 Н растворах соляной кислоты. При плотности тока $0,05 \text{ А/см}^2$ в 9,6 Н растворе соляной кислоты в анодный полупериод поверхностные соединения не образуются, и не происходит выделение хлора. При увеличении плотности тока до $0,3 \text{ А/см}^2$ в 9,6 Н растворе соляной кислоты происходит образование кислородных и хлоридных поверхностных соединений и выделение хлора в диапазоне потенциалов $+0,741 \dots +1,527 \text{ В}$, что снижает выход родия по току, окисление которого также проходит в данной области потенциалов. Замечено также общее для всех концентраций соляной кислоты явление: при увеличении плотности тока в период восстановления кислородсодержащих соединений выход родия по току увеличивается, а в период растворения родия – уменьшается.

Авторами работы [5] разработан промышленный электрохимический метод получения трёххлористого родия, который заключается в растворении порошка металла в 6–11 Н растворе соляной кислоты под действием переменного тока частотой 50 Гц. Отмечается, что из существующих химических методов получения этого соединения – спекания с пероксидом бария [6, 7] и хлорирования при различных температурах [7–10] – первый применяется в промышленности, но он длительный и многостадийный (подтверждается промышленной практикой АО «ЕЗ ОЦМ»), второй – в аналитике.

Скорость растворения родия достигает 1,44 и 3,89 г/ч при силе тока 6 и 15 А соответственно, что свидетельствует о прямой зависимости скорости растворения от плотности тока [5]. Параметры и показатели процесса: объём электролита 1 дм^3 , напряжение на ячейке 2–18 В, температура электролита 60–70 °С, выход родия по току 9–20 %. Растворение родия происходит в анодные полупериоды. Электроды изготовлены из графита (высота рабочей поверхности 4–5 мм, остальная поверхность экранирована фторопластовой плёнкой).

Авторы предполагают, что увеличение плотности переменного тока приводит к возрастанию выхода родия по току из-за возрастания выхода водорода по току и его депассивирующего эффекта в катодные полупериоды. Отмечается, что существует некая предельная плотность тока, выше которой электролит начинает закипать ввиду увеличения сопротивления на ячейке. Данный метод используется на одном из аффинажных предприятий России.

В работе [11] растворению переменным током промышленной частоты подвергали пластины, изготовленные из чистого губчатого родия, с целью приготовления раствора трихлорида родия аналитической чистоты. Отмечается, что получаемые таким способом растворы пригодны для использования в качестве эталонных образцов в спектральных и фотокolorиметрических методах анализа, а также для получения чистых солей родия и определения примесей в самом растворе. При этом производственный цикл сокращается в несколько раз, а выход готовой продукции увеличивается более чем на 25 %.

В статье [12] изучены электрохимические свойства родия в солянокислой среде при поляризации переменным током промышленной частоты. Авторы утверждают, что применение двух электродов из компактного родия не даёт количественного перехода металла в раствор. В опытах в качестве основного электрода использовали родиевый, в качестве вспомогательного – титановый. Основной электрод имел значительно большую площадь поверхности в сравнении со вспомогательным.

При анодной поляризации титанового электрода образуется оксидная плёнка переменного состава (Ti_xO_y), и прохождение тока блокируется. При катодной поляризации оксидная плёнка хорошо пропускает ток, поскольку она, по мнению авторов, обладает полупроводниковыми свойствами. Поэтому родиевый электрод, поляризованный в такие периоды анодно, растворяется. В этом случае титан одновременно выполняет функции вспомогательного электрода и выпрямителя переменного тока.

Опыты проведены при плотности переменного тока 500–30000 А/м². Установлено, что наибольший выход родия по току наблюдается при плотности тока на титановом электроде 2500 А/м², что, как отмечается, может быть связано с образованием оксида, обладающего наибольшей проводимостью при катодной поляризации. При плотности тока на родиевом электроде 500 А/м² в 5 Н растворе соляной кислоты выход родия по току превышает 45 %, скорость растворения родия составляет 150 г/(м²·ч).

Увеличение плотности тока снижает выход родия по току. При плотности тока на титановом электроде 2500 А/м² в 5 Н растворе соляной кислоты выход родия по току снижается с более чем 45 % до менее чем 5 % при значениях плотности тока на родиевом электроде 500 и 2500 А/м² соответственно. Приведённые данные противоречат результатам, полученным в работе [5]. При одной и той же плотности тока выход родия по току существенно выше для переменного тока, чем для постоянного (при плотности тока на родиевом электроде 500 А/м² – в семь раз).

Положительно сказывается на увеличении выхода родия по току повышение концентрации соляной кислоты в растворе. При плотности тока на титановом и родиевом электродах 2500 и 500 А/м² соответственно выход родия по току возрастает примерно с 10 до 50 % при увеличении нормальности раствора соляной кислоты с 1 до 5. Авторы связывают это с увеличением количества комплексообразующих хлоридных лигандов. При использовании постоянного тока во всём диапазоне концентраций соляной кислоты выход родия по току ниже примерно в 10 раз.

Повышение температуры ожидаемо приводит к увеличению выхода родия по току; увеличение продолжительности процесса – к снижению этого показателя. Время растворения образцов в данном исследовании составляло 0,5 ч.

При увеличении частоты переменного тока скорость растворения родия снижается по причине недостатка времени на процесс деионизации водорода. При

частоте переменного тока выше 1000 Гц растворение родия практически прекращается.

В работе [13] авторы предположили, что ионизация родия происходит посредством химического растворения оксидов, образующихся на поверхности родиевого электрода при его анодной поляризации.

Авторами статьи [14] предложен способ электролитического растворения порошка родия переменным током частотой 50 Гц в соляной кислоте. Отмечается, что традиционные методы (спекание и хлорирование) трудоёмки, а метод [11] неудобен тем, что порошкообразный родий необходимо предварительно прессовать. Для растворения предложена оригинальная ячейка с электролитическим мостиком. При температуре электролита 90–100 °С и плотности тока 1,25 А/см² (сила тока отнесена к площади видимой поверхности порошка) выход хлорида родия (III) составляет 0,8–1 г за 6 ч работы ячейки.

1.2 Растворение полупродуктов, содержащих МПГ, под действием электрического тока в соляной кислоте

Авторами патента [15] предложен способ растворения платины, примесей платиновых металлов и/или сплавов платиновых металлов, содержащих родий, палладий, иридий, золото и серебро. Удаётся растворять порошки, шламы, полупродукты переработки катализаторов, гранулы, листы, стружку, проволоку и т. д. МПГ, золото и серебро окисляются хлором, генерируемым электрохимически непосредственно в анодной камере.

В качестве альтернативного способа рассматривается растворение такого сырья в соляной кислоте с введением газообразного хлора. Однако данный способ требует применения сложного оборудования, соблюдения особых мер безопасности, высоких операционных затрат, а также несёт значительные экологические риски.

Процесс растворения ведут в электролитической ячейке с растворимым анодом из исходного сырья и нерастворимым катодом из платины, титана или графита под действием постоянного тока в 6–8 Н растворе соляной кислоты с использованием катионообменной мембраны Nafion, препятствующей восстановлению МПГ на катоде. Электролиты в анодной и катодной камерах постоянно обновляют: сначала часть католита переливают в анодную камеру, затем в католит добавляют необходимое количество соляной кислоты.

Параметры процесса: напряжение на ячейке 2,5–8 В, анодная плотность тока 0,3–7 А/дм², температура электролита 50–110 °С. Авторы отмечают, что принципиально возможно получать растворы с концентрацией МПГ вплоть до 700 г/дм³ (оптимально – 10–150 г/дм³). Примеры реализации способа приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Примеры реализации способа [15]

Сырьё	Условия	Показатели
Гранулированная платина	<ul style="list-style-type: none"> – масса 500 г – 8 Н раствор соляной кислоты – плотность тока 6,6 А/дм² – продолжительность растворения 20 ч – напряжение на ячейке 5 В – температура электролита 80 °С 	<ul style="list-style-type: none"> – концентрация платины в растворе 650 г/дм³ – выход нерастворённого остатка 3 % – скорость растворения 582 г/сут.
Гранулированный сплав платины и иридия (по-видимому, ПЛИ–10)	<ul style="list-style-type: none"> – масса 250 г – 8 Н раствор соляной кислоты – плотность тока 5,25 А/дм² – продолжительность растворения 12 ч – напряжение на ячейке 6 В – температура электролита 80 °С 	<ul style="list-style-type: none"> – концентрация платины и иридия в растворе 550 г/дм³ – выход нерастворённого остатка 5 % – скорость растворения 475 г/сут.
Проволока из сплава платины и родия (ПлР–10)	<ul style="list-style-type: none"> – масса 250 г – 8 Н раствор соляной кислоты – плотность тока 6,6 А/дм² – продолжительность растворения 15 ч – напряжение на ячейке 7,5 В – температура электролита 80–100 °С 	<ul style="list-style-type: none"> – концентрация платины и родия в растворе 330 г/дм³ – выход нерастворённого остатка 10 % – скорость растворения 360 г/сут.

Продолжение таблицы 1.1

Сырьё	Условия	Показатели
Платиновый сплав, содержащий 59 % платины, 40 % палладия и 1 % родия	<ul style="list-style-type: none"> – масса 300 г – 6 Н раствор соляной кислоты – плотность тока 4,4 А/дм² – продолжительность растворения 10 ч – напряжение на ячейке 5 В – температура электролита 60 °С 	<ul style="list-style-type: none"> – концентрация платины и родия в растворе 635 г/дм³ – выход нерастворённого остатка 2 % – скорость растворения 706 г/сут.

В патенте [16] описан способ переработки полупродуктов, содержащих МПГ и серебро. В промышленных масштабах подобное сырьё перерабатывают методами гидрохлорирования [17–19], растворения в царской водке [20], спекания (сплавления) с гидроксидами, солями (нитратами, хлоратами, карбонатами, хлоридами), пероксидами щелочных (щелочноземельных) металлов и прочими добавками [18, 21, 22], высокотемпературного газофазного хлорирования [18], хлорирования в расплаве хлоридов щелочных (щелочноземельных) металлов [23, 24]. Приводятся [16] следующие основные недостатки данных методов: высокий расход реагентов, трудоёмкость (необходимость проведения дополнительных или повторных операций доводки, растворения, спекания), выделение токсичных веществ, которые трудно утилизировать (оксиды азота), высокие затраты на обеспечение работы дополнительных производств и/или хранилищ (хлорного хозяйства). Авторы отмечают перспективность электрохимического метода растворения полупродуктов, содержащих МПГ.

В предложенном способе в качестве сырья применяют концентраты МПГ (КП–1 и КП–2), которые содержат, %: 1–15 платины; 5–55 палладия; 0–3 родия; 0–2 рутения; 0,01–0,5 иридия; 0–50 серебра; 0,1–4 золота. Растворение сырья проводят в соляной кислоте с концентрацией 100–400 г/дм³ под действием постоянного тока при его плотности 1500–3000 А/м². Анод выполнен из графита (площадь поверхности $27 \cdot 10^{-4}$ м²), катод – из титана. Анодное и катодное пространства разделены перегородкой из диафрагменной полиэфирной ткани. Объём католита превышает объём анолита.

Металлы переходят в раствор как за счёт растворения постоянным током, так и за счёт окисления выделяющимся на аноде и частицах сырья хлором, в том числе атомарным, что обеспечивает высокую интенсивность растворения. Установлено, что увеличение плотности тока выше 3000 А/м^2 приводит к снижению выхода МПГ по току и не влияет на скорость окисления МПГ хлором. Это способствует удалению избытка хлора с отходящими газами.

При растворении 25 г сырья скорость процесса по МПГ достигала 342,9 и 440,5 г/(см²·ч) для КП–1 и КП–2 соответственно (плотность тока 3000 А/м^2). Извлечение МПГ в раствор превысило 89 %.

Высокая скорость процесса обеспечивается в условиях присутствия в исходном сырье значительного количества серебра. В результате образуется хлорид серебра, экранирующий частицы сырья. Для борьбы с указанным явлением применяют перемешивание анолита. Концентрация серебра в кондиционном растворе не превышает $0,13 \text{ г/дм}^3$, что достигается за счёт поддержания определённой концентрации соляной кислоты в электролите.

Авторами патента [25] предложен способ электролитического растворения МПГ и сплавов на их основе (порошков, листового металла, отходов катализаторов, стружки, проволоки и т. д.).

Описано растворение литого анода из сплава, содержащего, %: 80,5 платины; 15 палладия; 3,5 родия; 0,5 рутения; под действием периодического тока с независимым регулированием длительности и направления прохождения его в прямом и обратном импульсах. Параметры процесса: анодная плотность тока 6 А/дм^2 ; соотношение продолжительности прямых и обратных (анодных и катодных) токовых импульсов (10–20)/(1–5) мин/мин; температура анолита и католита $80 \text{ }^\circ\text{C}$; напряжение на ячейке 1,5–2 В. В качестве анолита использовали 6 М раствор соляной кислоты, в качестве католита – 1 М раствор соляной кислоты. Анодная и катодная камеры разделены стеклянной мембраной. Катод выполнен из графита.

Скорости растворения анода составили 1,6 и 2,8 г/(А·ч) для соотношений продолжительности прямых и обратных токовых импульсов 10/5 и 20/2 мин/мин соответственно. При использовании постоянного тока скорость растворения анода составила 1,1 г/(А·ч).

Применение периодического тока для электрохимического растворения МПГ в аналитических целях предложено также в работе [26].

В патенте [27] описан электрохимический способ переработки сплавов МПГ. В качестве электродов используют два брикета из проволочных отходов сплава платины и родия (ПлРд-7). Растворение брикетов проводят в 12 М растворе соляной кислоты с добавкой пероксида водорода (до его концентрации в электролите 1–2 г/дм³) при плотности переменного тока промышленной частоты 3–35 А/дм² (для данного сплава – 10–12 А/дм²). Параметры процесса: общая площадь двух электродов 10,8 см²; температура электролита 50 °С; напряжение на ячейке 1,65–1,8 В; скорость введения пероксида водорода 0,035–0,07 г/(А·ч).

Скорость растворения сырья достигает 56,7 г/(м²·ч). После достижения концентрации МПГ в электролите 100–120 г/дм³ его заменяют 12 М раствором соляной кислоты и начинают новый цикл растворения. Процесс продолжается до полного растворения брикетов. Данный способ подходит также для растворения сплавов платины и иридия.

В работе [11] описан процесс растворения МПГ и сплавов на их основе под действием переменного тока промышленной частоты, разработанный для аналитических целей. Отмечается, что традиционные методы предполагают проведение операций спекания (сплавления), что приводит к ошибкам в анализе, внесению дополнительных примесей и потерям МПГ с отходами.

Для МПГ характерна пассивация при растворении под действием постоянного тока, однако при использовании переменного тока данное явление не наблюдается. По мнению авторов, это связано с депассивирующим воздействием ионов хлора, препятствующих образованию оксидной плёнки.

Растворению подвергали пластины из сплавов МПГ. В качестве электролита использовали 20 % раствор соляной кислоты. Потенциал растворения некоторых бинарных сплавов на основе платины (ПЛИ–25, ПЛРд–10–40), как было обнаружено, зависит от их состава и изменяется в границах между потенциалами растворения металлов, образующих эти сплавы. Скорости растворения и содержание МПГ в растворе пропорциональны их концентрациям в определённом сплаве. Данное явление характерно и для некоторых трёхкомпонентных сплавов на основе палладия (но не характерно для сплавов на основе золота). Однако в работе [28] отмечается, что по мере накопления родия в растворе, скорость растворения содержащих его сплавов снижается (происходит непропорциональное растворение компонентов сплава) из-за экранирования поверхности электрода соединениями родия (по всей видимости, оксидами).

Изучено [11] влияние ряда параметров на скорость электрохимического растворения сплавов платины и иридия. С увеличением плотности тока, активной поверхности электродов, концентрации МПГ в электролите и температуры раствора скорость процесса возрастает. При плотности тока 1,3–1,5 А/см² скорость растворения МПГ достигала 2 г/ч.

В работе также отмечается возможность растворения отходов производства МПГ (стружки, отдельных кусков и т. д.), которые не растворяются в царской водке. Для этих целей применяют специальную ячейку, изготовленную из плотного графита (предварительно спечённого и спрессованного), в которую заливают электролит и загружают растворяемые отходы.

В статье [14] предложен способ электролитического растворения порошкообразной платины в соляной кислоте под действием переменного тока промышленной частоты в лабораторных условиях. При плотности тока 1 А/см² (относительно видимой поверхности порошка платины) и температуре электролита 80–90 °С выход платинохлористоводородной кислоты (в пересчёте на хлороплатинат калия) составляет 3,4–4 г за 6 ч работы электролизёра. Отмечается, что при высокой плотности тока наблюдается вспенивание

электролита. Подобные исследования для рутения, палладия и иридия также показали удовлетворительные результаты.

В работе [29] исследован процесс растворения иридия в солянокислых растворах под действием периодического тока с независимым регулированием длительности (в диапазоне 1–30 с) и направления прохождения его в прямом и обратном токовых импульсах. Отмечается, что при анодной поляризации при использовании постоянного тока иридий инертен, химические же способы его растворения весьма трудоёмки и длительны.

Показано, что при анодной и катодной плотности тока $0,1 \text{ А/см}^2$ переход иридия в 1 Н раствор соляной кислоты происходит в катодные полупериоды за счёт растворения окисных слоёв, которые образуются при анодной поляризации. Причём растворение окисных слоёв идёт именно электрохимическим путём (не химическим).

В 10 Н растворе соляной кислоты окисные слои не образуются. В связи с этим на диаграммах ток – потенциал отсутствуют участки катодного тока, соответствующие их восстановлению. Процесс растворения иридия в солянокислых растворах также происходит за счёт хемосорбции хлорид-ионов на поверхности металла. Хемосорбированный кислород снижает скорость растворения иридия и десорбируется в катодные полупериоды.

В растворах соляной кислоты при анодной поляризации иридий более стоек в сравнении с платиной [30–32]. В работе [31] отмечается, что переменный ток промышленной частоты оказывает депассивирующий эффект, что интенсифицирует процесс растворения иридия.

В статье [33] приведены результаты исследований по растворению иридия и рутения в соляной кислоте под действием переменного тока промышленной частоты. Отмечается, что выход иридия по току достигает 3 % при концентрации соляной кислоты в электролите 40 г/дм^3 , температуре электролита порядка $20 \text{ }^\circ\text{C}$, плотности тока $25\text{--}30 \text{ А/дм}^2$ и частоте тока 50 Гц. При увеличении частоты тока

выход иридия по току увеличивается. Максимальная достигнутая концентрация иридия в растворе 30 г/дм³.

С ростом концентрации иридия в растворе наблюдается значительное уменьшение скорости его растворения с последующим снижением её до нуля, что хорошо видно по степени искажения синусоиды на осциллограммах изменения потенциала, полученных авторами. Данный процесс вызван «необратимой» пассивацией поверхности электродов образующимися оксидами иридия.

Порошкообразный рутений под действием переменного тока растворяется достаточно быстро. При плотности тока 0,03–0,2 А/см² (сила тока отнесена к видимой поверхности контакта порошка рутения и электролита) выход рутения по току достигает 0,6–0,8 % (по отношению к току анодного периода). Увеличение плотности тока способствует ускорению процесса анодной пассивации рутения.

Авторами работы [34] исследованы особенности анодного растворения палладия в хлоридных электролитах. Показано, что при анодной поляризации основная часть поверхности палладиевого электрода занята адсорбированными хлорид-ионами. Однако процесс растворения палладия возможен лишь при нахождении его в составе комплекса, в котором на один атом палладия приходится два адсорбированных хлорид-иона. Указанный комплекс образуется при присоединении дополнительного хлорид-иона к образовавшемуся ранее комплексу, состоящему из атома палладия и одного хлорид-иона. После этого палладий сразу же переходит в раствор. Таким образом, на поверхности палладия преобладает комплекс палладий – хлорид-ион, не способный к отрыву от поверхности электрода. Данное обстоятельство подтверждается определённым порядком реакции анодного растворения палладия по хлорид-ионам, равным двум. Авторы отмечают, что в случае ионизации палладия из комплекса порядок анодного процесса по хлорид-ионам равнялся бы нулю. Скорость растворения палладия пропорциональна квадрату объёмной концентрации хлорид-ионов в электролите.

В работах [35–43] радиохимическим методом исследована скорость анодного растворения платины. В [35–38] приведены результаты исследования растворения компактной платины в солянокислом электролите в области обычных (до +1,2 В), высоких и очень высоких потенциалов. Отмечается [35–38, 44], что при потенциалах выше +1,1...+1,2 В процесс кислородной пассивации платины начинает преобладать над процессом её растворения. От потенциала +0,5 В, ниже которого платина в солянокислых растворах устойчива [45], до указанных выше значений потенциалов повышению скорости анодного растворения способствует увеличение потенциала, температуры и кислотности раствора, а также концентрации хлорид-ионов [35, 37, 44]. При этом платина переходит в раствор в виде платинохлористоводородной кислоты [46]. По некоторым данным [47, 48], выход платины по току может достигать 100 % (при потенциале +1,05...+1,1 В).

В [44] указано, что пассивность металлов связана с образованием абсорбционных и фазовых слоёв оксидной или гидроксидной природы. Фазовые слои большой толщины в ходе рекристаллизационных процессов часто становятся неоднородными, со значительным количеством трещин. Однако и в этом случае растворение МПГ может блокироваться из-за присутствия на их поверхности ещё и кислородсодержащих плёнок. Такие плёнки при определённых условиях могут химически растворяться и выступать в качестве полупроводников. В последнем случае возможно постепенное растворение МПГ, расположенных под плёнкой.

Показано [35–38], что в области обычных потенциалов (до +1,2 В) скорость растворения платины экспоненциально зависит от потенциала раствора. Данное явление характерно для 0,1; 1 и 3 Н растворов соляной кислоты. В концентрированных солянокислых растворах всегда образуется комплексный анион платины (IV).

Анализируя зависимость скорости растворения платины от концентрации хлорид-ионов в растворе, авторы пришли к выводу, что порядок реакции по хлорид-ионам близок к единице. Таким образом, хлорид-ионы определяют

процесс первой одноэлектронной стадии анодного растворения платины в солянокислых растворах. Однако механизм окисления платины не раскрыт. Поскольку скорости разряда хлорид-ионов и растворения платины отличаются, данные процессы напрямую не связаны друг с другом, что, по мнению авторов, не позволяет исключить предположение о прохождении процесса по ионному механизму (аналогично механизму, описанному для растворения палладия в работе [34]) и остановиться только на электрохимическом механизме (окисление хлором).

В областях высоких и очень высоких потенциалов механизмы анодного растворения платины меняются [35–37]. В 3 Н растворе смеси хлорной и соляной кислот при температуре 25 °С и потенциале +2,8 В увеличение концентрации хлорид-ионов приводит к снижению скорости растворения платинового анода. Данная закономерность характерна и для других потенциалов (при выделении кислорода и кислородных соединений хлора). Отмечается, что свойства и состав оксидного слоя, формирующегося на платиновом электроде в ходе его анодной поляризации при различных потенциалах, влияют как на скорость растворения платины, так и на скорость анодного процесса в целом.

Авторами работы [49] предложена технология переработки отработанных катализаторов нефтехимической промышленности методом электрохимического гидрохлорирования. Масса одной загрузки катализатора 200 г, объём электролита 3 дм³.

При растворении обожжённых и необожжённых катализаторов в 10 % растворе соляной кислоты при температуре электролита 80–90 °С в раствор переходит 87,2 и 89,1 % платины соответственно. Продолжительность растворения необожжённых катализаторов составляет 40 ч, обожжённых – до 50 ч. Измельчение исходных катализаторов до крупности частиц 0,1 мм позволило увеличить извлечение платины в раствор до 98,2 %.

В работе [50] исследован процесс растворения автомобильных катализаторов, содержащих МПГ, под действием хлора, генерируемого

электрохимически в отдельном реакторе, в солянокислых растворах. Отмечается увеличение скорости растворения МПГ при повышении температуры электролита, концентрации соляной кислоты, плотности тока и продолжительности процесса; и снижение скорости – при увеличении плотности пульпы.

При концентрации соляной кислоты в пульпе 6 М, плотности тока 714 А/м^2 , скорости перемешивания и температуре электролита 700 об./мин и $90 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно извлечение платины, палладия и родия в раствор составило 71, 68 и 60 % соответственно. После проведения предварительной обработки исходных катализаторов 20 % раствором муравьиной кислоты извлечение платины, палладия и родия в раствор при последующем электрохимическом растворении достигло 97, 94 и 90 % соответственно.

Авторами работ [51–53] сообщается о существенном положительном влиянии органических веществ на скорость перехода платины в раствор при анодной поляризации.

В работах [54, 55] представлены данные о снижении скорости перехода платины в раствор при увеличении продолжительности электрохимического растворения и её повышении при перезапуске процесса.

В статье [56] сообщается о значительном увеличении перехода платины в раствор при наложении переменного тока на постоянный.

Автор работы [44] предположил, что анодное растворение платины проходит через стадию образования её оксидов. При потенциалах выше $+1,5 \text{ В}$ выделение кислорода фактически происходит на поверхности оксидов платины (фаз с хемосорбированным кислородом) [57, 58], что даёт основание говорить о наличии общих электрохимических стадий и, соответственно, о схожей динамике указанных процессов. Косвенным доказательством этому служит тот факт, что при изменении характера процессов, проходящих на электроде при изменении потенциала, соотношение скоростей выделения кислорода и растворения платины не изменяется.

Из работ [35, 36] следует, что при температуре электролита 15–25 °С ионы хлора способны оказывать ингибирующее воздействие на процесс растворения платины в растворе хлорной кислоты с добавками соляной кислоты. Авторами показано снижение скорости растворения платины. По их мнению, адсорбированный кислород, в особенности при добавлении первых порций соляной кислоты, вытесняется адсорбирующимся хлором, а также расходуется на образование перхлорат-иона. Последнее связано с результатами, приведёнными в работах [59–62]: при высоких значениях анодного потенциала (более +2 В) и температуре электролита 20–25 °С хлорид-ионы и молекулярный хлор (после рекомбинации атомарного хлора) способны окисляться до перхлорат-ионов. Приведённые доводы согласуются с предположениями автора работы [44].

В работе [63] предложен способ растворения металлических пластин, изготовленных из чистых иридия и родия, а также сплавов платина – иридий и платина – родий, под действием переменного тока промышленной частоты. При плотности тока 1,3–1,5 А/см², концентрации соляной кислоты в электролите 20 % и температуре электролита 100–110 °С скорость растворения сплавов достигает 2 г/ч.

Предположение о растворении поверхностного оксида платины в соляной кислоте при анодной поляризации металлической платины, высказанное в работе [44], отчасти противоречит положениям работы [63], в которой отмечается, что оксид платины (II) если и существует, то в составе твёрдого раствора в платине или оксиде платины (IV). Учитывая данные о нерастворимости гидратированного оксида платины (II) в соляной кислоте [64], авторы предполагают [63], что оксид платины (II) также не растворим в солянокислом электролите. Оксид платины (II) лишь накапливается на поверхности электрода и/или участвует в образовании оксида платины (IV).

Таким образом, растворение платины идёт не по схеме, включающей образование оксида платины (II) и его растворение в соляной кислоте, а за счёт хемосорбции ионов хлора с последующим взаимодействием платины с ними.

Указанный процесс проходит на свободной от кислорода поверхности (изначально свободной или освобождённой при депассивации переменным током). Однако гидратированный оксид платины (IV), содержащий четыре молекулы воды, способен растворяться в концентрированных растворах соляной кислоты [65]. Поэтому, если в работе [44] речь идёт об оксиде платины (IV), то существует вероятность его растворения в солянокислом электролите.

В статье [66] сделана попытка определения потенциодинамическим методом толщины кислородного покрытия платинового электрода при его анодной поляризации в области от низких (до +1,1 В) до высоких потенциалов (+1,1...+2,1 В) в сернокислом электролите с температурой 20 °С и концентрацией хлорид-ионов до 0,1 Н.

В растворах, содержащих хлорид-ионы, поверхностная плёнка состоит из соединений платина – кислород, а не из соединений платина – хлор, что противоречит результатам, представленным в работе [67].

Установлено [66], что если потенциал платинового электрода меньше равновесного потенциала выделения хлора, то на его поверхности присутствуют адсорбированные атомы кислорода и хлорид-ионы. При более высоких потенциалах на поверхности платинового электрода хлор может присутствовать как в ионной, так и в молекулярной формах.

При увеличении концентрации хлорид-ионов в электролите потенциал начала адсорбции кислорода на поверхности платинового электрода сдвигается в область более высоких значений, причём толщина и прочность кислородного покрытия при этом уменьшаются (при одинаковом потенциале). При этом также снижается скорость адсорбции кислорода. Однако с течением времени и/или с увеличением потенциала раствора толщина кислородного покрытия увеличивается при любой концентрации хлорид-ионов. При низких потенциалах хлорид-ионы вытесняют адсорбированный кислород с поверхности платинового электрода. При высоких потенциалах уже кислород вытесняет хлорид-ионы с поверхности. Эти данные согласуются с положениями работ [68–73].

При увеличении температуры электролита до 70 °С наблюдается [66] упрочнение связи платина – кислород и увеличение концентрации соответствующих соединений на поверхности платинового электрода. Увеличение потенциала в указанных условиях также интенсифицирует процесс роста толщины кислородного покрытия на поверхности электрода. В работах [74, 75] рассмотренные выше вопросы обсуждаются более подробно, полученные данные согласуются с выводами авторов работы [66].

В работе [73] рассматривается влияние изменения потенциала на свойства поверхностного слоя платинового электрода при его поляризации в сернокислых средах (до 1 Н) с добавками хлорид-ионов (до 1 Н).

На поляризационных кривых выделены три участка со скачкообразным изменением потенциала. Первое изменение, происходящее при потенциале +1,5 В, связано с началом выделения кислорода. При этом потенциале прочность связи у платины и хлорид-иона выше, чем у платины и кислорода. Поскольку к этому моменту заканчивается образование мономолекулярного слоя соединений платины, кислорода и хлора, хлорид-ионы, подходящие к поверхности электрода, не находят свободной поверхности и начинают замещать кислород в его соединениях с платиной. Этот процесс сопровождается выделением кислорода. Потенциал начала выделения кислорода не зависит от концентрации хлорид-ионов в растворе. Концентрация хлорид-ионов на поверхности тем больше, чем выше она в растворе. При концентрациях серной кислоты и хлорид-ионов 1 Н адсорбированными ионами занято до 75 % поверхности электрода.

Наличие на поверхности электрода оксидов платины при том же потенциале подтверждается данными работ [76, 77]. Факт вытеснения хлорид-ионами кислорода с поверхности платинового анода согласуется с данными, приведёнными в работе [66]. Согласно результатам работы [69], хлорид-ионы не вытесняют и не разрушают оксидную плёнку, но значительно замедляют процесс её образования.

Второе изменение [73] происходит в диапазоне потенциалов $+2,1 \dots +2,2$ В. Оно связано с образованием второго мономолекулярного слоя. Образование поверхностных кислородсодержащих слоёв на платиновом электроде негативно сказывается на процессе анодного растворения платины. По данным авторов, в 1 Н растворе соляной кислоты в диапазоне потенциалов $+0,7 \dots +1,1$ В наблюдается активное растворение платины. При этом на поверхности электрода нет кислородных соединений платины [68, 69], а растворение идёт при взаимодействии атомов платины и адсорбированных хлорид-ионов (или при непосредственном участии последних) [35, 73, 75]. В данном случае имеется противоречие с предположениями автора работы [44], в которой говорится о переходе платины в раствор посредством растворения её оксида. Подробные сведения о свойствах поверхности платиновых электродов при их поляризации приведены в статье [78].

По данным [79, 80], в концентрированных солянокислых электролитах до потенциала $+1,5$ В платина свободна от поверхностных соединений и на ней выделяется молекулярный хлор. По данным [73], в диапазоне потенциалов $+1,1 \dots +1,3$ В пассивация платины обусловлена адсорбцией кислорода. Молекулярный хлор является основным анодным продуктом вплоть до потенциала $+2,2$ В.

В диапазоне потенциалов $+1,5 \dots +2,2$ В молекулярный хлор также выделяется, но уже на полислоном хлор-кислородном покрытии. При более высоких потенциалах происходит синтез хлор-кислородных соединений. В достаточно концентрированных по хлорид-ионам растворах (например, 1 Н) происходит образование хлорноватой кислоты (HClO_3), в менее концентрированных (0,1 Н) – хлорной кислоты (HClO_4). В первом случае поверхностный слой содержит значительные количества хлора, во втором – почти не содержит хлора [73].

Согласно данным [81], для снижения скорости растворения платины в четыре раза достаточно, чтобы поверхность электрода была покрыта

соединениями платина – кислород всего на 6 %. Таким образом, наблюдается практически экспоненциальная зависимость скорости растворения платины от потенциала двойного электрического слоя, существенно снижающегося под влиянием адсорбированного кислорода. При этом зависимость потенциала от количества адсорбированного кислорода подчиняется линейному закону.

Снижение потенциала приводит к увеличению энергии активации анодного окисления хлорид-ионов, что, в свою очередь, замедляет процесс растворения платины. Здесь прослеживается корреляция с результатами работ [35–38]. Снижение скорости растворения платины также связано с вытеснением кислородом её комплексных анионов из двойного электрического слоя [81].

В работе [82] приводятся данные, согласно которым при относительно высокой плотности тока и концентрациях хлорид-ионов в растворе окисление последних происходит на поверхности соединений платина – хлор, но не платина – кислород. По данным [83], образование хлора на платиновом электроде ингибируется поверхностными соединениями платина – кислород.

В работе [84] утверждается, что на анодно поляризованных платиновых электродах существует высокая конкуренция между хлорид-ионами и атомами кислорода при их адсорбции.

В работах [85, 86] авторы исследовали кинетические закономерности анодного растворения МПГ в так называемой транспассивной области (в области пассивации поверхности металлов кислородными соединениями). Удалось установить, что скорость растворения МПГ тесным образом связана с процессами восстановления кислорода. Кислородные соединения выступают в качестве промежуточных при анодном растворении платины и рутения и выделении кислорода. Эти данные коррелируют со сведениями, приведёнными в работе [44], и противоречат выводам авторов работы [73].

В статье [87] представлены результаты исследований процесса ионизации платины в растворах соляной кислоты и хлорида натрия при температуре 70 °С под действием электрогенерируемого хлора. Установлено, что скорость

растворения платины возрастает в 2,5 раза при увеличении концентрации соляной кислоты с 3 до 5 М и постоянной концентрации хлорида натрия 5 М. Увеличение температуры способствует повышению скорости растворения платины.

Авторы утверждают, что при концентрации соляной кислоты 5 М и выше большая часть хлора присутствует в растворе не в аквазированной форме, а в виде нетипичного иона Cl_3^- . Поскольку энергии активации анодного растворения платины в 5 М растворе соляной кислоты малы (82,3 и 83,5 кДж/моль при концентрации аквазированной формы хлора в растворе 5 и 15 ммоль/дм³ соответственно), сделан вывод о прохождении процесса в кинетической области.

В работах [88–90] установлено, что при анодном растворении платины на её поверхности образуются α - и β -оксиды. α -оксид платины является компактным и непосредственно контактирует с поверхностью электрода. Его толщина может быть изменена посредством изменения потенциала. α -оксид является безводным и образован оксидом платины (II) или (IV). β -оксид – тонкий, пористый, имеет структуру полимера. Сквозь его поры электролит может проникать к поверхности α -оксида. β -оксид образован оксигидроксидом платины (II) – $\text{PtO}(\text{OH})_2$, который поддаётся восстановлению водородом при катодной поляризации. Установлено, что платина может восстанавливаться в глубине пор β -оксида, что препятствует его восстановлению в нормальном диапазоне потенциалов.

В статье [91] приводятся результаты исследований восстановления кислорода при катодной поляризации платинового электрода. Установлено, что кислород восстанавливается до молекул воды, а не до пероксида водорода. Данный процесс проходит в диффузионном режиме только в присутствии оксидов платины (II) и (IV), покрывающих не менее 10 % поверхности платинового электрода.

В работах [92–94] сообщается, что рутений в соляной кислоте пассивируется при потенциалах выше +0,95 В, при этом скорость его растворения снижается практически до нуля. В сравнении с платиной рутений менее подвержен пассивации при схожих условиях.

В солянокислых растворах под действием как переменного, так и постоянного токов образуются комплексы рутения (III) и/или (IV). Наложение переменного тока на постоянный интенсифицирует процесс растворения рутения. Скорость анодного растворения рутения сопоставима с таковой для иридия и выше скорости растворения родия и платины.

При пассивации рутения образуется оксидная плёнка, которая имеет толщину в несколько молекул. В солянокислых растворах на поверхности анодно поляризуемого электрода из рутения образуется оксид рутения (III).

Авторами статьи [95] показано, что хлорид-ионы окисляются и адсорбируются в виде молекулярного хлора на электрохимически окисленных электродах из платины и рутения в 1 М растворе соляной кислоты, насыщенном хлором. Указанное явление согласуется с данными для платины, приведёнными в работе [66].

В работе [96] изучен процесс пассивации платины при её анодной поляризации в широком диапазоне концентраций соляной кислоты (вплоть до 8 М). Установлено, что потенциал пассивации не зависит от pH раствора, что, по мнению авторов, не позволяет связать моменты начала пассивации и образования оксида на поверхности анода.

В статье [97] сообщается, что при анодном растворении платины в солянокислых растворах возможна её количественная ионизация в виде комплексного аниона платинохлористоводородной кислоты (при невысокой плотности тока). При увеличении температуры, концентрации хлорид-ионов, pH раствора и при наложении переменного тока частотой менее 50 Гц на постоянный ток наблюдается возрастание скорости перехода платины в раствор. Наилучшие показатели по скорости растворения платины достигаются при наложении переменного тока частотой 10 Гц на постоянный ток.

В работе [98] приведены данные, согласно которым платина не растворяется в концентрированных кислотах при пропускании переменного тока высокой частоты (несколько килогерц).

1.3 Растворение родия под действием электрического тока в серной кислоте

Авторами работы [4] изучены процессы растворения компактного родия в 2 Н растворе серной кислоты под влиянием синусоидального переменного тока. Крайне низкий выход родия по току при его плотности 0,05–0,2 А/см² обусловлен тем, что в анодные полупериоды более половины электричества расходуется на реакцию ионизации водорода, более 30 % – на реакцию адсорбции кислорода и перезарядку ёмкости двойного электрического слоя. Выделение кислорода происходит лишь при плотности тока 0,2 А/см². Ионизация родия проходит в анодный полупериод за счёт реакции электрорастворения. В катодные полупериоды родий практически не осаждается на катоде из-за низкой концентрации в электролите.

Удалось установить, что увеличение температуры электролита способствует уменьшению перенапряжения проходящих реакций при любой плотности тока и снижению количества ионизированного водорода. Повышение плотности тока приводит к увеличению доли электричества, затрачиваемой на реакцию ионизации водорода, что способствует, в частности, уменьшению выхода родия по току. Ёмкость двойного слоя увеличивается лишь в области высоких температур (80 °С).

Авторы работы [99] сообщают о возможности приготовления родиевого электролита при пропускании через раствор серной кислоты с концентрацией 70 г/дм³ переменного тока частотой 50 Гц. Параметры процесса: плотность тока 15–40 А/дм²; выход родия по току 0,15–0,5 %. За трое суток получают раствор с концентрацией родия 4 г/дм³, который можно использовать для приготовления необходимых солей.

В работе [33] рассмотрены процессы растворения родия в серной кислоте под действием переменного тока. Показано, что уменьшение частоты и увеличение плотности переменного тока с 50 до 20–30 Гц и с 15–25 до 40 А/дм²

соответственно, а также уменьшение концентрации серной кислоты в электролите снижают выход родия по току. Наибольший выход родия по току не превышает 2 %. Скорость растворения родия возрастает по мере накопления его в растворе. При достижении концентрации родия в растворе 1 г/дм^3 скорость его растворения начинает медленно снижаться.

Анодная пассивация родия в кислотах, по мнению авторов, обусловлена адсорбцией атомов кислорода на его поверхности. При катодной поляризации происходит частичная или полная депассивация родия за счёт связывания кислорода с выделяющимся водородом. При последующей анодной поляризации происходят процессы растворения и окисления родия и т. д.

В работе [4] изучен процесс растворения родия в серной кислоте под действием переменного тока частотой 50 Гц в отсутствие и в присутствии пероксида водорода.

Авторы отмечают, что при использовании в качестве электролита серной кислоты скорость растворения родия является крайне низкой и снижается фактически до нуля при концентрации его в растворе $2\text{--}3 \text{ г/дм}^3$. Осаждение родия на катоде начинается при его концентрации в растворе $0,5\text{--}1 \text{ г/дм}^3$, а при концентрации 3 г/дм^3 скорость восстановления превышает скорость растворения.

Использование переменного тока способствует депассивации и растворению родия. Принципиально накопление родия в растворе возможно благодаря образованию прочных внутриорбитальных комплексов, разряд которых в катодные полупериоды проходит со значительной катодной поляризацией по сравнению с разрядом ионов водорода.

Отмечается, что с увеличением плотности тока образуются оксиды родия с бóльшими валентностями, которые можно идентифицировать визуально: жёлтый цвет имеют соединения трёхвалентного родия, зелёный – соединения четырёхвалентного родия, синий – соединения родия высших степеней окисления. Электролиты при указанных значениях плотности тока имеют жёлтую

окраску, хотя могут на непродолжительное время окрашиваться в цвет образовавшегося оксида высших степеней окисления (зелёный или синий).

При поляризации родиевого электрода переменным током промышленной частоты в 1 Н растворе серной кислоты проходят следующие электрохимические процессы: при потенциале +0,6 мВ – выделение водорода; при +0,05...+0,5 В – десорбция водорода; при +0,55...+1 В – растворение родия и образование хемосорбированного кислорода; при +1...+1,5 В – образование оксидов родия (III) и (IV); при +1,6 В – выделение кислорода; при +1,7 В – образование оксидов родия высших степеней окисления. Во время катодной поляризации происходит восстановление оксидов родия и десорбция кислорода. Адсорбция водорода происходит при потенциале $-0,5...-0,05$ В после депассивации, после чего начинается выделение водорода.

Авторы обращают внимание, что при катодной поляризации электрохимические процессы проходят со значительно большим перенапряжением, чем при анодной поляризации. При увеличении плотности тока происходит смещение потенциала восстановления кислорода в сторону более отрицательных значений. Анодный потенциал возрастает с +1 до +1,6 В при увеличении плотности тока с 10 до 40 А/дм², что, по мнению авторов, вызвано образованием оксидов родия (III) и (IV). При плотности тока менее 10 А/дм² анодный потенциал не превышает +1 В и изменяется медленно. Таким образом, увеличение плотности тока способствует образованию трудновосстанавливаемых оксидов родия высших степеней окисления, что приводит к стагнации анодных процессов.

Пероксид водорода восстанавливается на катоде, что, по мнению авторов, способно создать конкуренцию процессу восстановления родия в катодные полупериоды. Кроме того, пероксид водорода, обладая окислительно-восстановительными свойствами, способен изменить характер образующихся в анодные полупериоды оксидов. Первое предположение подтверждено экспериментально при использовании как постоянного, так и переменного токов.

Применение в качестве электролита серной кислоты с добавками пероксида водорода увеличивает скорость растворения родия под действием постоянного тока в 10–20 раз в сравнении со случаями использования в качестве электролита только серной кислоты.

При использовании переменного тока скорость растворения родия возрастает с повышением плотности тока и концентрации пероксида водорода. Для каждого значения плотности тока существует предельное значение концентрации пероксида водорода, при которой наступает резкое снижение скорости растворения родия, что связано со значительной пассивацией электрода. Увеличение температуры электролита негативно сказывается на скорости растворения родия (вероятно, по причине разложения пероксида водорода). Перемешивание электролита немного увеличивает скорость растворения родия в присутствии пероксида водорода. С ростом концентрации пероксида водорода анодная поляризация электрода возрастает, катодная – снижается; катодные процессы проходят при более низком потенциале.

В работе [100] представлены результаты исследований по разработке технологии синтеза электролитов родирования путём растворения компактного родия (пластин) в разбавленных растворах серной кислоты под действием переменного тока промышленной частоты.

Отмечается, что переменный ток обладает депассивирующим эффектом, разрушая оксидную плёнку в катодные полупериоды, что способствует реализации процесса растворения родия в анодные полупериоды (до наступления пассивации). Выход родия по току при этом не превышает 0,15–3 % (в зависимости от плотности тока). Авторы рекомендуют следующие параметры для электрохимического растворения родия: плотность тока 15–30 А/дм², концентрация серной кислоты 50–60 г/дм³, расход 30 % раствора пероксида водорода 1–1,5 г на 1 дм³ электролита.

Авторами статьи [101] исследованы процессы заполнения поверхности частиц порошка родия атомами кислорода и водорода при пропускании электрического тока в 1 Н сернокислом электролите при температуре 25 °С.

Установлено, что полное снятие атомов водорода с поверхности родиевого порошка наступает при потенциале +0,27 В. Исходя из расчётов, каждый квадратный сантиметр поверхности порошка родия образован $1,39 \cdot 10^{15}$ атомов. Таким образом, монослойное водородное покрытие поверхности родиевого порошка образуется при потенциале, близком к 0 В. Предполагая, что на каждом атоме родия адсорбируется только один атом кислорода, покрытие поверхности порошка родия кислородсодержащими соединениями толщиной в один слой происходит при потенциале +1,1 В, толщиной в 1,6 слоя – при потенциале +1,4 В.

Анализируя дифференциальную кривую заряжения с одним максимумом, авторы приходят к выводу, что для родия характерна адсорбция водорода лишь в одной форме (для платины – в двух формах). Процесс окисления водорода при этом проходит при потенциале +0,12 В. Процесс хемосорбции кислорода начинается при потенциале выше +0,45 В (при потенциале +0,6 В и более процесс проходит с неизменной скоростью).

При работе с гладким родиевым электродом удалось установить, что процессы адсорбции кислорода и водорода на нём являются равновесными. Степень заполнения поверхности электрода, по всей видимости, адсорбированным водородом, при потенциале +0,05 В достигает 80 %. Процесс окисления водорода проходит при потенциале +0,1 В.

Хемосорбция кислорода начинается при потенциале +0,55 В. При значительных скоростях увеличения потенциала (при высокой плотности тока), процесс хемосорбции кислорода может иметь «необратимый» характер (в отличие от подобного процесса для порошкообразного родия). Степень заполнения поверхности кислородсодержащими соединениями при потенциале +1,4 В достигает 100 %, что на 60 % меньше, чем для порошкообразного родия при аналогичном потенциале.

1.4 Конструктивные недостатки аппаратов для растворения полупродуктов, содержащих МПГ, золото и серебро, под действием электрического тока в соляной кислоте

Авторами работы [49] использована лабораторная установка, в которой хлор генерируется в анодной камере электролизёра, а затем поступает в реактор растворения полупродуктов, содержащих МПГ. Такая конструкция предполагает использование молекулярного хлора, который, по-видимому, является менее сильным окислителем, чем атомарный хлор.

В патенте [102] предложена конструкция аппарата для электрохимического растворения полупродуктов, содержащих золото и серебро. Два катода выполнены из титана. В промышленных условиях это приведёт к постепенному разрушению катодов при высокой концентрации соляной кислоты в католите.

В аппарат дополнительно вводят молекулярный хлор из баллонов или ячейки для получения хлора электролизом раствора хлорида натрия. При использовании баллонов существенно повышается риск утечки хлора. Применение ячейки для получения хлора, а также наличие двух катодных камер и турбоаэратора существенно усложняет обслуживание аппарата.

Авторами патента [103] предложено устройство для электрохимического растворения благородных металлов, конструкция которого очень сложна: катодная камера помещена внутрь анодной, имеется вертикальный канал для циркуляции анолита, анодная камера – герметизируемая. Указанные конструктивные особенности не только затрудняют обслуживание устройства, но и снижают его эксплуатационную надёжность.

Корпус аппарата выполнен из винипласта (недостатки: низкая термостойкость и разрушение под действием хлора); катод выполнен из нержавеющей стали (в промышленных условиях возможно быстрое разрушение); неясен механизм разделения и утилизации водорода и хлора.

В патенте [104] предложено устройство для выщелачивания благородных металлов под действием электрического тока, конструкция которого существенно переработана в сравнении с прототипом [103] (например, корпус выполнен из титана). Это позволило достичь хороших показателей при переработке концентрата платиновых металлов (КП–1): скорость растворения, анодный выход по току и извлечение в раствор благородных металлов достигало 1486 г/ч; 62,5 % и 99,2 % соответственно. При этом по количеству растворяемого материала (10 кг) и анодной плотности тока (2000 А/м^2) данный аппарат можно отнести к числу полупромышленных.

Однако сохранились и недостатки: катодная камера находится внутри анодной камеры, предусмотрено большое количество каналов и патрубков (недостаток – сложность обслуживания); диафрагма выполнена из полиэстера, катодная камера и каркас – из полиэтилена (недостаток – постепенное разрушение под действием хлора); катод выполнен из серебра (недостаток – удорожание аппарата).

Указанные недостатки (прежде всего, конструктивная сложность) характерны также для аппаратов других конструкций [105, 106].

1.5 Выводы и постановка задач исследования

Актуальность разработки технологии растворения сырья, содержащего МПГ, под действием электрического тока обусловлена следующим:

1 Существующие методы растворения либо устарели (царсководочное растворение, спекание – растворение), либо связаны со значительными капитальными затратами (гидрохлорирование).

2 Необходимы универсальные и простые технологии растворения, которые подходят для всех типов сырья (первичное и вторичное, богатое и бедное) и позволяют получать солянокислые растворы, пригодные как для производства высокочистых соединений родия, так и для последующего аффинажа.

В известных работах недостаточно изучены механизмы растворения и пассивации, влияние лимитирующих стадий и различных типов тока на показатели процессов ионизации МПГ, что ограничивает промышленное применение результатов исследований:

1 Для растворения родия в соляной кислоте авторы предлагают использовать переменный ток промышленной частоты или постоянный ток с наложением переменного. Использование только постоянного тока приводит к быстрой пассивации поверхности родия кислородными соединениями, образующимися в анодный полупериод. Использование указанных типов тока не позволяет осуществлять растворение с промышленно значимыми скоростями даже в солянокислых растворах. Например [5], уже при небольших значениях силы переменного тока (более 15 А) наблюдается сильный разогрев электролита.

2 Для растворения полупродуктов, содержащих МПГ, с получением солянокислых растворов, направляемых в аффинаж, в литературных источниках, помимо переменного тока промышленной частоты и постоянного тока с наложением переменного, предлагается [15, 16, 25] использовать периодический ток различных типов. Их применение позволяет существенно увеличить скорость растворения МПГ. Однако результаты, приведённые в указанных источниках, не могут быть использованы для создания универсальной промышленной технологии по ряду причин. Во-первых, сырьё, используемое в опытах, не является упорным. Например, шлиховая платина содержит значительные количества осмистого иридия, что делает её одним из наиболее трудно вскрываемых материалов. Во-вторых, навески перерабатываемых материалов невелики. В-третьих, выход нерастворённых остатков достигает 10–11 %.

3 Конструктивные недостатки предложенных аппаратов для растворения сырья, содержащего МПГ, не позволяют использовать их в промышленном производстве. Например, степень использования хлора невелика, поскольку, как правило, применяются ячейки открытого типа.

Анализ литературных источников обнаруживает малую распространённость технологий электрохлорирования сырья, содержащего МПГ, в промышленном производстве. Основные причины: низкие показатели скорости растворения и извлечения металлов в раствор, пассивация поверхности и сложности при конструировании электрохлораторов.

В диссертационной работе предполагается решить следующие задачи:

1 Определить механизмы растворения МПГ под действием электрического тока в соляной кислоте.

2 Определить значения степени заполнения поверхности МПГ атомами кислорода при растворении под действием постоянного тока в соляной кислоте.

3 Определить лимитирующие стадии и способы интенсификации процессов растворения сырья, содержащего МПГ, под действием электрического тока в соляной кислоте.

4 Определить влияние различных типов электрического тока на показатели растворения МПГ в соляной кислоте (включая обеспечение депассивирующего эффекта).

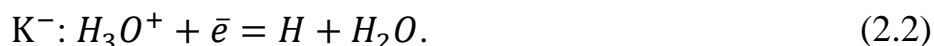
5 Определить оптимальные параметры аппаратов (электрохлораторов) для растворения порошка родия и полупродуктов, содержащих МПГ, под действием электрического тока в соляной кислоте с промышленно значимыми скоростями и суммарным извлечением металлов в раствор не менее 99 %.

2 РАСТВОРЕНИЕ МПГ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА: МЕХАНИЗМЫ, ПАССИВАЦИЯ И КИНЕТИКА

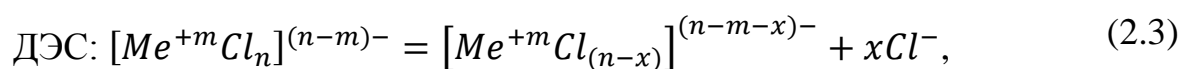
2.1 Механизмы растворения МПГ под действием электрического тока в соляной кислоте

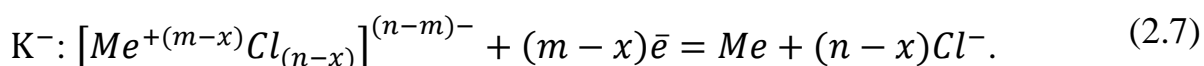
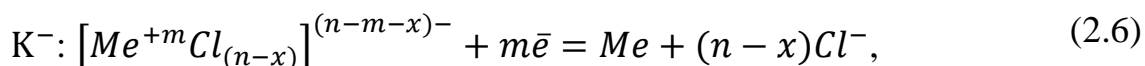
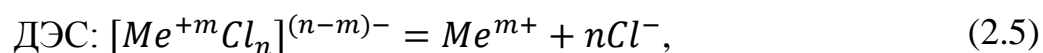
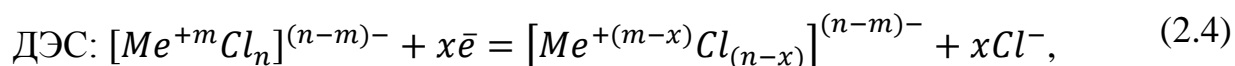
Существуют два протекающих параллельно и конкурирующих механизма растворения МПГ под действием электрического тока в солянокислых растворах: электрорастворение и электрохимическое растворение.

При электрорастворении в качестве окислителя выступают катионы гидроксония, которые принимают на катоде (K^-) электроны, движимые источником тока по внешней цепи, от атомов МПГ (Me), поляризованных анодно (A^+):



Если в процессе не используется катионообменная мембрана, в качестве окислителя могут выступать комплексные анионы МПГ с более низким координационным числом, которые образуются при частичной диссоциации или восстановлении преобладающего в электролите комплекса в двойном электрическом слое (ДЭС) катода. При этом возможен разряд анионов как из электролита, так и с поверхности катода, после их специфической адсорбции. Преодоление отталкивающего действия катода происходит вследствие образования катионных мостиков на его поверхности (положительно заряженных локаций), например, при адсорбции катионов гидроксония [107–109]:





Чем выше потенциалы катода и анода, тем выше разрывные силы, действующие на составляющие комплексных анионов, тем полнее степень их диссоциации или восстановления; в предельном случае возможно образование и разряд катионов МПГ:



Электрохимическое растворение – двухстадийный процесс. На первой стадии происходит электроокисление хлорид-ионов с образованием атомарного хлора, на второй стадии – химическое окисление атомов МПГ атомарным хлором.

При электроокислении хлорид-ионов в качестве окислителя выступают любые ионы, восстанавливающиеся на катоде или в ДЭС катода.

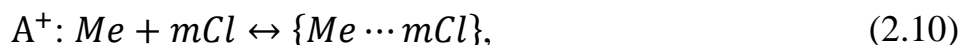


Электрохимическое растворение, в зависимости от места электроокисления хлорид-ионов с образованием атомарного хлора, нами предложено называть электрохимическим гидрохлорированием или электрохлорированием.

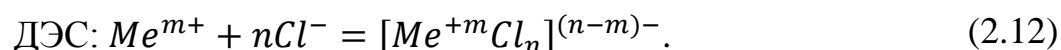
При электрохимическом гидрохлорировании образование атомарного хлора происходит на поверхности инертного электрода (например, графита). Атомарный хлор сначала хемосорбируется поверхностью электрода, но под влиянием новых порций образующегося газа быстро десорбируется. Перед окислением МПГ происходит рекомбинация атомов хлора у поверхности

электрода, диффузия молекул хлора в объём раствора и их частичное растворение с образованием промежуточных хлорсодержащих соединений (например, хлорноватистой кислоты). Большая часть молекулярного хлора, подходя к атомам МПГ, диссоциирует на их поверхности с образованием атомарного хлора.

При электрохлорировании электроокисление хлорид-ионов с образованием атомарного хлора происходит непосредственно на поверхности атомов МПГ. Стадия химического окисления включает два этапа: хемосорбцию атомов хлора (их количество соответствует валентности МПГ в образующихся на следующей стадии катионах) поверхностью атомов МПГ с образованием хемофаз $\{Me \cdots mCl\}$; химическое взаимодействие атомов МПГ и хемосорбированного атомарного хлора в хемофазах с образованием катионов (хлорирование). Если хлорид-ионы хемосорбируются атомами МПГ, то возможно образование хемофаз МПГ – хлорид-ионы с последующим электроокислением последних до атомов хлора, которые затем также хемосорбируются и окисляют МПГ:



Процессы электрорастворения и электрохимического растворения заканчиваются присоединением хлорид-ионов внутри координационной сферы (ДЭС анода) с образованием комплексных анионов МПГ:



Преобладание того или иного механизма электрохимического растворения МПГ зависит от площади поверхности и электропроводности частиц растворяемого материала, а также от электрохимических потенциалов конкретных металлов. При растворении порошка родия и преимущественно металлизированных полупродуктов, содержащих МПГ, под действием

электрического тока в соляной кислоте, значительная часть атомарного хлора выделяется на поверхности частиц сырья, поскольку они имеют высокую электропроводность и развитую поверхность, площадь которой существенно больше площади поверхности электрода. Поэтому основными механизмами растворения дисперсного сырья, содержащего МПГ, под действием электрического тока в соляной кислоте, могут являться электрорастворение и электрохлорирование.

Разряд хлорид-ионов на поверхности атомов МПГ или в составе хемофаз и последующая хемосорбция атомарного хлора являются, вероятнее всего, лимитирующими стадиями процесса электрохлорирования. В условиях недостаточной скорости этих процессов, вызванных значительным перенапряжением и развитием конкурирующих процессов хемосорбции кислорода и его выделения, а также, возможно, пассивации поверхности частиц сырья оксидами МПГ, большое значение приобретают процессы диссоциации хлорсодержащих хемосорбированных фаз, десорбции и рекомбинации атомарного хлора.

Хемосорбция кислорода приводит к снижению потенциала двойного электрического слоя и экспоненциальному уменьшению скорости растворения МПГ даже при незначительном заполнении поверхности металла кислородсодержащими хемофазами и невысокой скорости их роста по линейному закону. Диссоциация может быть непосредственной, когда происходит разрыв связи МПГ – атомарный хлор в хемофазе, и косвенной – при окислении хлорид-ионов, находящихся в растворе, атомарным хлором хемофазы [1, 46, 47, 69, 81].

Значительное повышение потенциала (выше +1,5 В), вызванное, например, присутствием большого количества хлорид-ионов на поверхности МПГ или увеличением плотности тока (в ряде случаев), приводит к росту пассивной хлор-кислородной плёнки, выделению хлора и кислорода (а затем и хлор-кислородных соединений) на её поверхности и, соответственно, постепенному снижению

скорости растворения МПГ при уменьшении площади свободной поверхности в результате роста плотных оксидных плёнок [1, 35–38, 44, 79, 80].

Интенсификация разряда хлорид-ионов и хемосорбции атомарного хлора возможна, вероятно, за счёт увеличения скорости циркуляции (перемешивания) электролита, давления хлора над раствором, увеличения плотности тока (в ряде случаев) и применения специальных типов тока (в ряде случаев).

Таким образом, при определённых обстоятельствах электрохлорирование может являться основным механизмом растворения МПГ под действием электрического тока. Существование механизма электрохлорирования и лимитирующих его стадий подтверждается данными кинетического анализа (раздел 2.4).

2.2 Определение влияния электрорастворения на скорость ионизации МПГ

В разделе 2.1 показано, что основными механизмами растворения дисперсного сырья, содержащего МПГ, в соляной кислоте являются электрорастворение и электрохлорирование. Однако при растворении, например, родия в кислородсодержащих кислотах под действием электрического тока скорость перехода его в раствор существенным образом меняется.

Нами проведены опыты по растворению родия в серной кислоте под действием электрического тока для определения влияния механизма электрорастворения на скорость данного процесса. Растворению подвергали родий в трёх формах: проволока, порошок, пластина (не менее 99,9 % родия).

Процесс растворения родия в серной кислоте под действием электрического тока в общем виде описывается уравнением:



Однако в зависимости от условий (кислотности и температуры электролита, концентрации родия и т. д.), в ходе анодного процесса возможно образование разнообразных полимерных соединений состава Rh(III) – H₂SO₄ – H₂O из-за склонности родия к комплексообразованию.

В первой серии опытов использовали две родиевые проволоки с площадью рабочих поверхностей 0,39 см² каждая. Условия опытов: объём электролита 40 см³, концентрация серной кислоты 50–1000 г/дм³ (здесь и далее для приготовления растворов использовали серную кислоту квалификации «ос. ч.»), напряжение на ячейке 3–8 В, температура электролита 80–100 °С, продолжительность опытов 6–10 ч; анодные плотности тока: переменного частотой 50 Гц 10,3 А/см², периодического с независимым регулированием направления прохождения тока в прямом и обратном импульсах [110] длительностью 1/1 мин/мин 12,8 А/см².

Во второй серии опытов использовали родиевый порошок массой 2000 г, который распределили поровну по двум цилиндрическим мешкам, изготовленным из фильтровальной ткани. В качестве электродов применяли две графитовые пластины. Размеры пластин: высота 358 мм, длина 68 мм, ширина 10 мм. Объём электролита 3,3 дм³, концентрация серной кислоты 200 г/дм³.

Анодные массовые плотности тока: 1) периодического с независимым регулированием направления прохождения тока в прямом и обратном импульсах: а) с длительностью импульсов 1/1 мин/мин 50–100 А/кг, б) с длительностью импульсов 0,02/0,02 с/с 37 А/кг; 2) переменного частотой 50 Гц 30–50 А/кг.

Примечание – Отношение силы тока и исходной массы поляризуемого дисперсного материала с большой площадью поверхности является массовой плотностью тока.

Напряжение на ячейке 1–10 В. Продолжительность опытов 2–7 ч. Скорость дозирования 30 % раствора пероксида водорода в объём электролита 100 г/ч. Для охлаждения электролита ячейку устанавливали в ёмкость с технической водой.

В третьей серии опытов использовали две родиевые пластины с площадью рабочей поверхности $6,7 \text{ см}^2$ каждая. Условия опытов: межэлектродное расстояние $3,7 \text{ см}$; объём электролита 700 см^3 ; концентрация серной кислоты 200 г/дм^3 ; скорость дозирования 30% раствора пероксида водорода на поверхность пластины $6 \text{ см}^3/\text{ч}$; анодная плотность переменного тока частотой 50 Гц $1,5 \text{ А/см}^2$; напряжение на ячейке 4 В ; температура электролита $70\text{--}80 \text{ }^\circ\text{C}$; продолжительность опытов $3\text{--}13 \text{ ч}$.

В опытах, помимо источника переменного тока, применяли источник периодического тока собственной конструкции. В таком источнике используются два параллельно установленных тиристора (тринистора) под управлением реле времени. Это позволяет независимо регулировать длительность и направление прохождения тока в прямом и обратном импульсах, которые имеют форму последовательно идущих синусоидальных полуволн и равных им по продолжительности бестоковых периодов. Электрическая схема источника периодического тока приведена на рисунке А.1 в приложении А.

Скорость растворения родия не превышала $2,4$; 94 и 115 мг/ч для проволоки, порошка и пластин соответственно. При растворении пластин максимальная концентрация родия в растворе – $2,19 \text{ г/дм}^3$ – достигнута за 49 ч (объём раствора $0,7 \text{ дм}^3$). После этого концентрация родия снижалась. Результаты приведены на рисунке 2.1. Анодный выход родия по току не превышал $0,89 \%$.

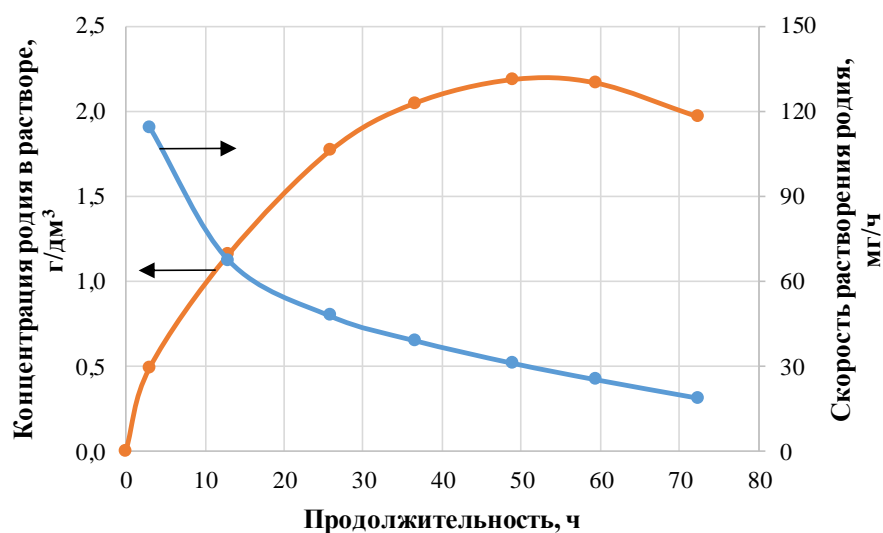


Рисунок 2.1 – Зависимости концентрации родия в растворе и скорости растворения родия от продолжительности опытов по электрорастворению родиевых пластин в серной кислоте

Интенсификация процесса электрорастворения родия выявлена:

1 Для проволоки:

- а) при использовании переменного тока частотой 50 Гц;
- б) при увеличении концентрации серной кислоты с 50 до 200 г/дм³.

2 Для порошка:

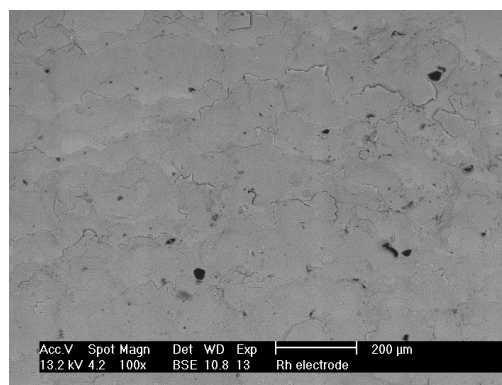
- а) при использовании переменного тока частотой 50 Гц;
- б) при уменьшении анодной массовой плотности тока с 50 до 30 А/кг;
- в) при введении 30 % раствора пероксида водорода (расход 91 см³/ч).

3 Для пластины: при введении 30 % раствора пероксида водорода (расход 6 см³/ч).

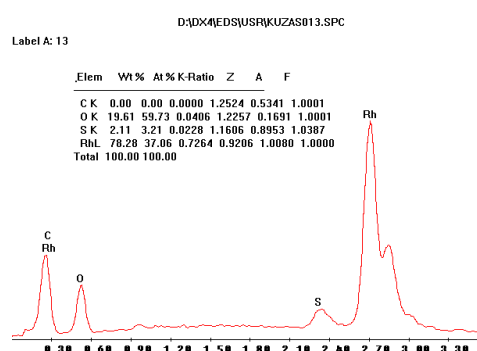
Изображения поверхности родиевой пластины и результаты рентгеноспектрального микроанализа (РСМ) после опытов по электрорастворению под действием переменного тока частотой 50 Гц в серной кислоте приведены на рисунках 2.2, (а–в).



(a)



(б)



(в)

Рисунок 2.2 – Изображения поверхности родиевой пластины (а, б) и результаты РСМ (в) после опытов по электрорастворению под действием переменного тока частотой 50 Гц в серной кислоте

- (а) – родиевая пластина, фронтальная поверхность;
- (б) – микрофотография поверхности в области I;
- (в) – результаты РСМ поверхности в области I;
- ПВ – место подачи пероксида водорода

В ходе опытов происходило формирование и отслаивание оксидной плёнки от рабочих поверхностей электродов. После достижения концентрации родия в растворе 2 г/дм^3 оксидная плёнка сформировалась и далее не отслаивалась. РСМ установлено, что данная плёнка является плотной, многослойной и состоит из

смеси оксидов родия. В зависимости от области, в которой проводили анализ, соотношение содержания родия и кислорода в поверхностном слое соответствует этому соотношению в оксидах родия (III) и (IV).

Результаты опытов свидетельствуют о полной пассивации поверхности электродов и низкой скорости процесса растворения родия под действием переменного тока промышленной частоты в серной кислоте. Накопление родия в растворе в начальный период ионизации происходит за счёт небольшого превалирования величины анодного выхода родия по току над катодным (электрорастворение).

Родиевые пластины, после серии опытов по электрорастворению под действием переменного тока частотой 50 Гц в серной кислоте и неудачной попытки механической очистки, подвергли электроэрозионной очистке при анодной плотности периодического тока с длительностью прохождения его в прямом и обратном импульсах 1/1 мин/мин 1,5 А/см²; напряжении на ячейке 5–6 В и концентрации серной кислоты 200 г/дм³. Через 30 мин после начала процесса оксидная плёнка отделилась от поверхности пластин, появился металлический блеск. Полученные результаты свидетельствуют о депассивирующем эффекте указанного типа тока.

При растворении порошка родия под действием периодического тока с независимым регулированием длительности и направления прохождения его в прямом и обратном импульсах в серной кислоте, по всей видимости, также происходит депассивация. Это приводит к восстановлению поверхности и реализации механизма электрорастворения порошка родия. Однако при этом скорость растворения крайне низкая. Это свидетельствует о незначительном влиянии электрорастворения на процесс ионизации родия в кислородсодержащих кислотах.

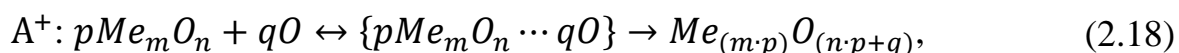
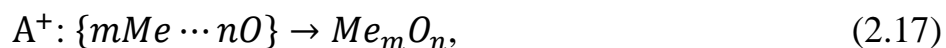
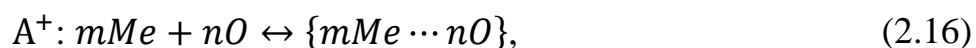
Высказанные предположения подтверждаются литературными данными для родия [4, 33, 99, 100], а также для платины [99]. Ионизация платины в серной

кислоте возможна посредством растворения соединений платина – кислород при потенциале более +1,8 В [73].

Можно предположить, что указанное явление (незначительное влияние электрорастворения) характерно и для процесса ионизации родия в соляной кислоте, при использовании которой основное значение приобретает механизм электрохлорирования (в случае растворения дисперсного и электропроводного сырья, содержащего МПГ). Атомарный хлор оказывает наибольшее влияние на динамику ионизации, что даёт возможность проводить растворение МПГ с промышленно значимыми скоростями. Данное утверждение подвергнуто экспериментальной проверке для порошка родия в главе 3, а также для полупродуктов, содержащих МПГ, в главе 4.

2.3 Оценка степени пассивации поверхности при растворении МПГ под действием электрического тока в соляной кислоте

Кислородная пассивация МПГ при анодной поляризации включает следующие основные этапы: диссоциацию катиона гидроксония в ДЭС анода, окисление молекул воды, хемосорбцию атомов кислорода, образование оксидов, выделение и рекомбинацию атомов кислорода (и/или кислородсодержащих соединений). Выделение атома кислорода происходит за счёт диссоциации хемосорбированной фазы при возрастании потенциала:



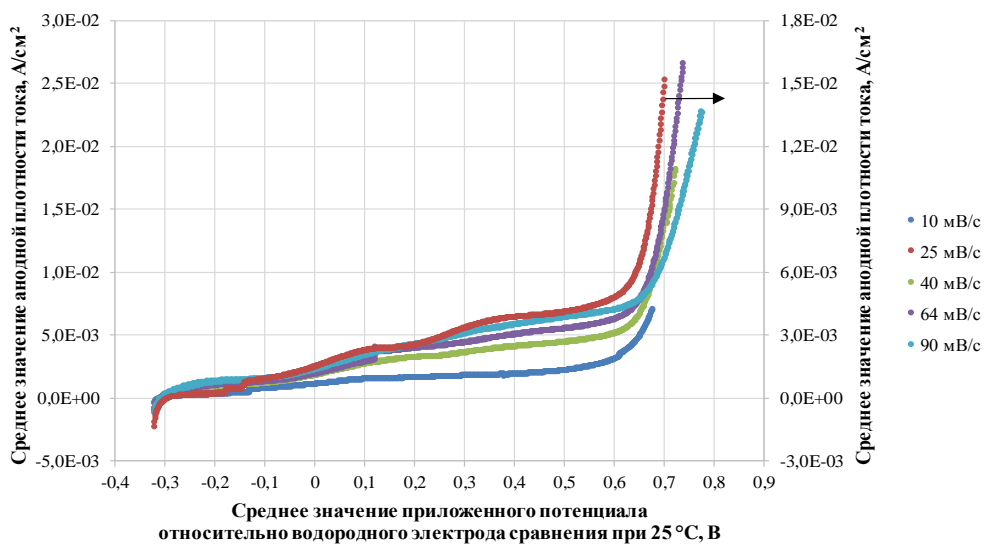
Для определения степени пассивности поверхности при растворении МПГ под действием постоянного тока в соляной кислоте проведены исследования на потенцио-гальваностате.

В качестве электродов использовали цилиндры диаметром 3,98–4,27 мм, с площадью торцевой поверхности $1,24 \cdot 10^{-1} \dots 1,43 \cdot 10^{-1} \text{ см}^2$, высотой (20 ± 1) мм и массой 2,9–5,4 г, изготовленные из платины, родия, иридия и палладия, с содержанием основного компонента не менее 99,96 %. Одну из торцевых поверхностей каждого электрода шлифовали и использовали в качестве рабочей; ко второй торцевой поверхности припоем ПСр–1 припаяли серебряную проволоку (99,99 % Ag) диаметром 1,5 мм; длиной 150 мм; массой 2,8 г. На цилиндрическую часть каждого электрода надели термоусаживаемую трубку из тефлона длиной 120 мм. В качестве электролита использовали 12 М раствор соляной кислоты квалификации «ос. ч.».

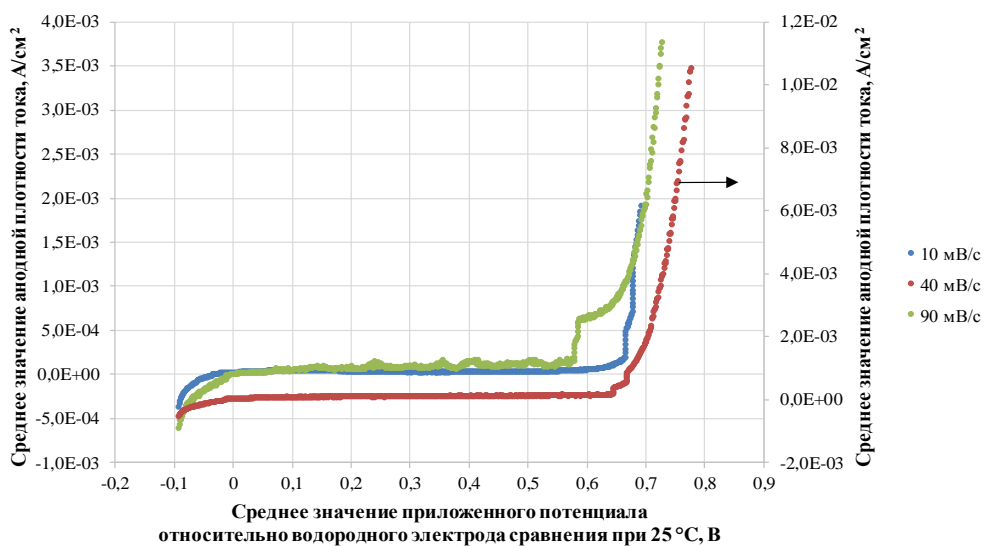
Электроды подключали к электрической схеме потенцио-гальваностата и помещали в электролит, затем выдерживали под катодной нагрузкой в течение 30 с для восстановления рабочей поверхности водородом (за исключением палладиевого электрода, способного поглощать значительные объёмы водорода; его поверхность очищали механическим способом).

После этого электроды поляризовали анодно постоянным током и проводили измерения зависимости силы тока от приложенного потенциала, увеличивающегося со скоростью 10–90 мВ/с. Время достижения анодной плотности тока 11–94 с.

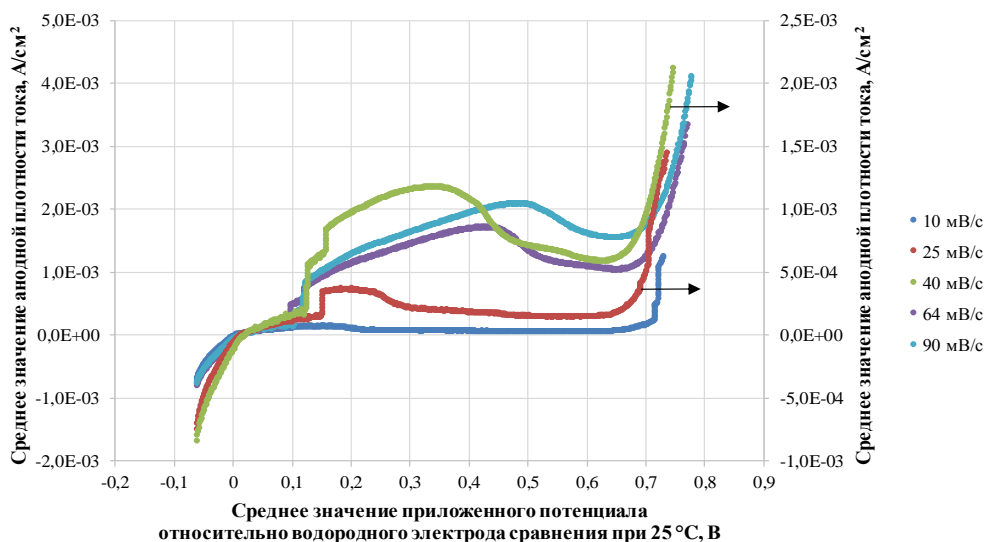
Анодные поляризационные кривые платины, родия, иридия и палладия приведены на рисунках 2.3, (а–г) соответственно.



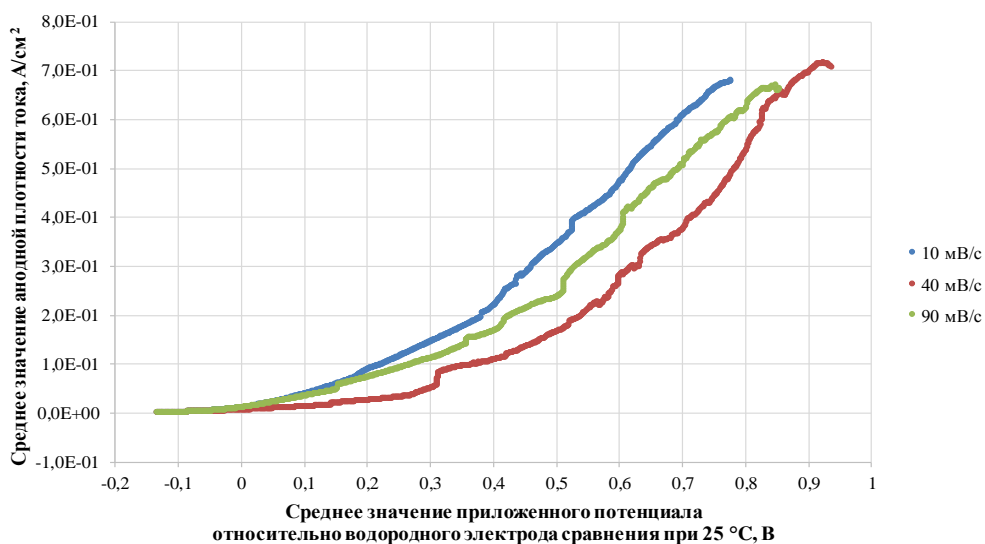
(a)



(б)



(B)



(Г)

Рисунок 2.3 – Анодные поляризационные кривые платины (а), родия (б), иридия (в) и палладия (г) при скорости увеличения потенциала 10–90 мВ/с

Графическое определение доли (плотности) тока, затраченной на выделение и хемосорбцию атомов кислорода на платиновом электроде при потенциале +0,68 В, приведено на рисунке 2.4.

Методика определения доли тока, затраченной на выделение и хемосорбцию кислорода:

1 Аппроксимация зависимости полиномом четвёртой степени, определение функции и её экстремума – координаты точки $(0; 3 \cdot 10^{-3})$.

2 Экстраполяция зависимости от точки, соответствующей скорости увеличения потенциала 10 мВ/с, до точки с указанными координатами. Наклон экстраполированного участка соответствует таковому для участка 25–10 мВ/с.

3 Проведение прямой, параллельной экстраполированному участку зависимости, из начала координат.

4 Линейная аппроксимация, определение функции.

5 Нахождение координат точек, соответствующих скорости увеличения потенциала 40, 64 и 90 мВ/с, и проведение прямой.

6 Длины вертикальных отрезков, ограниченных линиями «Платина» и «Кислород», соответствуют искомой доли тока, отнесённой к площади рабочей поверхности платинового электрода.

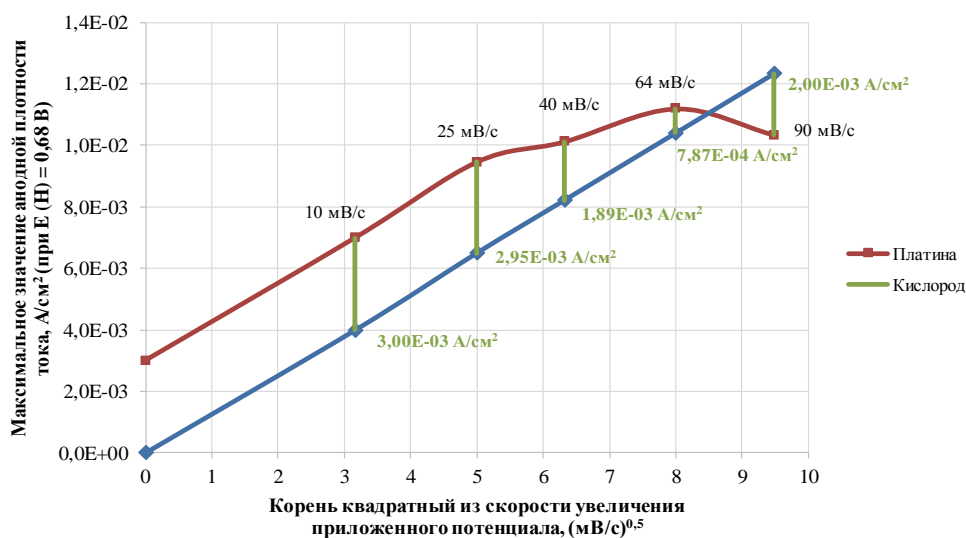


Рисунок 2.4 – Графическое определение доли (плотности) тока, затраченной на выделение и хемосорбцию атомов кислорода на платиновом электроде

Количества атомов платины N_{Pt} , шт., и кислорода N_O , шт., на поверхности платинового электрода рассчитаны по уравнениям:

$$N_{Pt} = \frac{S \cdot \rho}{\pi \cdot r^2} \cdot 10^{-4}, \quad (2.20)$$

$$N_O = \frac{i \cdot S \cdot \tau \cdot N_A}{n \cdot F}, \quad (2.21)$$

где S – площадь рабочей поверхности электрода, см^2 ($0,1250 \text{ см}^2$);

ρ – максимальная плотность упаковки атомов, ед. ($0,9069$ ед.) [111];

r – радиус атома платины, м ($139 \cdot 10^{-12}$ м);

i – анодная плотность тока выделения и хемосорбции кислорода, $\text{А}/\text{см}^2$ ($7,87 \cdot 10^{-4} \dots 3,00 \cdot 10^{-3} \text{ А}/\text{см}^2$);

τ – время достижения анодной плотности тока, с;

N_A – постоянная Авогадро, моль^{-1} ;

n – валентность кислорода в молекуле воды;

F – постоянная Фарадея, $\text{А} \cdot \text{с} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Рабочая поверхность платинового электрода при максимальной упаковке образована $1,87 \cdot 10^{14}$ атомов. Количества атомов кислорода на поверхности платинового электрода при потенциале $+0,68$ В приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Количества атомов кислорода на поверхности платинового электрода при потенциале $+0,68$ В

Скорость увеличения потенциала, мВ/с	Количество атомов кислорода, шт.
10	$1,10 \cdot 10^{17}$
25	$4,40 \cdot 10^{16}$
40	$1,78 \cdot 10^{16}$
64	$4,70 \cdot 10^{15}$
90	$8,63 \cdot 10^{15}$

Следовательно, поверхность электрода к моменту достижения потенциала растворения платины полностью покрыта атомами кислорода.

На поверхности атома платины может хемосорбироваться не более двух атомов кислорода, поскольку отношение их атомных радиусов примерно равно двум. (Авторы работы [69] отмечают, что полностью покрытой считается поверхность, где на каждый атом платины приходится один атом кислорода.) Поэтому при потенциале +0,68 В на поверхности электрода присутствуют в основном оксиды платины, которые, имея высокоразвитую поверхность, способны хемосорбировать значительное количество кислорода, поскольку его выделение при данном потенциале невозможно.

Учитывая степень заполнения поверхности платинового электрода атомами кислорода, растворение платины в соляной кислоте под действием постоянного тока должно проходить крайне медленно, хотя в литературе [44] имеются сведения о возможности растворения её оксидов. После пассивации процесс растворения проходит в диффузионной области.

Исходя из данных, приведённых на рисунках 2.3, (а–г), склонность к кислородной пассивации в солянокислых растворах при использовании постоянного тока убывает в ряду: родий, иридий, платина, палладий. Расчётным путём установлено, что рабочие поверхности электродов из родия и иридия также на 100 % покрыты атомами кислорода при потенциале +0,68 В и скорости его увеличения 10–90 мВ/с, в 12 М растворе соляной кислоты, за время 11–94 с.

Родий пассивируется и не поддаётся электрохлорированию под действием постоянного тока. Иридий при электрохлорировании пассивируется и интенсивно растворяется лишь в виде сплава с платиной [15]. Депассивирующее действие специальных типов тока невелико. Палладий практически не пассивируется, скорость его электрохлорирования велика даже при невысоких значениях потенциала и плотности тока.

При проведении РСМ областей на торцевых поверхностях электродов из родия и палладия: на первом электроде не выявлено присутствие кислорода, на

втором выявлено присутствие хлора. Кислород обнаружен лишь на периферийных областях электродов, близких к торцевой кромке.

Полученные данные полезны при выборе технологических параметров электрохлорирования порошка родия и полупродуктов, содержащих МПГ, склонных к кислородной пассивации, в промышленных условиях (главы 3 и 4).

2.4 Кинетика процессов электрохлорирования сырья, содержащего МПГ

Проведём кинетический анализ процессов электрохлорирования сырья, содержащего МПГ, используя опытные данные, приведённые в главах 3 и 4. Нами применены уравнения, полученные из закона Гульдберга – Вааге, уравнения Ерофеева – Колмогорова и Павлюченко, как наиболее точно описывающие кинетику указанных процессов.

Результаты опытов по электрохлорированию порошка родия, компонентов шлиховой платины (ШП) и концентрата платиновых металлов № 1 (КП–1) приведены в таблицах 2.2–2.8.

Таблица 2.2 – Концентрация родия в растворе, г/дм³

Прод-ть, ч	Длительность прохождения периодического тока в прямом и обратном импульсах, мин/мин, или частота переменного тока, (Гц)								
	1/1	2/1	5/5	5/6,25	5/8,75	7,5/5	20/5	30/5	(50)
4	2,27	7,30	2,75	4,90	8,98	5,48	1,20	0,18	0,76
8	5,30	14,99	5,50	9,09	16,68	11,18	2,48	0,42	1,43
12	7,56	20,51	9,17	12,59	24,09	15,10	3,91	0,48	1,86
16	10,10	25,32	12,84	16,29	30,79	18,79	4,92	0,81	2,49
20	12,86	29,51	16,06	19,24	35,28	21,54	5,89	0,91	2,63
24	15,15	33,01	18,35	20,99	38,48	23,49	6,79	1,21	2,87

Таблица 2.3 – Концентрация МПГ в растворе (опыт «ШП № 1»: гранулы, периодический ток, 1/1 мин/мин, без мембраны, электрохлоратор № 2)

Прод-ть, ч	8,55	24,33	32,33	45,88	56,77	69,97	80,47	93,32
Конц. платины, г/дм ³	8,94	18,56	22,77	27,45	30,61	32,36	38,26	39,00
Конц. иридия, г/дм ³	0,37	0,78	0,93	1,20	1,45	1,53	1,77	1,86

Таблица 2.4 – Концентрация МПГ в растворе (опыт «ШП № 2»: гранулы, постоянный ток, мембрана Nafion N117, электрохлоратор № 3)

Прод-ть, ч	3,50	9,42	14,92	23,92	29,75	37,42
Конц. платины, г/дм ³	3,87	10,34	18,96	19,69	19,20	19,16
Конц. иридия, г/дм ³	0,23	0,56	0,98	1,19	1,19	1,19

Таблица 2.5 – Концентрация МПГ в растворе (опыт «ШП № 3»: гранулы, постоянный ток, мембрана Nafion N117, электрохлоратор № 4)

Прод-ть, ч	5,92	12,40	22,82	32,90	40,28
Конц. платины, г/дм ³	36,51	75,15	88,20	88,10	91,58
Конц. иридия, г/дм ³	1,31	2,64	2,59	2,62	2,59

Таблица 2.6 – Концентрация МПГ в растворе (опыт «ШП № 4»: гранулы, постоянный ток, мембрана Nafion N438, электрохлоратор № 4)

Прод-ть, ч	10,00	20,65	31,33	37,35
Конц. платины, г/дм ³	85,81	97,58	96,60	103,90
Конц. иридия, г/дм ³	2,16	2,65	2,59	3,12

Таблица 2.7 – Концентрация МПГ в растворе (опыт «ШП № 5»: пластина, постоянный ток, мембрана Nafion N117, электрохлоратор № 4)

Прод-ть, ч	1,00	2,00	3,00	4,12	5,00	6,00	6,90
Конц. платины, г/дм ³	1,14	3,91	8,03	14,22	19,76	28,49	36,57
Конц. иридия, г/дм ³	0,02	0,08	0,16	0,29	0,44	0,62	0,72

Таблица 2.8 – Концентрация МПГ в растворе (опыт «КП–1»: постоянный ток, мембрана Nafion N117, электрохлоратор № 4)

Прод-ть, ч	1,00	3,00	5,00	7,00	7,72
Конц. палладия, г/дм ³	3,88	15,66	21,85	28,58	33,48
Конц. платины, г/дм ³	0,17	0,70	4,25	5,63	5,32

Определение значений порядка и константы скорости реакции электрохлорирования порошка родия, компонентов ШП и КП–1 проведено

графическим способом с использованием уравнений, полученных из закона Гульдберга – Вааге [112]:

$$\ln C = \ln C_0 - k\tau, \quad (2.22)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k\tau, \quad (2.23)$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_0^2} + 2k\tau, \quad (2.24)$$

где C – концентрация МПГ в растворе, г/дм³;

C_0 – начальная концентрация МПГ в растворе, г/дм³;

k – константа скорости реакции, ч⁻¹;

τ – продолжительность опыта, ч.

Примечания:

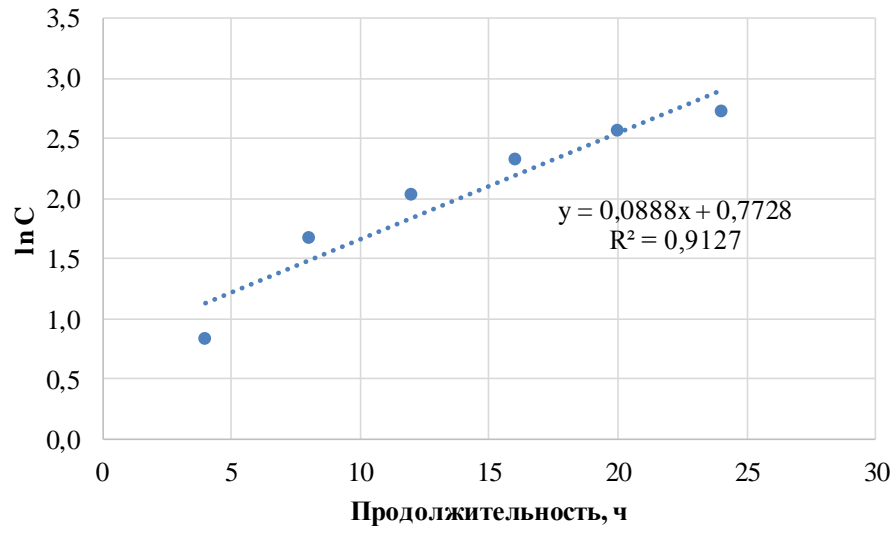
1 Уравнения (2.22–2.24) применимы для порядков реакции 1–3 соответственно.

2 Порядок реакции определяется по наибольшему значению величины достоверности линейной аппроксимации (R^2).

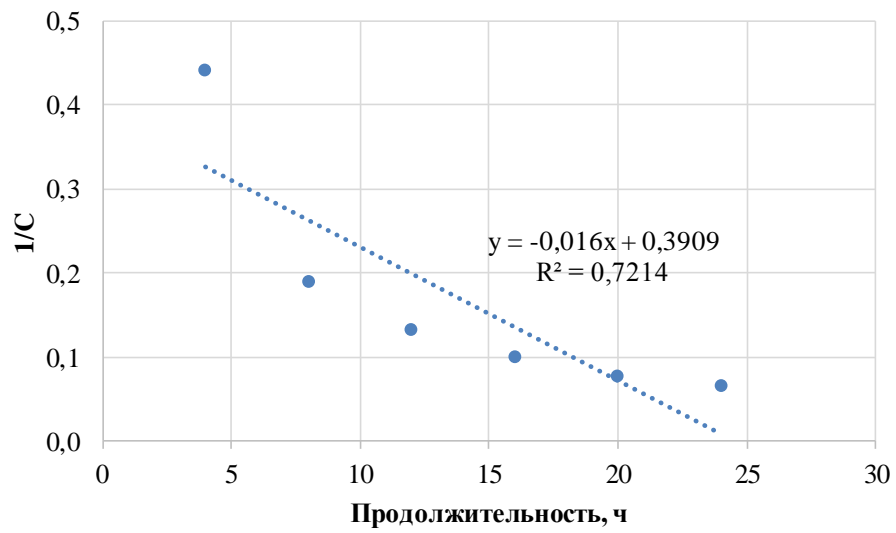
3 Константа скорости реакции – множитель перед вещественным переменным «х» (по модулю) в уравнении линейной аппроксимации, соответствующем определённому порядку реакции.

4 Значения начальной концентрации МПГ в растворе соответствуют таковым при первом отборе пробы.

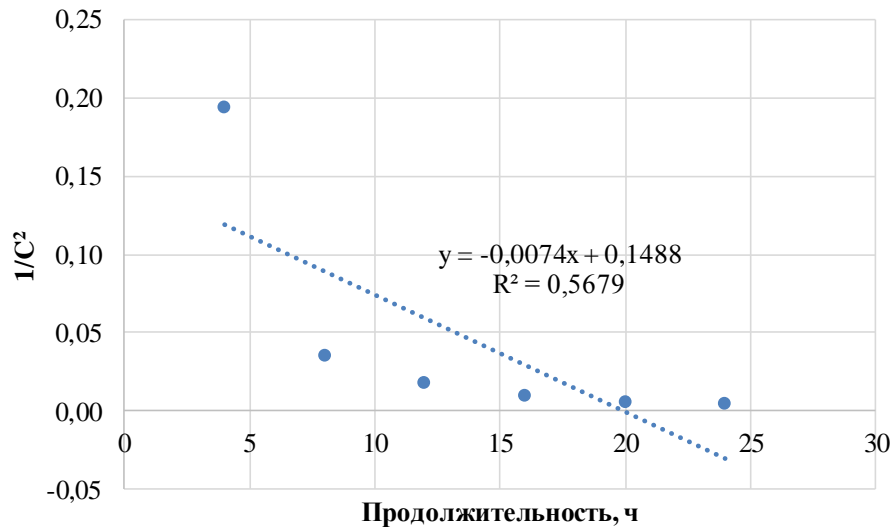
Кинетические зависимости $\ln C$, $1/C$ и $1/C^2$ от продолжительности опыта по электрохлорированию порошка родия при длительности прохождения периодического тока в прямом и обратном импульсах 1/1 мин/мин приведены на рисунках 2.5, (а–в) соответственно.



(a)



(б)



(в)

Рисунок 2.5 – Кинетические зависимости $\ln C$ (а), $1/C$ (б) и $1/C^2$ (в) от продолжительности опыта по электрохлорированию порошка родия при длительности прохождения периодического тока в прямом и обратном импульсах 1/1 мин/мин

Значения величины достоверности линейной аппроксимации указывают на то, что кинетическая зависимость $\ln C$ от продолжительности опыта наиболее точно описывает процесс электрохлорирования порошка родия при длительности прохождения периодического тока в прямом и обратном импульсах 1/1 мин/мин. Таким образом, порядок реакции близок к единице, константа скорости реакции равна 0,09. Указанные параметры для опытов по электрохлорированию порошка родия с другими типами тока, компонентов ШП и КП–1 определяются аналогично.

Полученные значения порядка и константы скорости реакции электрохлорирования порошка родия в опытах с различными типами тока, компонентов ШП и КП–1 приведены в таблицах 2.9 и 2.10.

Таблица 2.9 – Полученные значения порядка и константы скорости реакции электрохлорирования порошка родия в опытах с различными типами тока

Длит-ть (част.), мин/мин, (Гц)	1/1	2/1	5/5	5/6,25	5/8,75	7,5/5	20/5	30/5	(50)
Порядок реакции	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Константа скорости реакции, ч ⁻¹	0,09	0,07	0,09	0,07	0,07	0,07	0,08	0,09	0,06

Таблица 2.10 – Полученные значения порядка и константы скорости реакции в опытах по электрохлорированию компонентов ШП и КП–1

Опыт	Опыт «ШП № 1»	Опыт «ШП № 2»	Опыт «ШП № 3»	Опыт «ШП № 4»	Опыт «ШП № 5»	Опыт «КП–1»
Порядок реакции по платине	1	1	1	1	1	1
Порядок реакции по иридию	1	1	1	1	1	–
Порядок реакции по палладию	–	–	–	–	–	1
Конст. скор. реакции по платине, ч ⁻¹	0,02	0,04	0,02	0,01	0,55	0,29 (Pd)

Выводы:

1 Электрохлорирование сырья, содержащего МПГ, – сложный гетерогенный процесс, состоящий из последовательных стадий: электроокисление хлорид-ионов, хемосорбция атомарного хлора, химическое окисление МПГ атомарным хлором, образование комплексных анионов МПГ. Скорость этого процесса лимитируется, вероятно, наиболее медленными стадиями – электроокислением хлорид-ионов и/или хемосорбцией атомарного хлора, на что указывают определённые значения порядка реакции, равные единице (характерно для всех опытов).

При этом для опытов с ШП и КП–1 наблюдается корреляция по значениям порядка реакции в парах «платина – иридий» и «палладий – платина». Это указывает на правильность определения значений порядка реакции, поскольку концентрации иридия и платины ниже таковых для платины и палладия в 17–53 и 4 раза для соответствующих пар.

2 Значения величины достоверности линейной аппроксимации для опытов «ШП № 2 и 3» находятся в интервале 0,43–0,70, что указывает на неудовлетворительное описание выбранными кинетическими зависимостями процесса электрохлорирования ШП. Для опыта «ШП № 4» указанные величины сопоставимы (с учётом погрешности) при использовании уравнений (2.22–2.24), что не позволяет достоверно определить значения порядка реакции.

Процессы электрохлорирования ШП и КП–1 ещё более сложные в сравнении с процессом электрохлорирования порошка родия. Помимо многостадийности, кинетика данных процессов осложнена фазовым, химическим составом и свойствами сырья, присутствием в растворе комплексного аниона палладия (IV), проявляющего сильные окислительные свойства. Указанные особенности могут исказить данные при кинетическом анализе.

Результаты опытов по электрохлорированию порошка родия, компонентов ШП, КП–1 и шламов предприятий азотной промышленности (шламов А) приведены в таблицах 2.11–2.18.

Таблица 2.11 – Извлечение родия в раствор, %

Прод-ть, ч	Длительность прохождения периодического тока в прямом и обратном импульсах, мин/мин, или частота переменного тока, (Гц)								
	1/1	2/1	5/5	5/6,25	5/8,75	7,5/5	20/5	30/5	(50)
4	0,69	2,21	0,77	1,36	2,34	1,58	0,36	0,05	0,23
8	1,61	4,54	1,53	2,53	4,34	3,22	0,75	0,13	0,43
12	2,29	6,21	2,56	3,51	6,27	4,34	1,18	0,15	0,56
16	3,06	7,67	3,58	4,54	8,02	5,41	1,49	0,24	0,75
20	3,89	8,93	4,47	5,36	9,18	6,19	1,78	0,27	0,80
24	4,59	9,99	5,11	5,85	10,02	6,76	2,05	0,37	0,87

Таблица 2.12 – Извлечение МПГ в раствор (опыт «ШП № 1»)

Прод-ть, ч	8,55	24,33	32,33	45,88	56,77	69,97	80,47	93,32
Извлечение платины, %	13,98	29,02	35,61	42,92	48,86	54,60	58,83	60,98
Извлечение иридия, %	10,73	22,62	26,68	34,62	41,83	44,14	50,91	53,57

Таблица 2.13 – Извлечение МПГ в раствор (опыт «ШП № 2»)

Прод-ть, ч	3,50	9,42	14,92	23,92	29,75	37,42
Извлечение платины, %	16,73	52,69	79,95	85,11	85,09	85,08
Извлечение иридия, %	16,75	40,66	71,82	87,03	87,03	87,28

Таблица 2.14 – Извлечение МПГ в раствор (опыт «ШП № 3»)

Прод-ть, ч	5,92	12,40	22,82	32,90	40,28
Извлечение платины, %	37,41	78,03	93,38	95,28	95,97
Извлечение иридия, %	40,60	76,70	80,27	81,20	82,17

Таблица 2.15 – Извлечение МПГ в раствор (опыт «ШП № 4»)

Прод-ть, ч	10,00	20,65	31,33	37,35
Извлечение платины, %	80,40	94,93	96,01	96,27
Извлечение иридия, %	61,21	75,10	82,40	87,64

Таблица 2.16 – Извлечение МПГ в раствор (опыт «ШП № 5»)

Прод-ть, ч	1,00	2,00	3,00	4,12	5,00	6,00	6,90
Извлечение платины, %	2,65	8,80	17,48	29,83	40,21	55,94	70,98
Извлечение иридия, %	2,43	9,30	18,68	31,89	46,99	64,37	79,88

Таблица 2.17 – Извлечение МПГ в раствор (опыт «КП–1»)

Прод-ть, ч	1,00	3,00	5,00	7,00	7,72
Извлечение палладия, %	14,06	33,62	47,86	58,76	62,68
Извлечение платины, %	6,44	17,59	27,10	34,29	36,90

Таблица 2.18 – Извлечение МПГ в раствор (опыт «шламы А»)

Прод-ть, ч	2,00	4,00	5,25	7,42	9,42	11,42	13,58	15,58	17,00	19,00	20,00
Извлеч. платины, %	2,19	5,40	7,57	10,74	14,75	16,10	16,71	16,89	16,77	16,41	16,48
Извлеч. палладия, %	3,58	8,08	10,81	15,91	20,91	25,09	26,16	26,14	25,98	25,83	25,57

Определение значений коэффициента режима и константы скорости реакции электрохлорирования порошка родия, компонентов ШП, КП–1 и шламов А проведено графическим способом с использованием уравнения Ерофеева – Колмогорова [113]:

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau^n} \Leftrightarrow \ln(-\ln(1 - \alpha)) = \ln k + n \ln \tau, \quad (2.25)$$

где α – извлечение МПГ в раствор, доли ед.;

n – коэффициент режима реакции.

Примечания:

1 Коэффициент режима реакции – множитель перед вещественным переменным «х» (по модулю) в уравнении линейной аппроксимации, который используется для определения режима реакции.

2 Режимы реакции: при $n < 0,9$ – диффузионный, при $n > 1,1$ – кинетический, при $0,9 \leq n \leq 1,1$ – смешанный.

3 Константа скорости реакции определяется как экспонента свободного члена в уравнении линейной аппроксимации.

Дополнительно проведено определение режимов и значений константы скорости реакции электрохлорирования порошка родия в опытах с различными типами тока графическим способом с использованием уравнений Павлюченко [113]:

$$1 - \sqrt[3]{(1 - \alpha)} = k\sqrt{\tau}, \quad (2.26)$$

$$1 - \sqrt[3]{(1 - \alpha)} = k\tau. \quad (2.27)$$

Примечания:

1 Уравнения (2.26) и (2.27) описывают диффузионный и кинетический режимы реакции соответственно.

2 Режим реакции определяется по наибольшему значению величины достоверности линейной аппроксимации. Если разница между значениями

величины достоверности линейной аппроксимации составляет менее 0,1, режим реакции – смешанный.

3 Константа скорости реакции – множитель перед вещественным переменным «х» (по модулю) в уравнении линейной аппроксимации, соответствующем определённому режиму реакции. Если режим реакции – смешанный, константа скорости реакции определяется как среднее арифметическое её значений (по модулю), полученных с использованием уравнений (2.26) и (2.27).

Кинетическая зависимость $\ln(-\ln(1 - \alpha))$ от $\ln\tau$ для опыта по электрохлорированию порошка родия при длительности прохождения периодического тока в прямом и обратном импульсах 1/1 мин/мин приведена на рисунке 2.6.

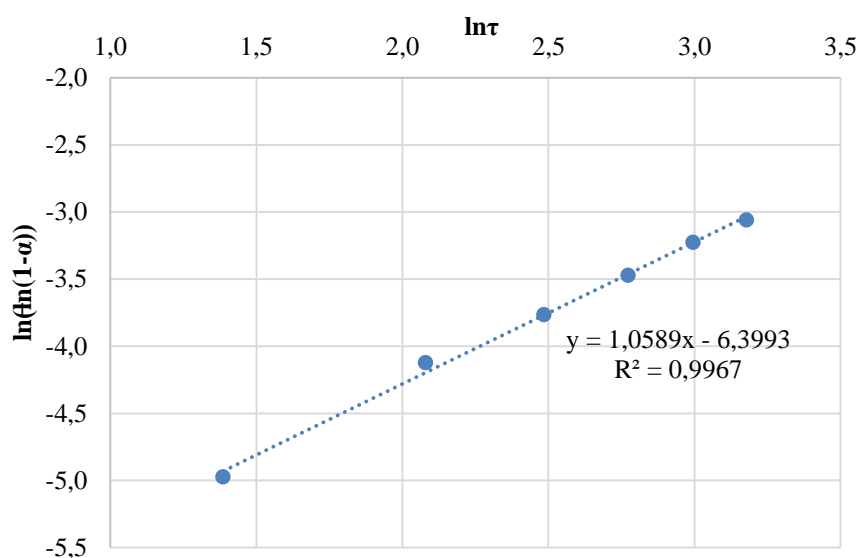
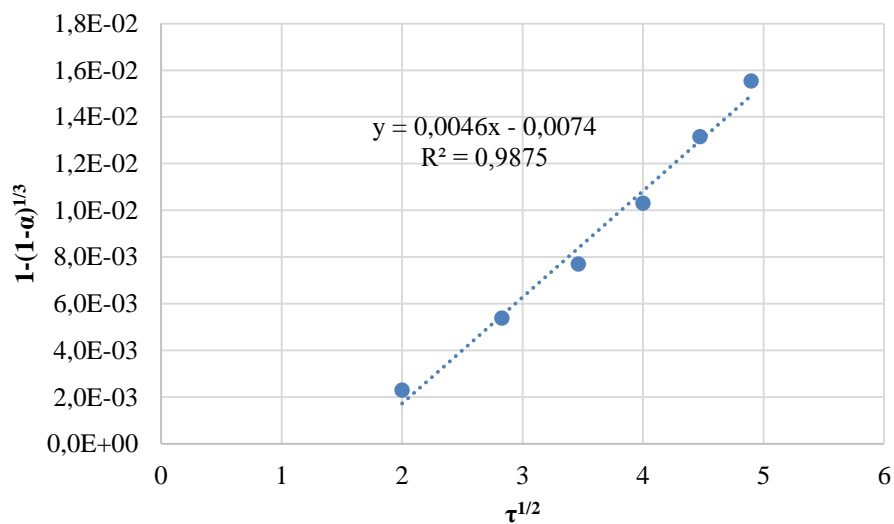


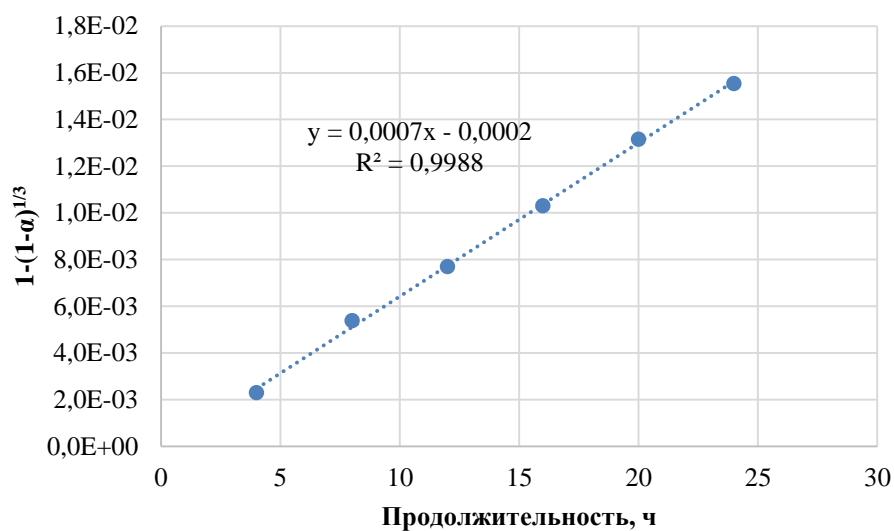
Рисунок 2.6 – Кинетическая зависимость $\ln(-\ln(1 - \alpha))$ от $\ln\tau$ для опыта по электрохлорированию порошка родия при длительности прохождения периодического тока в прямом и обратном импульсах 1/1 мин/мин

Кинетические зависимости $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ от $\tau^{1/2}$ и от продолжительности опыта по электрохлорированию порошка родия при длительности прохождения

периодического тока в прямом и обратном импульсах 1/1 мин/мин приведены на рисунках 2.7, (а, б) соответственно.



(а)



(б)

Рисунок 2.7 – Кинетические зависимости $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ от $\tau^{1/2}$ (а) и от продолжительности (б) опыта по электрохлорированию порошка родия при длительности прохождения периодического тока в прямом и обратном импульсах 1/1 мин/мин

При использовании уравнения Ерофеева – Колмогорова полученное значение величины достоверности линейной аппроксимации близко к единице. Это указывает на то, что использованная кинетическая зависимость приемлемо описывает процесс электрохлорирования порошка родия при длительности прохождения периодического тока в прямом и обратном импульсах 1/1 мин/мин. Коэффициент режима реакции равен 1,06. Таким образом, реакция проходит в смешанном режиме.

При использовании уравнений Павлюченко полученные значения величины достоверности линейной аппроксимации сопоставимы. Следовательно, реакция проходит в смешанном режиме.

Указанные параметры для опытов по электрохлорированию порошка родия с другими типами тока, компонентов ШП, КП–1 и шламов А определяются аналогично.

Результаты определения режимов и значений константы скорости реакции электрохлорирования порошка родия в опытах с различными типами тока, компонентов ШП, КП–1 и шламов А приведены в таблицах 2.19 и 2.20.

Таблица 2.19 – Результаты определения режимов и значений константы скорости реакции электрохлорирования порошка родия в опытах с различными типами тока

Длит-ть (част.), мин/мин, (Гц)	1/1	2/1	5/5	5/6,25	5/8,75	7,5/5	20/5	30/5	(50)
Уравнение Ерофеева – Колмогорова									
Коэффициент режима реакции	1,06	0,86	1,10	0,84	0,85	0,83	0,98	1,02	0,75
Режим реакции	Смеш.	Диф.	Смеш.	Диф.	Диф.	Диф.	Смеш.	Смеш.	Диф.
Константа скор. реакции, ч⁻¹	0,002	0,007	0,002	0,004	0,007	0,005	0,001	0,0001	0,001
Уравнения Павлюченко									
Режим реакции	Смеш.	Смеш.	Смеш.	Смеш.	Смеш.	Смеш.	Смеш.	Смеш.	Смеш.
Константа скор. реакции, ч⁻¹	0,003	0,005	0,003	0,003	0,005	0,004	0,001	0,0002	0,0005

Таблица 2.20 – Результаты определения режимов и значений константы скорости реакции электрохлорирования компонентов ШП, КП–1 и шламов А

Опыт	Опыт «ШП № 1»	Опыт «ШП № 2»	Опыт «ШП № 3»	Опыт «ШП № 4»	Опыт «ШП № 5»	Опыт «КП–1»	Опыт «Шламы А»
Уравнение Ерофеева – Колмогорова							
Коэффициент режима р-ии по платине	0,78	1,02	1,00	0,54	1,94	0,95	0,90
Коэффициент режима р-ии по иридию	0,81	1,10	0,58	0,58	2,11	–	–
Коэффициент режима р-ии по палладию	–	–	–	–	–	0,91	0,93
Режим реакции по платине	Диф.	Смеш.	Смеш.	Диф.	Кин.	Смеш. (Pd)	Смеш.
Константа скорости реакции по платине, ч ⁻¹	0,03	0,07	0,10	0,50	0,02	0,15 (Pd)	0,02
Уравнения Павлюченко							
Режим реакции по платине	Смеш.	Диф.	Смеш.	Смеш.	Смеш.	Смеш. (Pd)	Смеш.
Константа скорости реакции по платине, ч ⁻¹	0,02	0,10	0,07	0,05	0,12	0,08 (Pd)	0,01

Выводы:

1 Процесс электрохлорирования порошка родия в опытах с различными типами тока проходит в диффузионном или смешанном режимах, о чём свидетельствуют близкие к единице значения коэффициента режима реакции, определённые с использованием уравнения Ерофеева – Колмогорова, а также сопоставимые значения величины достоверности линейной аппроксимации, определённые с использованием уравнений Павлюченко.

Процесс электрохлорирования порошка родия под действием периодического тока с длительностью прохождения его в прямом и обратном импульсах 1/1 мин/мин проходит в смешанном режиме.

2 Учитывая сложность (многостадийность) процесса электрохлорирования порошка родия, определённые режимы реакции соответствуют, по всей видимости, его лимитирующим стадиям – электроокислению хлорид-ионов и/или

хемосорбции атомарного хлора. Уместно предположить, что указанные стадии определяют общую скорость процесса электрохлорирования порошка родия.

3 Существенная интенсификация процесса генерирования атомарного хлора, а, следовательно, процесса электрохлорирования порошка родия, возможна в основном за счёт увеличения плотности периодического тока.

Увеличение плотности периодического тока эффективно до некоторого предела, соответствующего, вероятно, наибольшей хемосорбционной ёмкости поверхности частиц порошка родия по атомарному хлору. В случае превышения указанного параметра может начаться процесс выделения и рекомбинации избытка атомарного хлора, реализация которого не исключает процесс выделения и рекомбинации указанного агента при диссоциации хемофаз «родий – атомарный хлор». Использование перемешивающего устройства может оказывать положительное влияние на скорость процесса. Повышение температуры не должно влиять на скорость процесса.

4 Значения константы скорости реакции, определённые с использованием уравнений Ерофеева – Колмогорова и Павлюченко для опытов по электрохлорированию порошка родия, сопоставимы. Однако эти значения, в сравнении с аналогичными значениями, определёнными с использованием уравнений, полученных из закона Гульдберга – Вааге, отличаются в меньшую сторону на один порядок и более. Указанные отличия можно объяснить полуэмпирическим характером уравнений Ерофеева – Колмогорова и Павлюченко, а также сложностью процесса электрохлорирования порошка родия.

5 В опыте «ШП № 1» не применяли катионообменную мембрану и перемешивающее устройство (только барботаж сжатым воздухом), что обуславливает прохождение реакции в диффузионном режиме. Использование перемешивающего устройства должно способствовать повышению скорости процесса.

В опыте «ШП № 4» использовали катионообменную мембрану Nafion N438, скорость перемешивания анолита составляла 300 об./мин (диффузионный режим).

В опытах «ШП № 2, 3» применяли циркуляцию анолита со скоростью 30 дм³/ч и перемешивание анолита со скоростью 300 об./мин соответственно, но использовали катионообменную мембрану Nafion N117 (смешанный режим). Таким образом, режим реакции может зависеть от типа мембраны.

При использовании мембраны N438 скорость электрохлорирования шлиховой платины выше, что, видимо, связано с большей ионообменной ёмкостью мембраны N438 в сравнении с мембраной N117 [114]. Поэтому интенсификация перемешивания при использовании мембраны N438, вероятно, будет способствовать более быстрому отводу продуктов реакции (комплексных анионов МПГ) из прианодной области. Ускорение массообмена снижает влияние концентрационной поляризации и сопротивление на ячейке; увеличивает скорости диффузии протонов через мембрану, электроокисления хлорид-ионов и хемосорбции атомарного хлора; и, соответственно, повышает скорость электрохлорирования компонентов ШП.

6 В опыте «ШП № 5» в качестве сырья использовали шлиховую платину, отлитую в виде пластины (в других опытах использовали гранулированную шлиховую платину) и мембрану N117. Скорость перемешивания анолита составляла 300 об./мин. Высокие значения коэффициента режима реакции при температуре анолита 60–80 °С свидетельствуют о прохождении процесса электрохлорирования шлиховой платины в кинетическом режиме. Указанное связано, по всей видимости, с достижением предельной ионообменной ёмкости мембраны N117 [114] или затруднениями на стадиях электроокисления хлорид-ионов и хемосорбции атомарного хлора (из-за существенного уменьшения площади поверхности сырья в сравнении с опытами, в которых использовали гранулированную ШП).

7 В опытах с КП–1 и шламами А увеличение скорости перемешивания и температуры электролита не должно приводить к заметной интенсификации процессов электрохлорирования полупродуктов, содержащих МПГ, поскольку для них характерен смешанный режим реакции.

8 Таким образом, процессы электрохлорирования полупродуктов, содержащих МПГ, проходят в смешанном режиме при использовании постоянного тока, катионообменной мембраны Nafion N117 и при интенсивном перемешивании анолита.

9 Повышению скорости процессов электрохлорирования полупродуктов, содержащих МПГ, должно способствовать использование мембран с большей ионообменной ёмкостью и/или увеличение площади их поверхности (для мембранных процессов); увеличение плотности тока (до определённого значения, соответствующего, по всей видимости, наибольшей хемосорбционной ёмкости поверхности частиц сырья по атомарному хлору) и скорости перемешивания анолита (при концентрационной поляризации или пассивации); а также использование электрохлораторов, работающих под избыточным давлением, и применение перемешивающего устройства турбинного типа (для повышения степени использования хлора).

Указанные способы направлены на интенсификацию наиболее вероятных лимитирующих стадий процессов электрохлорирования полупродуктов, содержащих МПГ, – электроокисления хлорид-ионов и/или хемосорбции атомарного хлора.

10 Экспериментально подтверждено, что отсутствие перемешивания анолита при электрохлорировании дисперсного сырья – КП-1 – в электрохлораторе с донным анодом под действием постоянного тока приводит к стагнации процесса. Это, видимо, связано с явлениями концентрационной поляризации и/или пассивации (высокое содержание в сырье серебра приводит к образованию пассивных плёнок его хлорида). Вторая причина более вероятна, поскольку стагнация, вызванная явлением концентрационной поляризации, в меньшей степени характерна для процесса электрохлорирования гранулированной шлиховой платины и не характерна для процесса электрохлорирования порошка родия (подтверждено кинетическим анализом и/или промышленной практикой).

11 Наблюдается частичная корреляция по режимам реакции и значениям константы скорости реакции, определённым с использованием уравнений Ерофеева – Колмогорова и Павлюченко для опытов по электрохлорированию полупродуктов, содержащих МПГ. Расхождения можно объяснить полуэмпирическим характером уравнений и/или сложностью процессов электрохлорирования данных видов сырья.

12 Уравнения Ерофеева – Колмогорова и Павлюченко применяются для кинетического анализа топохимических реакций. Однако одна из стадий процессов электрохлорирования сырья, содержащего МПГ, – хемосорбция атомарного хлора – проходит на поверхности атомов МПГ, которые одновременно являются исходным веществом и продуктом реакции, поскольку хемосорбция не предполагает химического взаимодействия между МПГ и атомарным хлором, но приводит к образованию хемофазы. Таким образом, в ходе хемосорбции существует вероятность образования твёрдого продукта – хемофазы – на поверхности исходной твёрдой фазы (атомов МПГ). Электроокисление хлорид-ионов и присоединение дополнительных атомов хлора к хемофазе проходит, по всей видимости, на границе раздела этих фаз. Это позволяет рассматривать процесс хемосорбции атомарного хлора как топохимический.

Кроме того, ввиду отсутствия технической возможности выделения и отдельного изучения хемосорбции атомарного хлора, учитывая, что значения порядка реакции, определённые по опытным данным, характеризующим совокупность отдельных стадий процессов электрохлорирования сырья, содержащего МПГ, близки к единице, что указывает на возможность описания кинетики конкретного процесса как кинетики отдельной (лимитирующей) стадии, например, хемосорбции атомарного хлора, представляется допустимым использование уравнений Ерофеева – Колмогорова и Павлюченко для определения режима реакции электрохлорирования сырья, содержащего МПГ.

Высокие значения величины достоверности линейной аппроксимации, частичная корреляция между режимами реакции, подтверждают правильность выбранного подхода (с учётом характера уравнений и сложности процесса).

13 Влияние температуры на скорость процесса электрохлорирования сырья, содержащего МПГ, не исследовано из-за конструктивных особенностей лабораторных электрохлораторов.

2.5 Выводы

1 Предложен механизм растворения порошка родия и полупродуктов, содержащих МПГ, под действием электрического тока в соляной кислоте – электрохлорирование.

2 Электрохлорирование включает два этапа: на первом этапе происходит электроокисление хлорид-ионов с образованием атомарного хлора, на втором – химическое окисление атомов МПГ атомарным хлором. Электроокисление хлорид-ионов происходит непосредственно на поверхности частиц растворяемого материала. Стадия химического окисления включает два этапа: хемосорбцию атомов хлора поверхностью атомов МПГ с образованием хемофаз $\{Me \cdots mCl\}$ и химическое взаимодействие атомов МПГ и хемосорбированного атомарного хлора с образованием катионов (хлорирование). Процесс завершается присоединением хлорид-ионов внутри координационной сферы с образованием комплексных анионов МПГ.

3 Расчётная степень заполнения поверхности платинового электрода атомами кислорода при его растворении под действием постоянного тока составляет 100 % при потенциале +0,68 В и скорости его увеличения 10–90 мВ/с, в 12 М растворе соляной кислоты, за время 11–94 с. Для родия и иридия получены аналогичные данные. Палладий практически не пассивируется. Причины пассивации связаны с хемосорбцией атомов кислорода.

После пассивации процесс растворения проходит в диффузионной области. Это может приводить к полному прекращению растворения сырья, содержащего МПГ, при электрохлорировании. Данное утверждение подвергнуто экспериментальной проверке в главах 3 и 4.

4 При устранении явления пассивации важнейшим параметром, определяющим скорость растворения МПГ под действием электрического тока, является эффективность работы окислителя и комплексообразователя.

При электрохлорировании происходит быстрая трансформация комплексообразующего аниона Cl^- в окислитель – атомарный хлор, который способен непосредственно взаимодействовать с атомами МПГ при помощи механизма хемосорбции с образованием хемофазы, являющейся структурной частью кристаллической решётки МПГ. После окисления МПГ присоединяет хлорид-ионы в двойном электрическом слое (ДЭС) анода с образованием комплексного аниона.

При использовании в качестве электролита концентрированной серной кислоты, обладающей окислительными свойствами, и периодического тока, оказывающего депассивирующий эффект, скорость растворения МПГ, тем не менее, крайне мала. Это объясняется тем, что окислитель – сера (VI) – связана с кислородом в анионе, который не способен хемосорбироваться атомами МПГ напрямую, диссоциировать и высвободить окислитель. Таким образом, взаимодействие между атомами МПГ и анионом идёт через ДЭС анода, что менее эффективно, чем непосредственный контакт в хемофазе. Катионы, восстанавливающиеся на катоде, также не способны к отъёму электронов у атомов МПГ, поляризованных анодно. Комплексообразующая способность серной кислоты низкая.

Таким образом, для эффективного окисления МПГ (с промышленно значимыми скоростями) необходимо использование тока с депассивирующим эффектом (для родия), способного к хемосорбции окислителя (атомарный хлор) и

эффективного комплексообразователя (соляная кислота). Этим требованием наиболее полно отвечает процесс электрохлорирования.

5 Скорость процессов электрохлорирования сырья, содержащего МПГ, определяется, вероятно, наиболее медленными стадиями – электроокислением хлорид-ионов и/или хемосорбцией атомарного хлора, на что во всех рассмотренных случаях указывает определённый порядок реакции, равный единице.

6 Процесс электрохлорирования порошка родия в опытах с различными типами тока проходит в диффузионном или смешанном режимах, о чём свидетельствуют близкие к единице значения коэффициента режима реакции

Существенная интенсификация процесса генерирования атомарного хлора, а, следовательно, процесса электрохлорирования порошка родия, возможна в основном за счёт увеличения плотности периодического тока, что эффективно до некоторого предела, соответствующего, вероятно, наибольшей хемосорбционной ёмкости поверхности частиц порошка родия по атомарному хлору.

7 Процессы электрохлорирования полупродуктов, содержащих МПГ, проходят в разных режимах. Повышению скорости таких процессов должно способствовать использование мембран с большей ионообменной ёмкостью и/или увеличение площади их поверхности; увеличение плотности тока и скорости перемешивания анолита; а также использование электрохлораторов, работающих под избыточным давлением, и применение перемешивающего устройства турбинного типа.

8 Результаты, полученные при изучении механизмов растворения и пассивации МПГ, а также кинетики электрохлорирования сырья, содержащего МПГ, учтены при разработке промышленных технологий (выбор типа тока и определение необходимости использования перемешивающего устройства).

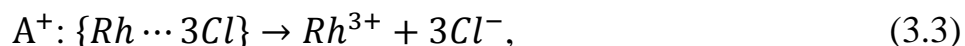
3 ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОХЛОРИРОВАНИЯ ПОРОШКА РОДИЯ

В настоящее время более 95 % родия продаётся и покупается в необработанной форме (включая порошок). Россия по объёму производства родия занимает второе место – 2,5 т (11 %), существенно уступая ЮАР – 18,2 т (80 %). В основном родий используется в производстве автомобильных катализаторов (85 %) и ювелирном деле в виде химических соединений, для получения которых порошок необходимо растворить [115].

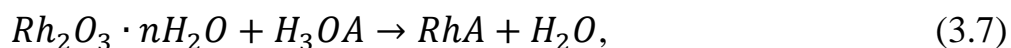
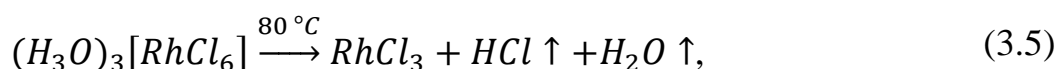
Промышленное значение для получения соединений родия из порошка имеют четыре технологии. Первая технология предусматривает спекание порошка родия с пероксидом бария при 800–1050 °С в течение 5–12 ч и последующее растворение спёка в соляной или азотной кислотах [6, 7] (ранее использовалась АО «ЕЗ ОЦМ»). Вторая технология включает проведение высокотемпературного (650–700 °С) двухстадийного хлорирования порошка родия с добавкой хлорида натрия общей продолжительностью 5–6 ч и выщелачивание огарка водой [8]. Третья и четвёртая технологии, применяемые на зарубежных предприятиях, предполагают переработку порошка родия автоклавным гидрохлорированием, а также спеканием с хлоридами и перхлоратами натрия (калия) соответственно.

Указанные технологии сложны и затратны, для них характерны низкое извлечение и высокие потери родия, востребовано специальное оборудование и высокоопасное хлорное хозяйство.

Технология электрохлорирования предусматривает растворение порошка родия под действием электрического тока в соляной кислоте. В качестве окислителя выступает атомарный хлор, который образуется при анодном (A^+) окислении хлорид-ионов на поверхности частиц порошка родия. Окисление родия происходит в хемофазе – промежуточном соединении, которое формируется при хемосорбции атомарного хлора атомами родия. Процесс заканчивается образованием родиевой хлористоводородной кислоты (родиевой кислоты):



Родиевая кислота используется в качестве прекурсора при получении нитрата, сульфата, фосфата и иодида родия с использованием классических приёмов гидрометаллургии. Их прямой синтез из порошка родия длителен и/или нерентабелен:



где A – анион кислоты (азотной, серной или фосфорной).

3.1 Влияние переменного и периодического токов на показатели электрохлорирования порошка родия

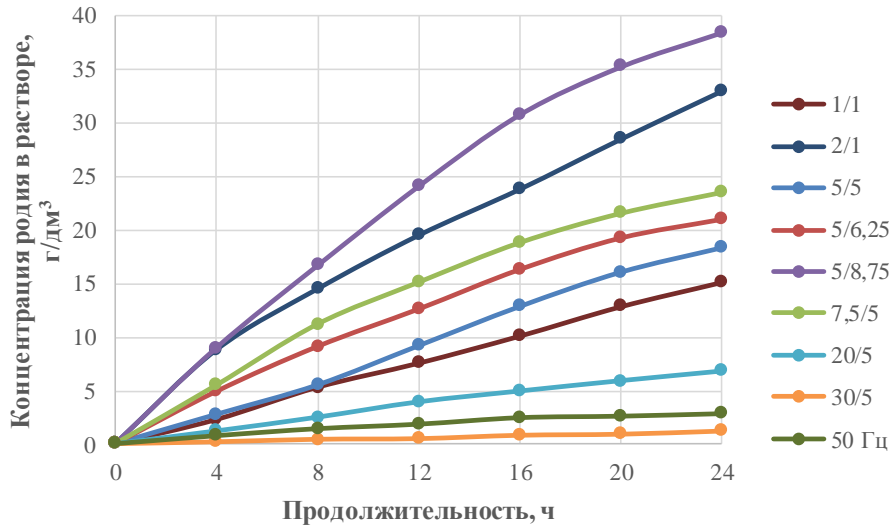
Для генерации атомарного хлора применимы следующие типы тока: постоянный, переменный промышленной частоты и периодический. Литературные данные [1, 2] и результаты опытов, приведённые в главе 2, свидетельствуют о полной кислородной пассивации родия при использовании постоянного тока. Поэтому в ходе лабораторных исследований изучали влияние переменного тока и периодического тока с независимым регулированием длительности и направления прохождения его в прямом и обратном импульсах на показатели электрохлорирования порошка родия и возможность подавления побочных процессов.

Для опытов использовали лабораторный электрохлоратор. Схема электрохлоратора приведена на рисунке Б.1 в приложении Б. В основе конструкции – стеклянный U-образный сосуд, который зафиксирован при помощи штатива. В нижнюю часть сосуда помещены фторопластовые стержни, на которые установлены мешки из фильтровальной ткани. В каждый мешок засыпали порошок родия. В сосуд заливали 6 М раствор соляной кислоты квалификации «х. ч.». Electrodes, изготовленные из спектрально чистого графита длиной 30 мм и диаметром 6 мм, помещали в объём родиевого порошка и подключали к источнику переменного или периодического токов при помощи медно-графитовых губок и токоподводов. Для фиксации электродов использованы резиновые пробки. Перекачивание электролита осуществляли перистальтическим насосом по соединительным трубкам через промежуточную ёмкость и ящик с охлаждающей водой.

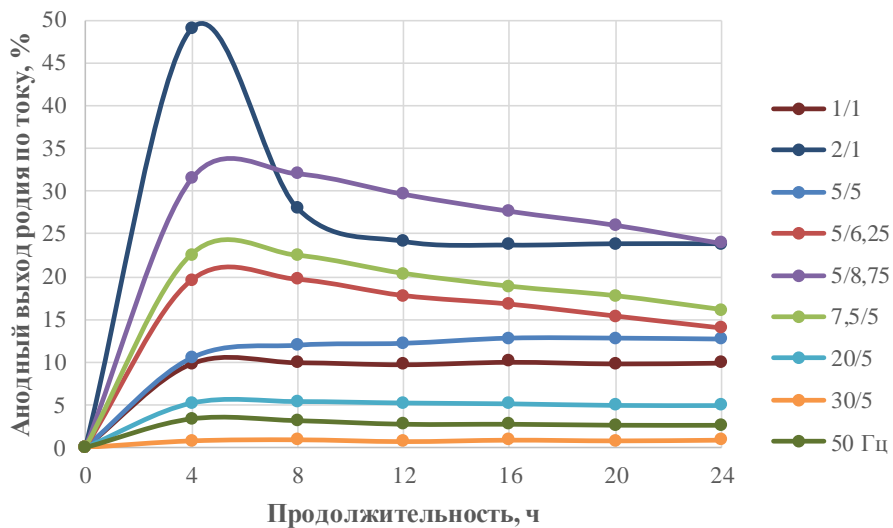
Электрохлорирование порошка родия проводили при следующих параметрах: масса родия в каждом мешке 330,3 г (99,97 % Rh, крупность частиц не более 0,8 мм); анодная массовая плотность тока 13,6 А/кг; объём электролита 1 дм³; скорость циркуляции электролита 100 см³/мин; продолжительность каждого опыта 24 ч. Результаты опытов по электрохлорированию порошка родия приведены в таблице 3.1 и на рисунках 3.1, (а, б).

Таблица 3.1 – Результаты опытов по электрохлорированию порошка родия

Параметр	Длительность прохождения периодического тока в прямом и обратном импульсах, мин/мин, или частота переменного тока, (Гц)								
	1/1	2/1	5/5	5/6,25	5/8,75	7,5/5	20/5	30/5	(50)
Концентрация родия в растворе, г/дм ³	15,15	33,01	18,35	20,99	38,48	23,49	6,79	1,21	2,87
Анодный выход родия по току, %	10,95	23,86	12,20	13,95	23,92	16,13	4,91	0,87	2,07
Скорость электрохлорирования порошка родия, г/ч	0,63	1,38	0,70	0,80	1,38	0,93	0,28	0,05	0,12
Напряжение на ячейке, В	18	20	22	23	23	22	18	19	19
Температура электролита, °С	55	58	60	55	61	58	53	59	60



(а)



(б)

Рисунок 3.1 – Зависимости концентрации родия в растворе (а) и анодного выхода родия по току (б) от продолжительности опытов по электрохлорированию порошка родия

Примечание – Здесь и далее под анодным выходом по току понимается выраженное в процентах отношение практической и теоретической массы МПГ в растворе в определённый момент времени. Поскольку практическая масса зависит

от концентрации МПГ в растворе и определяется скоростью электрохлорирования (а также электрорастворения), а теоретическая масса рассчитывается по закону Фарадея, анодный выход МПГ по току может превышать 100 %.

Полученные данные свидетельствуют о низкой эффективности переменного тока частотой 50 Гц в сравнении с периодическим током. При увеличении плотности тока катодные процессы проходят со значительным перенапряжением, что приводит к снижению потенциала образования кислородсодержащих хемофаз и оксидов родия высших степеней окисления, а также потенциала образования и хемосорбции водорода в анодные и катодные полупериоды соответственно.

Это влечёт неполное восстановление соединений родия, «необратимость» пассивации поверхности порошка родия и снижение анодного выхода родия по току [4], что вызывает необходимость замены и последующей переработки окисленного порошка родия. Повышение плотности тока также приводит к существенному увеличению температуры электролита [5]. Указанное явление ограничивает возможности промышленного применения переменного тока частотой 50 Гц для электрохлорирования порошка родия.

Применение периодического тока с независимым регулированием длительности и направления прохождения его в прямом и обратном импульсах является эффективным. При использовании периодического тока с длительностью прохождения его в прямом и обратном импульсах 5/8,75 и 2/1 мин/мин суточные показатели концентрации в растворе, скорости растворения и выхода родия по току на порядок превышали аналогичные показатели для переменного тока частотой 50 Гц.

Однако по данным промышленной практики процесса электрохлорирования порошка родия на АО «ЕЗ ОЦМ», применение периодических токов с неравной длительностью прохождения их в прямом и обратном импульсах способствует металлизации компонентов ячейки электрохлоратора, прежде всего корзины,

рисунок Б.2, (а) в приложении Б, что приводит к возникновению токов короткого замыкания.

При использовании периодического тока с длительностью прохождения его в прямом и обратном импульсах 1/1 мин/мин порошок родия в каждом из мешков попеременно, в течение 1 мин поляризуется анодно и катодно. Как показывает промышленная практика процесса, вне зависимости от плотности тока, величины анодного потенциала и перенапряжения катодных процессов, одной минуты достаточно для восстановления поверхности порошка родия при катодной поляризации и обеспечения длительной (не менее 3 сут.) непрерывной работы электрохлоратора.

В ходе лабораторных и промышленных опытов установлено, что при уменьшении или увеличении оптимального соотношения длительности прохождения периодического тока в прямом и обратном импульсах – 1/1 мин/мин – не происходит полного восстановления окисленных соединений родия из-за недостижения необходимого потенциала восстановления, при котором не выделяется достаточное количество водорода (аналогично использованию переменного тока); или наступает «необратимая» пассивация порошка родия, при которой в периоды катодной поляризации также не достигается необходимый потенциал восстановления из-за «запирания» поверхности, либо восстановительной способности водорода недостаточно для взаимодействия с оксидами родия высших степеней окисления (аналогично использованию постоянного тока).

Применение периодического тока с длительностью прохождения его в прямом и обратном импульсах 1/1 мин/мин позволяет достичь высоких значений скорости растворения порошка родия (промышленно значимой, более 300 г/сут.) и извлечения родия в раствор (близко к 100 %), исключить процессы пассивации частиц порошка родия и металлизации компонентов электрохимической ячейки.

При электрохлорировании анодный выход родия по току существенно превышает катодный. Это происходит из-за интенсивного окисления родия

атомарным хлором. В катодный период происходит восстановление кислородсодержащих хемофаз и оксидов родия водородом, а также восстановление родия на катоде.

При растворении порошка родия периодическим током с относительно большой длительностью прохождения его в прямом и обратном импульсах (несколько минут), помимо механизма электрохлорирования, вероятно реализация механизма химического растворения родиевой черни. Чернь образуется при окислении родия в анодный период и последующем восстановлении кислородсодержащих соединений родия в катодный период. Чернь является активным восстановителем и способна растворяться не только электрохимическим, но и химическим способом.

3.2 Промышленная реализация процесса электрохлорирования порошка родия

На основании данных, полученных в ходе лабораторных и полупромышленных испытаний, с учётом обработки данных, полученных при изучении явления пассивации и кинетическом анализе, разработан и в 2014 г. введён в эксплуатацию в аффинажном цехе АО «ЕЗ ОЦМ» промышленный электрохлоратор производительностью 200 кг по порошку родия в год. Электрохлоратор выполнен из стекла, имеет две ячейки и работает под действием периодического тока.

Проектирование проходило в два этапа. На первом этапе нами разработаны схема ячейки и двумерный чертёж электрохлоратора. Схема и изображение ячейки приведены на рисунках Б.2, (а, б); двумерный чертёж – на рисунке Б.3 соответственно в приложении Б. На втором этапе компанией Kavalierglass разработана трёхмерная модель электрохлоратора, приведённая на рисунке Б.4, (а) в приложении Б. Изображение электрохлоратора приведено на рисунке Б.4, (б) в приложении Б.

Электрохлоратор состоит из сборных элементов. Большая их часть относится к стандартным изделиям, некоторые элементы – специального изготовления. Для электрохлоратора нами разработаны дополнительные конструкционные элементы: корзины, каплеуловитель, крышка и верхний фланец ячейки, вкладыш для защиты крышки, подставка для корзины и мешок.

Основные конструктивные элементы электрохлоратора изготовлены из боросиликатного стекла и закреплены на каркасе из нержавеющей стали, покрытом кислотостойкой эмалью. Электрохлоратор включает две независимых ячейки, изготовленных в виде дубликаторных сосудов номинальным объёмом 25 дм³. Рубашка ячейки служит для охлаждения электролита.

В ячейку устанавливают подставку из фторопласта и корзину из полипропилена. Существует три типа корзин. Камеры корзин первого типа имеют общие днище и межкамерную перегородку (без перфорации). Второй тип корзин отличается перфорацией всех поверхностей и отдельными камерами, скреплёнными общими боковыми стенками (межкамерное пространство заполнено электролитом). В настоящее время используются корзины третьего типа, в которых стенки и днища набраны из отдельных перемычек, приваренных к каркасу. Чертежи корзин второго и третьего типов приведены на рисунках Б.5 и Б.6 соответственно в приложении Б.

Конструкция корзин третьего типа полностью исключает процессы металлизации, дендритообразования и вероятность «мостикового» замыкания (когда частицы порошка попадают в отверстия в перегородке и образуют «мостик» между электродами).

Интенсивный массообмен в ячейке обеспечивается за счёт беспрепятственной диффузии родиевой кислоты из корзины в объём электролита под влиянием градиентов плотности, концентрации и температуры. Это позволяет уменьшить падение напряжения на ячейке и влияние концентрационной поляризации без применения перемешивания и принудительной циркуляции электролита.

Промышленной практикой подтверждено увеличение концентрации родия в кондиционном растворе родиевой кислоты при неизменных значениях плотности тока и объёма электролита в среднем с 43 до 53 г/дм³, достигаемой за 72 ч работы электрохлоратора, при переходе от корзин первого типа к корзинам третьего типа.

В каждую камеру корзины помещают мешок из полипропиленовой фильтровальной ткани. Чертёж мешка приведён на рисунке Б.11 в приложении Б. При эксплуатации электрохлоратора выявлено, что при увеличении силы тока со 100 до 150 А происходит быстрая термодеструкция полипропиленовой ткани из-за локального перегрева в местах контакта с порошком родия. С целью повышения производительности электрохлоратора за счёт увеличения силы тока со 100 до 150 А готовятся к использованию мешки из иглопробивного фторопластового материала.

В мешки устанавливают электроды из высокоплотного спектрально чистого графита марки «УМГ-И» (высота 370 мм, длина 145 мм, ширина 10 мм). Поверхности электродов, не контактирующие с порошком родия, изолируют фторопластовой лентой для увеличения степени использования хлора и плотности тока. Общая площадь поверхности неизолированной части электродов составляет 91 см², площадь поверхности неизолированной части электродов, непосредственно контактирующей с порошком родия (рабочей поверхности), – 29 см². Промышленной практикой процесса установлено, что при увеличении силы тока со 100 до 150 А происходит постепенная эрозия поверхности графита, поэтому актуальным является вопрос замены графитовых электродов на танталовые.

Между электродами и мешками помещают фторопластовые прокладки, которые предотвращают перегрев ткани. В каждый мешок засыпают порошок родия таким образом, чтобы он контактировал только с рабочей поверхностью электродов (во фронтальной части).

Когда электрохимическая ячейка подготовлена, её закрывают полипропиленовой крышкой. Крышку устанавливают на фланцы, жёстко

закреплённые на каркасе электрохлоратора. С целью недопущения термической деформации крышки, между ней и электродами помещают фторопластовые вкладыши. Чертежи крышки, верхнего фланца и вкладыша для защиты крышки приведены на рисунках Б.8–Б.10 соответственно в приложении Б.

Ячейку заполняют 12 М раствором соляной кислоты квалификации «х. ч.» из сосуда. Этот же сосуд служит для восполнения объёма электролита в ходе электрохлорирования. Промышленной практикой подтверждено, что использование 6 М раствора соляной кислоты приводит к снижению скорости растворения родия. Это связано с уменьшением концентрации хлорид-ионов в растворе и возрастанием конкуренции со стороны процесса электроокисления молекул воды.

Электроды подключают к источнику периодического тока, который управляется ПИД-регулятором с подключенной к нему терморпарой, установленной в чехле. Затем включают источник тока. Регулирование нагрузки на ячейке осуществляется автоматически, в зависимости от температуры электролита: при повышении температуры сила тока снижается.

При электрохлорировании повышение температуры до 50 °С и работа вытяжной вентиляции способствуют интенсивному испарению электролита. Для снижения потерь родия с отходящими газами, содержащими хлор, хлороводород, водород и пары воды, используется каплеуловитель с ложным днищем, заполненный кольцами Рашига. Чертёж каплеуловителя приведён на рисунке Б.7 в приложении Б.

Затем газы поступают в холодильник, в котором происходит их охлаждение и дополнительная конденсация паров электролита, далее – в коллектор, соединённый с системой газоочистной установки. Эффективность совместной работы каплеуловителя и холодильника подтверждена существенным снижением объёма конденсата родиевой кислоты в верхней части коллектора.

Холодильник и рубашка ячейки подключены к системе обратного водяного охлаждения через циркуляционный насос, расширительный бак для

выпуска воздуха и дополнительный титановый холодильник, использование которого исключает возможность потери родиевой кислоты с охлаждающей водой. Все коммуникационные соединения выполнены из полимерных материалов.

По завершении процесса электрохлорирования источник тока отключают, родиевую кислоту перекачивают через систему полипропиленовых фильтрующих элементов патронного типа (рейтинги фильтрации 5; 1; 0,65 и 0,2 мкм) в вакуумированный сосуд, откуда её подают на получение других соединений родия.

Полипропиленовые фильтры впервые в практике аффинажного цеха АО «ЕЗ ОЦМ» применены нами на участке электрохлорирования порошка родия вместо стандартных нутч-фильтров, заправленных фильтровальными материалами. Это позволило существенно увеличить скорость фильтрования за счёт исключения ручного труда и уменьшить количество отходов (отработанных бумаги и ткани). Качество фильтрации при этом осталось на требуемом уровне.

Сосуды для хранения родиевой и соляной кислот оборудованы каналами: впускным, служащим для закачивания растворов; выпускным, служащим для слива растворов; и вакуумирующим. Ячейка оборудована только выпускным каналом.

Характеристики промышленного электрохлоратора для растворения порошка родия приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Характеристики промышленного электрохлоратора для растворения порошка родия

Характеристика	Значение
Марка порошка родия	РдА-0 (1, 2) (ГОСТ 12342-2015)
Масса загрузки порошка родия (в каждый мешок), кг, не менее	1
Производительность по порошку родия, кг/год, не менее	200
Сила тока, А, не менее	100
Тип тока	Периодический

Продолжение таблицы 3.2

Характеристика	Значение
Длительность прохождения периодического тока в прямом и обратном импульсах, мин/мин	1/1
Напряжение на ячейке, В	5–8
Температура электролита, °С	30–50
Продолжительность одной операции электрохлорирования, ч	72
Расход электроэнергии, кВт·ч на 1 кг родия	47,1
Расход соляной кислоты, дм^3 на 1 кг родия, не более	28,4
Объём электролита (в одной ячейке), дм^3	20–25
Средняя концентрация родия в родиевой кислоте, г/дм^3	53,5
Средняя скорость растворения порошка родия (в двух ячейках), г/сут.	800
Степень растворения порошка родия, %	99,6
Анодный выход родия по току, %	13,1
Содержание примесей (Pt, Pd, Ir, Fe, Ni, Cu) в родиевой кислоте, ppm, не более	1000

Аппаратурная схема технологии электрохлорирования порошка родия приведена на рисунке 3.2.



Рисунок 3.2 – Аппаратурная схема технологии электрохлорирования порошка родия

3.3 Выводы

1 Применение переменного тока промышленной частоты для электрохлорирования порошка родия нецелесообразно ввиду низкой скорости растворения родия и развития процессов «необратимой» пассивации при высокой плотности тока. Применение периодических токов с неравной длительностью прохождения их в прямом и обратном импульсах приводит к металлизации компонентов ячейки электрохлоратора и возникновению токов короткого замыкания.

2 Оптимальные показатели обеспечивает периодический ток с длительностью прохождения его в прямом и обратном импульсах 1/1 мин/мин: промышленно значимая скорость растворения родия – более 300 г/сут., извлечение родия в раствор близко к 100 %, отсутствие пассивации порошка родия и металлизации компонентов электрохимической ячейки.

3 Впервые установлено, что при электрохлорировании порошка родия применение периодического тока оказывает депассивирующий эффект. Это существенно снижает диффузионные ограничения при хемосорбции атомарного хлора атомами родия и, следовательно, интенсифицирует процесс растворения родия.

4 Разработана, научно обоснована и внедрена в афинажном цехе АО «ЕЗ ОЦМ» технология электрохлорирования порошка родия. Спроектирован и введён в эксплуатацию промышленный электрохлоратор. С 2014 г. переработано свыше 135 кг порошка родия. Из раствора родиевой кислоты получено более 1,3 т раствора нитрата родия.

5 Передача технологии электрохлорирования порошка родия в производство подтверждена актом внедрения АО «ЕЗ ОЦМ», приведённым в приложении В.

6 Достоинства технологии электрохлорирования порошка родия: простота; высокая степень автоматизации; высокая производительность – не менее 200 кг

по родию в год; низкие операционные и трудозатраты; минимальные экологические риски – хлор, генерируемый в электрохлораторе, не требует хранения; высокое качество готовой продукции – содержание любой из примесей не превышает 50 ppm (при использовании порошка родия, соответствующего марке РдА–1); родиевая кислота пригодна для получения различных соединений родия.

7 Технология электрохлорирования порошка родия может быть использована предприятиями, занимающимися производством автомобильных катализаторов и ювелирных изделий, не имеющих собственной сырьевой базы, но желающих самостоятельно производить прекурсоры для получения автокаталитических композиций и электролитов родирования [116–120].

4 ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛУПРОДУКТОВ, СОДЕРЖАЩИХ МПГ

Процессы гидрохлорирования, царсководочного растворения, спекания (сплавления) с соединениями щелочных (щелочноземельных) металлов и высокотемпературного хлорирования являются актуальными при переработке первичных и вторичных полупродуктов, содержащих МПГ [17, 18, 21–24, 121, 122].

Высокая эффективность классических технологий не вызывает сомнения. К главным их недостаткам стоит отнести значительные операционные затраты и высокие экологические риски. Представляет интерес возможность применения электрического тока для растворения полупродуктов, содержащих МПГ, в соляной кислоте [15, 16, 25]. Однако предложенные варианты переработки требуют дополнительной проверки на упорных видах сырья – первичных и вторичных полупродуктах (шлиховая платина, концентраты МПГ, шламы предприятий азотной промышленности, платинородиевые шламы), с использованием электрохлораторов специальных конструкций.

Переработка полупродуктов, содержащих МПГ (шлиховой платины, концентратов МПГ, вторичного сырья), осложнена их фазовым, химическим составом и свойствами. Вторичное сырьё имеет в составе значительные количества оксидных фаз. КП–1 содержит большое количество серебра. Шлиховая платина содержит значительные количества осмия и иридия, образующих осмиридные фазы, что подтверждается данными, приведёнными на рисунках 4.1, (а, б).

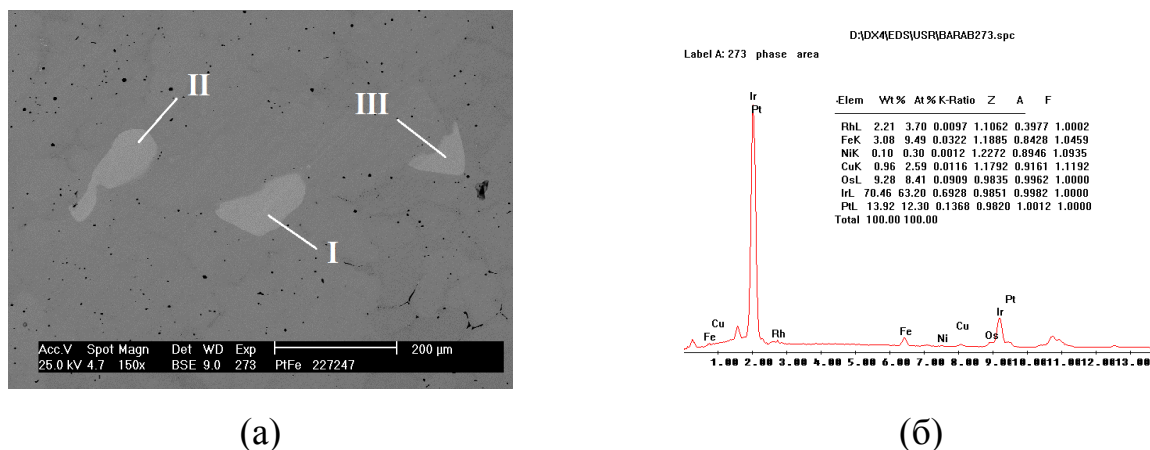


Рисунок 4.1 – Микрофотография шлифа образца шлиховой платины с осмиридными фазами I, II и III (а) и результаты РСМ осмиридной фазы I (б)

С учётом положительных результатов по растворению порошка родия исследовали применимость электрохлорирования в отношении переработки полупродуктов, содержащих МПГ. Технология электрохлорирования проста, требует минимальных операционных затрат и отличается экологичностью. Для получения окислителя – атомарного хлора – не требуются специальные условия или дополнительные реагенты. Процесс генерации атомарного хлора происходит *in situ* и может быть остановлен в любой момент времени. Химизм электрохлорирования описывается уравнениями (2.9–2.12).

Промышленный электрохлоратор должен обеспечивать наиболее полное использование атомарного хлора и минимальный выход нерастворённого остатка. Конструктивные особенности электрохлоратора определяются выбранным типом тока.

4.1 Влияние периодического и постоянного токов на показатели электрохлорирования шлиховой платины

Шлиховая платина – дисперсный, неоднородный по форме, размерам, фазовому и химическому составу природный сплав МПГ с железом, никелем,

медью, кобальтом и другими неблагородными металлами, а также золотом и серебром; содержит не менее 73 % платины. На первоначальном этапе шлиховую платину подвергают окислительной плавке. Часть осмия окисляется, переходит в газовую фазу и улавливается раствором-поглотителем. В газовую фазу также переходят небольшие количества серебра и рутения. Неблагородные металлы и пустая порода переходят в шлак. Полученные при пирометаллургической обработке гранулы, содержащие в среднем 80–85 % платины, поступают на стадию гидрометаллургической переработки.

Для изучения влияния периодического тока на показатели электрохлорирования шлиховой платины использовали лабораторный электрохлоратор № 2 (в виде стеклянной ячейки), конструкция которого схожа с ячейкой, приведённой на рисунке Б.2, (а) в приложении Б.

Мешки установлены в корзину с перфорированными стенками и днищем. Общая площадь рабочей поверхности электродов (фронтальная часть) 43,5 см², остальная поверхность изолирована фторопластовой лентой. Перемешивание электролита осуществляли сжатым воздухом. Для охлаждения электролита электрохимическая ячейка погружена в бак с водой (без циркуляции).

Для изучения влияния постоянного тока на показатели электрохлорирования шлиховой платины использовали лабораторные электрохлораторы двух типов.

Электрохлоратор № 3 состоит из трёх камер: анодной и двух катодных. Чертежи электрохлоратора приведены на рисунке Б.13 в приложении Б. Камеры набраны из чередующихся элементов, изготовленных из полипропилена и вакуумной резины. Между камерами помещены катионообменные мембраны Nafion N117. Конструкция скреплена титановыми шпильками.

В качестве электродов использованы пластины из высокоплотного графита марки «УМГ-И». Площадь рабочей поверхности электрода анодной камеры 26 см², остальная поверхность изолирована фторопластовой лентой. Для

конденсации паров электролита предусмотрена крышка, заполненная кольцами Рашига.

После сборки электрохлоратора, в анодную камеру, с обеих сторон от электрода, загружали шлиховую платину. В каждую камеру заливали 12 М раствор соляной кислоты (квалификации «тех.»). Требуемый уровень электролита поддерживали добавками новых порций соляной кислоты. Циркуляцию анолита осуществляли насосом через промежуточную ёмкость со скоростью 30 дм³/ч. Электроды подключены к источнику постоянного тока.

Электрохлоратор № 4 является усовершенствованным вариантом электрохлоратора № 3. Чертежи и изображение электрохлоратора № 4 приведены на рисунках Б.14 и Б.15 соответственно в приложении Б. Электрохлоратор состоит из двух камер – анодной и катодной, между которыми установлена катионообменная мембрана Nafion N117 или N438. Камеры соединены титановыми болтами.

Главная особенность электрохлоратора – донный электрод анодной камеры. Площадь рабочей поверхности электрода анодной камеры 28 см². Такая конструкция обеспечивает хороший контакт между растворяемым материалом и электродом и упрощает обслуживание. Электрод катодной камеры – вертикальный. Оба электрода изготовлены из высокоплотного графита марки «УМГ-И». В одном из опытов использовали донный электрод анодной камеры, изготовленный из шлиховой платины (литая пластина). Электроды подключены к источнику постоянного тока.

Гранулированную шлиховую платину загружали на днище анодной камеры (за исключением опыта с пластиной). В обе камеры заливали 12 М раствор соляной кислоты (квалификации «тех.») и закрывали их крышками. Объём католита 7,0–7,5 дм³. В ходе опытов объёмы анолита и католита поддерживали добавлением соляной кислоты. Для перемешивания анолита использовали мешалку (скорость перемешивания 300 об./мин), для конденсации паров электролита – каплесборник.

Параметры опытов по электрохлорированию шлиховой платины под действием периодического и постоянного токов приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Параметры опытов по электрохлорированию шлиховой платины под действием периодического и постоянного токов

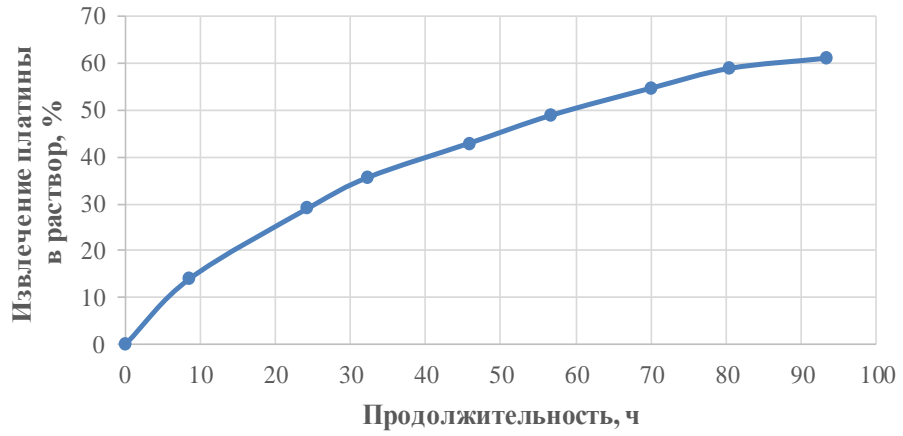
Параметр	Электрохлоратор № 2	Электрохлоратор № 3	Электрохлоратор № 4		
			опыт 1	опыт 2	опыт 3
Тип тока	Периодический, 1/1 мин/мин	Пост.	Пост.	Пост.	Пост.
Катионообменная мембрана	–	Nafion N117	Nafion N117	Nafion N438	Nafion N117
Форма шлиховой платины, размеры	Гранулы, до 2 см	Гранулы, до 2 см	Гранулы, до 2 см	Гранулы, до 2 см	Пластина, 16,24 см ²
Масса шлиховой платины, г	960,8 (в каждом мешке)	1001,17	1001,13	1001,04	416,74
Химический состав шлиховой платины, %:					
– платина	83,20	80,88	85,29	85,29	85,27
– Σ (Os, Ir)	6,21	7,48	3,15	3,15	1,91
– Σ (Pd, Rh, Ru, Au, Ag)	3,14	3,50	2,95	2,95	4,56
– прочие	7,45	8,14	8,61	8,61	8,26
Анодная плотность тока, А/кг (массовая; для гранул), А/см ² (для пластины)	108,5	57,2	49,6	48,0	3,1
Катодная плотность тока, А/см ²	–	0,09	0,15	0,14	0,15
Мембранная плотность тока, А/см ²	–	9,96	0,20	0,19	0,20
Напряжение на ячейке, В	6–10	6–11	8–13	7–15	8–10
Объём электролита (анолита), дм ³	25	35	8,75	8	8,5
Температура электролита (анолита), °С	59–83	41–63	74–95	76–91	58–80
Продолжительность опыта, ч	93,3	37,4	40,3	37,4	6,9

Результаты опытов по электрохлорированию шлиховой платины под действием периодического и постоянного токов приведены в таблице 4.2 и на рисунках 4.2, (а–в); 4.4, (а–в) и 4.5, (а–в).

Таблица 4.2 – Результаты опытов по электрохлорированию шлиховой платины под действием периодического и постоянного токов

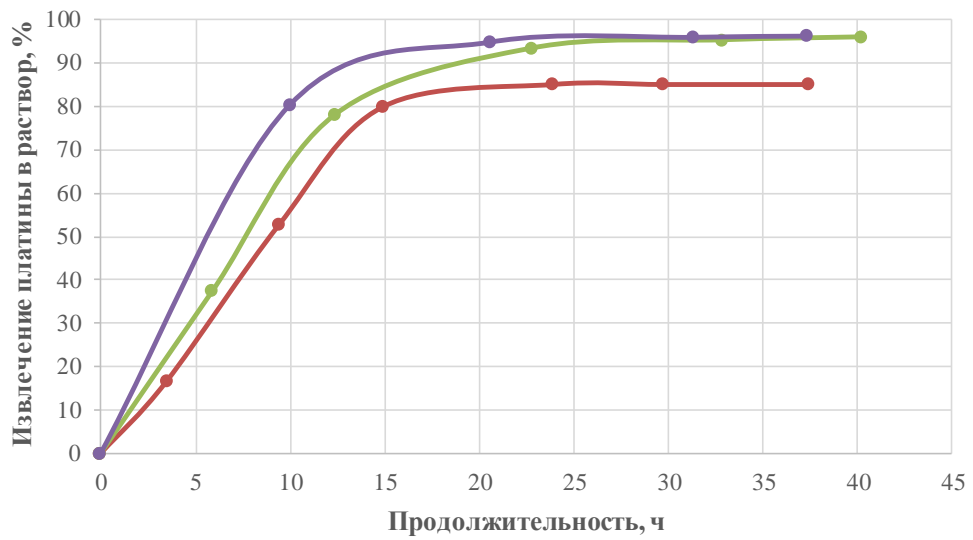
Параметр	Электрохлоратор № 2	Электрохлоратор № 3	Электрохлоратор № 4		
			опыт 1	опыт 2	опыт 3
Концентрация в электролите (анолите), г/дм ³ :					
– платина	39,00	19,16	91,58	103,90	36,57
– Σ (Pd, Rh, Ru, Ir, Os ¹)	2,39	1,60	4,31	4,87	1,53
– Σ (Au, Ag)	0,07	0,58	1,56	1,80	1,30
Извлечение в раствор, %:					
– платина	60,98	85,08	95,97	96,27	70,98
– палладий	59,16	100,00	98,00	90,75	82,60
– родий	56,31	78,69	80,13	74,76	78,58
– рутений	53,67	100,00	100,00	100,00	65,40
– иридий	53,57	87,28	82,17	87,64	79,88
– осмий	2,11	17,45	27,11	16,83	–
– золото	0,15	83,97	100,00	100,00	77,08
– серебро	73,07	100,00	84,65	89,47	77,41
Степень растворения шлиховой платины, %	–	96,66	99,36	–	71,06
Анодный выход по току, %:					
– платина	5,51	17,68	22,52	25,16	40,18
– Σ (Pd, Rh, Ru, Ir, Os ¹)	0,39	1,62	1,33	1,47	2,35
– Σ (Au, Ag)	0,01	0,38	0,27	0,30	1,09
Скорость электрохлорирования, г/ч:					
– платина	10,45	18,41	20,34	24,01	36,56
– Σ (Pd, Rh, Ru, Ir, Os ¹)	0,64	1,50	0,96	1,04	1,59
– Σ (Au, Ag)	0,02	0,54	0,33	0,36	1,35

Примечание 1 – В опыте 3 данные по осмию отсутствуют.



—●— Периодический ток, 1/1 мин/мин, без мембраны, гранулы, электрохлоратор № 2

(a)

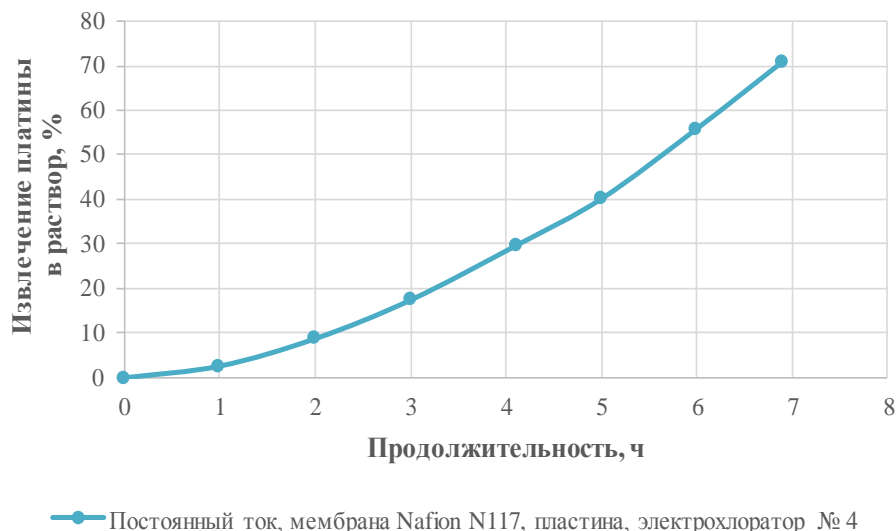


—●— Постоянный ток, мембрана Nafion N117, гранулы, электрохлоратор № 3

—●— Постоянный ток, мембрана Nafion N117, гранулы, электрохлоратор № 4

—●— Постоянный ток, мембрана Nafion N438, гранулы, электрохлоратор № 4

(б)



(в)

Рисунок 4.2 – Зависимости извлечения платины в раствор от продолжительности опытов по электрохлорированию шлиховой платины под действием периодического (а) и постоянного (б, в) токов

Извлечение платины в раствор при электрохлорировании шлиховой платины под действием периодического тока с длительностью прохождения его в прямом и обратном импульсах 1/1 мин/мин в пересчёте на 1 кг шлиховой платины за первые 10 ч в 1,8–2,5 раза ниже в сравнении с электрохлорированием под действием постоянного тока (в зависимости от типа электрохлоратора и мембраны). При этом анодная плотность периодического тока в два раза превышала анодную плотность постоянного тока.

Полученные результаты можно объяснить незначительным влиянием кислородной пассивации поверхности частиц шлиховой платины на процесс электрохлорирования. Окисление хлорид-ионов, хемосорбция атомарного хлора и окисление платины хлором идут с большими скоростями, чем процессы, связанные с кислородной пассивацией поверхности. Поэтому депассивирующий эффект периодического тока, который имеет большое значение при электрохлорировании порошка родия, в данном процессе не требуется.

При использовании постоянного тока непрерывное выделение хлора в анодной камере позволяет, по всей видимости, существенно увеличить потенциал анолита в сравнении с потенциалом электролита при использовании периодического тока, когда изменение полярности приводит к перерывам в выделении хлора на поверхности частиц шлиховой платины и, следовательно, периодическому локальному снижению потенциала раствора. Использование периодического тока приводит к потере времени на перезарядку двойного электрического слоя и катодную поляризацию частиц шлиховой платины.

Применение электрохлоратора с донным электродом анодной камеры и катионообменной мембраной Nafion N438 позволяет добиться 90 % извлечения платины в раствор менее чем за 15 ч. После 37 ч электрохлорирования выход нерастворённого остатка не превышает 1 % от исходной массы шлиховой платины. Учитывая незначительный рост извлечения платины в раствор на участке кривой между 15 и 37 ч, стоит ожидать 99 % её извлечения за 15 ч электрохлорирования. Потери платины связаны, прежде всего, с проникновением в катодную камеру через неплотности и восстановлением на катоде её комплексных анионов. По данным РСМ, химический состав нерастворённого остатка и исходной шлиховой платины практически не отличается.

При электрохлорировании компактной шлиховой платины (пластины) извлечение платины в раствор в 1,9 раза ниже, чем при электрохлорировании гранулированной шлиховой платины в пересчёте на 1 кг массы сырья и сопоставимой токовой нагрузке (50 А) за 5 ч электрохлорирования. При растворении гранул степень использования атомарного хлора выше. Это обусловлено меньшей анодной плотностью тока, лучшим распределением хлора по поверхности материала и, соответственно, большей вероятностью его поглощения поверхностью шлиховой платины при хемосорбции.

Изображения поверхности компактной шлиховой платины после опытов по электрохлорированию приведены на рисунке 4.3. Поверхность пластины шероховатая, но на ней отсутствуют большие углубления с отдельными

кристаллами или возвышенности в виде остатков оксидных или осмиридных фаз. Видно, что при взаимодействии с хлором проявляется дендритная структура, межосные участки хлорируются в первую очередь, в порах структура поверхности рыхлая.

Растворение идёт равномерно (послойно), что подтверждается высокой корреляцией извлечения отдельных компонентов компактной шлиховой платины в раствор в опытах по электрохлорированию (рисунок 4.8). Обзорный РСМ подтверждает соответствие химического состава поверхности пластины до и после электрохлорирования.

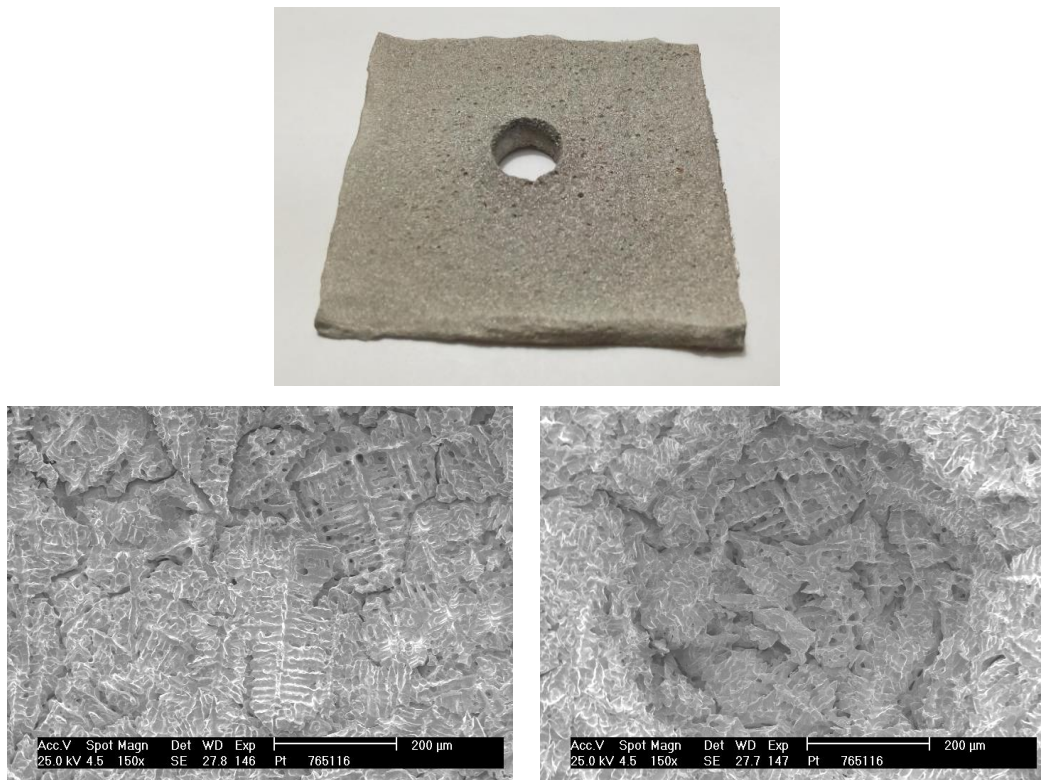
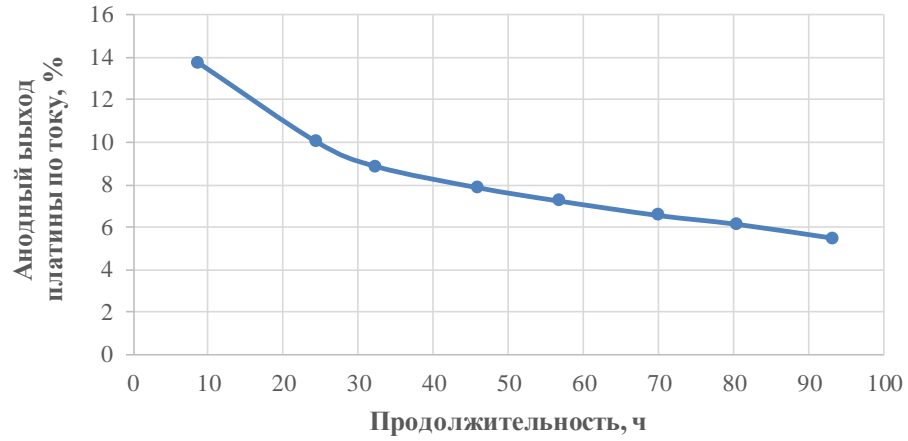
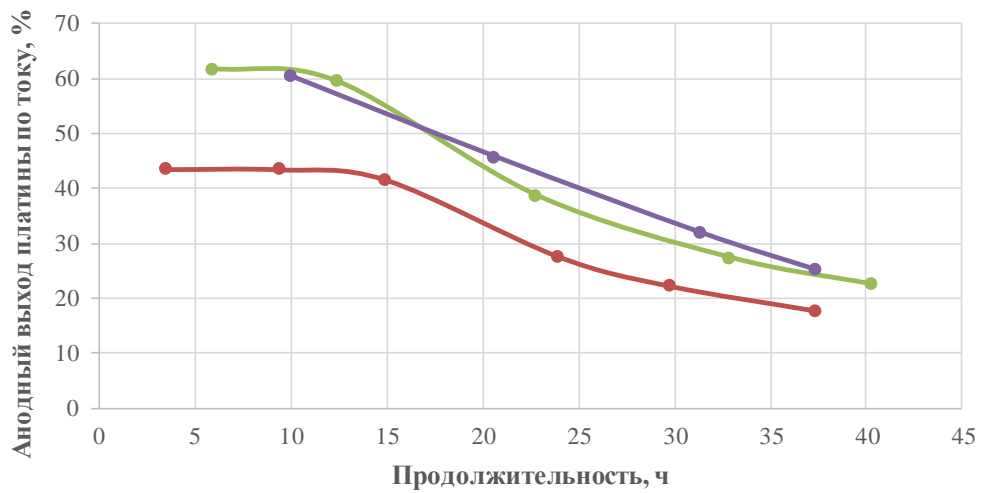


Рисунок 4.3 – Изображения поверхности компактной шлиховой платины после опытов по электрохлорированию



—●— Периодический ток, 1/1 мин/мин, без мембраны, гранулы, электрохлоратор № 2

(а)

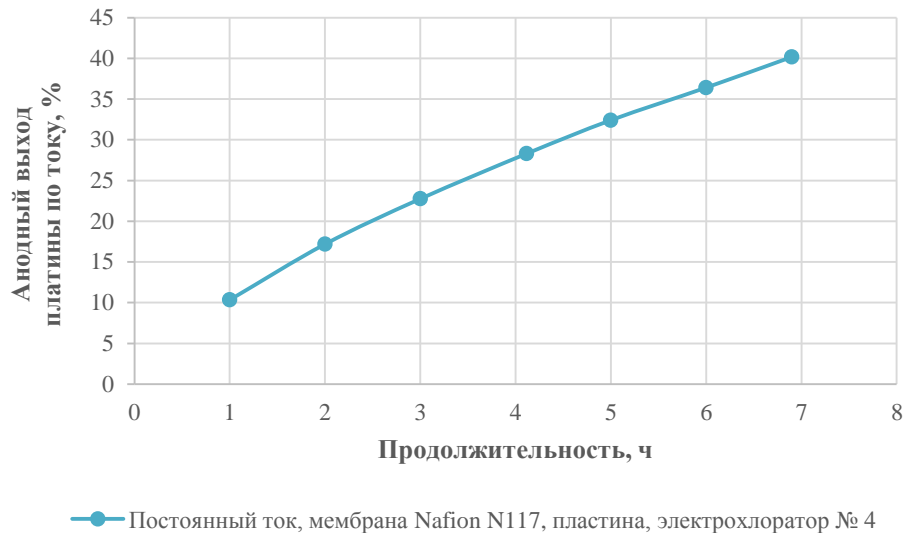


—●— Постоянный ток, мембрана Nafion N117, гранулы, электрохлоратор № 3

—●— Постоянный ток, мембрана Nafion N117, гранулы, электрохлоратор № 4

—●— Постоянный ток, мембрана Nafion N438, гранулы, электрохлоратор № 4

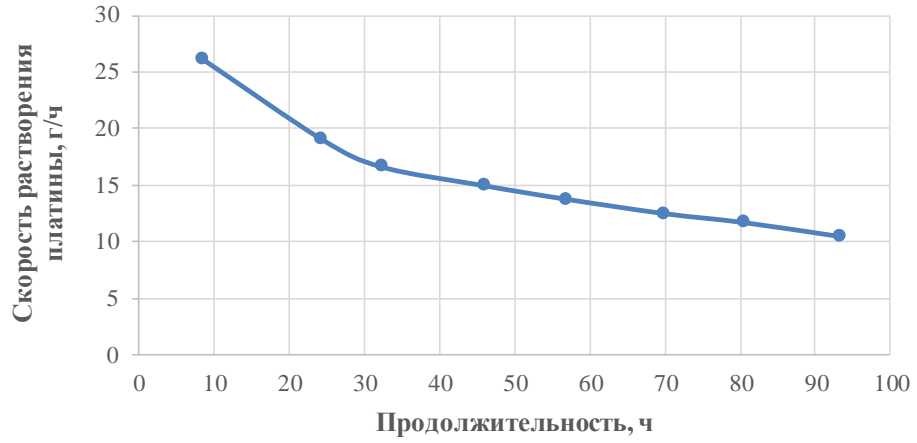
(б)



(в)

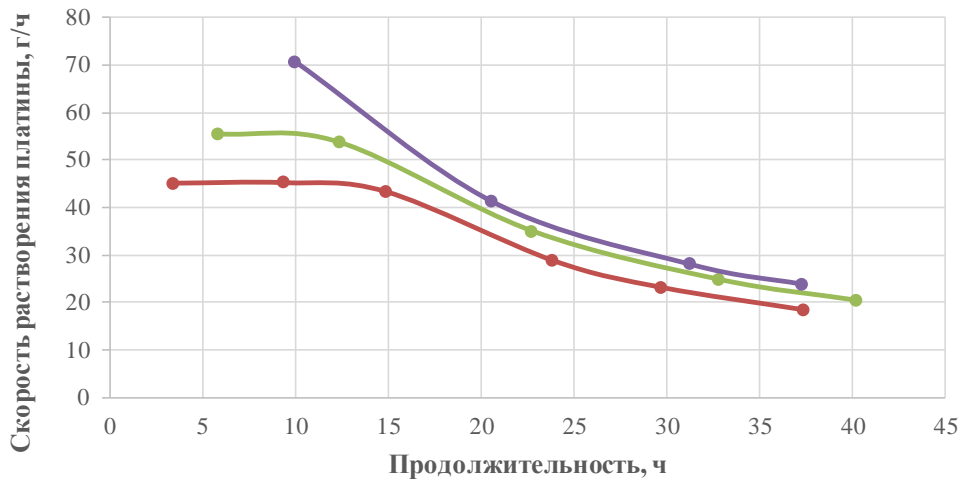
Рисунок 4.4 – Зависимости анодного выхода платины по току от продолжительности опытов по электрохлорированию шлиховой платины под действием периодического (а) и постоянного (б, в) токов

При использовании постоянного тока и любой из мембран анодный выход платины по току достигает 60 % в начальные периоды электрохлорирования, а при использовании периодического тока – лишь 13–14 %. Наибольший вклад в значение данного показателя вносит платина, переходящая в раствор при окислении атомарным хлором. Поэтому более правильно говорить о выходе по току атомарного хлора, израсходованного на окисление платины. Значение этого показателя может превышать 100 %, поскольку электрорастворение играет здесь второстепенную роль. При использовании периодического тока значительная его часть расходуется на побочные процессы (восстановление молекул воды, хемосорбцию и выделение водорода и т. д.), что снижает выход атомарного хлора и, соответственно, платины по току.



● Периодический ток, 1/1 мин/мин, без мембраны, гранулы, электрохлоратор № 2

(а)

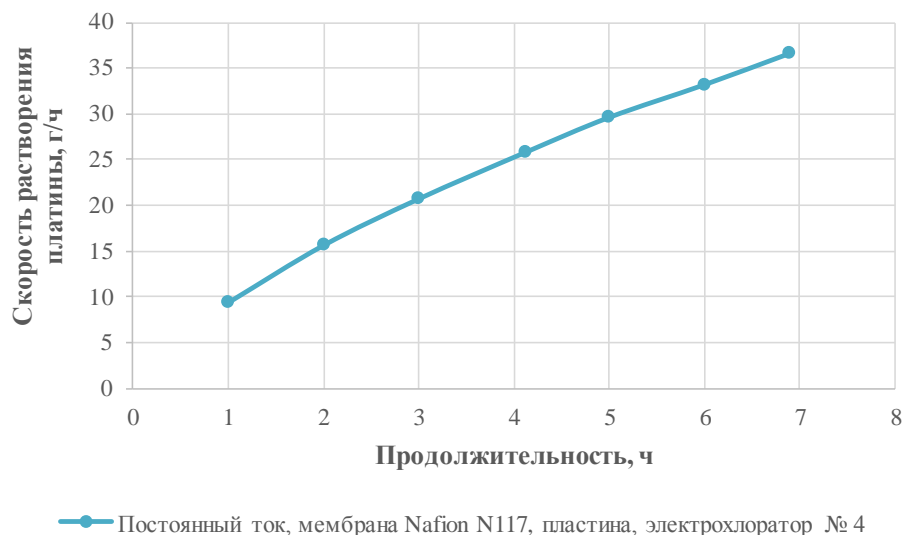


● Постоянный ток, мембрана Nafion N117, гранулы, электрохлоратор № 3

● Постоянный ток, мембрана Nafion N117, гранулы, электрохлоратор № 4

● Постоянный ток, мембрана Nafion N438, гранулы, электрохлоратор № 4

(б)



(в)

Рисунок 4.5 – Зависимости скорости растворения платины от продолжительности опытов по электрохлорированию шлиховой платины под действием периодического (а) и постоянного (б, в) токов

При использовании постоянного тока и катионообменной мембраны Nafion N438 скорость растворения платины в опытах по электрохлорированию гранулированной шлиховой платины достигает 70 г/ч через 10 ч после начала процесса и далее плавно снижается. Выше показано, что по прошествии 15 ч количество материала в электрохлораторе не превышает 1 % от массы исходной шлиховой платины. После этого не происходит существенного увеличения концентрации платины в растворе, мгновенные скорости электрохлорирования платины снижаются до минимальных значений.

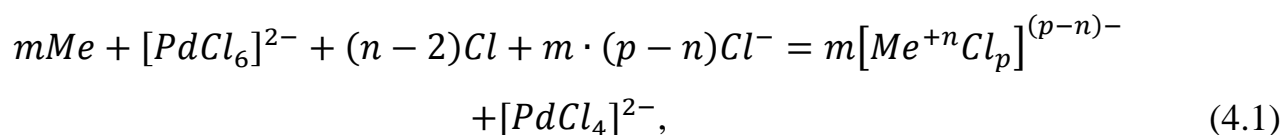
Увеличение анодного выхода платины по току и скорости растворения платины в опытах по электрохлорированию компактной шлиховой платины (пластины) свидетельствует о положительной динамике процесса. Таким образом, снижение скорости электрохлорирования гранулированной шлиховой платины не связано со стагнацией процесса растворения платины.

Скорость процесса электрохлорирования гранулированной шлиховой платины составляет 1,2–1,5 кг/сут. (при использовании электрохлоратора № 4 с донным электродом анодной камеры, катионообменной мембраны Nafion N438 и анодной массовой плотности постоянного тока 48 А/кг).

Нетипичный характер зависимостей (с ускорением) извлечения в раствор, анодного выхода по току и скорости растворения платины от продолжительности опытов по электрохлорированию компактной шлиховой платины (пластины) обусловлен, по всей видимости, значительным влиянием электрорастворения на скорость процесса. Помимо этого, электрический ток оказывает эрозионное воздействие на поверхностные слои пластины, имеющие неоднородности по химическому и фазовому составу. Это приводит к образованию пористой структуры, которая заполняется электролитом. Выделение атомарного хлора в порах при реализации механизма электрохлорирования способствует локальному увеличению давления и температуры внутри пор и, соответственно, возрастанию скорости процесса. По мере уменьшения толщины пластины объёмная плотность тока увеличивается, что приводит к интенсификации процесса электроэрозии и ускорению роста указанных показателей процесса.

Скорость растворения большинства МПГ повторяет такую для платины с учётом используемого типа тока.

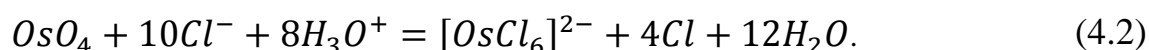
Палладий в условиях избытка атомарного хлора переходит в раствор в виде $[PdCl_6]^{2-}$, который выступает в качестве окислителя МПГ, золота и частично серебра (Me) [65]:



где $m = 2$ при $n = 1$;

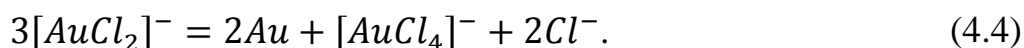
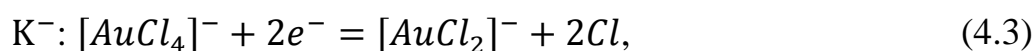
$m = 1$ при $n > 1$.

Осмий взаимодействует с кислородом, который образуется при электрохимическом окислении молекул воды на поверхности частиц шлиховой платины. Большая часть тетраоксида осмия переходит в газовую фазу, откуда её можно извлекать абсорбцией щелочными растворами. Меньшая часть тетраоксида осмия растворяется в соляной кислоте [18, 65]. Извлечение осмия в раствор не превышало 31 %.



Серебро переходит в раствор в виде $[AgCl_2]^-$. Извлечение серебра в раствор достигало 100 %, что объясняется низким содержанием его в шлиховой платине – не более 0,12 %. Концентрация серебра в растворе не превышала 70 мг/дм³.

Вызывает интерес поведение золота при использовании периодического тока. Оно растворялось, но затем восстанавливалось и накапливалось на дне ячейки. Такое явление можно объяснить восстановлением золота (III) в катодные (K^-) периоды и последующим диспропорционированием золота (I) [123]:



Капитальные и операционные затраты при использовании периодического тока ниже, чем при использовании постоянного тока (требуется приобретение катионообменных мембран). Однако применение постоянного тока предполагает большую скорость растворения и экономию на расходе электроэнергии. Поэтому, например, в малотоннажном процессе электрохлорирования порошка родия эффективнее использовать периодический ток, обеспечивающий приемлемую скорость растворения при сравнительно низких затратах (и обладающий депассивирующим эффектом). В крупнотоннажном процессе

электрохлорирования шлиховой платины эффективнее использовать постоянный ток, обеспечивающий высокую скорость растворения.

В процессе электрохлорирования шлиховой платины можно использовать любую из катионообменных мембран Nafion – N117 или N438. Мембрана N117 имеет более высокий коэффициент набухания. Мембрана N438 дороже, но она армированная и при её использовании скорость электрохлорирования шлиховой платины выше. Последнее, по всей видимости, связано с большей ионообменной ёмкостью мембраны N438 в сравнении с мембраной N117. Характеристики мембраны N117 приведены в таблице 4.3. Характеристики мембраны N438 производителем (DuPont) в настоящий момент не раскрываются.

Таблица 4.3 – Характеристики катионообменной мембраны Nafion N117 [114]

Тип	Гомогенная
Основа	Стабилизированная перфторсульфоновая кислота
Толщина, мкм	183
Удельная проводимость, См/см	0,1 ^(80 °C)
Поверхностное сопротивление, См/см²	0,1
Ионообменная ёмкость, мг-экв./г	0,9–1,0
Рабочая плотность тока, кА/м²	1,5–6,0
Рабочее напряжение, В	Не более 4,5
Рабочая температура анолита/католита, °C	80–95
Поглощение воды, %	38

Наибольшей скорости удаётся добиться при растворении гранулированной шлиховой платины (в сравнении с компактным материалом), что связано с более эффективным использованием атомарного хлора при электрохлорировании.

Для интенсификации процесса растворения в промышленных условиях необходимо использовать электрохлоратор: с донным электродом анодной камеры; герметичного типа (с гидрозатвором); с устройствами интенсивного перемешивания (с функцией диспергирования газов в объёме анолита) и охлаждения анолита; работающий под действием постоянного тока; с разделёнными катионообменной мембраной анодной и катодной камерами.

Производительность электрохлоратора должна обеспечивать переработку партии шлиховой платины массой 25 кг за 1 сут., с выходом нерастворённого остатка не более 1 % от массы загруженного материала.

4.2 Влияние постоянного тока на показатели электрохлорирования концентрата платиновых металлов № 1 (КП–1)

Концентраты платиновых металлов (КП–1, КМПГ и др.) являются полупродуктами переработки анодных шламов медно-никелевого производства, химический состав которых изменяется в широких пределах. В данном сырье преобладают палладий и платина. Концентраты могут содержать значительные количества серебра.

Для изучения влияния постоянного тока на показатели электрохлорирования КП–1 использовали лабораторный электрохлоратор № 4. Параметры опытов по электрохлорированию КП–1 под действием постоянного тока приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Параметры опытов по электрохлорированию КП–1 под действием постоянного тока

Параметр	Значение
Тип тока	Постоянный
Катионообменная мембрана	Nafion N117
Форма КП–1, размеры частиц	Порошок, менее 1 мм
Масса КП–1, г	1000,60
Химический состав КП–1, %:	
– палладий	32,98
– платина	8,84
– Σ (Rh, Ru, Ir)	0,57
– серебро	26,52
– золото	1,94
– прочие (Ni, Cu, Fe, S _{общ.} , SiO ₂)	29,15

Продолжение таблицы 4.4

Параметр	Значение
Анодная массовая плотность тока, А/кг	50
Катодная плотность тока, А/см ²	0,15
Мембранная плотность тока, А/см ²	0,20
Напряжение на ячейке, В	9–15
Электролит, дм ³ :	
– концентрация соляной кислоты (анолит, католит), моль/дм ³	12
– объём анолита, дм ³	8
– объём католита, дм ³	7
Температура анолита, °С	62–78
Скорость перемешивания анолита, об./мин	300
Потенциал анолита, мВ	+430...+814
Продолжительность опыта, ч	7,7

Результаты опытов по электрохлорированию КП–1 под действием постоянного тока приведены в таблице 4.5 и на рисунке 4.6.

Таблица 4.5 – Результаты опытов по электрохлорированию КП–1 под действием постоянного тока

Параметр	Значение
Концентрация в анолите, г/дм ³ :	
– палладий	33,48
– платина	5,32
– Σ (Rh, Ru, Ir)	0,57
– Σ (Au, Ag)	2,97
Извлечение в раствор, %:	
– палладий	62,68
– платина	36,90
– иридий	63,73
– рутений	63,26
– родий	57,74
– золото	45,77
– серебро	3,00

Продолжение таблицы 4.5

Параметр	Значение
Степень растворения КП-1, %	37,56
Анодный выход по току, %:	
– палладий	54,00
– платина	4,65
– Σ (Rh, Ru, Ir)	0,74
– Σ (Au, Ag)	1,45
Скорость электрохлорирования, г/ч:	
– палладий	26,80
– платина	4,23
– Σ (Rh, Ru, Ir)	0,44
– Σ (Au, Ag)	2,18

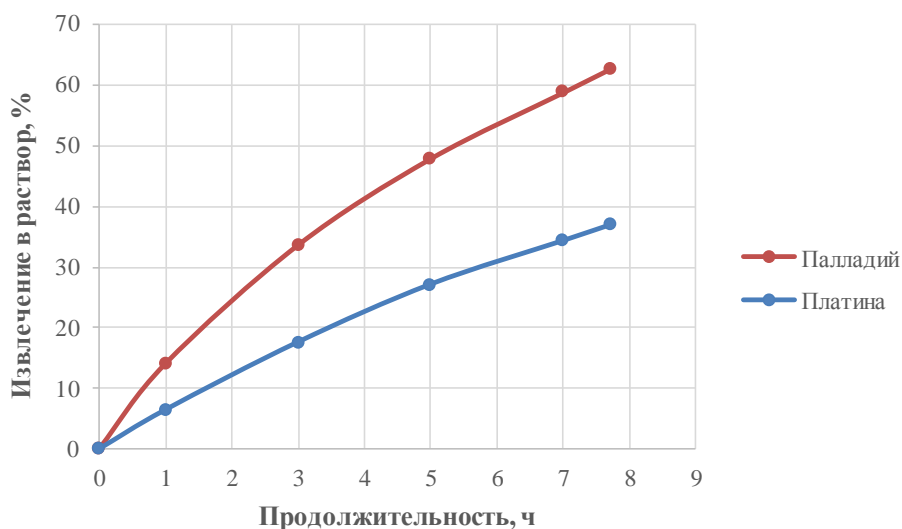


Рисунок 4.6 – Зависимости извлечения палладия и платины в раствор от продолжительности опытов по электрохлорированию КП-1 под действием постоянного тока

При сопоставимых условиях – анодной массовой плотности постоянного тока (порядка 50 А/кг) и массе сырья (порядка 1 кг) – за 7 ч электрохлорирования извлечение палладия в раствор составило 59 и 43 %, платины – 34 и 45 % из КП-1 и гранулированной шлиховой платины, рисунки 4.6 и 4.7 соответственно.

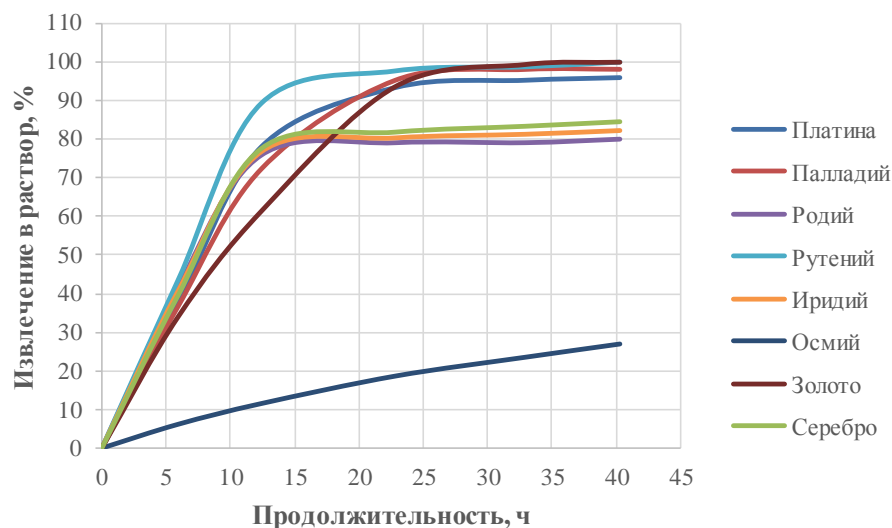


Рисунок 4.7 – Зависимости извлечения МПГ, золота и серебра в раствор от продолжительности опытов по электрохлорированию гранулированной шлиховой платины под действием постоянного тока (раздел 4.1, электрохлоратор № 4, опыт 1)

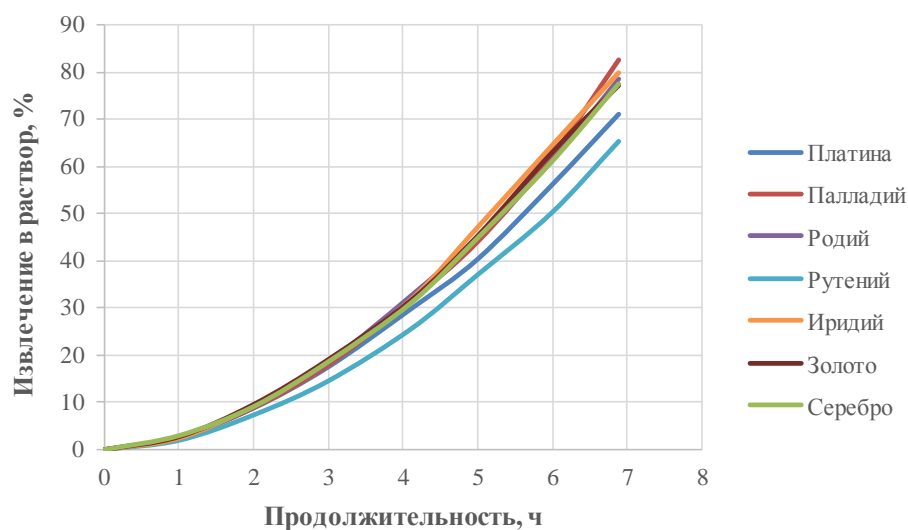


Рисунок 4.8 – Зависимости извлечения МПГ, золота и серебра в раствор от продолжительности опытов по электрохлорированию компактной шлиховой платины под действием постоянного тока (раздел 4.1, электрохлоратор № 4, опыт 3)

При проведении подобного сравнения для компактной шлиховой платины (пластины) пересчёт на массу сырья 1 кг (в опыте – 416,74 г) и сопоставимая токовая нагрузка (50 А) за 7 ч электрохлорирования дают извлечение палладия в раствор около 35 %, платины – 30 %, рисунок 4.8 (экстраполяция).

В исследованных образцах КП–1, гранулированной и компактной шлиховой платины содержание палладия составляло около 33; 1 и 1 %, платины – 9; 85 и 85 % соответственно. Таким образом, увеличение содержания палладия в КП–1 ожидаемо приводит к увеличению скорости его растворения, снижение содержания платины – к снижению скорости её растворения.

Дисперсность сырья оказывает влияние на динамику процесса – вскрытие компактной шлиховой платины проходит с меньшей скоростью в сравнении с дисперсными КП–1 и гранулированной шлиховой платиной.

При использовании катионообменной мембраны Nafion N117 скорость электрохлорирования КП–1 и гранулированной шлиховой платины сопоставима. При анодной массовой плотности тока 50 А/кг скорость электрохлорирования КП–1 и гранулированной шлиховой платины составляет порядка 1 кг/сут. Поскольку использование катионообменной мембраны Nafion N438 позволяет добиться скорости электрохлорирования гранулированной шлиховой платины 1,2–1,5 кг/сут. (раздел 4.1), стоит ожидать увеличения скорости электрохлорирования КП–1 при использовании данной мембраны.

Интенсификации вскрытия КП–1 в сравнении с гранулированной шлиховой платиной способствуют следующие факторы:

1 Присутствие в КП–1 значительного количества палладия, который легче поддаётся электрохлорированию, менее склонен к пассивации (глава 2) и переходит в раствор в виде комплексного аниона $[\text{PdCl}_6]^{2-}$, обладающего сильными окислительными свойствами (уравнение (4.1)).

2 Отсутствие в КП–1 трудновскрываемых компонентов (осмиридных фаз).

3 Большая дисперсность КП–1.

Присутствие в КП–1 большого количества серебра, образующего при электрохлорировании хлорид, оказывает пассивирующее воздействие на частицы растворяемого материала. Увеличение скорости электрохлорирования КП–1 возможно за счёт применения интенсивного перемешивания электролита, бóльшей анодной плотности тока и других способов, рекомендованных для интенсификации процесса электрохлорирования шлиховой платины (раздел 4.1).

4.3 Влияние периодического и постоянного токов на показатели электрохлорирования шламов предприятий азотной промышленности и платинородиевых шламов

При электрохлорировании порошка родия, шлиховой платины и КП–1 выделение атомарного хлора происходит непосредственно на поверхности частиц растворяемого материала, что определяет высокую скорость растворения МПГ при использовании определённого типа тока. Однако, в некоторых разновидностях дисперсных вторичных полупродуктов, содержащих МПГ, присутствуют значительные количества оксидных фаз, что затрудняет прохождение тока от частицы к частице.

Шламы предприятий азотной промышленности (шламы А) образуются при очистке технологического оборудования и содержат, % 0,2–70 платины; до 20 палладия; до 15 родия и до 0,3 других МПГ, золота и серебра. Шламы А поступают на переработку в виде порошка, крупность частиц не превышает 1 мм.

Платинородиевые шламы (шламы ПР) образуются при переработке отработанных катализаторов. Шламы А и ПР могут содержать более 80 % оксидов (Fe_xO_y , SiO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O , Ni_xO_y , CaO , MgO), которые являются диэлектриками и/или не поддаются электрохлорированию.

Для интенсификации процесса электрохлорирования шламов А и ПР нами предложено использовать объёмный электрод. Электрохлорирование с объёмным электродом предполагает применение частиц электропроводного материала в

качестве дополнительных электродных кластеров. В электрохлоратор вместе со шламами загружают активированный уголь. Частицы угля, контактируя с поверхностью основного электрода, образуют объёмный электрод, что способствует увеличению площади контакта и передачи заряда частицам шламов, количества центров выделения атомарного хлора и, следовательно, скорости растворения компонентов шламов.

После завершения процесса активированный уголь отделяют от нерастворённого остатка гравитационным методом и используют в электрохлорировании следующих порций шламов. Отработанный (тонкодисперсный) уголь, содержащий хемосорбированные атомы МПГ, золота и серебра, перерабатывают совместно с бедными отходами аффинажного производства пирометаллургическими методами.

Изучали показатели растворения МПГ при электрохлорировании шламов А и ПР с использованием объёмного электрода под действием периодического тока с независимым регулированием длительности и направления прохождения его в прямом и обратном импульсах и постоянного тока. Опыты проводили в лабораторном электрохлораторе № 5, схема которого приведена на рисунке Б.16 в приложении Б.

В стеклографитовый стакан вместимостью 620 см³ загружали шламы и активированный уголь марки «БАУ-А», затем заливали 5,7–12 М раствор соляной кислоты (квалификации «тех.»). В ходе опытов уменьшение объёма электролита компенсировали добавками соляной кислоты.

Полый графитовый или титановый цилиндрический электрод помещали в мешок из фильтровальной ткани или катионообменной мембраны «МК-40». Графитовый электрод и мешок из фильтровальной ткани использовали при электрохлорировании шламов А, титановый электрод и мешок из мембраны – при электрохлорировании шламов ПР. Мешок применяли для предотвращения потери заряда частицами угля при контакте с поверхностью электрода, а при

использовании мембраны – также для недопущения восстановления МПГ на поверхности электрода.

В пространство между мешком и электродом загружали фторопластовую стружку, предотвращавшую термическое разложение фильтровальной ткани. Мешок с электродом погружали в пульпу и жёстко закрепляли на фторопластовой крышке. Внутри электрода помещали мешалку. Электрод подключали к источнику тока. На наружную поверхность стакана наматывали медный провод, закрепляли его изоляционной лентой и также подключали к источнику тока.

При использовании периодического тока, когда он проходил от стенки стакана к электроду, частицы шламов поляризовались анодно, и происходило их электрохлорирование. После изменения полярности частицы шламов поляризовались катодно, и происходило обновление их поверхности (депассивация). При использовании постоянного тока стенка стакана и частицы шламов поляризовались анодно, электрод – катодно.

Параметры опытов по электрохлорированию шламов А и ПР под действием периодического и постоянного токов приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Параметры опытов по электрохлорированию шламов А и ПР под действием периодического и постоянного токов

Параметр	Шламы А		Шламы ПР				
	опыт 1	опыт 2	опыт 1	опыт 2	опыт 3	опыт 4	опыт 5
Тип тока	Период., 5/5 мин/мин	Период., 5/5 мин/мин	Пост.	Пост.	Период., 15/10 мин/мин	Период., 20/10 мин/мин	Период., 25/10 мин/мин
Масса шламов, г	350,26	172,21	20	20	20	20	20
Масса активированного угля, г	48,84	29,15	55,56	55,56	55,56	55,56	55,56
Химический состав шламов, %:							
– платина	11,74	11,74	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52
– палладий	4,90	4,90	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
– родий	0,15	0,15	34,47	34,47	34,47	34,47	34,47
– Σ (Ru, Ir, Au, Ag)	0,03	0,03	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51

Продолжение таблицы 4.6

Параметр	Шламы А		Шламы ПР				
	опыт 1	опыт 2	опыт 1	опыт 2	опыт 3	опыт 4	опыт 5
Химический состав шламов, %:							
– прочие	83,18	83,18	64,38	64,38	64,38	64,38	64,38
Крупность частиц шламов, мм	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1
Анодная массовая плотность тока, А/кг	28,6	58,1	250	250	250	250	250
Катодная плотность тока, А/см ²	–	–	0,05	0,05	–	–	–
Напряжение на ячейке, В	2	2	2–3	2–3	2–3	2–3	2–3
Электролит:							
– концентрация соляной кислоты, моль/дм ³	5,7	5,7	12	12	12	12	12
– объём, см ³	370	500	420	420	420	420	420
Температура электролита, °С	100	100	60–70	60–70	60–70	60–70	60–70
Скорость перемешивания электролита, об./мин	100	100	300	300	300	300	300
Продолжительность опыта, ч	20	20	0,75	3	5,83	3,50	6,42

Результаты опытов по электрохлорированию шламов А и ПР под действием периодического и постоянного токов приведены в таблице 4.7 и на рисунке 4.9.

Таблица 4.7 – Результаты опытов по электрохлорированию шламов А и ПР под действием периодического и постоянного токов

Параметр	Шламы А		Шламы ПР				
	опыт 1	опыт 2	опыт 1	опыт 2	опыт 3	опыт 4	опыт 5
Концентрация в электролите, г/дм ³ :							
– платина	19,16	18,04	0,05	0,05	0,01	0,01	0,01
– палладий	11,46	10,36	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
– родий	0,16	0,14	0,13	0,02	0,80	1,06	1,34
Извлечение в раствор, %:							
– платина	16,48	41,06	22,03	25,55	3,26	4,01	2,15

Продолжение таблицы 4.7

Параметр	Шламы А		Шламы ПР				
	опыт 1	опыт 2	опыт 1	опыт 2	опыт 3	опыт 4	опыт 5
Извлечение в раствор, %:							
– палладий	25,57	56,53	17,94	9,55	7,85	6,21	3,91
– родий	19,71	24,20	0,95	0,17	5,6	7,37	9,47
Анодный выход платины, палладия и родия по току, %	4,11	4,70	1,82	0,17	1,05	2,29	1,60
Скорость электрохлорирования платины, палладия и родия, г/ч	0,30	0,66	0,12	0,01	0,11	0,22	0,14

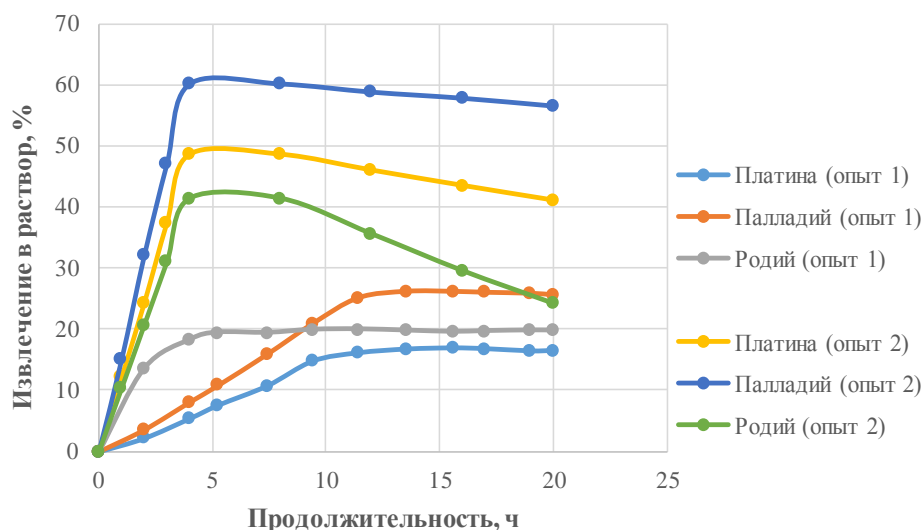


Рисунок 4.9 – Зависимости извлечения МПГ в раствор от продолжительности опытов по электрохлорированию шламов А под действием периодического тока

При электрохлорировании шламов А с увеличением количества активированного угля в пульпе и при сопоставимой токовой нагрузке (10 А) заметно возрастает извлечение МПГ в раствор. Но оно не превышает 40–60 %, что обусловлено кислородной пассивацией поверхности частиц шламов и содержанием значительных количеств оксидов в исходных шламах.

Наблюдаемое снижение концентрации МПГ в растворе связано с восстановлением их на катоде. Периодическое изменение полярности тока

снижает скорости процессов кислородной пассивации и восстановления МПГ на катоде, но не элиминирует их.

При электрохлорировании шламов ПР для извлечения платины и палладия в раствор предпочтительнее использовать постоянный ток, для извлечения родия – периодический ток с превалированием продолжительности его прохождения в прямом импульсе над продолжительностью прохождения в обратном.

Тем не менее, извлечение МПГ в раствор является крайне низким, что, по всей видимости, также связано с кислородной пассивацией поверхности частиц шламов ПР и содержанием в них значительных количеств оксидов.

Применение объёмного электрода (присутствие электропроводных частиц активированного угля в пульпе) при электрохлорировании шламов А и ПР, увеличивает скорость перехода его компонентов в раствор за счёт создания дополнительных центров выделения атомарного хлора. Использование периодического тока способствует частичной депассивации частиц шламов А и ПР.

В сравнении с электрохлорированием порошка родия, шлиховой платины и КП–1 скорость растворения МПГ при электрохлорировании шламов А и ПР остаётся относительно низкой. Повысить скорость растворения МПГ предполагается за счёт увеличения анодной плотности тока и загрузки активированного угля, а также других способов, рекомендованных для интенсификации процесса электрохлорирования шлиховой платины (раздел 4.1). Исследования планируется провести в промышленном электрохлораторе для растворения полупродуктов, содержащих МПГ [124].

4.4 Промышленная реализация процесса электрохлорирования полупродуктов, содержащих МПГ

На основе конструкции лабораторного двухкамерного электрохлоратора № 4 с донным электродом анодной камеры и вертикально

установленными мембраной и катодом (рисунок Б.14 в приложении Б) разработаны эскиз и техническое задание на проектирование промышленного электрохлоратора для растворения полупродуктов, содержащих МПГ (шлиховой платины, КП-1, шламов А и ПР и пр.). Эскиз электрохлоратора приведён на рисунке Б.17 в приложении Б [125, 126].

Электрохлоратор состоит из анодной и двух катодных камер. Анодная камера имеет цилиндрическую форму, выполнена из стали и футерована фторопластом. Анодная камера служит для генерации атомарного хлора и растворения сырья. Днище эллиптической формы, что обеспечивает скапливание материала на поверхности электрода (анода). Электрод изготовлен из тантала и подключён к источнику постоянного тока танталовыми болтами.

Эффективность использования тантала в качестве материала анода подтверждена экспериментально. В условиях электрохлорирования тантал по электропроводности не уступает высокоплотному графиту марки «УМГ-И», но не подвергается электроэрозии при анодной плотности тока более 18 кА/м^2 .

По химической стойкости в указанных условиях тантал существенно превосходит титан. В специальном опыте по электрохлорированию гранулированной шлиховой платины в качестве анода использовали танталовую лодочку. При токовой нагрузке 100 А, после 21 ч электрохлорирования концентрация тантала как в анолите, так и в католите не превышала $0,1 \text{ мг/дм}^3$, убыль массы анода составила не более 0,002 % (титан в этих условиях растворяется количественно).

На анодной камере установлена герметичная крышка. На крышке расположены: датчики температуры, потенциала и давления; фланцы системы подачи соляной кислоты и технической воды; электронный и механический сбросные клапаны, установленные в газоотводящем канале; перемешивающее устройство; загрузочный люк; запасной фланец. Датчик уровня установлен в верхней части анодной камеры.

Датчики температуры, уровня и давления работают в паре с логическим контроллером. Логический контроллер регулирует: а) температуру анолита – управлением работой источника тока (сила тока) и циркуляционного насоса (расход хладагента); б) уровень анолита – управлением работой системы подачи соляной кислоты; в) давлением в реакторе – управлением работой электронного сбросного клапана.

Для охлаждения анолита анодная камера оснащена танталовой рубашкой, подключенной к титановому змеевику, установленному в ёмкости, сопряжённой с системой обратного водяного охлаждения. В рубашке циркулирует специальный неэлектропроводный хладагент, перекачиваемый насосом. Охлаждение необходимо для увеличения растворимости хлора [127] и потенциала анолита, работы при высокой плотности тока, что повышает производительность анодной камеры по хлору.

Отходящие газы анодной камеры, содержащие избыточный хлор (а также хлороводород и пары воды), поступают через газоотводящий канал в реактор параллельного гидрохлорирования, который служит гидрозатвором (реактор открытого типа; используется для растворения легко вскрываемого сырья).

Применение гидрозатвора позволяет увеличить потенциал анолита за счёт поддержания избыточного давления хлора в анодной камере и, как следствие, увеличения растворимости хлора в анолите. Электронный сбросной клапан служит для стабилизации давления в анодной камере при изменении уровня раствора в реакторе параллельного гидрохлорирования. Механический сбросной клапан используется в качестве аварийного.

Датчик потенциала используется для контроля окончания процесса электрохлорирования.

Для перемешивания анолита предусмотрена высокоскоростная турбинная мешалка закрытого типа, которая позволяет диспергировать хлор, и изменять направление его движения в объёме анолита (направлять к частицам шлиховой платины). При переработке материалов, содержащих большое количество

нерастворимых компонентов (оксиды в шламах А и ПР) или компонентов, образующих труднорастворимые соединения (серебро в КП-1), использование мешалки способствует обновлению поверхности растворяемого материала. Для регулирования скорости вращения мешалки перемешивающее устройство укомплектовано частотным преобразователем. Работой перемешивающего устройства управляет логический контроллер.

Люк со смотровым окном и подсветкой используется для загрузки сырья на поверхность электрода, контроля хода технологического процесса, слива раствора и выгрузки нерастворённого остатка (применяется вакуумная система).

Использование в качестве анолита концентрированной соляной кислоты обусловлено большей растворимостью атомарного хлора в таких растворах в сравнении с разбавленными. Это позволяет увеличить потенциал анолита.

К анодной камере через фланцы присоединены две герметичные катодные камеры. Такой способ крепления исключает возможность просачивания анолита из анодной камеры в катодную через неплотности. Между камерами установлены катионообменные мембраны Nafion N117. Применение двух катионообменных мембран позволяет снизить падение напряжения на ячейке, а также температуру анолита и католита, что способствует увеличению растворимости хлора и потенциала анолита.

Катодные камеры изготовлены из стали и футерованы фторопластом. В катодных камерах используются вертикальные электроды из тантала, подключённые к источнику постоянного тока.

Катодные камеры имеют следующие технологические узлы: датчики уровня и давления, фланцы системы подачи соляной кислоты, электронный и механический сбросные клапаны, установленные в газоотводящих каналах.

Отходящие газы катодных камер, содержащие водород, хлороводород и пары воды, через газоотводящие каналы и отдельный гидрозатвор поступают в систему газоочистной установки (после многократного разбавления воздухом).

Электрохлоратор работает в периодическом режиме (переработка отдельных партий сырья). При переработке шлиховой платины технологический режим следующий. В электрохлоратор загружают шлиховую платину, закрывают загрузочный люк. Включают логический контроллер, который управляет всеми процессами работы электрохлоратора. При достижении потенциала анолита +1100 мВ работу электрохлоратора приостанавливают, проводят догрузку материала и вновь запускают процесс. Далее, при достижении концентрации платины в растворе 100 г/дм³, работу электрохлоратора снова приостанавливают, кондиционный раствор сливают, проводят догрузку материала и перезапуск процесса. По завершении переработки партии нерастворённый остаток выгружают из электрохлоратора и перерабатывают с использованием других методов аффинажа [17, 18, 21–24, 121, 122].

Характеристики промышленного электрохлоратора для растворения полупродуктов, содержащих МПГ, приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Характеристики промышленного электрохлоратора для растворения полупродуктов, содержащих МПГ

Характеристика	Значение
Материалы:	
– корпус, крышка, фланцы, мешалка	Сталь 09Г2С
– внутренняя футеровка	Фторопласт
– наружная футеровка	Фторопластовый лак
– змеевик	Титан
– электроды, рубашка	Тантал
Количество камер, шт.:	
– анодная	1
– катодная	2
Объём камер, дм ³ :	
– анодной	400
– катодных	15
Избыточное давление в камерах, МПа	0,05
Автоматизация	Логический контроллер
Датчики	Температуры, потенциала, уровня, давления

Продолжение таблицы 4.8

Характеристика	Значение
Перемешивающее устройство:	
– тип мешалки	Турбинная, закрытого типа
– число оборотов, об./мин	0–1000
– регулирование скорости вращения мешалки	Частотный преобразователь
Мембрана:	
– тип	Катионообменная
– наименование	Nafion N117
– количество, шт.	2
Система охлаждения анолита:	
– жидкость	Хладагент, вода
– исполнение	Рубашка, змеевик, ёмкость
Сырьё:	
– вид	Шлиховая платина, КП-1, шламы А и ПР и др.
– тип	Гранулы, порошок
– масса одной загрузки, кг	25
Электролит:	
– начальная концентрация соляной кислоты, моль/дм ³	12
– объём анолита, дм ³	250
– общий объём католита, дм ³	25
Тип тока	Постоянный
Плотность тока:	
– анодная массовая, А/кг (анодная, А/м ²), не менее	4 (1600)
– катодная, А/м ² , не менее	800
– мембранная, А/м ² , не менее	520
Напряжение, В, не более	15
Температура анолита, °С	65
Конечный потенциал анолита, мВ	+1100
Продолжительность электрохлорирования, ч, не более	24
Производительность по шлиховой платине, кг/сут., не менее	25
Производительность анодной камеры по атомарному хлору, дм ³ /ч, не менее	84
Степень растворения шлиховой платины, %, не менее	99

4.5 Выводы

1 В процессе электрохлорирования шлиховой платины наиболее эффективно использовать постоянный ток. Скорость растворения шлиховой платины при использовании постоянного тока в 1,8–2,5 раза выше, чем при использовании периодического тока и составляет 1,2–1,5 кг/сут. (при использовании лабораторного электрохлоратора с донным электродом анодной камеры, катионообменной мембраны Nafion N438 и анодной массовой плотности постоянного тока 48 А/кг).

2 Использование постоянного тока позволяет проводить электрохлорирование шлиховой платины с промышленно значимыми скоростями.

Показанная в главе 2 склонность МПГ к полной кислородной пассивации поверхности под действием постоянного тока не препятствует переходу платины в раствор. Это связано с процессами вытеснения хлорид-ионами кислорода с поверхности частиц шлиховой платины [66, 76, 77], замедлением процесса образования оксидной плёнки под их влиянием [69], способностью хлорид-ионов проникать через оксидную плёнку к поверхности неокисленной платины, способностью оксидов платины к химическому растворению в соляной кислоте в присутствии хлора, несплошностью или постепенным растрескиванием оксидных слоёв большой толщины.

3 Показана возможность эффективного и долгосрочного использования катионообменных мембран Nafion в процессе электрохлорирования шлиховой платины под действием постоянного тока. Мембраны N117 и N438 имеют высокую ионную проводимость, низкий коэффициент набухания, не разрушаются под действием хлора и соляной кислоты, имеют высокую механическую прочность, работают в электролите с очень высоким солевым фоном и могут долгое время (более 1 мес.) храниться в воздушной среде.

4 Наибольшей скорости электрохлорирования удаётся добиться при использовании гранулированной шлиховой платины (в сравнении с компактным

материалом), что связано с более эффективным использованием атомарного хлора.

5 Оптимальные показатели при электрохлорировании шлиховой платины обеспечивает использование постоянного тока, катионообменной мембраны Nafion N117 и перемешивающего устройства: степень растворения превышает 99 %, суммарная концентрация МПГ в растворе достигает 97 г/дм³, отмечено отсутствие пассивации, скорость растворения превышает 1 кг/сут.

Для интенсификации процесса растворения в промышленных условиях рекомендовано использовать электрохлоратор с донным электродом анодной камеры, герметичного типа, с устройствами интенсивного перемешивания и охлаждения анолита, работающий под действием постоянного тока, с разделёнными катионообменной мембраной анодной и катодной камерами.

6 Показана возможность переработки КП–1, содержащего значительное количество серебра, электрохлорированием под действием постоянного тока. Скорость растворения КП–1 сопоставима со скоростью растворения шлиховой платины и составляет 1 кг/сут. (при использовании лабораторного электрохлоратора с донным электродом анодной камеры, катионообменной мембраны Nafion N117 и анодной массовой плотности постоянного тока 50 А/кг). Для интенсификации процесса электрохлорирования предложено использовать интенсивное перемешивание анолита и бóльшую анодную плотность тока.

7 Показана возможность переработки дисперсных вторичных полупродуктов с высоким содержанием оксидов – шламов А и ПР – электрохлорированием под действием постоянного тока. Для интенсификации процесса электрохлорирования предложено вводить в электролит активированный уголь, частицы которого создают дополнительные электродные кластеры, формируя объёмный электрод. Использование периодического тока способствует частичной депассивации частиц шламов. Повысить скорость растворения МПГ предлагается за счёт увеличения анодной плотности тока и загрузки активированного угля.

8 Подготовлены эскиз и техническое задание на проектирование промышленного электрохлоратора для растворения полупродуктов, содержащих МПГ. Электрохлоратор работает под избыточным давлением и действием постоянного тока, с использованием двух катионообменных мембран Nafion N117 и высокоскоростной турбинной мешалки, имеет производительность по шлиховой платине 25 кг/сут. и позволяет вскрывать сырьё не менее чем на 99 %.

Увеличение производительности промышленного электрохлоратора в сравнении с лабораторными обусловлено использованием избыточного давления в камерах и турбинной мешалки, а также увеличением анодной плотности тока, площади поверхности мембран и скорости перемешивания электролита.

5 ЭКОНОМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ

5.1 Технология электрохлорирования порошка родия в процессе получения родий (III) нитрат раствора

Технология электрохлорирования порошка родия предполагает получение родиевой кислоты, которая используется в качестве прекурсора для производства соединений родия (нитрата, сульфата, фосфата и иодида).

В настоящее время большая часть получаемой АО «ЕЗ ОЦМ» родиевой кислоты применяется для производства родий (III) нитрат раствора (нитрата родия). Таким образом, технология электрохлорирования порошка родия является частью процесса получения нитрата родия, схема основных операций которого приведена на рисунке 5.1.



Рисунок 5.1 – Схема основных операций технологического процесса получения нитрата родия

Технология электрохлорирования порошка родия внедрена на АО «ЕЗ ОЦМ» в феврале 2014 г. взамен технологии спекания порошка родия с пероксидом бария. Проведём расчёт экономической эффективности инвестирования (ЭЭИ) в технологию электрохлорирования порошка родия в рамках обновления процесса получения нитрата родия.

Общие параметры расчёта ЭЭИ, инвестиционные затраты, калькуляция себестоимости по прямым затратам, операционная модель расчёта ЭЭИ, финансовая модель расчёта ЭЭИ и показатели ЭЭИ приведены в таблицах 5.1–5.6 соответственно.

Таблица 5.1 – Общие параметры расчёта ЭЭИ

Год запуска технологии	Период расчёта	Ставка дисконтирования, %	Налог на имущество, %	Налог на прибыль, %	Страховые взносы, %	Допущения
2014	01.02.2014 – 31.07.2017	13,75	2,2	20	30,3	– НДС не учитывается; – расходы, связанные с дополнительными требованиями к упаковке специальных грузов, не учитываются

Таблица 5.2 – Инвестиционные затраты

Наименование	Ед. изм.	Итого/среднее значение	1 2014 г.	2 2015 г.	3 2016 г.	4 2017 г.
Оборудование	руб.	–1 026 347	–976 431	–	–49 915	–
Строительно-монтажные работы	руб.	–336 218	–336 218	–	–	–
Автоматизация	руб.	–159 322	–159 322	–	–	–
Прочее	руб.	–36 639	–36 639	–	–	–
Всего инвестиций	руб.	–1 558 526	–1 508 611	–	–49 915	–

Таблица 5.3 – Калькуляция себестоимости по прямым затратам (на 1 кг родия в нитрате родия)

Наименование	Ед. изм.	Кол-во	1 2014 г.		2 2015 г.		3 2016 г.		4 2017 г.		Сред. доля в себест., %
			цена, руб.	сумма, руб.	цена, руб.	сумма, руб.	цена, руб.	сумма, руб.	цена, руб.	сумма, руб.	
1 Сырьё											
1.1 Родий в порошке											
– номинал	кг	1	1 484 080	–1 484 080	1 878 745	–1 878 745	1 490 155	–1 490 155	1 773 928	–1 773 928	–
– потери	кг	0,0146	1 484 080	–21 668	1 878 745	–27 430	1 490 155	–21 756	1 773 928	–25 899	–
– дисконт на номинал	–	–	–	59 363	–	75 150	–	59 606	–	70 957	–

Продолжение таблицы 5.3

Наименование	Ед. изм.	Кол-во	1 2014 г.		2 2015 г.		3 2016 г.		4 2017 г.		Сред. доля в себест., %
			цена, руб.	сумма, руб.	цена, руб.	сумма, руб.	цена, руб.	сумма, руб.	цена, руб.	сумма, руб.	
1.1 Родий в порошке											
– дисконт на потери	–	–	–	867	–	1 097	–	870	–	1 036	–
Итого по статье 1	–	1,0146	1 424 717	–1 445 518	1 803 596	–1 829 928	1 430 548	–1 451 435	1 702 970	–1 727 834	96,94
2 Основные материалы											
2.1 Кислота азотная, х. ч.	кг	3,5	39,61	–139	45,10	–158	46,96	–164	41,19	–144	0,01
3 Вспомогательные материалы											
3.1 Кислота соляная, х. ч.	кг	28,4	16,48	–468	19,92	–566	19,36	–550	20,09	–571	–
3.2 Натрия гидроокись, х. ч.	кг	2	55,63	–111	157,78	–316	229,76	–460	170,31	–341	–
3.3 Натрий углекисл. кислый, х. ч.	кг	3	21,12	–63	22,83	–68	25,00	–75	26,00	–78	–
3.4 Кислота уксусная, х. ч.	кг	1	45,14	–45	49,17	–49	66,52	–67	69,53	–70	–
3.5 Вода обессоленная	м ³	1	1 181,29	–1 181	1 296,76	–1 297	1 301,00	–1 301	1 301,00	–1 301	–
3.6 Прочее	–	–	–	–88	–	–102	–	–110	–	–114	–
Итого по статье 3	–	–	–	–1 956	–	–2 398	–	–2 563	–	–2 475	0,14
4 Энергетика											
4.1 Электроэнергия	кВт·ч	383,62	2,99	–1 147	3,19	–1 224	3,42	–1 312	3,52	–1 350	–
4.2 Вода техническая	м ³	522,04	2,58	–1 347	2,75	–1 436	2,94	–1 535	3,03	–1 582	–
Итого по статье 4	–	–	–	–2 494	–	–2 660	–	–2 847	–	–2 932	0,16
5 Оплата труда											
5.1 ФОТ осн. произв. рабочих	–	–	–	–6 814	–	–7 023	–	–7 340	–	–7 706	–
5.2 Страховые взносы	–	–	–	–2 065	–	–2 128	–	–2 224	–	–2 335	–
Итого по статье 5	–	–	–	–8 879	–	–9 151	–	–9 564	–	–10 041	0,57

Продолжение таблицы 5.3

Наименование	Ед. изм.	Кол-во	1 2014 г.		2 2015 г.		3 2016 г.		4 2017 г.		Сред. доля в себест., %
			цена, руб.	сумма, руб.	цена, руб.	сумма, руб.	цена, руб.	сумма, руб.	цена, руб.	сумма, руб.	
6 Прямые общепроизв. расходы											
6.1 Аналитика	–	–	–	–5 811	–	–6 281	–	–6 843	–	–7 154	–
6.2 Упаковка	–	–	–	–2 982	–	–4 106	–	–4 138	–	–4 326	–
Итого по статье 6	–	–	–	–8 793	–	–10 387	–	–10 981	–	–11 480	0,63
7 Амортизация осн. произв. средств	–	–	–	–4 864	–	–6 381	–	–13 450	–	–11 671	0,55
8 Налог на осн. произв. имущество	–	–	–	–309	–	–271	–	–289	–	–96	0,01
Прямые затраты	–	–	–	–48 235	–	–57 739	–	–60 744	–	–63 702	3,46
Производств. себестоимость по прямым затратам	–	–	–	–1 472 952	–	–1 861 334	–	–1 491 293	–	–1 766 673	99,01
9 Коммерческие расходы по прямым затратам	–	–	–	–14 730	–	–18 613	–	–14 913	–	–17 667	0,99
Полная себестоимость по прямым затратам	–	–	–	–1 487 682	–	–1 879 947	–	–1 506 206	–	–1 784 340	100,00

Таблица 5.4 – Операционная модель расчёта ЭЭИ

Наименование	Ед. изм.	Итого/среднее значение	1 2014 г.	2 2015 г.	3 2016 г.	4 2017 г.
Объём продаж	г	136 174	54 300	45 154	21 721	15 000
Цена реализации	руб./кг	1 731 280	1 550 864	1 963 289	1 557 212	1 853 755
Стоимость родия	руб./кг	1 656 727	1 484 080	1 878 745	1 490 155	1 773 928

Продолжение таблицы 5.4

Наименование	Ед. изм.	Итого/среднее значение	1 2014 г.	2 2015 г.	3 2016 г.	4 2017 г.
Потери родия	г/кг	14,6	14,6	14,6	14,6	14,6
Дисконт на родий	руб./кг	66 269	59 363	75 150	59 606	70 957
Фонд оплаты труда основных производственных рабочих	руб./кг	-7 221	-6 814	-7 023	-7 340	-7 706
Страховые взносы	руб./кг	-2 188	-2 065	-2 128	-2 224	-2 335
Общепроизводственные расходы	руб./кг	-40 796	-38 497	-39 678	-41 468	-43 542
Общехозяйственные расходы	руб./кг	-25 994	-24 529	-25 282	-26 422	-27 743
Коммерческие расходы	руб./кг	-16 899	-15 174	-19 040	-15 289	-18 092
Себестоимость изготовления	руб./кг	-1 706 776	-1 532 597	-1 923 079	-1 544 177	-1 827 252

Примечания:

1 Объём продаж – количество родия, реализованного в составе нитрата родия.

2 Стоимостные показатели и потери родия приведены к 1 кг родия в нитрате родия.

Таблица 5.5 – Финансовая модель расчёта ЭЭИ

Наименование	Ед. изм.	Итого/среднее значение	1 2014 г.	2 2015 г.	3 2016 г.	4 2017 г.
Выручка от реализации	руб.	234 491 464	84 211 921	88 649 491	33 823 731	27 806 320
Себестоимость (без учёта амортизации)	руб.	-231 003 288	-83 220 018	-86 833 875	-33 540 612	-27 408 783
Налог на имущество	руб.	-36 769	-16 805	-12 258	-6 270	-1 437
ЕВИТДА	руб.	3 451 406	975 098	1 803 358	276 849	396 101

Продолжение таблицы 5.5

Наименование	Ед. изм.	Итого/среднее значение	1 2014 г.	2 2015 г.	3 2016 г.	4 2017 г.
Рентабельность по EBITDA	%	1,5	1,2	2,0	0,8	1,4
Амортизация	руб.	-1 019 485	-264 132	-288 144	-292 137	-175 072
Налог на прибыль	руб.	-489 442	-142 193	-303 043	0	-44 206
Прибыль после уплаты налога на прибыль	руб.	1 942 479	568 772	1 212 172	-15 288	176 823
Сальдо операционного денежного потока	руб.	2 961 964	832 904	1 500 316	276 849	351 895
Денежный поток по инвестиционной деятельности	руб.	-1 558 526	-1 508 611	0	-49 915	0
Сальдо денежного потока	руб.	1 403 439	-675 706	1 500 316	226 934	351 895
Сальдо денежного потока нарастающим итогом	руб.	1 403 439	-675 706	824 610	1 051 544	1 403 439
Дисконтированный чистый денежный поток (ЧДД)	руб.	1 057 728	-675 706	1 318 959	175 387	239 089
Дисконтированный чистый денежный поток нарастающим итогом	руб.	1 057 728	-675 706	643 253	818 640	1 057 728

Таблица 5.6 – Показатели ЭЭИ

ЧДД, руб.	ВНД, %	Срок окупаемости, лет	Дисконтированный срок окупаемости, лет
1 057 728	144	2	2

Примечание – EBITDA – прибыль до вычета процентов, налогов и амортизации; ВНД – внутренняя норма доходности.

График окупаемости инвестиций приведён на рисунке 5.2.

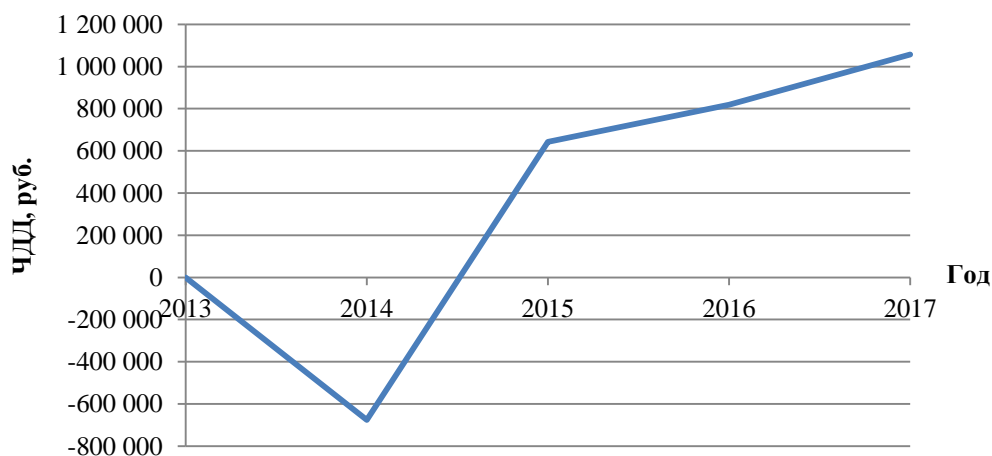


Рисунок 5.2 – График окупаемости инвестиций

Результаты расчёта показывают, что инвестирование в технологию электрохлорирования порошка родия в рамках обновления процесса получения нитрата родия дало экономический эффект. Инвестиции окупались за два года.

Низкая рентабельность технологического процесса получения нитрата родия по EBITDA связана с волатильностью на рынке родия и валютном рынке (риск отрицательного спреда), высокой долей родия в себестоимости продукции (производство нитрата родия из порошка родия), низкой добавленной стоимостью продукции (привязывание отпускной цены на нитрат родия к цене родия на бирже с фиксированной наценкой) и отсутствием возможности хеджирования рисков (родий не является банковским металлом).

5.2 Технология электрохлорирования сырья, содержащего МПГ

Подготовлены эскиз и техническое задание на проектирование промышленного электрохлоратора для растворения полупродуктов, содержащих МПГ.

Проведём сравнение технологий царсководочного растворения и электрохлорирования шлиховой платины в процессе аффинажа платины по известным прямым затратам. Результаты сравнения приведены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Сравнение прямых затрат на царсководочное растворение и электрохлорирование шлиховой платины (на 1 кг платины в солянокислом растворе)

Наименование	Ед. изм.	Царсководочное растворение			Электрохлорирование		
		кол-во	цена, руб.	сумма, руб.	кол-во	цена, руб.	сумма, руб.
1 Основные материалы							
1.1 Кислота соляная, тех.	кг	14,2	8,70	-124	17,8	8,70	-155
1.2 Натрий хлористый, ч.	кг	0,6	17,67	-11	-	17,67	-
Итого по статье 1	-	-	-	-135	-	-	-155
2 Вспомогательные материалы							
2.1 Кислота азотная, тех.	кг	3,0	25,26	-76	-	25,26	-
3 Энергетика							
3.1 Электроэнергия	кВт·ч	23,0	3,52	-81	5,8	3,52	-20
3.2 Вода водопроводная горячая	м ³	0,0011	81,17	-1	-	81,17	-
3.3 Вода техническая холодная	м ³	0,0062	3,03	-1	-	3,03	-
3.4 Вода техническая обратная	м ³	-	3,03	-	19,2	3,03	-58
3.5 Воздух сжатый	м ³	-	0,37	-	27,7	0,37	-10
Итого по статье 3	-	-	-	-83	-	-	-88
4 Оплата труда							
4.1 ФОТ осн. произв. рабочих	-	-	-	-475	-	-	-193
4.2 Страховые взносы	-	-	-	-144	-	-	-59
Итого по статье 4	-	-	-	-619	-	-	-252
Прямые затраты	-	-	-	-913	-	-	-495
Прямые затраты на год. объём перераб. шлиховой платины	-	-	-	-1 121 621	-	-	-617 463

Примечание – Расчёт выполнен без учёта НДС.

Сравнение прямых затрат показывает, что экономия при использовании электрохлорирования вместо царсководочного растворения составляет более

40 %. При переработке 1500 кг шлиховой платины экономия в абсолютном выражении превышает 500 тыс. руб./год.

Экономический эффект при использовании электрохлорирования достигается за счёт снижения затрат на оплату труда и реактивы. Снижение затрат на оплату труда объясняется автоматизацией технологического процесса и уменьшением его продолжительности (с 72 до 24 ч). Отказ от азотной кислоты также существенно снижает эколого-экономические риски.

5.3 Выводы

1 Инвестиции в технологию электрохлорирования порошка родия в рамках обновления процесса получения нитрата родия окупились за два года.

2 Наличие экономического эффекта инвестирования в технологию электрохлорирования порошка родия подтверждено актом АО «ЕЗ ОЦМ», приведённым в приложении Г.

3 Существуют экономические предпосылки проектирования электрохлоратора для растворения полупродуктов, содержащих МПГ. Замена технологии царсководочного растворения на технологию электрохлорирования шлиховой платины в процессе аффинажа платины приведёт к 40 % экономии по прямым затратам. При переходе к электрохлорированию других полупродуктов ожидается сопоставимая экономия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные и практические результаты диссертационной работы

1 Впервые установлено, что явление пассивации в процессе электрохлорирования порошка родия можно устранить при использовании периодического тока с длительностью прохождения его в прямом и обратном импульсах 1/1 мин/мин.

2 Предложен механизм растворения МПГ под действием электрического тока в соляной кислоте – электрохлорирование. Механизм реализуется за счёт взаимодействия МПГ с атомарным хлором, выделяющимся непосредственно на поверхности частиц растворяемого сырья.

3 Определена степень заполнения поверхности платинового электрода атомами кислорода при растворении под действием постоянного тока – 100 % – при потенциале +0,68 В относительно водородного электрода сравнения и скорости его увеличения 10–90 мВ/с, в 12 М растворе соляной кислоты, за время 11–94 с. Для родия и иридия получены аналогичные данные. Причины пассивации связаны с хемосорбцией атомов кислорода.

4 Установлено, что скорость процессов электрохлорирования сырья, содержащего МПГ, лимитируется стадиями электроокисления хлорид-ионов и/или хемосорбции атомарного хлора, на что во всех рассмотренных случаях указывает определённый порядок реакции, равный единице.

5 Определены оптимальные типы тока для процессов электрохлорирования сырья, содержащего МПГ, обеспечивающие промышленно значимые скорости растворения, суммарное извлечение металлов в раствор не менее 99 % и отсутствие пассивации: порошок родия – периодический ток с длительностью прохождения его в прямом и обратном импульсах 1/1 мин/мин; полупродукты, содержащие МПГ, – постоянный ток.

6 Установлено, что процесс электрохлорирования порошка родия под действием периодического тока с длительностью прохождения его в прямом и обратном импульсах 1/1 мин/мин реализуется в смешанном режиме. Интенсификация процесса возможна за счёт увеличения плотности тока.

Установлено, что процессы электрохлорирования дисперсных полупродуктов, содержащих МПГ, при использовании постоянного тока, катионообменной мембраны Nafion N117 и перемешивающего устройства проходят в смешанном режиме. Интенсификация процессов возможна за счёт увеличения плотности тока и использования электрохлоратора, работающего под избыточным давлением. При этом должны быть увеличены площадь поверхности мембраны и скорость перемешивания анолита, а также использовано перемешивающее устройство турбинного типа.

7 Разработана, научно обоснована и внедрена в аффинажном цехе АО «ЕЗ ОЦМ» технология электрохлорирования порошка родия. Спроектирован и введён в эксплуатацию промышленный электрохлоратор. С 2014 г. переработано свыше 135 кг порошка родия. Из раствора родиевой кислоты произведено более 1,3 т раствора нитрата родия. Получен акт внедрения.

8 Разработаны эскиз и техническое задание на проектирование промышленного электрохлоратора для растворения полупродуктов, содержащих МПГ.

Актуальность и практическая ценность результатов диссертационной работы подтверждена экспертным заключением АО «ЕЗ ОЦМ», приведённым в приложении Д.

Направления дальнейших исследований

1 Технология электрохлорирования порошка родия:

– внедрение системы автоматического дозирования соляной кислоты;

- использование мешков из иглопробивного фторопластового материала (увеличение плотности тока);

- замена электродов из высокоплотного графита марки «УМГ-И» на танталовые электроды (увеличение срока службы и плотности тока);

- внедрение системы циркуляции электролита (снижение диффузионных затруднений);

- использование электрохлоратора для получения хлорсодержащих кислот других МПГ: предварительные эксперименты показали, что в сравнении со скоростью электрохлорирования родия (сила тока 100 А), скорость электрохлорирования иридия меньше в 4 раза (сила тока 100 А), рутения – в 6,3 раза (сила тока 50 А).

2 Технология электрохлорирования полупродуктов, содержащих МПГ:

- проектирование и внедрение на участке аффинажа платины АО «ЕЗ ОЦМ».

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ, УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И ТЕРМИНОВ

A^+ – анод

ВНД – внутренняя норма доходности

ДЭС – двойной электрический слой

K^- – катод

КМПГ – концентрат металлов платиновой группы

КП-1 – концентрат платиновых металлов № 1 (палладий – платиновый)

РСМ – рентгеноспектральный микроанализ

Спред – разность между ценой покупки и ценой продажи

Хеджирование – страхование (рисков)

ЧДД – чистый дисконтированный доход (дисконтированный чистый денежный поток)

Шламы А – шламы предприятий азотной промышленности

Шламы ПР – платинородиевые шламы

ШП – шлиховая платина

ЭЭИ – экономическая эффективность инвестирования

ЕВИТДА – прибыль до вычета процентов, налогов и амортизации

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 **Llopis, J.** Anodic Corrosion of Rhodium in Hydrochloric Acid Solutions / J. Llopis, I. M. Tordesillas, M. Muñiz // *Electrochimica Acta*. – 1965. – Vol. 10, Issue 11. – P. 1045–1055.

2 **Llopis, J.** Passivation of Rhodium in Hydrochloric Acid Solutions / J. Llopis, M. Vázquez // *Electrochimica Acta*. – 1964. – Vol. 9, Issue 12. – P. 1655–1663.

3 **Бойко, А. В.** О механизме растворения родия в соляной кислоте при действии переменного тока больших амплитуд / А. В. Бойко, Л. И. Каданер, В. П. Яковенко // *Электрохимия*. – 1974. – Т. 10, № 3. – С. 421–425.

4 **Электроосаждение благородных и редких металлов** / под ред. Л. И. Каданера. – Киев : Техніка, 1974. – 160 с.

5 **Рязанов, А. И.** Применение переменного тока в процессах получения солей металлов. Сообщение I. Промышленный метод получения треххлористого родия / А. И. Рязанов, Г. Д. Петренко // *Химические реактивы и препараты. Труды ИРЕА*. – 1966. – Вып. 28. – С. 327–331.

6 **Пат. 2265579 РФ, МПК⁷ С 01 G 55/00.** Способ получения раствора нитрата родия / К. П. Коник [и др.] ; патентообладатель ОАО «ЕЗ ОЦМ». – № 2004116152/15 ; заявл. 27.05.2004 ; опубл. 10.12.2005, бюл. № 34. – 7 с. : ил.

7 **Федоров, И. А.** Родий / И. А. Федоров. – М. : Наука, 1966. – 276 с.

8 **Пат. 2208586 РФ, МПК С 01 G 55/00.** Способ получения раствора нитрата родия / Т. М. Буслаева [и др.] ; патентообладатель Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова. – Заявл. 19.12.2000 ; опубл. 20.07.2003.

9 **Pat. 4,983,372 U.S., Int. Cl. C 01 G 55/00.** Process for Preparing Halide-Free Rhodium Nitrate / W. C. Brienza, U.S. – Appl. No. 555,233 ; Filed Jul. 20, 1990 ; Date of Patent Jan. 8, 1991. – 4 p.

10 **Pat. 4,859,445 U.S., Int. Cl. C 01 B 7/00, C 01 B 11/00, C 01 B 9/00.** Process for Preparing Chlororhodiumic Acid / A. Hirose, Japan ; Assignee Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K., Japan. – Appl. No. 241,940 ; Filed Sep. 8, 1988 ; Date of Patent Aug. 22, 1989. – 3 p.

11 **Юфа, Т. П.** Растворение платиновых металлов и их сплавов при помощи переменного тока / Т. П. Юфа, М. А. Ченцова // Анализ благородных металлов : сб. ст. – М. : Изд-во АН СССР, 1959. – С. 176–180.

12 **Башов, А. Б.** Изучение электрохимических свойств родия в солянокислой среде при поляризации промышленным переменным током / А. Б. Башов, Т. Э. Гаипов // Известия НАН РК. – 2007. – № 1. – С. 3–22.

13 **Гриликес, С. Я.** Электролитические и химические покрытия. Теория и практика / С. Я. Гриликес, К. И. Тихонов. – Л. : Химия, 1990. – 288 с.

14 **Стыркас, А. Д.** Электролитическое растворение порошкообразных металлов платиновой группы / А. Д. Стыркас, О. Н. Ефимов // Журнал прикладной химии. – 1970. – Т. 43, № 1. – С. 177–178.

15 **Pat. 5,423,957 U.S., Int. Cl. C 25 C 1/20.** Electrolytic Process for Dissolving Platinum, Platinum Metal Impurities and/or Platinum Metal Alloys / S. Herrmann, U. Landau, Germany ; Schott Glaswerke, Germany – Appl. No. 170,423 ; Filed Dec. 20, 1993 ; Date of Patent Jun. 13, 1995. – 4 p.

16 **Пат. 2256711 РФ, МПК⁷ C 22 B 11/00, 3/10, C 25 C 1/20.** Способ переработки материалов, содержащих платиновые металлы и серебро / Н. Н. Анисимова [и др.] ; патентообладатель ОАО «ГМК «Норильский никель». – № 2003123087/02 ; заявл. 28.07.2003 ; опубл. 20.07.2005, бюл. № 20. – 10 с.

17 **Crundwell, F. K.** Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals / F. K. Crundwell [et al.]. – Oxford : Elsevier, 2011. – 610 p.

18 **Котляр, Ю. А.** Металлургия благородных металлов : в 2 кн., кн. 2 / Ю. А. Котляр, М. А. Меретуков, Л. С. Стрижко. – М. : МИСиС, Издательский дом «Руда и Металлы», 2005. – 392 с.

19 Пат. 2169200 РФ, МПК С 22 В 11/00, С 22 В 3/10. Способ извлечения платиновых металлов из платиносодержащих концентратов / Г. В. Петров, Т. Н. Грейвер, Т. В. Вергизова ; патентообладатель Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г. В. Плеханова (Технический университет). – Заявл. 29.03.2000 ; опубл. 20.06.2001.

20 Звягинцев, О. Е. Аффинаж платины и ее спутников / О. Е. Звягинцев. – М., Л. : Государственное научно-техническое издательство, 1931. – 60 с.

21 Борбат, В. Ф. Metallurgy платиновых металлов / В. Ф. Борбат. – М. : Metallurgy, 1977. – 168 с.

22 Пат. 2103394 РФ, МПК С 22 В 11/00, С 22 В 3/24. Способ извлечения платины и палладия из промышленных продуктов, содержащих платиновые металлы / И. П. Бахвалова [и др.] ; патентообладатель Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл». – Заявл. 04.06.1996 ; опубл. 27.01.1998.

23 Pat. 5,238,662 U.S., Int. Cl. C 01 G 7/00, C 01 G 55/00. Processes for Recovering Precious Metals / M. Dubrovsky, U.S. ; Assignee Chevron Research Company, U.S. – Appl. No. 880,876 ; Filed May 11, 1992 ; Date of Patent Aug. 24, 1993. – 14 p.

24 Масленицкий, И. Н. Metallurgy благородных металлов / И. Н. Масленицкий [и др.] ; под ред. Л. В. Чугаева. – М. : Metallurgy, 1987. – 432 с.

25 Пат. 2307203 РФ, МПК С 25 С 1/20. Способ электролитического растворения сплавов платиновых металлов / Б. А. Спиридонов, В. И. Федянин ; патентообладатель ГОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет». – № 2006104643/02 ; заявл. 14.02.2006 ; опубл. 27.09.2007, бюл. № 27. – 4 с.

26 Бок, Р. Методы разложения в аналитической химии / Р. Бок ; пер. с англ. В. А. Трофимовой ; под ред. А. И. Бусева, Н. В. Трофимова. – М. : Химия, 1984. – 428 с.

27 Пат. 2132399 РФ, МПК С 22 В 11/00, С 22 В 3/10, С 25 С 1/20. Способ переработки сплава металлов платиновой группы / В. И. Богданов [и др.] ; патентообладатель ОАО «ЕЗ ОЦМ». – Заявл. 21.04.1998 ; опубл. 27.06.1999.

28 Рипан, Р. Неорганическая химия : в 2 т. / Р. Рипан, И. Четяну ; пер. с рум. Д. Г. Батыра, Х. Ш. Харитона ; под ред. В. И. Спицына, И. Д. Колли. – М. : Мир, 1972. – Т. 2 Химия металлов. – 871 с.

29 Журин, А. И. Электрохимическое растворение иридия в серноокислых и солянокислых электролитах / А. И. Журин, Б. Д. Курников // Журнал прикладной химии. – 1972. – Т. 45, № 9. – С. 1944–1948.

30 Llopis, J. Passivation of Iridium in Hydrochloric Acid Solutions / J. Llopis, L. Jorge // *Electrochimica Acta*. – 1964. – Vol. 9, Issue 1. – P. 103–111.

31 Llopis, J. Electrochemical Corrosion of Iridium in Hydrochloric Acid Solutions / J. Llopis, L. Jorge // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1963. – Vol. 110, Issue 9. – P. 947–951.

32 Hampel, C. A. The Encyclopedia of Electrochemistry / C. A. Hampel. – New York, 1964. 1206 p.

33 Каданер, Л. И. Процессы электролитического растворения и электроосаждения металлов платиновой группы / Л. И. Каданер [и др.] // Исследования в области гальванотехники : сборник. – Новочеркасск : Из-во Новочеркасского политех. ин-та, 1965. – С. 128–137.

34 Кравцов, В. И. О механизме анодного растворения и электроосаждения палладия в хлоридных и бромидных электролитах / В. И. Кравцов, М. И. Зеленский // *Электрохимия*. – 1969. – Т. 5, № 2. – С. 247.

35 Чемоданов, А. Н. Исследование процесса растворения платины в кислых электролитах при различных поляризациях с применением радиохимического метода. II. Влияние галоидных ионов / А. Н. Чемоданов [и др.] // *Электрохимия*. – 1968. – Т. 4, № 12. – С. 1466–1470.

36 **Чемоданов, А. Н.** Исследование процесса растворения платины в кислых электролитах при различных поляризациях с применением радиохимического метода. III. Низкотемпературный синтез хлорной кислоты / А. Н. Чемоданов, Я. М. Колотыркин, М. А. Дембровский // Электрохимия. – 1969. – Т. 5, № 5. – С. 578–580.

37 **Чемоданов, А. Н.** Влияние потенциала на скорость растворения платины в солянокислых растворах / А. Н. Чемоданов [и др.] // Защита металлов. – 1965. – Т. 1, № 4. – С. 433–435.

38 **Чемоданов, А. Н.** Исследование процесса растворения платины в кислых электролитах при различных поляризациях с применением радиохимического метода. I. Методика эксперимента и некоторые результаты / А. Н. Чемоданов, Я. М. Колотыркин, М. А. Дембровский // Электрохимия. – 1970. – Т. 6, № 4. – С. 460–468.

39 **Якименко, Л. М.** О возможности использования платино-титановых анодов в хлорной промышленности / Л. М. Якименко [и др.] // Химическая промышленность. – 1962. – № 10. – С. 28 (728) – 35 (735).

40 **Митуя, А.** Дискуссия. Поведение платиновых электродов. 1. Разрушение платинового анода в кислых растворах / А. Митуя, Т. Обаяши // Журнал физической химии. – 1960. – Т. 34, № 3. – С. 679–683.

41 **Ходкевич, С. Д.** Изучение коррозионной стойкости титановой основы под платиновым покрытием в зависимости от его толщины / С. Д. Ходкевич [и др.] // Электрохимия. – 1971. – Т. 7, № 3. – С. 357–359.

42 **Юхневич, Р.** Коррозия платины и платинированного титана под действием наложенного переменного тока в монополярных и биполярных условиях работы / Р. Юхневич, П. Хейфилд // Труды третьего международного конгресса по коррозии металлов. Москва, 1966. – М. : Мир, 1968. – Т. 3. – С. 70–80.

43 **Городецкий, В. В.** Определение скорости коррозии пассивных металлов радиохимическим методом / В. В. Городецкий, М. А. Дембровский, В. В. Лосев // Журнал прикладной химии. – 1963. – Т. 36, № 7. – С. 1543–1549.

44 **Якименко, Л. М.** Электродные материалы в прикладной электрохимии / Л. М. Якименко. – М. : Химия, 1977. – 264 с.

45 **Бибиков, Н. Н.** Электрохимическая защита морских судов от коррозии / Н. Н. Бибиков, Е. Я. Люблинский, Л. В. Поварова. – Л. : Судостроение, 1971. – 264 с.

46 **Эршлер, Б. В.** О пассивности платины / Б. В. Эршлер // Доклады Академии Наук СССР. – 1942. – Т. 37, № 7–8. – С. 258–261.

47 **Эршлер, Б.** О пассивности платины. I / Б. Эршлер // Журнал физической химии. – 1940. – Т. 14, № 3. – С. 357–367.

48 **Dickinson, T.** The anodic dissolution and passivation of smooth platinum: I. Anomalous results from the radiotracer technique / T. Dickinson, R. C. Irwin, W. F. K. Wynne-Jones // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1964. – Vol. 7, Issue 4. – P. 297–301.

49 **Чернышова, О. В.** Извлечение рения и платины из отработанных катализаторов нефтепереработки методом электрохимического гидрохлорирования / О. В. Чернышова, В. И. Чернышов // Цветные металлы. – 2013. – № 1. – С. 71–75.

50 **Upadhyay, A. K.** Leaching of platinum group metals (PGMs) from spent automotive catalyst using electro-generated chlorine in HCl solution / A. K. Upadhyay [et al.] // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2013. – Vol. 88, Issue 11. – P. 1991–1999.

51 **Warne, M. A.** Durability of Platinized Titanium Anodes in Electroplating / M. A. Warne, P. C. S. Hayfield // Transactions of the Institute of Metal Finishing. – 1967. – Vol. 45, Issue 1. – P. 83–92.

52 **Фиошин, М. Я.** О применении нерастворимых анодов в электросинтезе органических веществ / М. Я. Фиошин, Л. И. Казакова // Химическая промышленность. – 1963. – № 10. – С. 40 (760) – 42 (762).

53 **Warne, M. A.** Platinized Titanium Anodes for Use in Cathodic Protection / M. A. Warne, P. C. S. Hayfield. – Materials Performance. – 1976. – Vol. 15, № 3. – P. 39–42.

54 **Узбеков, А. А.** Изучение анодного растворения платины в хлоридных и хлоратных растворах радиохимическим методом / А. А. Узбеков, В. В. Лосев, К. И. Носова // Всесоюзная научная конференция. Пути развития и последние достижения в области прикладной электрохимии. Краткие тезисы докладов. Ленинград, 1971. – Л., 1971. – С. 132–133.

55 **Биллитер, Ж.** Промышленный электролиз водных растворов / Ж. Биллитер ; пер. с нем. Г. И. Волкова [и др.] ; под ред. Л. М. Якименко. – М. : Госхимиздат, 1959. – 406 с.

56 **MacMullin, R. B.** Design and Materials of Construction for Electrolytic Cells / R. B. MacMullin // Journal of The Electrochemical Society. – 1973. – Vol. 120, Issue 4. – P. 135–143.

57 **Луненок-Бурмакина, В. А.** Исследование механизма анодного образования озона из сернокислых растворов / В. А. Луненок-Бурмакина, А. П. Потемская, А. И. Бродский // Доклады Академии Наук СССР. – 1961. – Т. 137, № 6. – С. 1402–1404.

58 **Веселовский, В. И.** Процессы окислительного электрохимического синтеза при высоких анодных потенциалах в водных растворах / В. И. Веселовский, А. А. Яковлева, А. А. Раков // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. – 1971. – Т. 16, № 4. – С. 621–627.

59 **Шимонис, И. В.** Исследование механизма образования хлорной кислоты при низкотемпературном электролизе бинарного электролита ($\text{HCl} - \text{HClO}_4$) на Pt-электроре / И. В. Шимонис, А. А. Раков, В. И. Веселовский // Электрохимия. – 1971. – Т. 7, № 5. – С. 670–676.

60 **Красилова, Т. Я.** Низкотемпературное окисление молекулярного хлора на платиновом аноде / Т. Я. Красилова [и др.] // Электрохимия. – 1969. – Т. 5, № 1. – С. 44–50.

61 **Шимонис, И. В.** Электрохимическое окисление соляной кислоты в смеси с HNO_3 . I. Влияние анионного состава электролита / И. В. Шимонис, А. А. Раков // Электрохимия. – 1971. – Т. 7, № 2. – С. 252–255.

62 **Шимонис, И. В.** Электрохимическое окисление соляной кислоты в смеси с HNO_3 . II. Влияние потенциала анода / И. В. Шимонис, А. А. Раков // Электрохимия. – 1971. – Т. 7, № 2. – С. 255–258.

63 **Реми, Г.** Курс неорганической химии : в 2 т. / Г. Реми ; пер. с нем. 11 изд. А. И. Григорьева, А. Г. Рыкова, Н. Я. Туровой ; под ред. А. В. Новоселовой. – М. : Мир, 1966. – Т. 2. – 836 с.

64 **Гинзбург, С. И.** Аналитическая химия платиновых металлов : из сер. Аналитическая химия элементов / С. И. Гинзбург [и др.] ; под ред. И. П. Алимарина ; гл. ред. А. П. Виноградов. – М. : Наука, 1972. – 616 с.

65 **Лидин, Р. А.** Химические свойства неорганических веществ / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева; под ред. Р. А. Лидина. – М. : Химия, 2000. – 480 с.

66 **Кокоулина, Д. В.** О состоянии поверхности платинового анода в кислых растворах хлоридов / Д. В. Кокоулина, Ю. И. Красовицкая, Л. И. Кришталек // Электрохимия. – 1971. – Т. 7, № 8. – С. 1154–1157.

67 **Peters, D. G.** Anodic formation and chemical analysis of oxychloride films on platinum electrodes / D. G. Peters, J. J. Lingane // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1962. – Vol. 4, Issue 4. – P. 193–217.

68 **Ershler, B.** Investigation of electrode reactions by the method of charging-curves and with the aid of alternating currents / B. Ershler // Discussions of the Faraday Society. – 1947. – Vol. 1. – P. 269–277.

69 **Эршлер, Б. В.** О пассивности платины / Б. В. Эршлер // Тр. Второй конф. по коррозии металлов. – М. – Л. : Изд-во АН СССР, 1943. – Т. 2. – С. 52–66.

70 **Mayell, J. S.** Effect of dilute chloride ion on platinum electrodes / J. S. Mayell, S. H. Langer // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1964. – Vol. 7, Issue 4. – P. 288–296.

71 **Breiter, M. W.** Voltammetric study of halide ion adsorption on platinum in perchloric acid solutions / M. W. Breiter // *Electrochimica Acta*. – 1963. – Vol. 8, Issue 12. – P. 925–935.

72 **Kozawa, A.** Effects of anions and cations on oxygen reduction and oxygen evolution reactions on platinum electrodes / A. Kozawa // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1964. – Vol. 8, Issue 1. – P. 20–39.

73 **Кокоулина, Д. В.** Сопоставление поляризационных кривых на платиновом аноде с характером поверхностного покрытия / Д. В. Кокоулина, Ю. И. Красовицкая, Л. И. Кришталик // *Электрохимия*. – 1971. – Т. 7, № 8. – С. 1218–1221.

74 **Kasatkin, E. V.** Kinetics and mechanism of low-temperature electrochemical oxidation at high anode potentials / E. V. Kasatkin, A. A. Rakov // *Electrochimica Acta*. – 1965. – Vol. 10, Issue 2. – P. 131–140.

75 **Llopis, J.** Corrosion of Platinum Metals and Chemisorption / J. Llopis // *Catalysis Reviews*. – 1969. – Vol. 2, Issue 1. – P. 161–220.

76 **Blavatnik, B. M.** Anodic Polarization Curves of the Platinum Electrode in Neutral and Alkaline Potassium Chloride Solutions / B. M. Blavatnik, G. A. Tsiganov // *Corrosion*. – 1963. – Vol. 19, Issue 12. – P. 421–423.

77 **Littauer, E. L.** Anodic polarization of platinum in sodium chloride solutions / E. L. Littauer, L. L. Shreir // *Electrochimica Acta*. – 1966. – Vol. 11, Issue 5. – P. 527–536.

78 **Ershler, B.** Surface chemistry of the platinum electrode / B. Ershler, A. Frumkin // *Transactions of the Faraday Society*. – 1939. – Vol. 35. – P. 464–467.

79 **Федотьев, Н. П.** Прикладная электрохимия / Н. П. Федотьев [и др.] ; под ред. Н. П. Федотьева. – Л. : Госхимиздат, 1962. – 640 с.

80 **Стендер, В. В.** Прикладная электрохимия / В. В. Стендер [и др.]. – Харьков : Изд-во Харьковского гос. университета, 1961. – 542 с.

81 **Эршлер, Б. В.** Электрохимический механизм пассивации платины / Б. В. Эршлер // Доклады Академии Наук СССР. – 1942. – Т. 37, № 7–8. С. 262–264.

82 **Mayell, J. S.** Electrochemical kinetics of chloride-ion oxidation at a bright platinum electrode / J. S. Mayell, S. H. Langer // *Electrochimica Acta*. – 1964. – Vol. 9, Issue 11. – P. 1411–1416.

83 **Dickinson, T.** The kinetics of the chlorine electrode reaction at a platinum electrode / T. Dickinson, R. Greef // *Electrochimica Acta*. – 1969. – Vol. 14, Issue 6. – P. 467–489.

84 **Zolfaghari, A.** Elucidation of the effects of competitive adsorption of Cl^- and Br^- ions on the initial stages of Pt surface oxidation by means of electrochemical nanogravimetry / A. Zolfaghari, B. E. Conway, G. Jerkiewicz // *Electrochimica Acta*. – 2002. – Vol. 47, Issue 8. – P. 1173–1187.

85 **Зарцын, И. Д.** Растворение металлов и сплавов в электролитах и химическое сопряжение парциальных реакций : дисс. докт. хим. наук / И. Д. Зарцын. – Воронеж, 1999. – 530 с.

86 **Ащеулова, И. И.** О параллелизме в кинетике реакций растворения металла и выделения кислорода на платиновом аноде / И. И. Ащеулова, А. Н. Чемоданов, Я. М. Колотыркин // *Защита металлов*. – 1987. – Т. 23, № 1. – С. 3–9.

87 **Kim, M.** Dissolution behavior of platinum by electro-generated chlorine in hydrochloric acid solution / M. Kim [et al.] // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2013. – Vol. 88, Issue 7. – P. 1212–1219.

88 **Farebrother, M.** Early stages of growth of hydrous platinum oxide films / M. Farebrother [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. – 1991. – Vol. 297, Issue 2. – P. 469–488.

89 **Birss, V. I.** Platinum oxide film formation-reduction: an in-situ mass measurement study / V. I. Birss, M. Chang, J. Segal // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1993. – Vol. 355, Issues 1–2. – P. 181–191.

90 **Birss, V. I.** The unusual reduction behavior of thin, hydrous platinum oxide films / V. I. Birss, M. Goledzinowski // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1993. – Vol. 351, Issues 1–2. – P. 227–243.

91 **Lingane, J. J.** Chronopotentiometric study of oxygen reduction at a platinum wire cathode / J. J. Lingane // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1961. – Vol. 2, Issue 4. – P. 296–309.

92 **Llopis, J.** Radiochemical study of the anodic corrosion of ruthenium / J. Llopis, J. M. Gamboa, J. M. Alfayate // *Electrochimica Acta*. – 1967. – Vol. 12, Issue 1. – P. 57–65.

93 **Llopis, J.** Anodic corrosion of ruthenium in hydrochloric acid solution / J. Llopis, I. M. Tordesillas, J. M. Alfayate // *Electrochimica Acta*. – 1966. – Vol. 11, Issue 6. – P. 623–632.

94 **Llopis, J.** Passivation of ruthenium in hydrochloric acid solution / J. Llopis, M. Vazquez // *Electrochimica Acta*. – 1966. – Vol. 11, Issue 6. – P. 633–640.

95 **Thomassen, M.** Chlorine reduction on platinum and ruthenium: the effect of oxide coverage / M. Thomassen [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2005. – Vol. 50, Issue 5. – P. 1157–1167.

96 **Bittles, J. A.** Anodic corrosion and passivation of Pt in Cl⁻ solutions / J. A. Bittles, E. L. Littauer // *Corrosion Science*. – 1970. – Vol. 10, Issue 1. – P. 29–41.

97 **Llopis, J.** Electrochemical Corrosion of Platinum in Hydrochloric Acid Solutions / J. Llopis, A. Sancho // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1961. – Vol. 108, Issue 8. – P. 720–726.

98 **Bentley, R.** The alternating current electrolysis of concentrated acids / R. Bentley, T. R. Prentice // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 1957. – Vol. 7, Issue 11. – P. 619–626.

99 **Каданер, Л. И.** Новый метод приготовления электролитов для электроосаждения металлов платиновой группы / Л. И. Каданер, Т. Дик // Журнал прикладной химии. – 1962. – Т. 35, № 1. – С. 196–197.

100 **Ямпольский, А. М.** Электролитическое осаждение благородных и редких металлов / А. М. Ямпольский ; под ред. П. М. Вячеславова. – Л. : Машиностроение, 1977. – 96 с.

101 **Тарасевич, М. Р.** Исследование адсорбции водорода и кислорода на дисперсных платине и родии / М. Р. Тарасевич, К. А. Радюшкина, Р. Х. Бурштейн // Электрохимия. – 1967. – Т. 3, № 4. – С. 455–459.

102 **Пат. 2245378 РФ, МПК⁷ С 22 В 3/02, 3/10, 11/00.** Способ выщелачивания полиметаллического сырья и устройство для его осуществления / А. Р. Космухамбетов, Казахстан ; патентообладатель А. Р. Космухамбетов, Казахстан. – № 2003119847/02 ; заявл. 30.06.2003 ; опубл. 27.01.2005, бюл. № 3. – 16 с. : ил.

103 **Пат. 1712438 СССР, С 22 В 11/02, С 25 С 7/00.** Устройство для электрохимического выщелачивания благородных металлов из шламов и концентратов / В. Г. Лобанов [и др.] ; патентообладатель Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова. – № 4765609/02 ; заявл. 04.12.1989 ; опубл. 15.02.1992, бюл. № 6. – 4 с. : ил.

104 **Пат. 2187567 РФ, МПК С 22 В 11/00, С 22 В 3/02, С 22 В 7/00, С 25 С 7/00.** Устройство для электрохимического выщелачивания благородных металлов из шламов и концентратов / патентообладатель ООО «МАГОЛОС». – № 2001123298/02 ; заявл. 22.08.2001 ; опубл. 20.08.2002, бюл. № 23. – ил.

105 **Пат. 2251582 РФ, МПК⁷ С 22 В 11/00, 3/02.** Способ извлечения благородных металлов из растворов и пульп и реактор для его осуществления / А. Г. Секисов, С. А. Мазуркевич ; патентообладатель ООО «Интегра Груп. Ру». – № 2003129547/02 ; заявл. 07.10.2003 ; опубл. 10.05.2005, бюл. № 13. – 9 с. : ил.

106 **Максимов, В. И.** Электрохлоринация как метод комплексного извлечения металлов / В. И. Максимов. – М. : МЕТАЛЛУРГИЗДАТ, 1955. – 160 с.

107 **Справочное руководство по гальванотехнике** / пер. с нем. Н. Б. Сциборовской, М. Г. Соллос, В. Ф. Рау ; под ред. В. И. Лайнера. – М. : Metallurgia, 1972. – Ч. 1. – 488 с.

108 **Прикладная электрохимия** / под ред. А. П. Томилова. – М. : Химия, 1984. – 520 с.

109 **Хотянович, С. И.** Электроосаждение металлов платиновой группы / С. И. Хотянович ; под ред. Ю. Ю. Матулиса. – Вильнюс : Мокслас, 1976. – 149 с.

110 **Озеров, А. М.** Нестационарный электролиз / А. М. Озеров [и др.]. – Волгоград : Ниж.-Волж. кн. изд-во, 1972. – 160 с.

111 **Слоэн, Н. Дж. А.** Упаковка шаров / Н. Дж. А. Слоэн // В мире науки. – 1984. – № 3. – С. 72–83.

112 **Колпакова, Н. А.** Сборник задач по химической кинетике / Н. А. Колпакова, С. В. Романенко, В. А. Колпаков. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 280 с.

113 **Новый справочник химика и технолога.** Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия. – СПб. : АНО НПО «Профессионал», 2004. – 838 с.

114 **Иванчёв С. С.** Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства / С. С. Иванчёв, С. В. Мякин // Успехи химии. – 2010. – Т. 79, № 2. – С. 117–134.

115 **Мировой и российский рынок МПГ 2015: концентраты, платина, палладий, родий, иридий, рутений, осмий** [Электронный ресурс] : аналит. обз. – Екатеринбург : MetalResearch, 2015. – 150 с. – 1 PDF.

116 **Барабошкин, В. Е.** Эффективная технология получения хлорида родия / В. Е. Барабошкин, В. Н. Воинов, С. В. Гроховский, К. П. Коник, Е. А. Кузас, С. В. Лобко, С. А. Федичкин // XX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов : сб. тез. – Красноярск : Сибирский федеральный университет, 2013. – С. 132.

117 **Medvedev, S.** An Electrochemical Method and a Technological Solution to Rhodium Chloride Production [Electronic Resource] / S. Medvedev, S. Grokhovskiy, K. Konik, D. Shulgin, **E. Kuzas** // IPMI® 39th Annual Conference : Proceedings. – Madison : Omnipress, 2015. – 1 CD-ROM.

118 **Воинов, В. Н.** Показатели технологии электрохлорирования порошка родия / В. Н. Воинов, К. П. Коник, **Е. А. Кузас**, С. В. Лобко // Цветные металлы. – 2016. – № 9. – С. 57–62.

119 **Кузас, Е. А.** Электрохимическая технология получения родиевой хлористоводородной кислоты / Е. А. Кузас [и др.] // Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья (Плаксинские чтения – 2016) : матер. междунар. конф. – М. : Издательский дом «Руда и Металлы», 2016. – С. 519–520.

120 **Воинов, В. Н.** Технология получения соединений родия электрохимическим способом / В. Н. Воинов, К. П. Коник, **Е. А. Кузас**, С. В. Лобко // Сборник тезисов докладов XXI Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. – Новосибирск : ИНХ СО РАН, 2016. – С. 72.

121 **Mpinga, C. N.** Direct leach approaches to Platinum Group Metal (PGM) ores and concentrates: A review / C. N. Mpinga [et al.] // Minerals Engineering. – 2015. – Vol. 78. – P. 93–113.

122 **Jha, M. K.** Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: A review / M. K. Jha [et al.] // Hydrometallurgy. – 2013. – Vol. 133. – P. 23–32.

123 **Дей, К.** Теоретическая неорганическая химия / К. Дей, Д. Селбин ; пер. с англ. Е. К. Ивановой ; под общ. ред. К. В. Астахова. – М. : Химия, 1976. – 568 с.

124 **Лобко, С. В.** Электрохлорирование вторичного сырья, содержащего благородные металлы, с использованием объёмного токоподвода / С. В. Лобко, **Е. А. Кузас**, С. С. Набойченко, В. Н. Воинов // Цветные металлы. – 2017. – № 3. – С. 45–49.

125 **Коник, К. П.** Технология растворения сырья, содержащего МПГ, методом электрохлорирования / К. П. Коник, **Е. А. Кузас**, С. В. Лобко // Сборник тезисов докладов XXI Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. – Новосибирск : ИНХ СО РАН, 2016. – С. 74.

126 **Коник, К. П.** Электрохлоратор для растворения шлиховой платины / К. П. Коник, **Е. А. Кузас**, С. В. Лобко, С. С. Набойченко // Цветные металлы. – 2016. – № 12. – С. 20–26.

127 **Якименко, Л. М.** Справочник по производству хлора, каустической соды и основных хлорпродуктов / Л. М. Якименко, М. И. Пасманик. – М. : Химия, 1976. – 440 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(СПРАВОЧНОЕ)

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СХЕМА ИСТОЧНИКА ПЕРИОДИЧЕСКОГО ТОКА

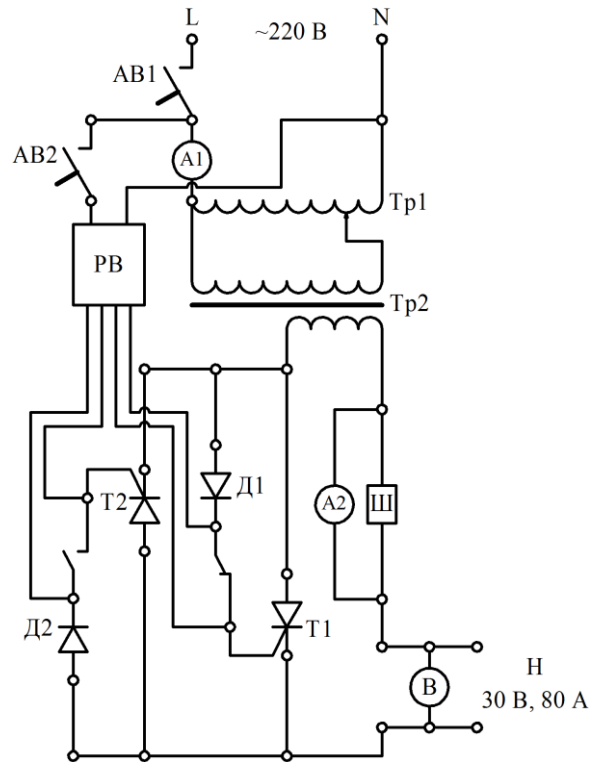


Рисунок А.1 – Электрическая схема источника периодического тока
с независимым регулированием длительности
и направления прохождения тока в прямом и обратном импульсах

AB1, AB2 – выключатели автоматические (16 и 10 А соответственно);

A1 – амперметр первичной обмотки трансформатора;

PB – реле времени ВЛ–42М1;

Tr1 – трансформатор лабораторный автоматический;

Tr2 – трансформатор сетевой развязки; Ш – шунт;

A2 – амперметр вторичной обмотки трансформатора (со средней точкой);

D1, D2 – диоды; T1, T2 – тиристоры (тринисторы) (80 А);

B – вольтметр вторичной обмотки трансформатора; Н – нагрузка

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(СПРАВОЧНОЕ)
КОНСТРУКЦИИ ЭЛЕКТРОХЛОРАТОРОВ

В приложении приведены схемы, чертежи, модели и изображения разработанных нами лабораторных и промышленных электрохлораторов.

Б.1 Электрохлораторы для растворения порошка родия

Б.1.1 Лабораторный электрохлоратор

Схема лабораторного электрохлоратора для растворения порошка родия приведена на рисунке Б.1. Описание электрохлоратора приведено в главе 3.

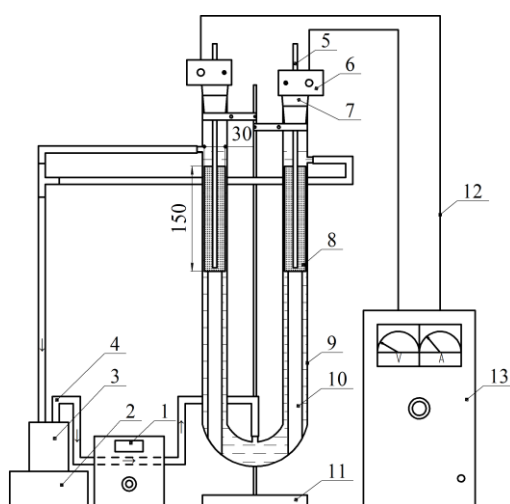
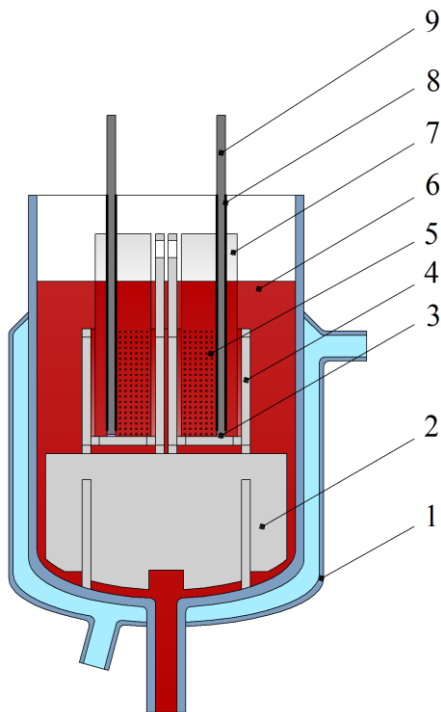


Рисунок Б.1 – Схема лабораторного электрохлоратора
для опытов по растворению порошка родия

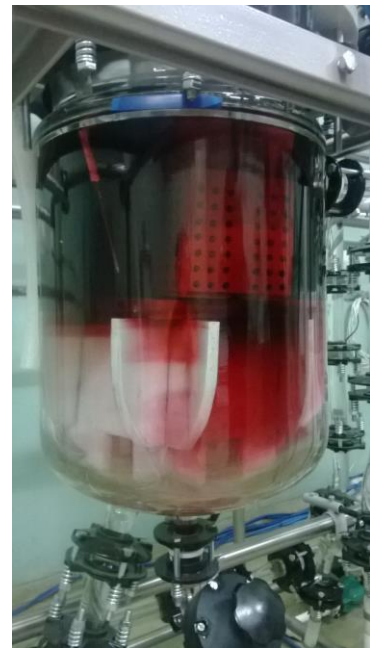
- 1 – насос; 2 – ёмкость с охлаждающей водой; 3 – ёмкость промежуточная;
4 – трубка соединительная; 5 – электрод графитовый;
6 – губка медно-графитовая; 7 – пробка; 8 – мешок; 9 – сосуд U-образный;
10 – стержень; 11 – штатив; 12 – токоподвод; 13 – источник тока

Б.1.2 Промышленный электрохлоратор

Схема и изображение ячейки, двумерный чертёж, трёхмерная модель и изображение электрохлоратора для растворения порошка родия приведены на рисунках Б.2, (а, б); Б.3 и Б.4, (а, б) соответственно. Чертежи корзины, каплеуловителя, крышки и верхнего фланца ячейки, вкладыша для защиты крышки и мешка приведены на рисунках Б.5–Б.11 соответственно. Описание электрохлоратора и его элементов приведено в главе 3 [118].



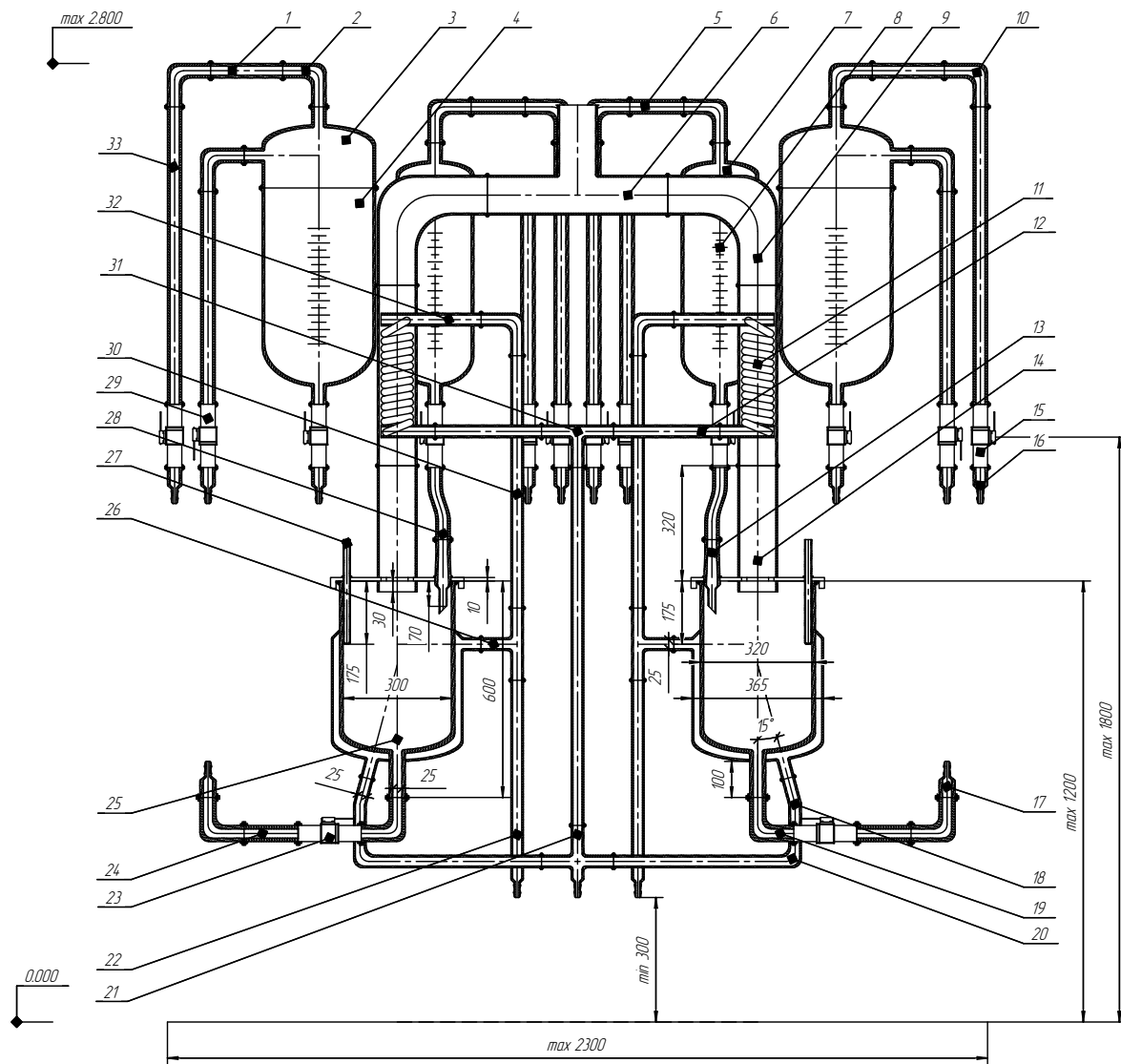
(а)



(б)

Рисунок Б.2 – Схема (а) и изображение (б) ячейки промышленного электрохлоратора для растворения порошка родия

1 – рубашка; 2 – подставка; 3 – прокладка; 4 – корзина; 5 – порошок родия; 6 – электролит; 7 – мешок; 8 – лента фторопластовая; 9 – электрод графитовый



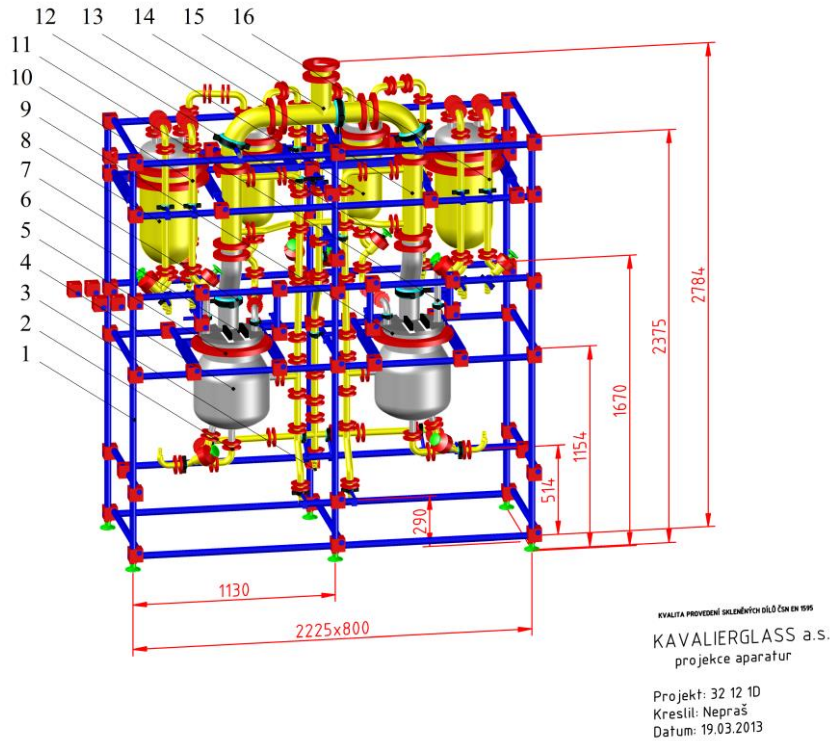
Формат	Зона	Лист	Обозначение	Наименование	Кол.	Примечание
			<i>Assembly units</i>	<i>In accordance with catalogue 2012</i>		
		1	1 632 221 144 017 (analog)	Pipe with ground joints KZ	6	L > 175 mm
		2	1 632 231 104 127	Bend 90° KZA/RK	4	
		3	1 632 611 341 417 (analog)	Lid PZ with two necks RK	2	DN = 300 mm L = 225 mm L1 = 90 mm ∠ (DN1, DN2) = 90°
		4	1 632 611 575 312	Cylindrical kettle PZ/KZA graduated	2	
		5	1 632 221 144 015	Pipe with ground joints KZ	2	
		6	1 632 232 210 322 (analog)	Fitting "T" KZA/KZB/KZA	1	KZB/KZB/KZA
		7	1 632 611 341 417 (analog)	Lid PZ with two necks RK	2	L1 = 40 mm ∠ (DN1, DN2) = 90°
		8	1 632 611 574 212	Cylindrical kettle PZ/KZA graduated	2	
		9	1 632 232 104 252	Bend 90° KZA/PZ	2	
		10	1 632 231 104 124	Bend 90° KZA/KZB	4	
		11	1 632 611 201 550	Cooler with connections 2 x DN 25 KZA	2	
		12	1 632 221 144 017 (analog)	Pipe with ground joints KZ	2	L > 175 mm
		13	1 632 611 013 810 (analog)	Feeding tube - straight with Gl. thread	2	KZB L = 100 mm
		14	1 632 222 252 012 (analog)	Pipe with ground joints KZA/PZ	2	L = 350 mm
		15	1 632 611 048 840	Straight-way ball cock	8	Teflon ball
		16	1 632 231 030 145	Straight shank piece KZB	10	
		17	1 632 231 030 125	Straight shank piece KZA	2	
		18	1 632 231 101 124	Bend 15° KZA/KZB	2	
		19	1 632 231 104 124	Bend 90° KZA/KZB	4	
		20	1 632 231 104 124	Bend 90° KZA/KZB	4	
		21	1 632 231 260 124 (analog)	Cross fitting KZ	1	KZA/KZA/KZB/Shank
		22	1 632 231 030 145 (analog)	Straight shank piece KZB	2	L > 100 mm
		23	1 632 611 048 840	Straight-way ball cock	2	Teflon ball
		24	1 632 221 144 015	Pipe with ground joints KZ	2	
		25	1 632 611 044 412 (analog)	Jacketed kettle with bottom discharge - KZA	2	
		26	1 632 231 210 314	Fitting "T" KZA/KZB/KZB	2	
		27	1 632 611 015 810 (analog)	Thermometer pocket with Gl. thread	2	DN = 15 mm L = 290 mm
		28	1 632 231 350 132 (analog)	S-tube KZ	2	L = 200 mm
		29	1 632 611 048 827	Straight-way ball cock	4	Teflon ball
		30	1 632 221 144 017 (analog)	Pipe with ground joints KZ	3	KZA/KZA L > 175 mm
		31	1 632 231 210 314 (analog)	Fitting "T" KZA/KZB/KZB	1	KZA/KZA/KZB
		32	1 632 221 144 012 (analog)	Pipe with ground joints KZ	2	L > 125 mm
		33	1 632 221 144 017 (analog)	Pipe with ground joints KZ	6	L > 175 mm

Рисунок Б.3

Изм./Лист	№ докум.	Подп.	Дата	Промышленный электропаратор для растворения порошка родия	Лист	Масса	Масштаб
Разработ	Kuzas E.		03/2013		Р		1:10
Проб.	Konik K.				Лист 163	Листов 188	
Исполн.							
Утв.	Grahovsky S.			Simax glass	JSC "ENFMPP"		

Note: Wall thickness, types of joints and ball cocks are shown conventionally.

Лист 163 / Листов 188



(a)



(б)

Рисунок Б.4 – Трёхмерная модель (а) и изображение (б)
промышленного электрохлоратора для растворения порошка родия

1 – каркас; 2 – канал выпускной; 3 – система обратного водяного охлаждения; 4 – ячейка; 5 – фланец; 6 – вкладыш;
7 – каплеуловитель; 8 – сосуд для кислоты родиевой; 9 – крышка; 10 – канал вакуумный; 11 – чехол для термopары;
12 – кран; 13 – сосуд для кислоты соляной; 14 – холодильник; 15 – канал газоотводящий; 16 – канал впускной

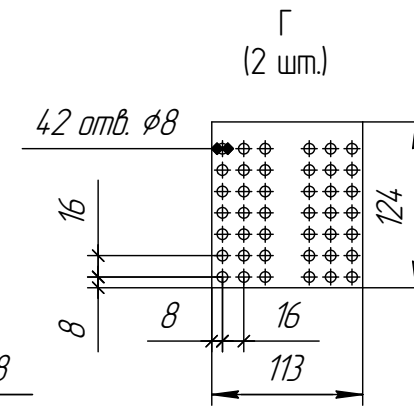
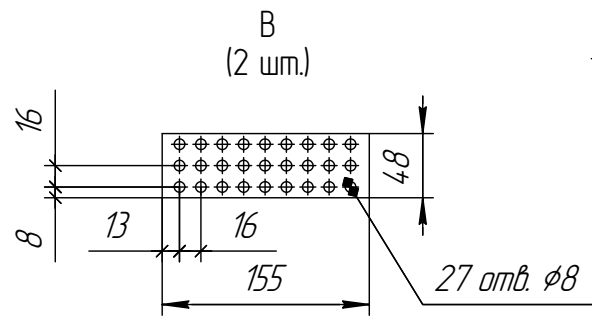
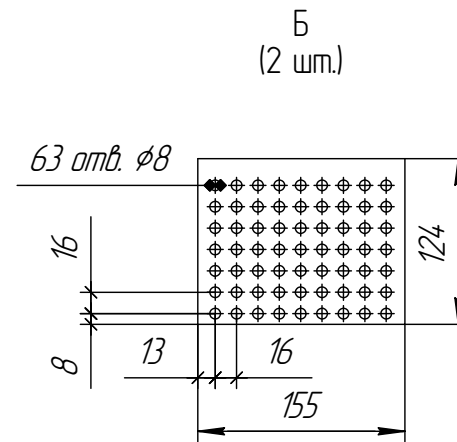
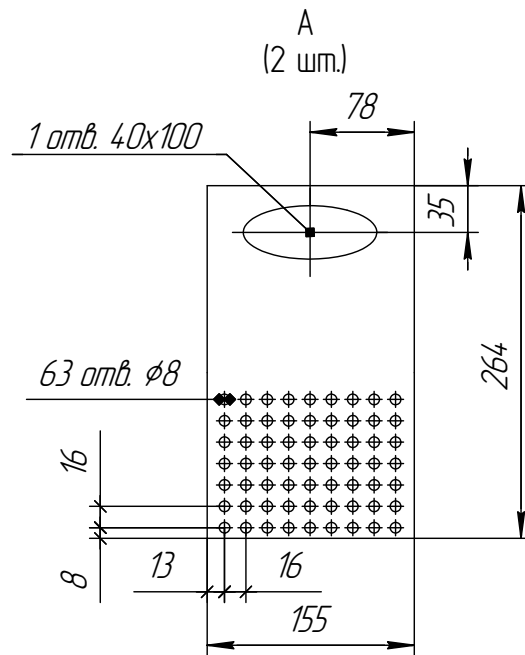
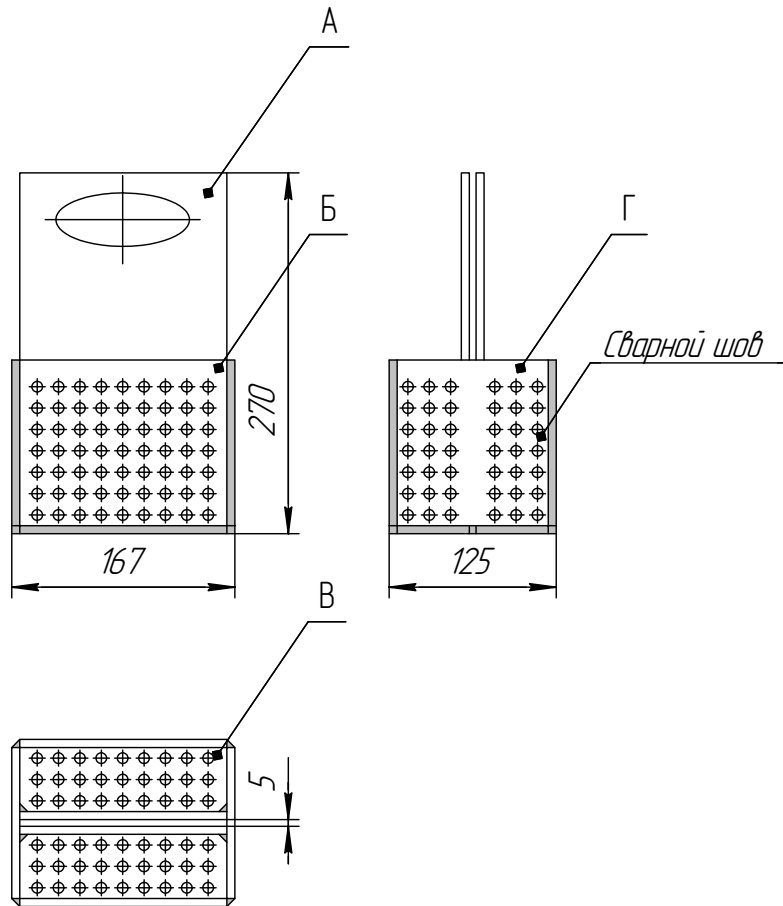
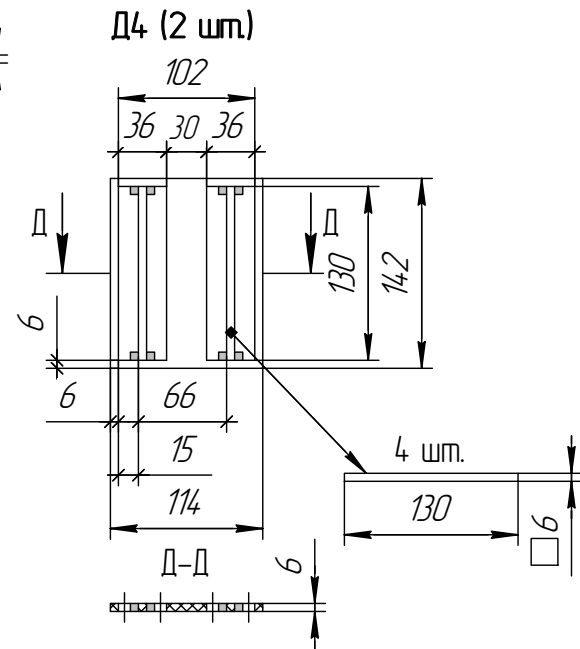
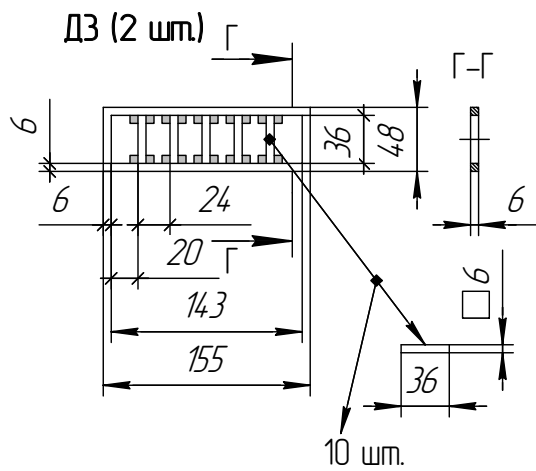
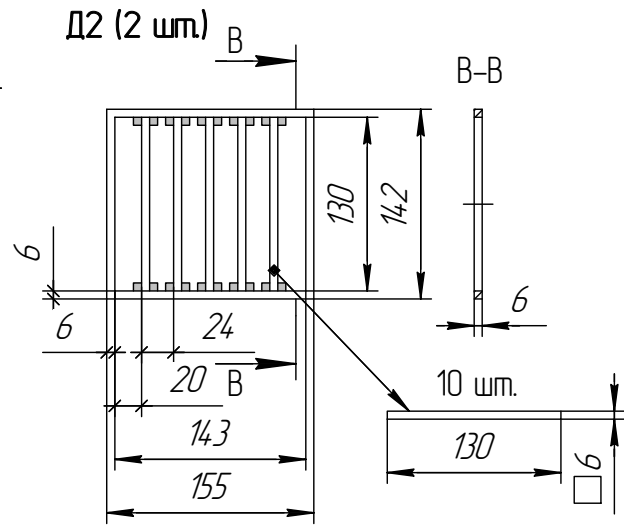
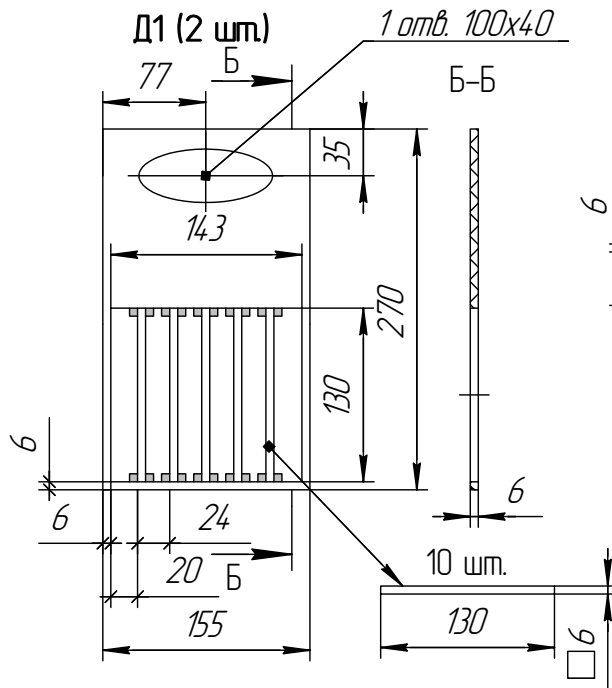
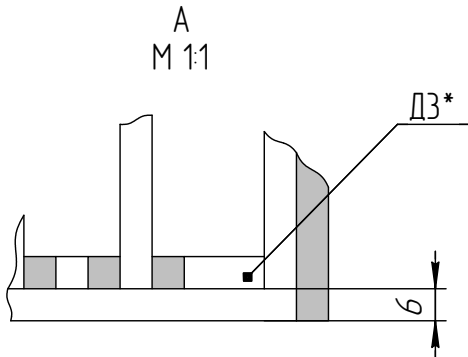
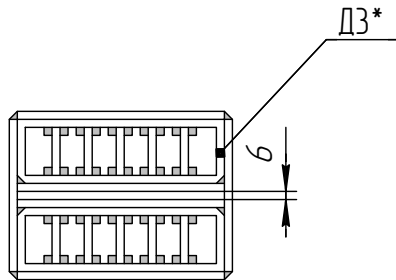
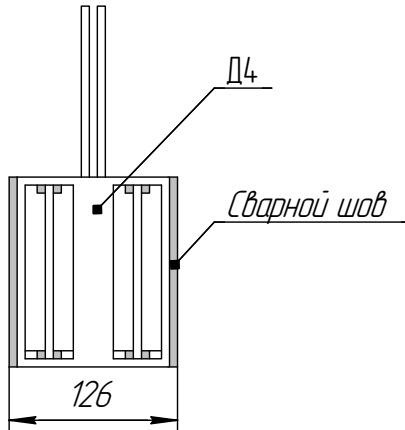
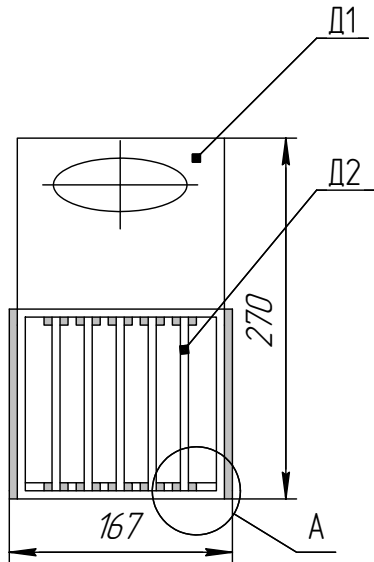
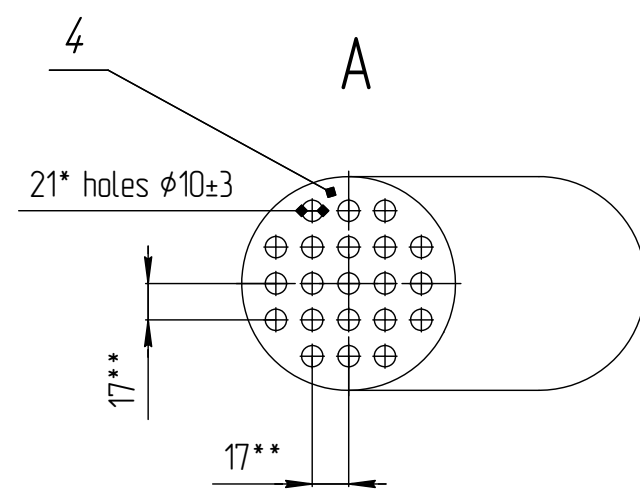
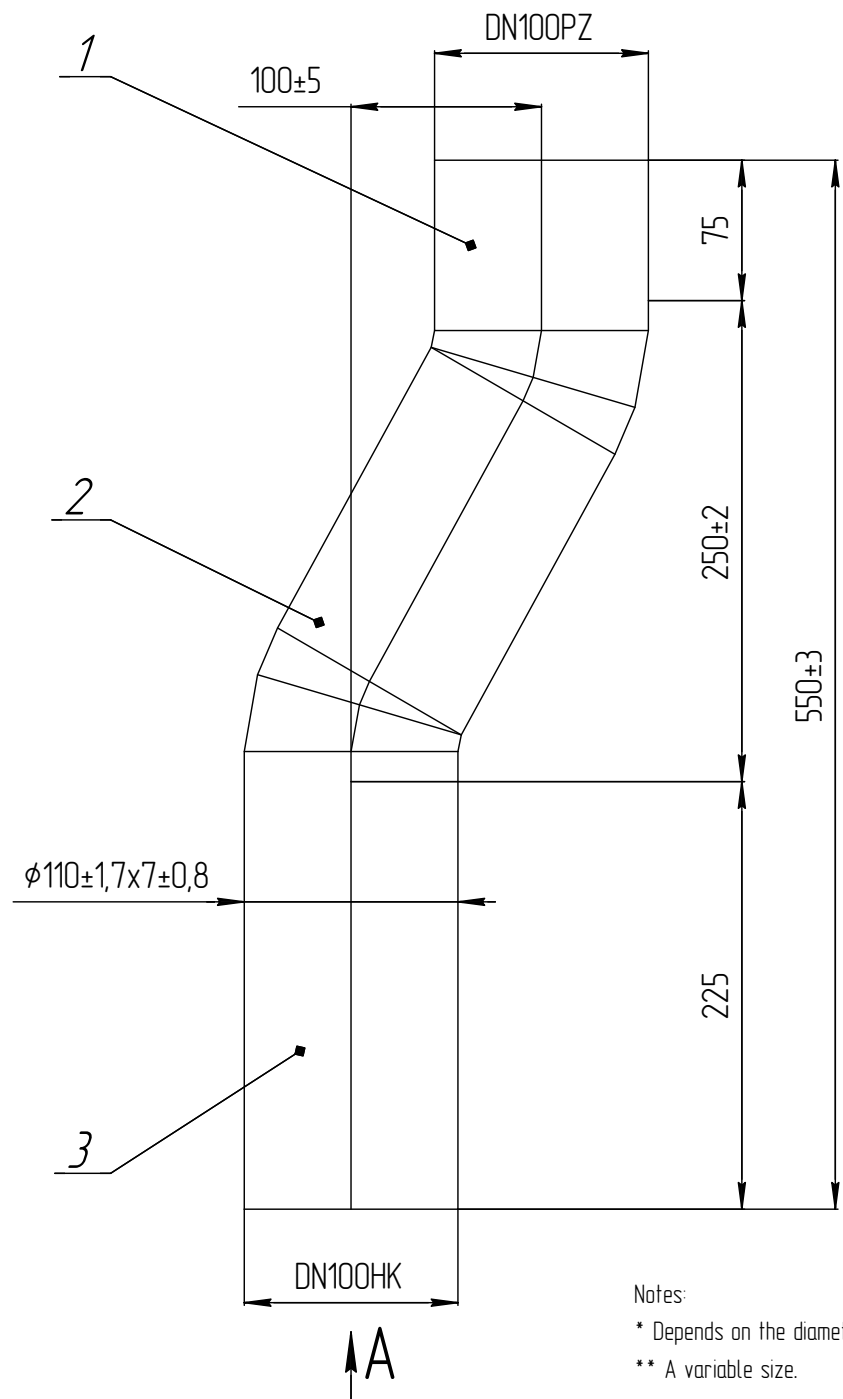


Рисунок Б.5				Лит.	Масса	Масштаб
Изм. Лист	№ докум.	Подп.	Дата	р		1:4
Разраб.	Кызас Е.	<i>[Signature]</i>	01.2014			
Пров.				Лист 165 Листов 188		
Т.контр.				ОАО "ЕЗ ОЦМ"		
И.контр.				Полипропилен		
Утв.	Коник К.			6 мм		



* D3 приварить снизу к D1, D2 и D4.

				Рисунок Б.6		
				Корзина Тип 3		
Изм. Лист	№ докум.	Подп.	Дата	Лит.	Масса	Масштаб
Разраб.	Кцзас. Е.	<i>[Signature]</i>	06.2015	р		1:4
Пров.				Лист 166		Листов 188
Т.контр.				ООО "ЕЗ ОЦМ - ИНЖИНИРИНГ"		
Н.контр.				Полипропилен (b = 6 мм)		
Утв.	Гроховский С.			Копировал		
				Формат А3		



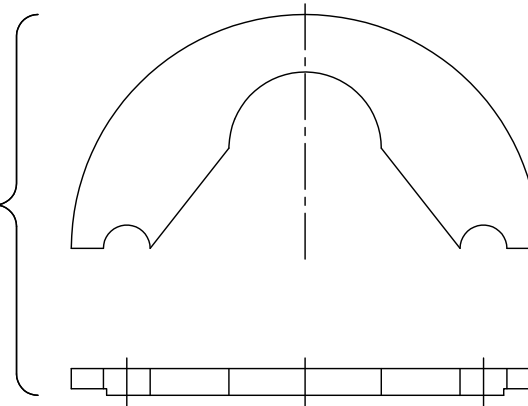
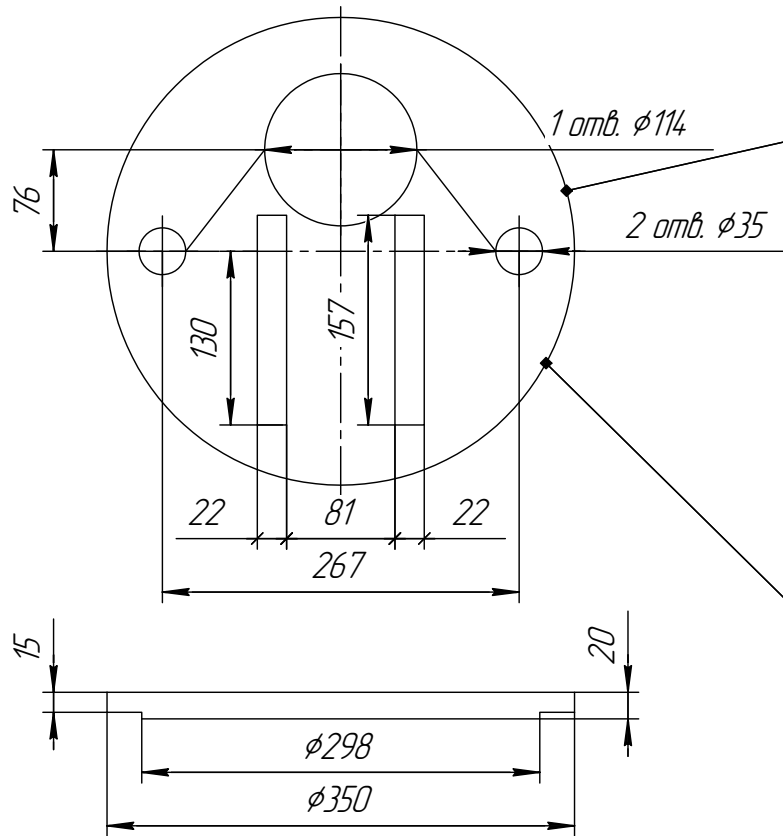
"S"-tube with false bottom, DN100PZ/HK, L=550

Формат	Зона	Поз.	Обозначение	Наименование	Кол.	Примечание
		4	FALSE BOTTOM DN100		1	
		3	TRUBKA DN100HK	L=225 012 248 100 700	1	1,30 kg
		2	POLOTOVAR S-kusu DN100/100	L=250 011 351 110 250	1	1,35 kg
		1	KONCOVKA DN100PZ	L=75 011 611 077 101	1	0,51 kg

Рисунок Б.7

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	Каплеуловитель	Лит.	Масса	Масштаб
Разраб.		Kuzas E.		03.2014		р		1:2,5
Проб.						Лист 167	Листов 188	
Т.контр.					Glass	JSC "ENFMPP"		
Н.контр.								
Утв.		Калик К.						

Notes:
 * Depends on the diameter of holes.
 ** A variable size.



A-A

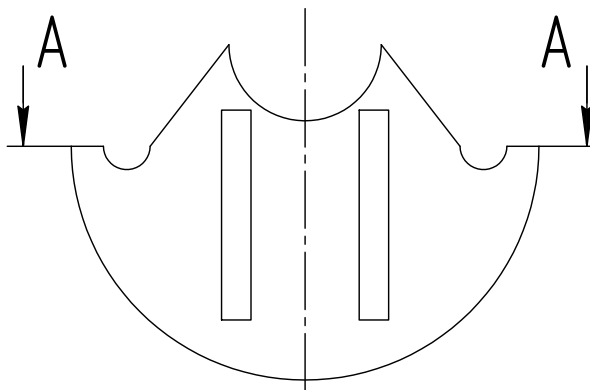


				Рисунок Б.8			
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	Лит.	Масса	Масштаб
					р		1:4
Разраб.		Кызас Е.		09.2014	Лист 168		Листов 188
Пров.							
Т.контр.							
Н.контр.							
Утв.		Кочик К.					
					Полипропилен		ОАО "ЕЗ ОЦМ"
					20 мм		
					Копировал		Формат А3

Крышка ячейки

Полипропилен
20 мм

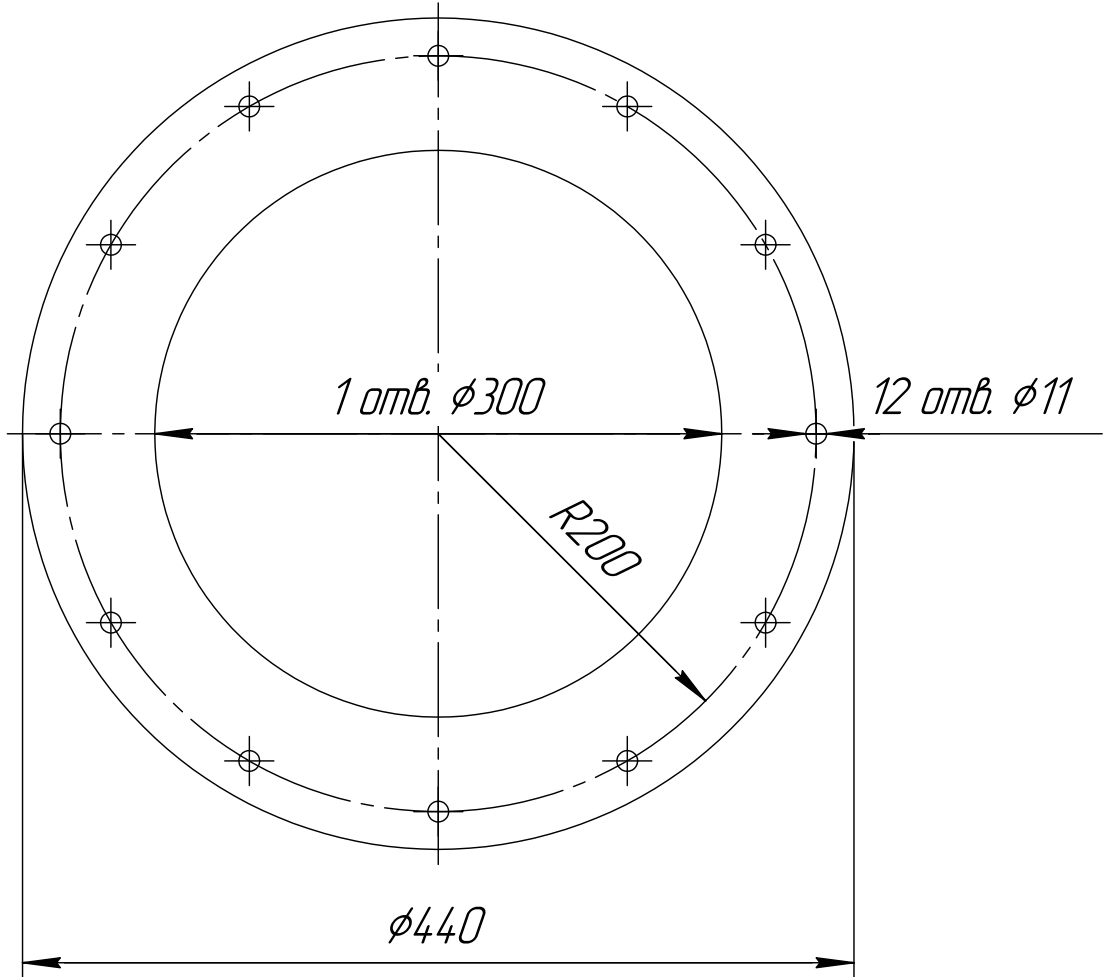
Копировал

Формат А3

Рисунок Б.9

Перв. примен.

Справ. №



Подп. и дата

Инд. № дцкл.

Взам. инв. №

Подп. и дата

Инд. № подл.

Изм. Лист	№ докум.	Подп.	Дата	
Разраб.	Кцзас Е.	<i>Е.К.</i>	01.2014	
Пров.				
Т.контр.				
И.контр.				
Утв.	Коник К.			

Рисунок Б.9

Верхний фланец
ячейки

Полипропилен
20 мм

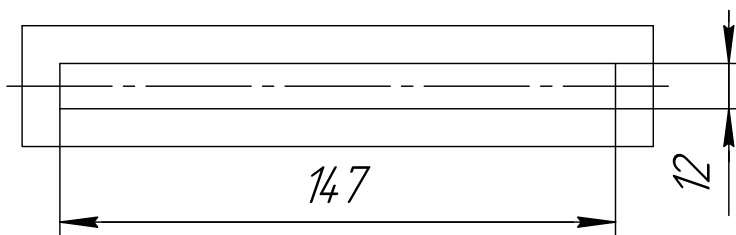
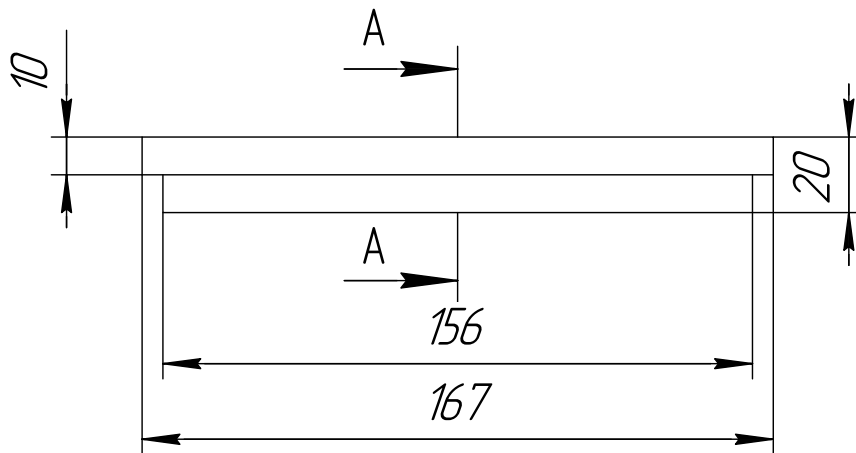
Лит.	Масса	Масштаб
Р		1:4
Лист 169	Листов 188	

ОАО "ЕЗ ОЦМ"

Рисунок Б.10

Перв. примен.

Справ. №



Подп. и дата

Инв. № дудл.

Взам. инв. №

Подп. и дата

Инв. № подл.

Изм. Лист	№ докум.	Подп.	Дата	
Разраб.	Кцзас Е.	<i>ЕЦ</i>	09.2014	
Пров.				
Т.контр.				
Н.контр.				
Утв.	Коник К.			

Рисунок Б.10

Вкладыш
для защиты крышки

Фторопласт
20 мм

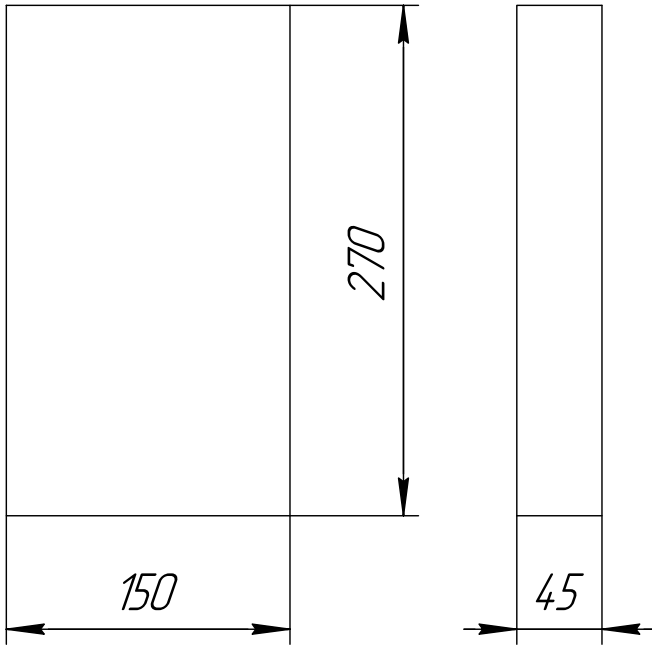
Лит.	Масса	Масштаб
Р		1:2
Лист 170	Листов 188	

ОАО "ЕЗ ОЦМ"

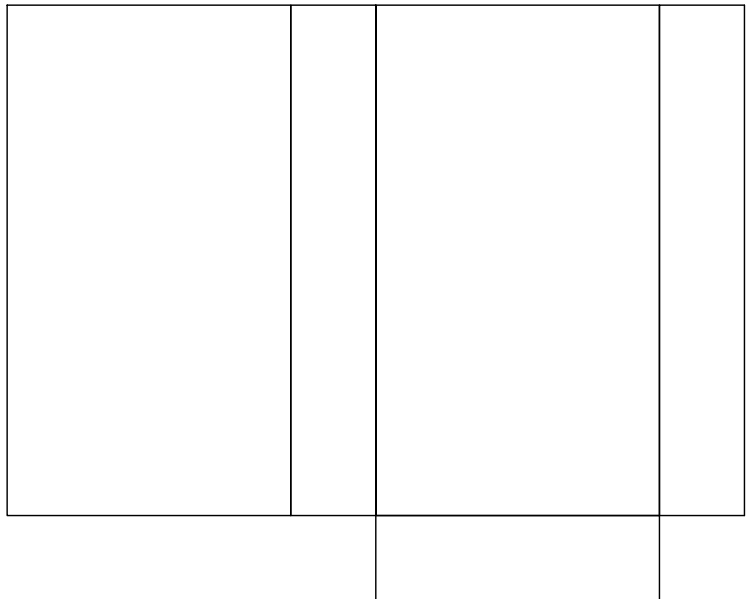
Рисунок Б.11

Перв. примен.

Справ. №



Развёртка*



*Примечания:

1. Сшивание осуществлять РР-нитками.
2. Загибы для подшивания/сшивания показаны утолщённой линией.

Подп. и дата

Инв. № ддлл.

Взам. инв. №

Подп. и дата

Инв. № подл.

Изм. Лист	№ докум.	Подп.	Дата	
Разраб.	Кцзас Е.	<i>ЕЦ</i>	06.2015	
Пров.				
Т.контр.				
Н.контр.				
Утв.	Гроховский С.			

Рисунок Б.11

Мешок

РР-ткань

Лит.	Масса	Масштаб
Р		1:4
Лист 171	Листов 188	
ООО "ЕЗ ОЦМ - ИНЖИНИРИНГ"		

Б.2 Электрохлораторы для растворения полупродуктов, содержащих МПГ

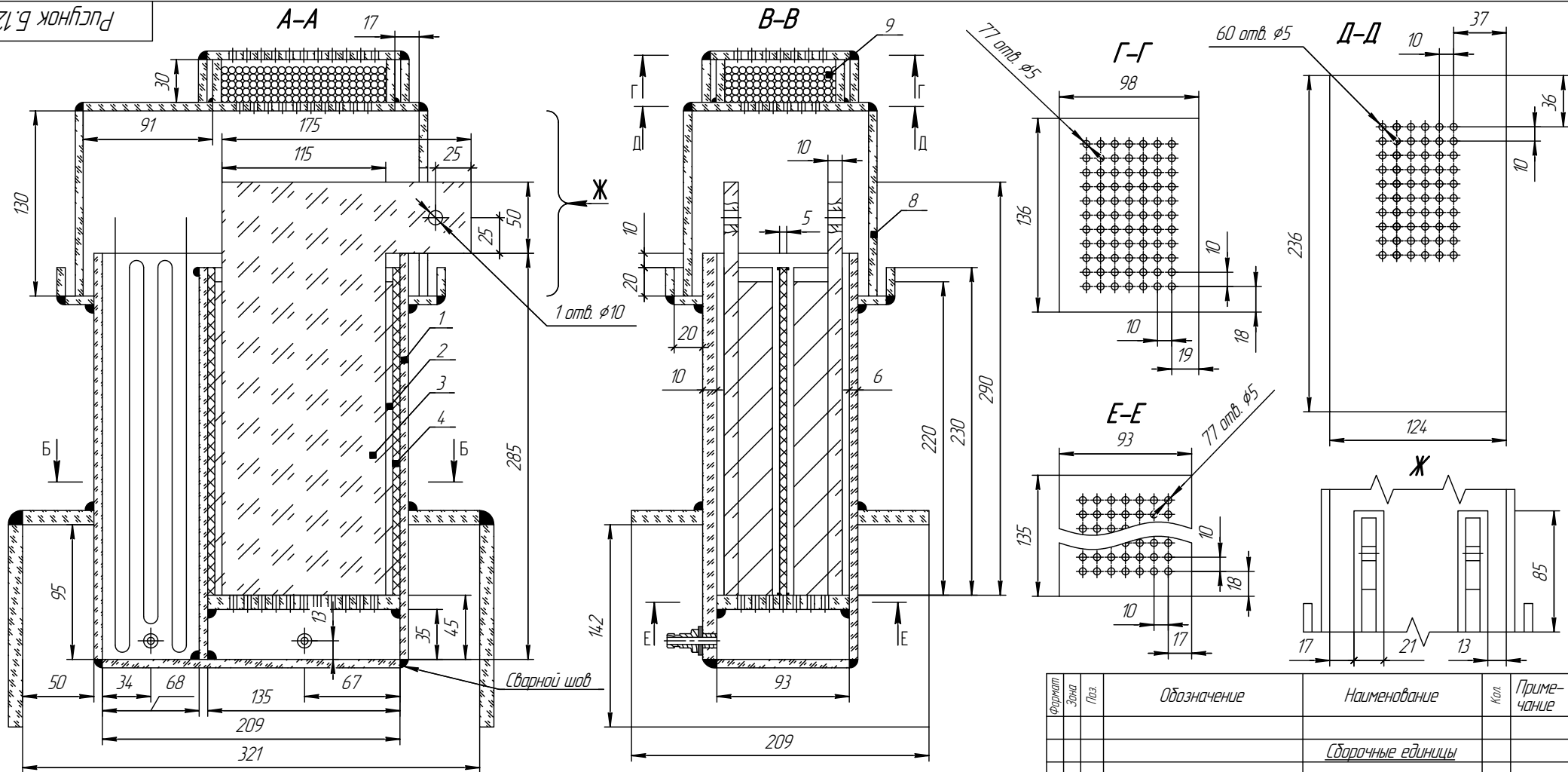
Б.2.1 Лабораторные электрохлораторы

Для опытов по растворению полупродуктов, содержащих МПГ, нами разработаны пять лабораторных электрохлораторов.

Электрохлоратор № 1 применяли для растворения концентрата металлов платиновой группы (КМПГ) под действием периодического тока с независимым регулированием длительности и направления прохождения его в прямом и обратном импульсах. Схема электрохлоратора приведена на рисунке Б.12.

Электрохлоратор изготовлен из органического стекла. Корпус состоит из двух камер: камеры растворения и камеры охлаждения. В камеру растворения установлены два мешка из фильтровальной ткани, в которые помещены электроды из высокоплотного графита марки «УМГ-И». Электроды прижаты к стенкам камеры. Поверхности электродов, не контактирующие с растворяемым материалом, изолированы фторопластовой лентой для увеличения степени использования хлора и плотности тока. Растворяемый материал загружали в мешок между электродом и перфорированной перегородкой из фторопласта, которая предотвращала возникновение токов короткого замыкания.

С целью охлаждения электролит через штуцер с прокладкой из кислотоупорной резины перистальтическим насосом перекачивали через ложное днище в камеру растворения, затем через сливной жёлоб – в камеру охлаждения, а оттуда – через штуцер – электролит снова попадал в перистальтический насос. В камере охлаждения установлен холодильник в виде фторопластовой трубки, по которой пропускали охлаждающую воду. Электрохлоратор оборудован крышкой из органического стекла, в верхней части которой имеется отсек, заполненный кольцами Рашига, применяемыми для конденсации паров, содержащих МПГ.



Формат	Этап	Лист	Обозначение	Наименование	Кол.	Примечание
			<i>Сборочные единицы</i>			
	1			Корпус	1	Стекло орг.
	2			Мешок	2	Ткань фильтра
	3			Электрод	2	Графит
	4			Перегородка	1	Фторопласт
	5			Штуцер	2	Винилпласт
	6			Прокладка	2	Резина к/уп.
	7			Холодильник	1	Фторопласт
	8			Крышка	1	Стекло орг.
	9			Кольца Рашига		Стекло

Рисунок Б.12

Изм./Лист	№ док.	Подп.	Дата	Лабораторный электрохлоратор № 1 для растворения полупроводников содержащих МПГ	Лит.	Масса	Масштаб
Разраб.	Кизас Е.А.		08.2012		сх		1:2
Проб.	Лобко С.В.						
Т.контр.							
Исполн.	Лобко С.В.						
Утв.	Граховский С.В.						

Стекло органическое ООО "ЕЗ ОЦМ - ИНЖИНИРИНГ"

Лист № 1 из 1
 Дата: 08.2012
 Автор: Кизас Е.А.
 Проверил: Лобко С.В.
 Утвердил: Граховский С.В.

Электрохлоратор № 2 использовали для растворения шлиховой платины под действием периодического тока с независимым регулированием направления прохождения его в прямом и обратном импульсах. Конструкция стеклянной ячейки электрохлоратора схожа с ячейкой, представленной на рисунке Б.2, (а).

Электрохлоратор № 3 применяли для растворения шлиховой платины под действием постоянного тока. Чертежи электрохлоратора приведены на рисунке Б.13.

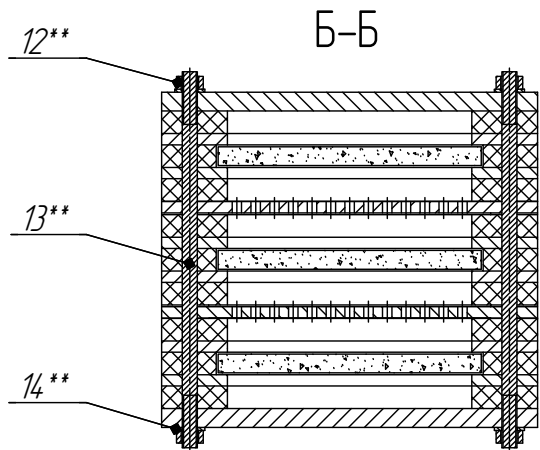
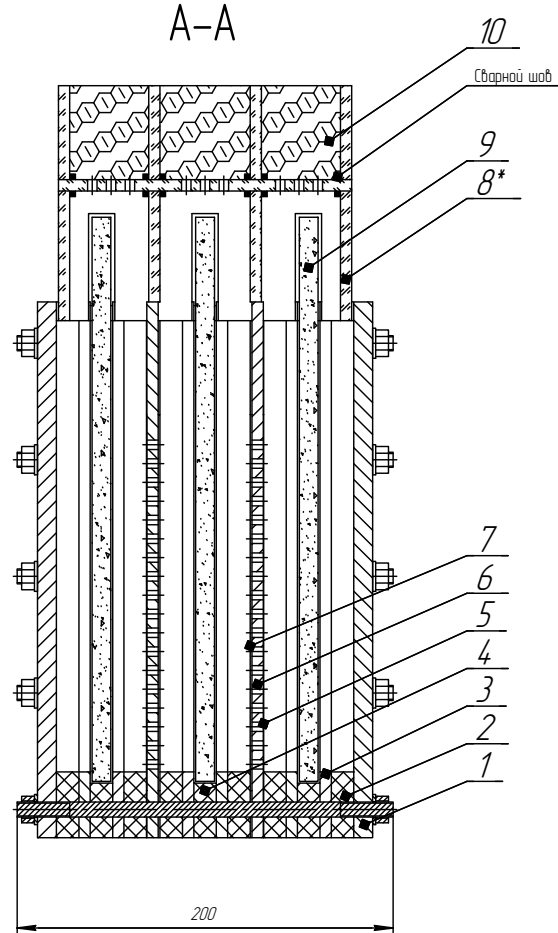
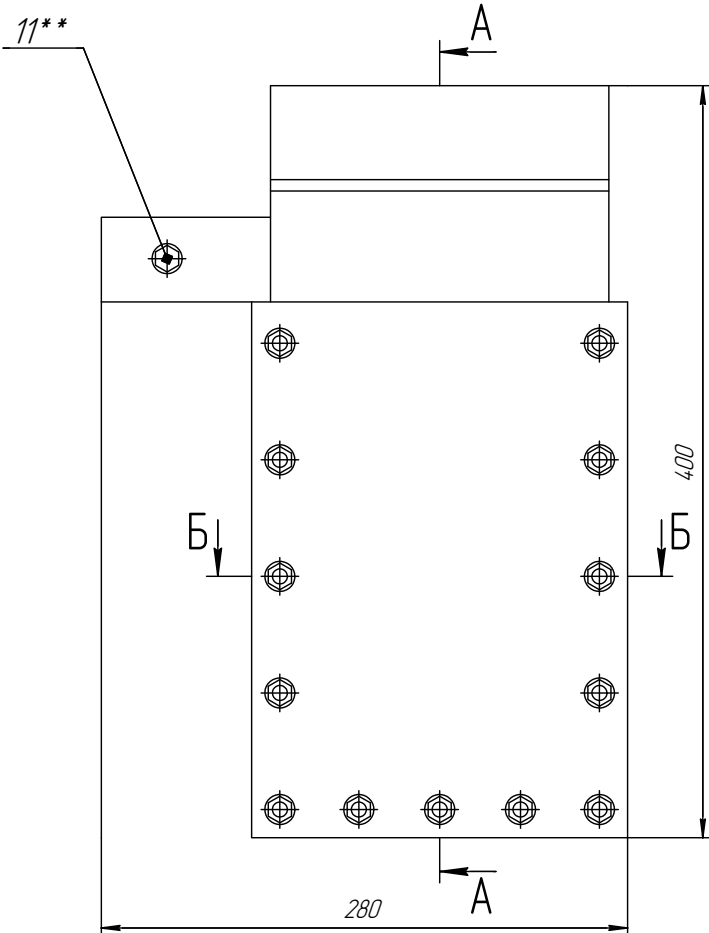
Электрохлоратор № 4 использовали для растворения шлиховой платины, концентрата платиновых металлов (КП-1) и продуктов переработки промышленных катализаторов (сплавов железа – платины и железа – платины – рения) под действием постоянного тока. Чертежи и изображение электрохлоратора приведены на рисунках Б.14 и Б.15 соответственно.

Электрохлоратор № 5 применяли для растворения шламов предприятий азотной промышленности (шламов А) и платинородиевых шламов (шламов ПР) под действием периодического тока с независимым регулированием длительности и направления прохождения его в прямом и обратном импульсах и постоянного тока. Схема электрохлоратора приведена на рисунке Б.16.

Описание электрохлораторов № 2–5 приведено в главе 4.

Б.2.2 Промышленный электрохлоратор

Эскиз промышленного электрохлоратора приведён на рисунке Б.17, описание – в главе 4.



Формат Зона	Поз.	Обозначение	Наименование	Кол.	Примечание
			<i>Сборочные единицы</i>		
A2	1		Стенка	2	Полипропилен
A2	2		Прокладка большая	6	Резина вакуумная
A2	3		Рама прижимная	6	Полипропилен
A2	4		Прокладка малая	3	Резина вакуумная
A2	5		Мембрана катионообменная	2	Nafion N117
A2	6		Перегородка перфорированная	2	Полипропилен
A2	7		Ткань фильтровальная	2	Полипропилен
A2	8		Крышка	1	Стекло орган.
A2	9		Электрод	3	Графит сп./чист.
			<i>Материалы</i>		
A2	10		Кольца Рашига		Стекло
			<i>Стандартные изделия</i>		
A2	11		Болт М8х70 ГОСТ 7798-70	3	Титан
A2	12		Гайка М8 ГОСТ 5915-70	29	Титан
A2	13		Шпилька М8х200 ГОСТ 22034-76	13	Титан
A2	14		Шайба 2.8.01 ГОСТ 11371-78	32	Титан

				Рисунок Б.13		
Изм./Лист	№ докум.	Подп.	Дата	Лабораторный электрохлоратор № 2 для растворения полупродуктов содержащих МПГ		
Разработ.	Кузас Е.	2007	02.2011			
Проб.	Коник К.					
Т.контр.						
И.контр.				Лит.	Масса	Масштаб
Этб.	Граховский С.			ст		1:2
				Лист 175	Листов 188	
				ООО "ЕЗ ОЦМ - ИНЖИНИРИНГ"		
				Копировал	Формат	A2

* Толщина всех деталей - 6 мм.

** Стандартные изделия показаны условно.

Перв. примен.

Подп. и дата

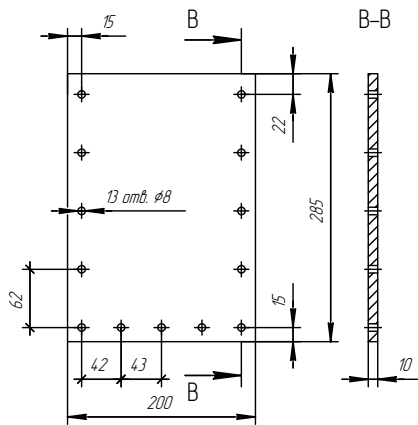
Инд. № док.

Взам. инв. №

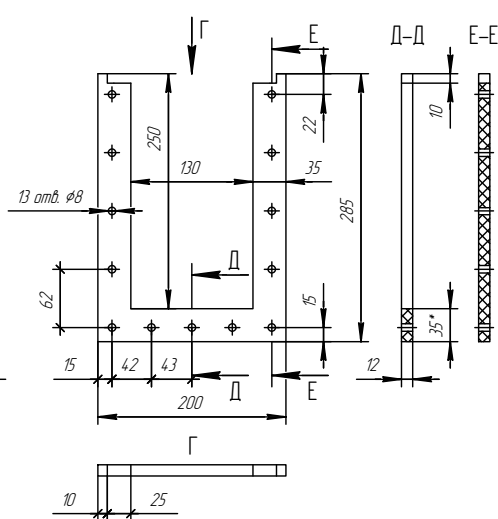
Подп. и дата

Инд. № подл.

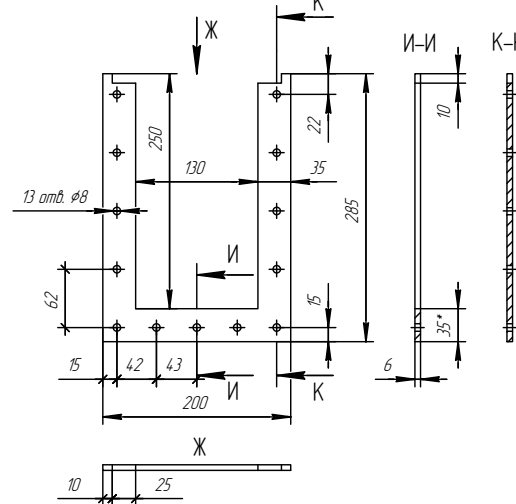
Стенка (М 14)



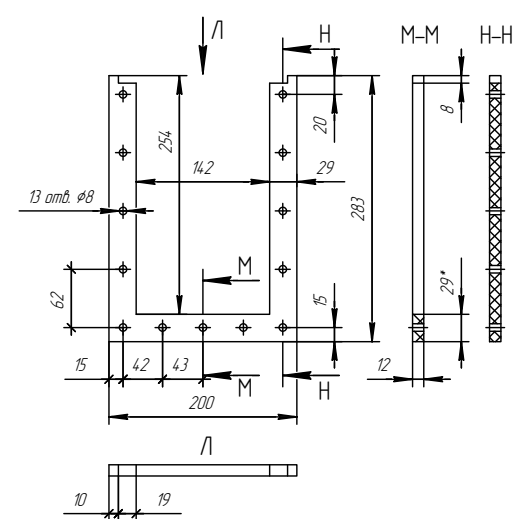
Прокладка большая (М 14)



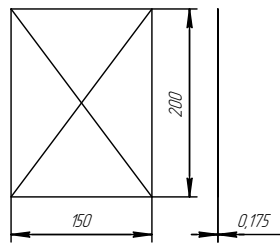
Рама прижимная (М 14)



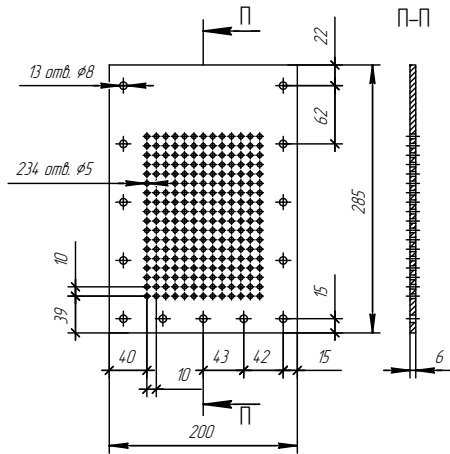
Прокладка малая (М 14)



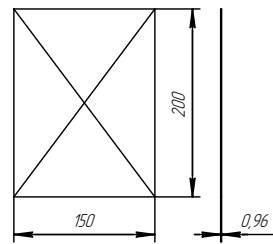
Мембрана катионообменная (М 14)



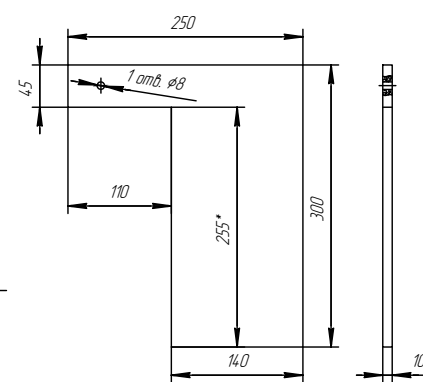
Перегородка перфорированная (М 14)



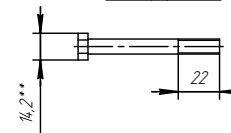
Ткань фильтровальная (М 14)



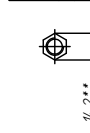
Электрод (М 14)



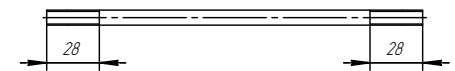
Болт** (М 12)



Гайка** (М 12)



Шпилька** (М 12)



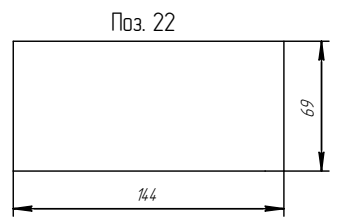
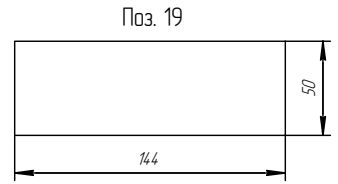
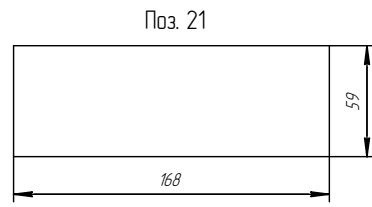
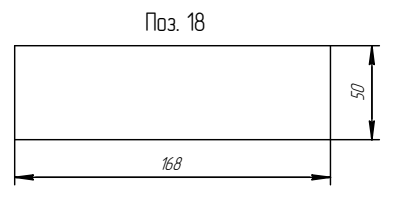
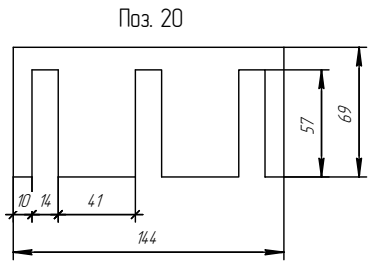
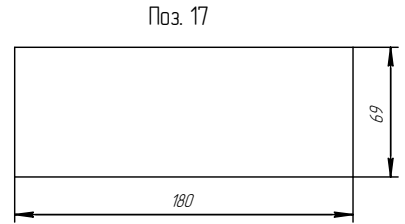
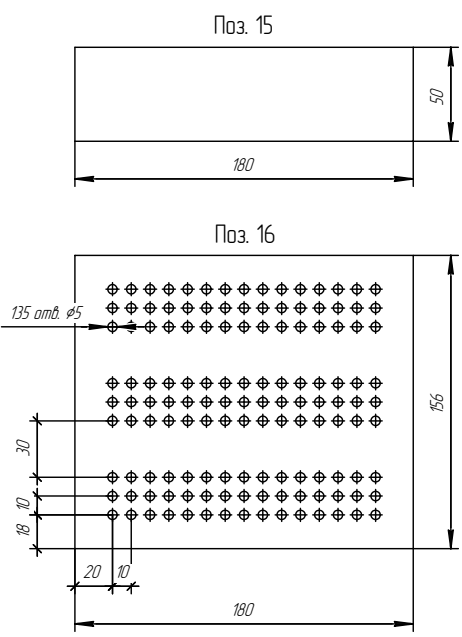
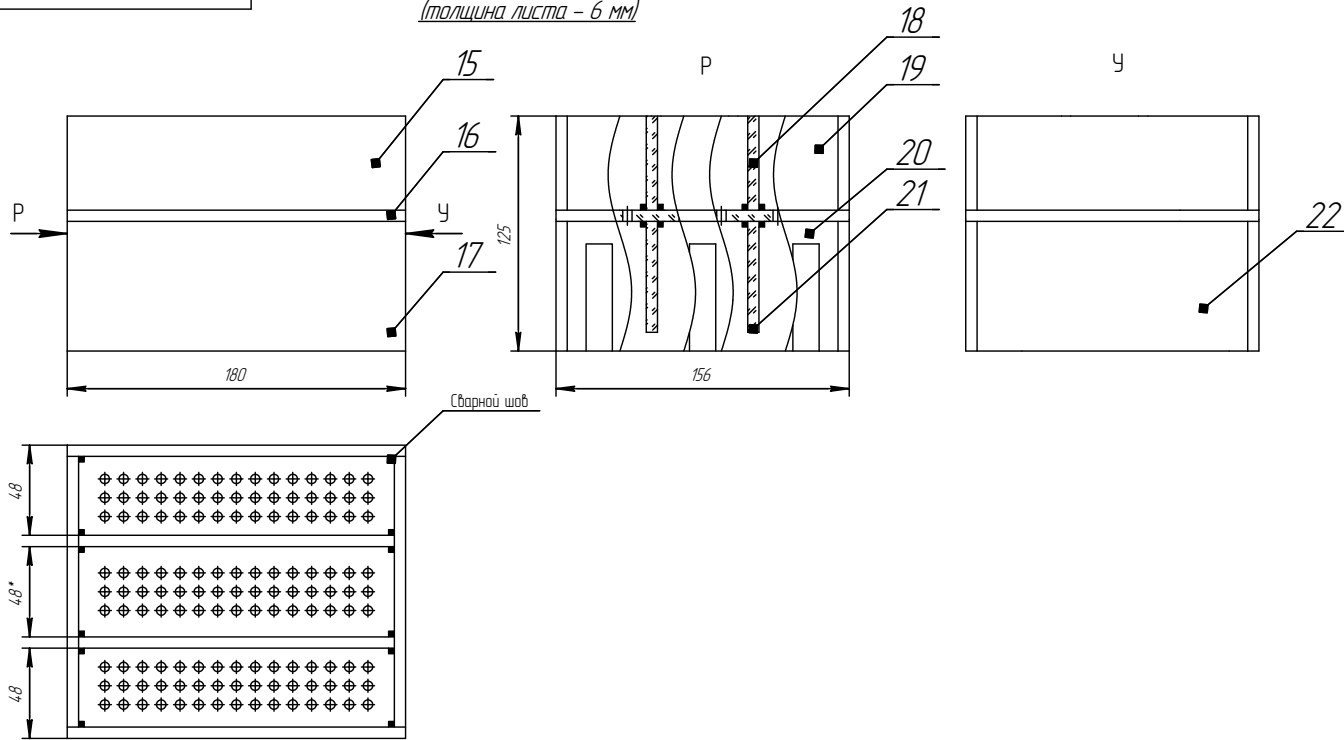
Шайба** (М 12)



* Размеры для справок.
** Стандартные изделия показаны условно.

Изм./Лист	№ докум.	Подп.	Дата

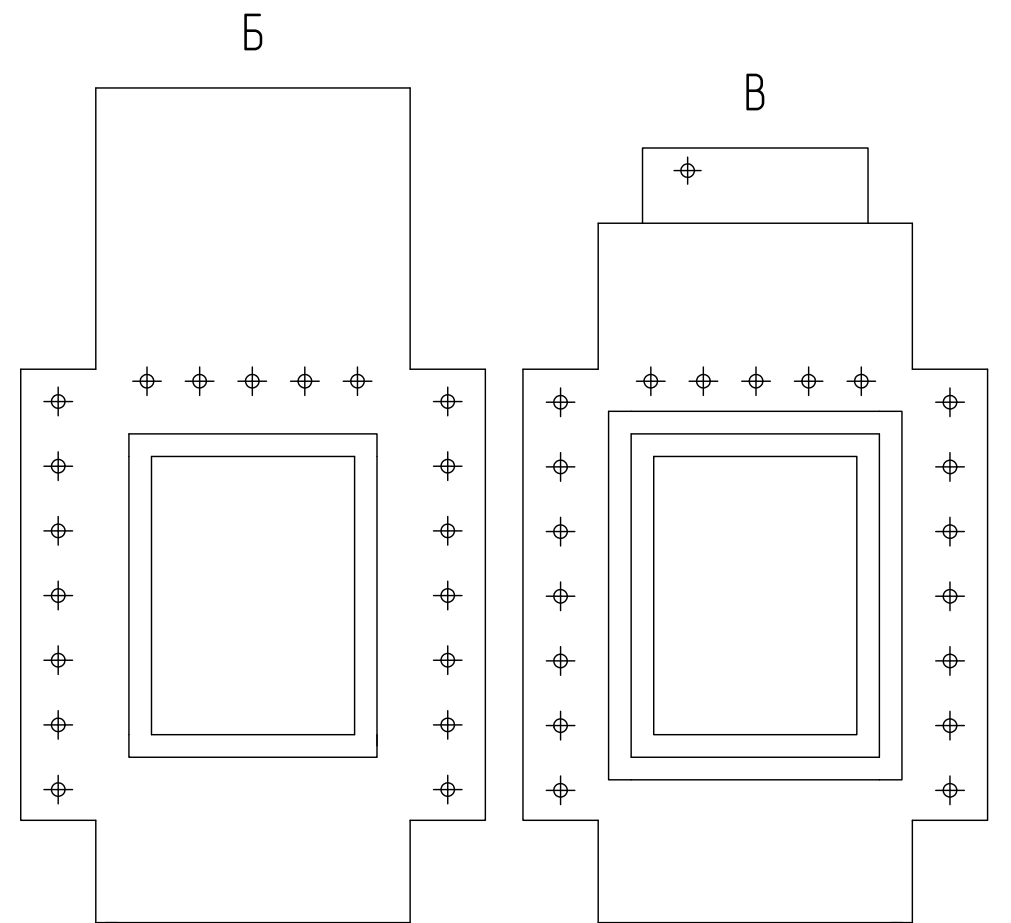
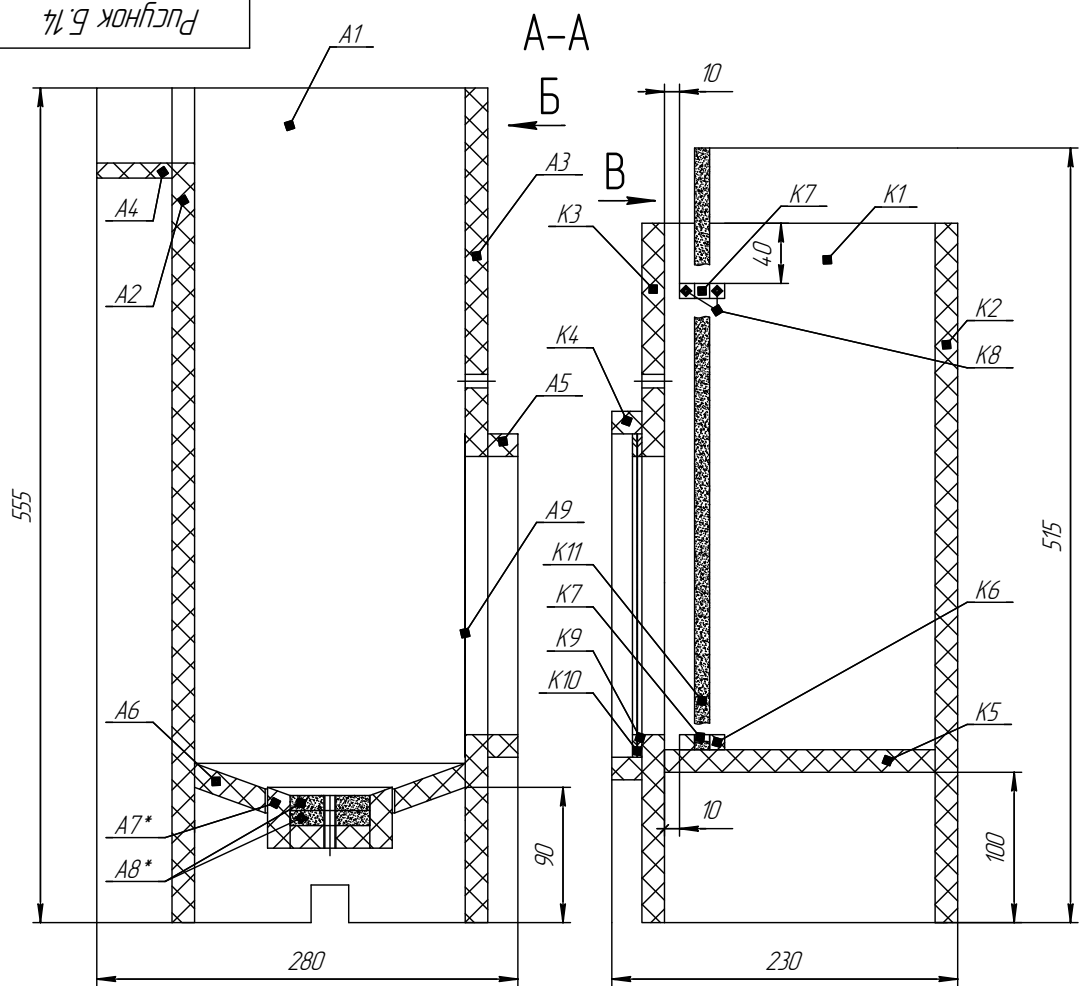
Крышка (М 12)
(толщина листа - 6 мм)



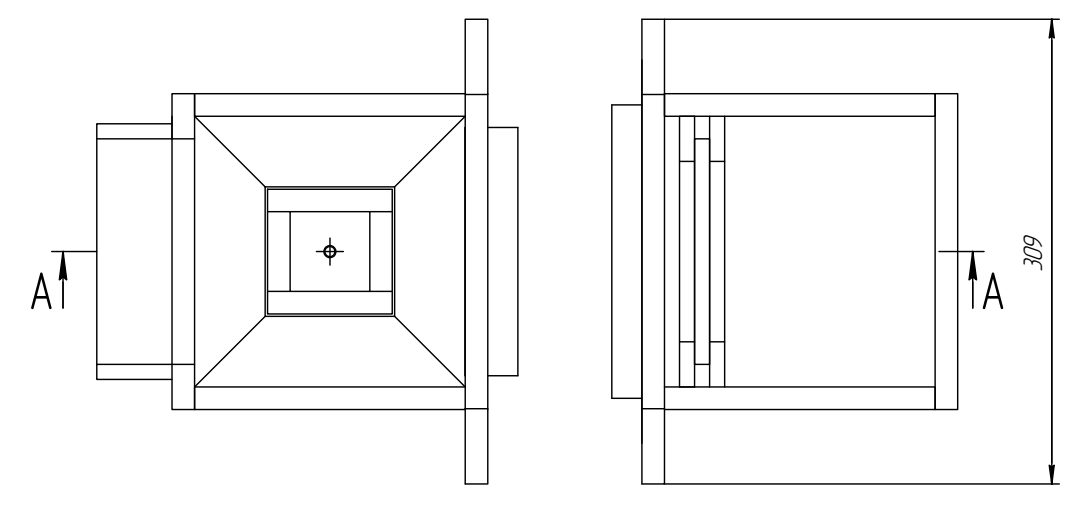
Формат	Зона	Поз.	Обозначение	Наименование	Кол.	Примечание
				<i>Детали</i>		
A2		15		Стенка боковая малая	2	Стекло орган.
A2		16		Днище ложное	1	Стекло орган.
A2		17		Стенка боковая большая	2	Стекло орган.
A2		18		Перегородка малая	2	Стекло орган.
A2		19		Стенка торцевая малая	2	Стекло орган.
A2		20		Стенка торцевая перфорированная	1	Стекло орган.
A2		21		Перегородка большая	2	Стекло орган.
A2		22		Стенка торцевая большая	1	Стекло орган.

* Размеры для справок.

Изм. № подл. Подп. и дата. Взам. инв. №. Инв. № экз. Подп. и дата.



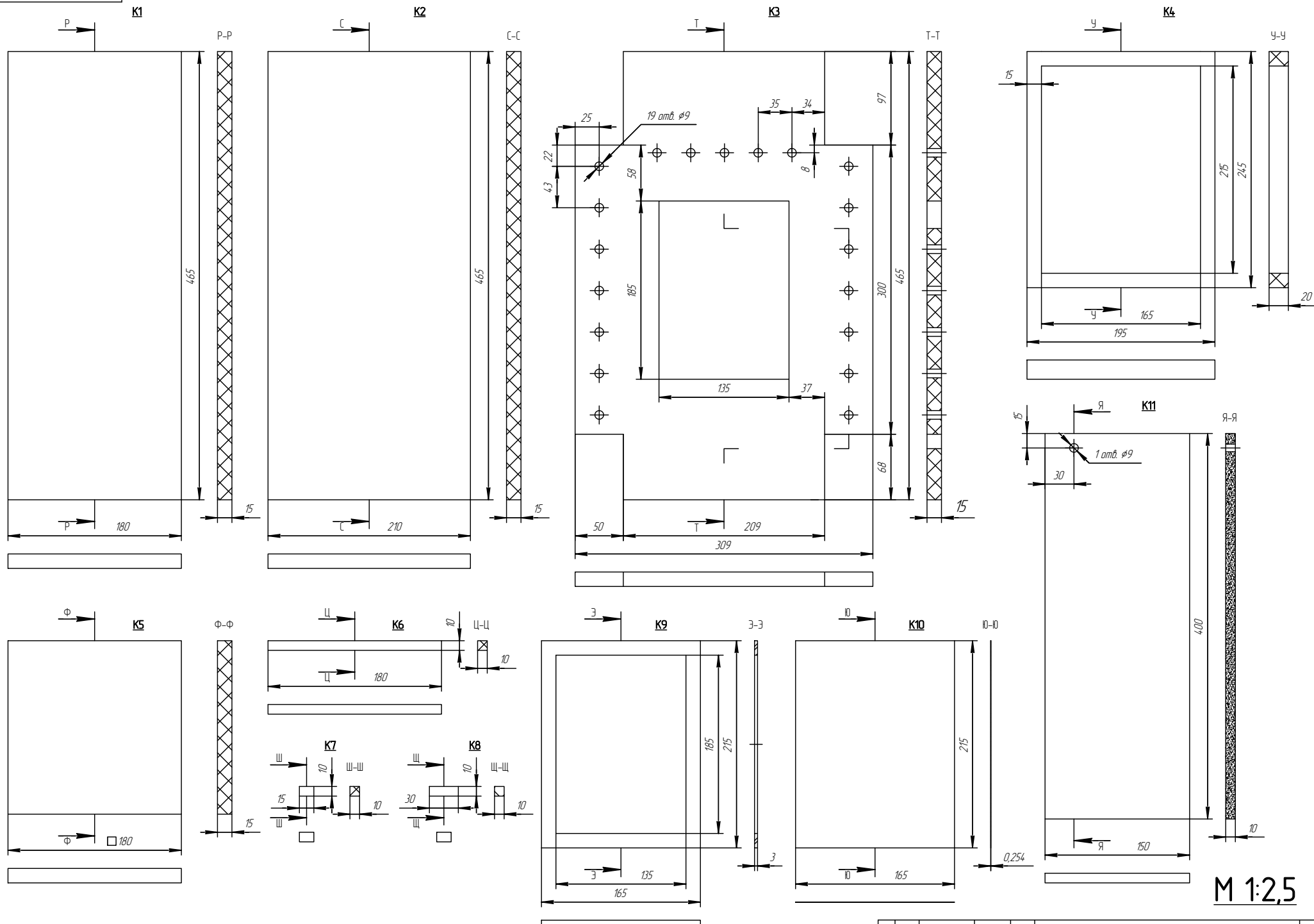
Лист	Перв. примен.
Справ. №	
Лист	Лист
Изм. №	Изм. №
Взам. инв. №	Взам. инв. №
Лист	Лист
Изм. №	Изм. №



Сваривание частей деталей:
 А4 - внутри
 А6 - внутри
 А7 - снаружи

Сваривание деталей:
 А1-А2 - внутри
 А1-А3 - внутри
 А4-А2 - снаружи
 А5-А3 - снаружи
 А6-А1, А2, А3 - снаружи
 А7-А6 - снаружи
 А10-А3 - по контуру
 К1-К2 - внутри
 К1-К3 - внутри
 К4-К3 - снаружи
 К5-К1, К2, К3 - снаружи
 К6 - снаружи
 К7 - сверху
 К8 - сверху и снизу

				Рисунок Б.14			
Изм/Лист	№ докум.	Подп.	Дата	Лабораторный электролизатор № 3 для растворения полупродуктов содержащих МПГ	Лист	Масса	Масштаб
Разработ.	Кувас Е.	2017	10.2015		с1		1:2,5
Проб.					Лист 178	Листов 188	
Исполн.				Полипропилен	ООО "ЕЗ ОЦМ - ИНЖИНИРИНГ"		
Этп.	Граховский С.				Копировал	Формат А2	



M 1:2,5

Изд. № подл. Подп. и дата. Взам. инв. № Инв. № подл. Подп. и дата.

Изм.	Лист	№ док.	Подп.	Дата

Рисунок Б.14

Инд. № подл.	Подп. и дата
Взам. инв. №	Инд. № докл.
Подп. и дата	Подп. и дата

Формат	Зона	Поз.	Обозначение	Наименование	Кол.	Примечание
				Анодная камера	1	
	A1			Стенка боковая	2	Полипропилен
	A2			Стенка задняя	1	Полипропилен
	A3			Стенка передняя	1	Полипропилен
	A4			Порог сливной	1	Полипропилен
	A5			Рама	1	Полипропилен
	A6			Дно	1	Полипропилен
	A7			Блок анодный	1	Полипропилен
	A8			Электрод	2	Графит плотн.
	A9			Экран защитный	1	Фильтроткань ПП
				Катодная камера	1	
	K1			Стенка боковая	2	Полипропилен
	K2			Стенка задняя	1	Полипропилен
	K3			Стенка передняя	1	Полипропилен
	K4			Рама	1	Полипропилен
	K5			Дно	1	Полипропилен
	K6			Держатель электрода длинный	2	Полипропилен
	K7			Ограничитель	4	Полипропилен
	K8			Держатель электрода короткий	4	Полипропилен
	K9			Прокладка	2	Резина к/стойк.
	K10			Мембрана катионообменная	1	Nafion N117/N4-38
	K11			Электрод	1	Графит плотн.

Рисунок Б.14



Рисунок Б.15 – Изображение лабораторного электрохлоратора № 4 для опытов по растворению полупродуктов, содержащих МПГ

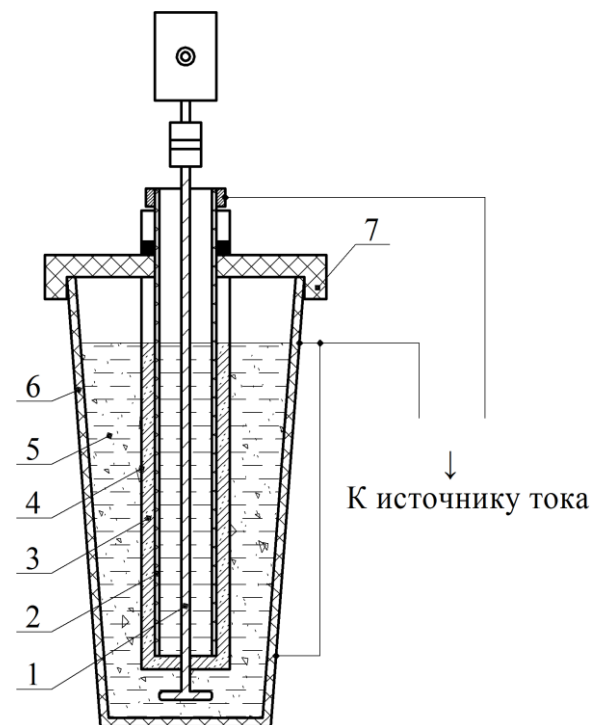
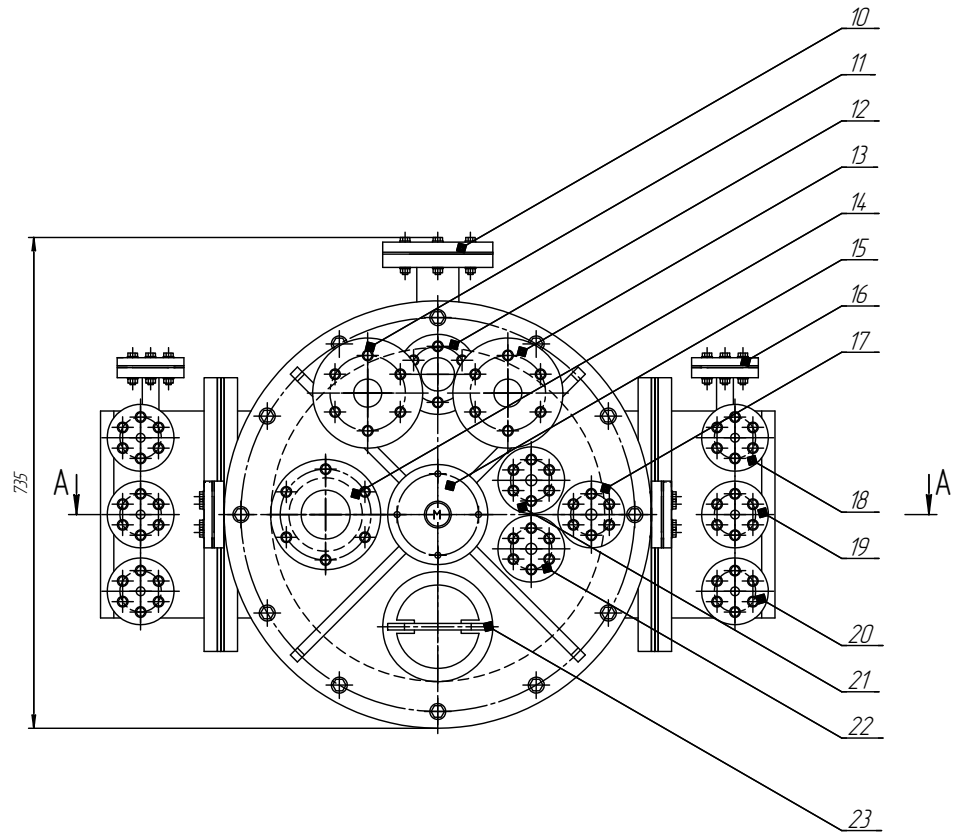
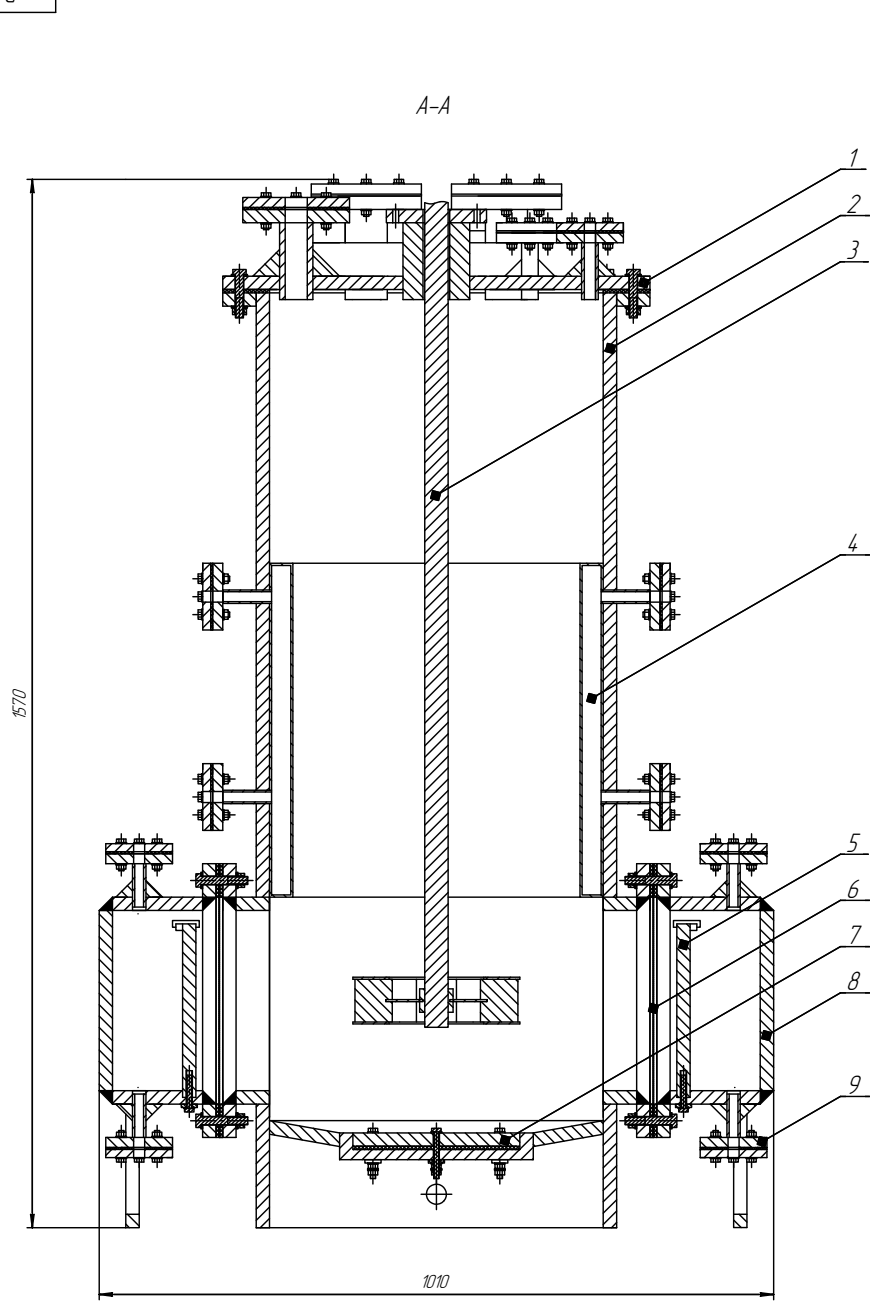


Рисунок Б.16 – Схема лабораторного электрохлоратора № 5 с объёмным электродом для опытов по растворению шламов А и ПР

- 1 – мешалка; 2 – электрод; 3 – стружка фторопластовая;
 4 – мешок; 5 – пульпа (электролит и графит);
 6 – стакан стеклографитовый; 7 – крышка



Фигура	Элемент	Обозначение	Наименование	Кол.	Примечание
1			Крышка	1	
2			Камера анодная	1	
3			Мешалка турбинная	1	
4			Рубашка	1	Тантал
5			Электрод катодной камеры	2	Тантал
6			Мембрана катионообменная	2	Напол М17
7			Электрод анодной камеры	1	Тантал
8			Камера катодная	2	
9			Фланец сливного отверстия	2	
10			Фланец датчика уровня	1	Анод камера
11			Фланец термометра	1	
12			Фланец ОВП-метра	1	
13			Фланец датчика давления	1	Анод камера
14			Фланец сбросных клапанов	1	Анод камера
15			Фланец переключателя устройства	1	
16			Фланец датчика уровня	2	Катод камера
17			Фланец запасной	1	
18			Фланец датчика давления	2	Катод камера
19			Фланец сбросных клапанов	2	Катод камера
20			Фланец системы подачи соляной кислоты	2	Катод камера
21			Фланец системы подачи технической воды	1	
22			Фланец системы подачи соляной кислоты	1	Анод камера
23			Лок. загрузочный	1	

Рисунок Б.17

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	Промышленный электрохлоратор для растворения полипродуктов содержащих МПГ	Лит.	Масса	Устойчив.	
Разработ.	Кувшинов Е.	02/2017				3		14	
Проект.						Лист	18/21	Листов	18/8
Исполнитель					Сталь 09Г2С / фторопласт	АО "ЕЗ ОЦИМ"			
Удобр.	Кавчик К.				Копировал	Формат	А1		

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(СПРАВОЧНОЕ)
АКТ ВНЕДРЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ
ЭЛЕКТРОХЛОРИРОВАНИЯ ПОРОШКА РОДИЯ

 plaurum АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»	www.ezocm.ru Россия, 624097, Свердловская обл. г. Верхняя Пышма пр-т Успенский, 131	Тел. +7 (343) 311-46-00, 311-46-03 Факс +7 (343) 311-46-01 E-mail: mail@ezocm.ru
--	--	--

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
АО «ЕЗ ОЦМ»

Д. А. Боровков


« 17 » октября 2017 г.

АКТ
внедрения технологии
электрохлорирования порошка родия

В период с 06.2011 по 02.2014 г. на производственных площадях аффинажного цеха АО «ЕЗ ОЦМ» проведены лабораторные исследования, опытно-промышленные испытания, проектные работы, введен в эксплуатацию промышленный электрохлоратор, и внедрена в производство технология электрохлорирования порошка родия. Технология разработана сотрудниками АО «ЕЗ ОЦМ» и ООО «ЕЗ ОЦМ - ИНЖИНИРИНГ».

Инженер ООО «ЕЗ ОЦМ - ИНЖИНИРИНГ» Е. А. Кузас проводил лабораторные исследования, участвовал в опытно-промышленных испытаниях и проектных работах, осуществлял комплектацию и выбор поставщиков оборудования, участвовал во вводе в эксплуатацию промышленного электрохлоратора, внедрении технологии в производство и модернизации оборудования.

Производительность промышленного электрохлоратора по порошку родия – 800 г/сут. За период с 02.2014 по 07.2017 г. переработано более 135 кг порошка родия, из раствора родийхлористоводородной кислоты (родиевой кислоты) получено более 1,3 т родий (III) нитрат раствора.



Указанная технология позволяет:

1. Растворять не менее 200 кг порошка родия в год.
2. Получать раствор родиевой кислоты, пригодный для производства различных соединений родия:
 - при использовании порошка родия, соответствующего марке РдА-1, содержание любой из примесей не превышает 50 ppm;
 - суммарное содержание примесей (Pt, Pd, Ir, Fe, Ni, Cu) в родиевой кислоте не превышает 1000 ppm.

Директор по производству –
начальник цеха по выпуску
заготовок и готовой продукции
АО «ЕЗ ОЦМ»

А. С. Штырлов

Начальник аффинажного цеха
АО «ЕЗ ОЦМ»

К. П. Кони́к

Главный химик
АО «ЕЗ ОЦМ»

А. А. Лавров

**ПРИЛОЖЕНИЕ Г
(СПРАВОЧНОЕ)
АКТ О НАЛИЧИИ
ЭКОНОМИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ИНВЕСТИРОВАНИЯ**

 plaurum АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»	www.ezocm.ru Россия, 624097, Свердловская обл. г. Верхняя Пышма пр-т Успенский, 131	Тел. +7 (343) 311-46-00, 311-46-03 Факс +7 (343) 311-46-01 E-mail: mail@ezocm.ru
--	--	--

УТВЕРЖДАЮ
Финансовый директор
АО «ЕЗ ОЦМ»


И. Н. Чемерис

«07» сентября 2017 г.

АКТ
о наличии экономического эффекта инвестирования

Настоящим актом подтверждается, что инвестирование в технологию электрохлорирования порошка родия в рамках обновления технологического процесса получения родий (III) нитрат раствора в аффинажном цехе АО «ЕЗ ОЦМ» дало экономический эффект.

Инвестиционные затраты составили 1 558 526 руб. Дисконтированный чистый денежный поток нарастающим итогом за 2014-2017 гг. составил 1 057 728 руб. Срок окупаемости инвестиций – 2 года.

Начальник отдела бюджетирования, анализа и методологии АО «ЕЗ ОЦМ»	 Е. А. Раевский
---	--

**ПРИЛОЖЕНИЕ Д
(СПРАВОЧНОЕ)
ЭКСПЕРТНОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

 plaurum	www.ezocm.ru	
АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»	Россия, 624097, Свердловская обл. г. Верхняя Пышма пр-т Успенский, 131	Тел. +7 (343) 311-46-00, 311-46-03 Факс +7 (343) 311-46-01 E-mail: mail@ezocm.ru

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
АО «ЕЗ ОЦМ»


Д. А. Боровков

2017 г.

ЭКСПЕРТНОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспертная комиссия, рассмотрев диссертационную работу Кузаса Евгения Александровича «Растворение сырья, содержащего металлы платиновой группы, под действием электрического тока», отмечает:

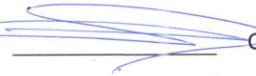
1. В работе представлены научно обоснованные технические решения по электрохимическому растворению сырья, содержащего металлы платиновой группы (МПГ).
2. В главе 3 работы рассмотрена технология электрохлорирования порошка родия. Технология разработана и внедрена в аффинажном цехе АО «ЕЗ ОЦМ». Внедрение технологии позволило существенно упростить технологический процесс получения родийхлористоводородной кислоты, снизить операционные и трудозатраты, повысить качество готовой продукции – солей родия.
3. В главе 4 работы рассмотрена технология электрохлорирования полупродуктов, содержащих МПГ. Технология разработана в аффинажном цехе АО «ЕЗ ОЦМ» и находится на этапе проектирования. Внедрение технологии позволит значительно снизить экологические риски и продолжительность аффинажа платины и палладия.




ЗАКЛЮЧЕНИЕ: учитывая актуальность и практическую ценность результатов, рекомендовать работу Кузаса Евгения Александровича «Растворение сырья, содержащего металлы платиновой группы, под действием электрического тока» к защите в диссертационном совете УрФУ. Сведения, содержащиеся в диссертационной работе, не содержат закрытой информации.

Экспертная комиссия:

Генеральный директор
ООО «РЕСАЙКЛИНГ МПГ», к. т. н.  В. И. Богданов

Генеральный директор
ООО «ЕЗ ОЦМ - ИНЖИНИРИНГ», к. т. н.  С. В. Гроховский

Директор по производству – начальник
цеха по выпуску заготовок и готовой
продукции
АО «ЕЗ ОЦМ»  А. С. Штырлов

Начальник аффинажного цеха
АО «ЕЗ ОЦМ»  К. П. Коник