

На правах рукописи



**Кузас Евгений Александрович**

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

05.16.02 – Metallургия чёрных, цветных и редких металлов

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2018

Диссертация выполнена на кафедре металлургии цветных металлов Института новых материалов и технологий ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина».

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

Официальные оппоненты: **Лебедь Андрей Борисович**,  
доктор технических наук, старший научный сотрудник,  
НЧОУ ВО «Технический университет УГМК»  
(г. Верхняя Пышма, Свердловская область),  
заведующий кафедрой металлургии;

**Архипов Павел Александрович**,  
кандидат химических наук, ФГБУН Институт  
высокотемпературной электрохимии Уральского  
отделения Российской академии наук  
(г. Екатеринбург), заместитель руководителя научно-  
исследовательского отдела электролиза

Ведущая организация – Открытое акционерное общество «Красноярский завод  
цветных металлов имени В. Н. Гулидова»,  
г. Красноярск

Защита диссертации состоится «13» апреля 2018 г. в 17:00 на заседании диссертационного совета Д 212.285.05 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Учёного совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=276198>.

Автореферат разослан «\_\_\_» февраля 2018 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета



Сулицин Андрей Владимирович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### 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 (МПП), перерабатывают на аффинажных предприятиях с использованием как пиро-, так и гидрOMETаллургических 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 МПП, 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 МПП, 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 МПП.

Диссертация направлена на разработку, научное обоснование и внедрение на АО «ЕЗ ОЦМ» универсальных технологий переработки порошка родия и полупродуктов, содержащих МПП, 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. Lloris, 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 опубликовано 8 научных работ, из них 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, определённых ВАК. Материалы одного доклада и 3 статьи проиндексированы международной базой цитирования 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.

#### **Структура и объём диссертации**

Диссертация изложена на 188 страницах машинописного текста; включает 38 рисунков; 38 таблиц и состоит из введения; пяти глав; заключения; списка сокращений, условных обозначений и терминов; списка литературы из 127 наименований и пяти приложений.

#### **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.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель работы, задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, приведены положения, выносимые на защиту.

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

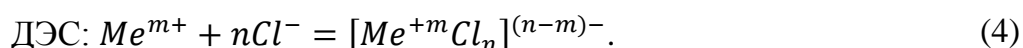
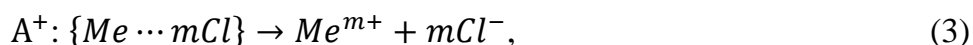
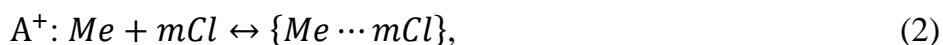
результатов исследований. В ходе анализа литературных источников сформулированы задачи диссертации.

**Вторая глава** посвящена изучению механизмов и кинетики растворения МПГ под действием электрического тока, а также явления пассивации.

Существуют два протекающих параллельно и конкурирующих механизма растворения МПГ под действием электрического тока в солянокислых растворах: электрорастворение и электрохимическое растворение. Электрохимическое растворение – двухстадийный процесс. На первой стадии происходит электроокисление хлорид-ионов с образованием атомарного хлора, на второй стадии – химическое окисление атомов МПГ атомарным хлором. Электрохимическое растворение, в зависимости от места образования атомарного хлора, нами предложено называть электрохимическим гидрохлорированием или электрохлорированием.

При электрохимическом гидрохлорировании образование атомарного хлора происходит на поверхности инертного электрода (например, графита).

При электрохлорировании образование атомарного хлора происходит непосредственно на поверхности атомов МПГ ( $A^+$ ). Стадия химического окисления включает два этапа: хемосорбцию атомов хлора (их количество соответствует валентности МПГ ( $Me$ ) 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). Процессы электрорастворения и электрохимического растворения заканчиваются присоединением хлорид-ионов внутри координационной сферы (ДЭС – двойного электрического слоя 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. На основании данных, полученных при изучении механизмов растворения порошка родия под действием электрического тока в серной кислоте, высказано предположение о незначительном влиянии электрорастворения на скорость ионизации МПГ в соляной кислоте, что подтверждается литературными данными. Поэтому основным механизмом растворения дисперсного сырья, содержащего МПГ, под действием электрического тока в соляной кислоте, является электрохлорирование. В процессах растворения сырья, содержащего МПГ, под действием электрического тока в соляной кислоте атомарный хлор оказывает наибольшее влияние на динамику ионизации. Это даёт возможность проводить растворение МПГ с промышленно значимыми скоростями.

Кислородная пассивация МПГ при анодной поляризации включает следующие основные этапы: диссоциацию катиона гидроксония в ДЭС анода, электроокисление 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. Полученные анодные поляризационные кривые платины, родия, иридия и палладия приведены на рисунках 1, (а–г) соответственно.

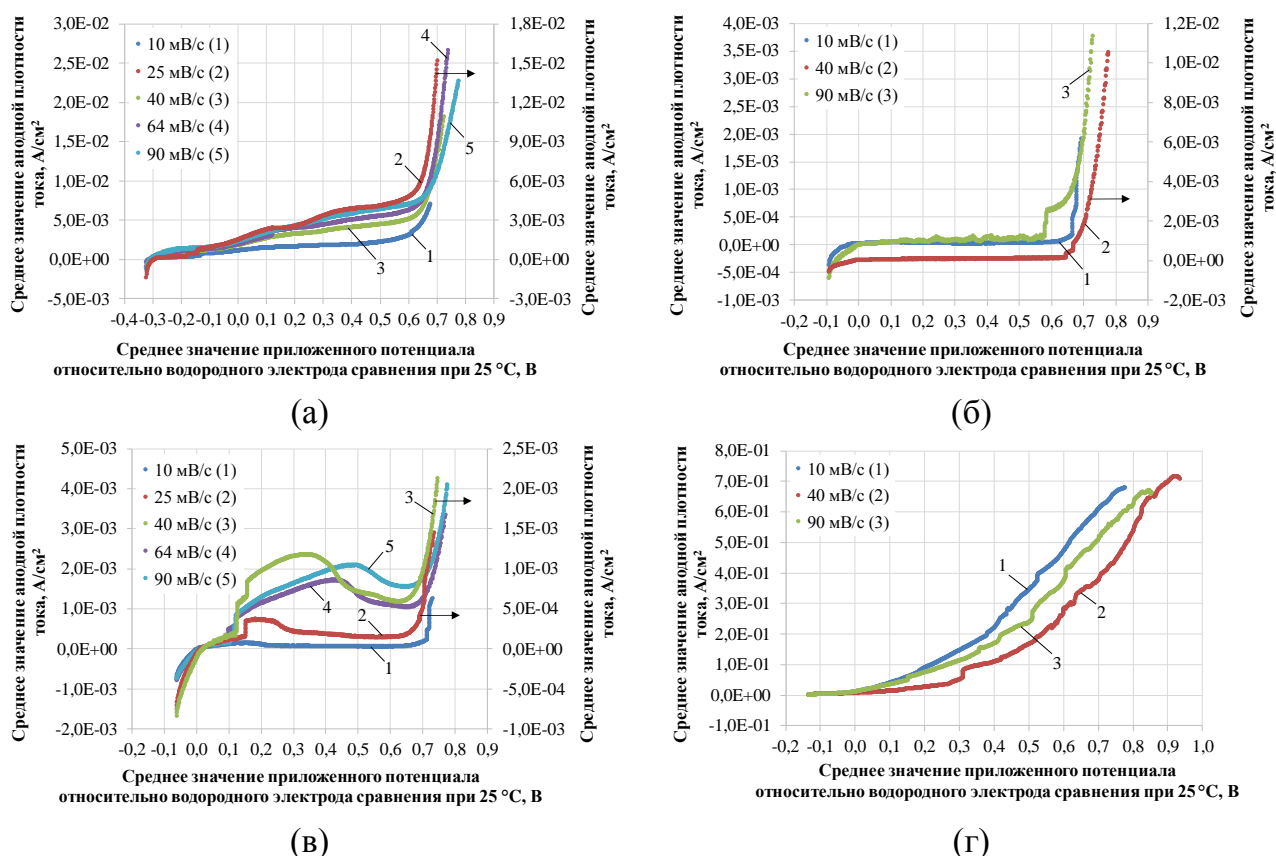


Рисунок 1 – Анодные поляризационные кривые платины (а), родия (б), иридия (в) и палладия (г) при скорости увеличения потенциала 10–90 мВ/с в 12 М растворе соляной кислоты

Графическое определение доли (плотности) тока, затраченной на выделение и хемосорбцию атомов кислорода на платиновом электроде при потенциале +0,68 В, приведено на рисунке 2.

Методика определения: а) Аппроксимация зависимости полиномом четвёртой степени, определение функции и её экстремума – координаты точки (0;  $3 \cdot 10^{-3}$ ). б) 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. в) Проведение прямой, параллельной экстраполированному участку зависимости, из начала координат. г) Линейная аппроксимация, определение функции. д) Нахождение координат точек,



соответствующих скорости увеличения потенциала 40, 64 и 90 мВ/с, и проведение прямой. е) Длины вертикальных отрезков, ограниченных линиями «Платина» и «Кислород», соответствуют искомой доли тока, отнесённой к площади рабочей поверхности платинового электрода.

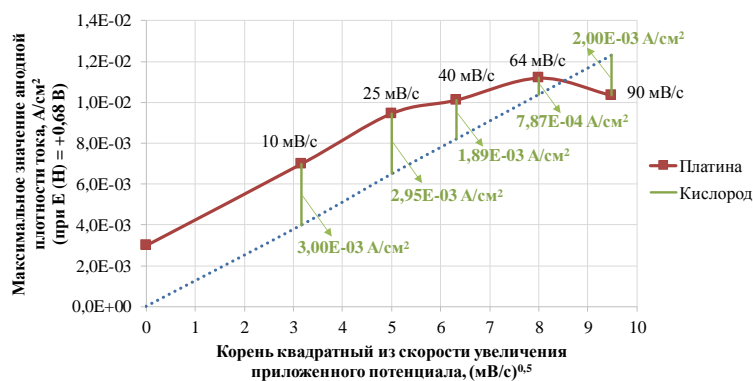


Рисунок 2 – Графическое определение доли (плотности) тока, затраченной на выделение и хемосорбцию атомов кислорода на платиновом электроде

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

$$N_{Pt} = \frac{S \cdot \rho}{\pi \cdot r^2} \cdot 10^{-4}, \quad (5)$$

$$N_O = \frac{i \cdot S \cdot \tau \cdot N_A}{n \cdot F}, \quad (6)$$

где  $S$  – площадь рабочей поверхности электрода, см<sup>2</sup> (0,1250 см<sup>2</sup>);  
 $\rho$  – максимальная плотность упаковки атомов, ед. (0,9069 ед.);  
 $r$  – радиус атома платины, м ( $139 \cdot 10^{-12}$  м);  
 $i$  – анодная плотность тока выделения и хемосорбции кислорода, А/см<sup>2</sup> ( $7,87 \cdot 10^{-4} \dots 3,00 \cdot 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>);  
 $\tau$  – время достижения анодной плотности тока, с;  
 $N_A$  – постоянная Авогадро, моль<sup>-1</sup>;  
 $n$  – валентность кислорода в молекуле воды;  
 $F$  – постоянная Фарадея, А·с·моль<sup>-1</sup>.

Рабочая поверхность платинового электрода при максимальной упаковке образована  $1,87 \cdot 10^{14}$  атомов. Количество атомов кислорода на поверхности платинового электрода при потенциале +0,68 В и скорости его увеличения 10–90 мВ/с, в 12 М растворе соляной кислоты, хемосорбированные за время 11–94 с, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Количество атомов кислорода на поверхности платинового электрода

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. 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.

Расчётным путём установлено, что рабочие поверхности электродов из родия и иридия также на 100 % покрыты атомами кислорода при аналогичных условиях поляризации. Родий пассивируется и не поддаётся электрохлорированию под действием постоянного тока. Иридий при электрохлорировании пассивируется и интенсивно растворяется лишь в виде сплава с платиной. Депассивирующее действие специальных типов тока невелико. Палладий практически не пассивируется, скорость его электрохлорирования велика даже при невысоких значениях потенциала и плотности тока.

Кинетический анализ процессов электрохлорирования сырья, содержащего МПГ, проведён с использованием опытных данных, приведённых в главах 3 и 4. Определение значений порядка и константы скорости реакции электрохлорирования порошка родия, компонентов шлиховой платины (ШП) и концентрата платиновых металлов № 1 (КП-1) проведено графическим способом с использованием уравнений, полученных из закона Гульдберга – Вааге:

$$\ln C = \ln C_0 - k\tau, \quad (7)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k\tau, \quad (8)$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_0^2} + 2k\tau, \quad (9)$$

где  $C$  – концентрация МПГ в растворе, г/дм<sup>3</sup>;

$C_0$  – начальная концентрация МПГ в растворе, г/дм<sup>3</sup>;

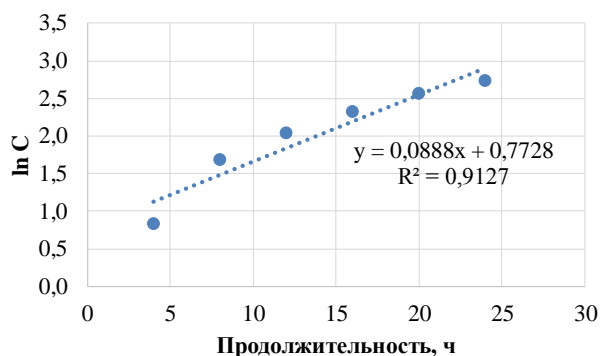
$k$  – константа скорости реакции, ч<sup>-1</sup>;

$\tau$  – продолжительность опыта, ч.

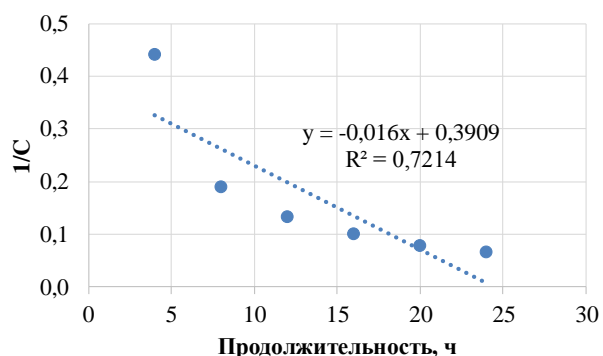
Примечания: а) Уравнения (7–9) применимы для порядков реакции 1–3 соответственно. б) Порядок реакции определяется по наибольшему значению величины достоверности линейной аппроксимации ( $R^2$ ). в) Константа скорости реакции – множитель перед вещественным переменным «х» (по модулю) в уравнении линейной аппроксимации, соответствующем определённому порядку реакции. г) 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

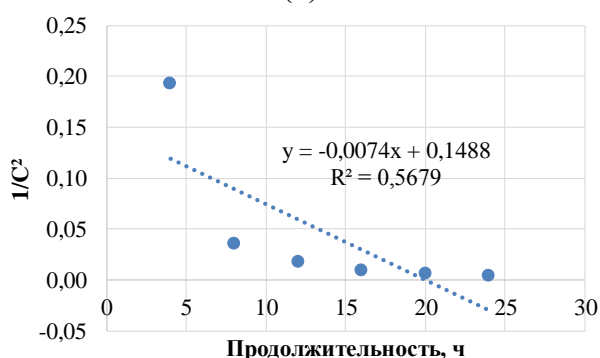
тока в прямом и обратном импульсах 1/1 мин/мин приведены на рисунках 3, (а–в) соответственно.



(а)



(б)



(в)

Рисунок 3 – 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

Кинетические зависимости для опытов по электрохлорированию порошка родия с другими типами тока, а также компонентов ШП и КП–1 определяются аналогично.

Полученные значения порядка и константы скорости реакции электрохлорирования порошка родия в опытах с различными типами тока, а также компонентов ШП и КП–1 приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 – Полученные значения порядка и константы скорости реакции электрохлорирования порошка родия в опытах с различными типами тока

$\tau$ (ф), 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 3 – Полученные значения порядка и константы скорости реакции в опытах по электрохлорированию компонентов ШП и КП–1

Опыт	«ШП № 1»	«ШП № 2»	«ШП № 3»	«ШП № 4»	«ШП № 5»	«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)

Примечания: а)  $\tau$  – длительность прохождения периодического тока в прямом и обратном импульсах, мин/мин;  $\varphi$  – частота переменного тока, Гц. б) Опыт «ШП № 1»: гранулы, периодический ток, 1/1 мин/мин, без мембраны, электрохлоратор № 2; опыт «ШП № 2»: гранулы, постоянный ток, мембрана Nafion N117, электрохлоратор № 3; опыт «ШП № 3»: гранулы, постоянный ток, мембрана Nafion N117, электрохлоратор № 4; опыт «ШП № 4»: гранулы, постоянный ток, мембрана Nafion N438, электрохлоратор № 4; опыт «ШП № 5»: пластина, постоянный ток, мембрана Nafion N117, электрохлоратор № 4; опыт «КП–1»: постоянный ток, мембрана Nafion N117, электрохлоратор № 4. в) Электрохлоратор № 2 – стеклянная ячейка с корзиной; электрохлоратор № 3 состоит из одной анодной и двух катодных камер; электрохлоратор № 4 состоит из одной анодной камеры с донным электродом и катодной камеры.

Электрохлорирование сырья, содержащего МПГ, – сложный гетерогенный процесс. Скорость 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).

Определение значений коэффициента режима и константы скорости реакции электрохлорирования порошка родия, компонентов ШП, КП–1 и шламов предприятий азотной промышленности (шламов А) проведено графическим способом с использованием уравнения Ерофеева – Колмогорова:

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau^n} \Leftrightarrow \ln(-\ln(1 - \alpha)) = \ln k + n \ln \tau, \quad (10)$$

где  $\alpha$  – извлечение МПГ в раствор, доли ед.;  
 $n$  – коэффициент режима реакции.

Примечания: а) Коэффициент режима реакции – множитель перед вещественным переменным «х» (по модулю) в уравнении линейной аппроксимации, который используется для определения режима реакции. б) Режимы реакции: при  $n < 0,9$  – диффузионный, при  $n > 1,1$  – кинетический, при  $0,9 \leq n \leq 1,1$  – смешанный. в) 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:

$$1 - \sqrt[3]{(1 - \alpha)} = k\sqrt{\tau}, \quad (11)$$

$$1 - \sqrt[3]{(1 - \alpha)} = k\tau. \quad (12)$$

Примечания: а) Уравнения (11) и (12) описывают диффузионный и кинетический режимы реакции соответственно. б) 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. в) 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 (11) и (12).

Кинетическая зависимость  $\ln(-\ln(1 - \alpha))$  от  $\ln t$  для опыта по электрохлорированию порошка родия при длительности прохождения периодического тока в прямом и обратном импульсах 1/1 мин/мин приведена на рисунке 4.

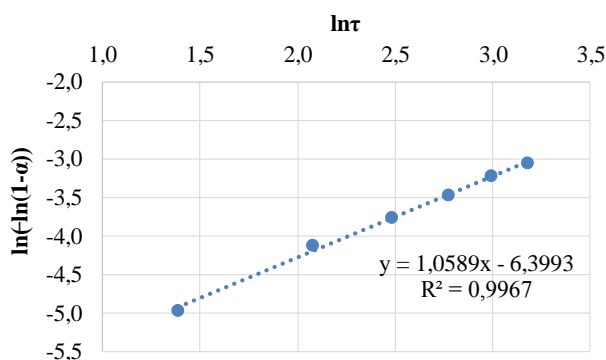
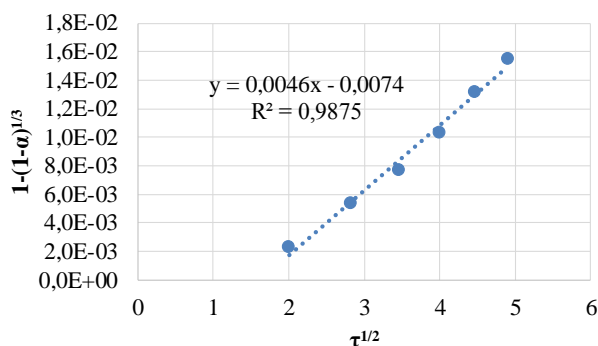
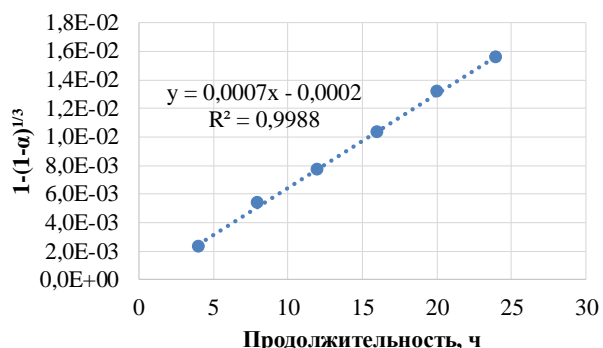


Рисунок 4 – Кинетическая зависимость  $\ln(-\ln(1 - \alpha))$  от  $\ln t$  для опыта по электрохлорированию порошка родия при длительности прохождения периодического тока в прямом и обратном импульсах 1/1 мин/мин

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 5, (а, б) соответственно.



(а)



(б)

Рисунок 5 – 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

Кинетические зависимости для опытов по электрохлорированию порошка родия с другими типами тока, а также 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, а также компонентов ШП, КП–1 и шламов А приведены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4 – Результаты определения режимов и значений константы скорости реакции электрохлорирования порошка родия в опытах с различными типами тока

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

Таблица 5 – Результаты определения режимов и значений константы скорости реакции электрохлорирования компонентов ШП, КП–1 и шламов А

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

Примечания: а) Опыт «Шламы А»: периодический ток, 5/5 мин/мин, электрохлоратор № 5. б) Электрохлоратор № 5 – стеклографитовый стакан с объёмным электродом (активированный уголь) и погружным графитовым электродом.

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.

Существенная интенсификация процесса электрохлорирования порошка родия возможна в основном за счёт увеличения плотности периодического тока. Использование перемешивающего устройства может оказывать положительное влияние на скорость процесса. Повышение температуры не должно влиять на скорость процесса.

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

Повышению скорости процессов электрохлорирования полупродуктов, содержащих МПГ, 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.

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 эмпирического характера уравнений и сложности процесса).

Результаты, полученные при изучении механизмов растворения и пассивации МПГ, а также кинетики электрохлорирования сырья, содержащего МПГ, учтены при разработке соответствующих промышленных технологий.

В **третьей главе** изучено влияние переменного и периодического токов на показатели электрохлорирования порошка родия, рассмотрены особенности промышленной реализации процесса.

Электрохлорирование порошка родия проводили при следующих параметрах: масса родия в каждом мешке 330,3 г; анодная массовая плотность тока 13,6 А/кг; объём электролита 1 дм<sup>3</sup>; начальная концентрация хлороводорода в электролите 6 моль/дм<sup>3</sup>; скорость циркуляции электролита 100 см<sup>3</sup>/мин; продолжительность каждого опыта 24 ч. Результаты опытов по электрохлорированию порошка родия приведены в таблице 6 и на рисунках 6, (а, б).

Таблица 6 – 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 <sup>3</sup>	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

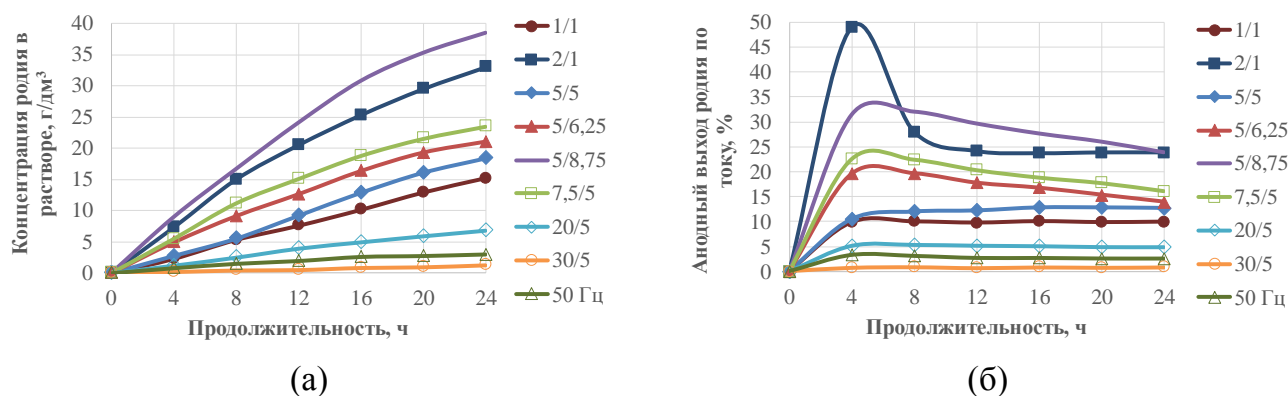


Рисунок 6 – Зависимости концентрации родия в растворе (а) и анодного выхода родия по току (б) от продолжительности опытов по электрохлорированию порошка родия

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, 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. Применение такого тока 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. Таким образом, применение указанного типа тока оказывает депассивирующий эффект.



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 «запираания» поверхности, либо восстановительной способности водорода недостаточно для взаимодействия с оксидами родия высших степеней окисления (аналогично использованию постоянного тока).

На основании данных, полученных в ходе лабораторных и полупромышленных испытаний, а также при изучении явления пассивации и в ходе кинетического анализа, разработана и внедрена в аффинажном цехе АО «ЕЗ ОЦМ» технология электрохлорирования порошка родия (получен акт внедрения).

Достоинства технологии: 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.

В 2014 г. спроектирован и введён в эксплуатацию промышленный электрохлоратор. Электрохлоратор выполнен из стекла, имеет две ячейки и работает под действием периодического тока. Характеристики промышленного электрохлоратора для растворения порошка родия приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Характеристики промышленного электрохлоратора для растворения порошка родия

Характеристика	Значение
Марка порошка родия	РдА–0 (1, 2)
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
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 <sup>3</sup> на 1 кг родия, не более	28,4
Объём электролита (в одной ячейке), дм <sup>3</sup>	20–25
Начальная концентрация хлороводорода в электролите, моль/дм <sup>3</sup>	12
Средняя концентрация родия в родиевой кислоте, г/дм <sup>3</sup>	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

**Четвёртая глава** посвящена изучению влияния периодического и постоянного токов на показатели электрохлорирования полупродуктов, содержащих МПГ; в главе

также представлены результаты работ, направленных на промышленную реализацию процесса.

Параметры опытов по электрохлорированию ШП под действием периодического и постоянного токов приведены в таблице 8, результаты опытов – в таблице 9 и на рисунках 7, (а–в).

Таблица 8 – Параметры опытов по электрохлорированию ШП под действием периодического и постоянного токов

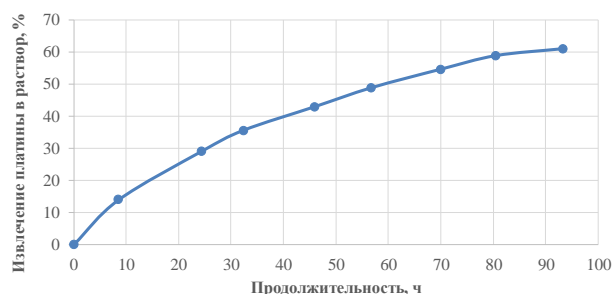
Параметр	Электрохлоратор № 2	Электрохлоратор № 3	Электрохлоратор № 4		
			опыт 1	опыт 2	опыт 3
Тип тока	Периодический, 1/1 мин/мин	Пост.	Пост.	Пост.	Пост.
Катионообменная мембрана	–	Nafion N117	Nafion N117	Nafion N438	Nafion N117
Форма ШП, размеры	Гранулы, до 2 см	Гранулы, до 2 см	Гранулы, до 2 см	Гранулы, до 2 см	Пластина, 16,24 см <sup>2</sup>
Масса ШП, г	960,8 (в каждом мешке)	1001,17	1001,13	1001,04	416,74
Химический состав ШП, %:					
– 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 <sup>2</sup> (для пластины)	108,5	57,2	49,6	48,0	3,1
Катодная плотность тока, А/см <sup>2</sup>	–	0,09	0,15	0,14	0,15
Мембранная плотность тока, А/см <sup>2</sup>	–	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 <sup>3</sup>	25	35	8,75	8	8,5
Начальная концентрация хлороводорода в электролите (анолите и католите), моль/дм <sup>3</sup>	12	12	12	12	12
Температура электролита (анолита), °С	59–83	41–63	74–95	76–91	58–80
Скорость перемешивания (циркуляции) электролита (анолита), об./мин, (дм <sup>3</sup> /ч)	Барботаж сжатым воздухом	(30)	300	300	300
Продолжительность опыта, ч	93,3	37,4	40,3	37,4	6,9

Таблица 9 – Результаты опытов по электрохлорированию ШП 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 <sup>3</sup> :					
– платина	39,00	19,16	91,58	103,90	36,57
– Σ (Pd, Rh, Ru, Ir, Os)	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

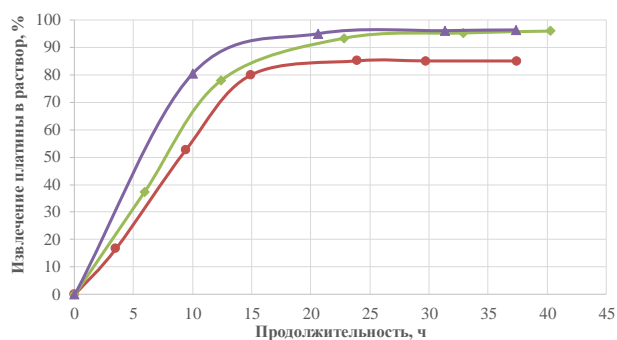
Продолжение таблицы 9

Параметр	Электрохлоратор № 2	Электрохлоратор № 3	Электрохлоратор № 4		
			опыт 1	опыт 2	опыт 3
Извлечение в раствор, %:					
– 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 ШП, %	–	96,66	99,36	–	71,06
Анодный выход по току, %:					
– платина	5,51	17,68	22,52	25,16	40,18
– $\Sigma$ (Pd, Rh, Ru, Ir, Os)	0,39	1,62	1,33	1,47	2,35
– $\Sigma$ (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
– $\Sigma$ (Pd, Rh, Ru, Ir, Os)	0,64	1,50	0,96	1,04	1,59
– $\Sigma$ (Au, Ag)	0,02	0,54	0,33	0,36	1,35



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

(а)

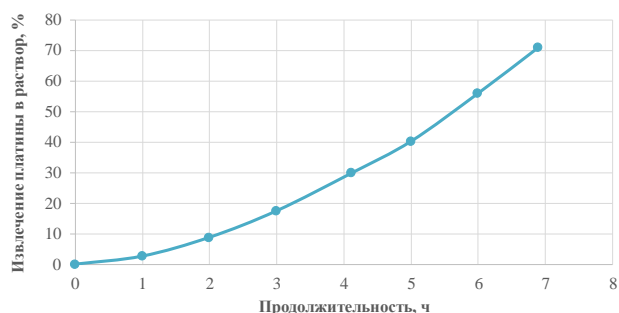


— Постоянный ток, мембрана Nafion N117, гранулы, электрохлоратор № 3

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

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

(б)



— Постоянный ток, мембрана Nafion N117, пластина, электрохлоратор № 4

(в)

Рисунок 7 – Зависимости извлечения платины в раствор от продолжительности опытов по электрохлорированию ШП под действием периодического (а) и постоянного (б, в) токов

Извлечение платины в раствор при электрохлорировании ШП под действием периодического тока с длительностью прохождения его в прямом и обратном импульсах 1/1 мин/мин в пересчёте на 1 кг ШП 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 ШП на процесс электрохлорирования. Окисление хлорид-ионов, хемосорбция атомарного хлора и окисление платины хлором идут с

большими скоростями, чем процессы, связанные с кислородной пассивацией поверхности. Это связано с вытеснением хлорид-ионами кислорода с поверхности частиц ШП, замедлением процесса образования оксидной плёнки под их влиянием, 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. Кроме того, 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 ШП и, следовательно, периодическому локальному снижению потенциала раствора. Использование периодического тока приводит к потере времени на перезарядку двойного электрического слоя и катодную поляризацию частиц ШП. Поэтому депассивирующий эффект периодического тока, который имеет большое значение при электрохлорировании порошка родия, в данном процессе не требуется.

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 ШП. 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 рентгеноспектрального микроанализа, химический состав нерастворённого остатка и исходной ШП практически не отличается.

При электрохлорировании компактной ШП (пластины) извлечение платины в раствор в 1,9 раза ниже, чем при электрохлорировании гранулированной ШП 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 ШП при хемосорбции.

Скорость процесса электрохлорирования гранулированной ШП 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).

Оптимальные показатели при электрохлорировании ШП обеспечивает использование постоянного тока, катионообменной мембраны Nafion N117 и перемешивающего устройства: степень растворения превышает 99 %, суммарная концентрация МПГ в растворе достигает 97 г/дм<sup>3</sup>, отмечено отсутствие пассивации, скорость растворения превышает 1 кг/сут. Мембрана N117 существенно дешевле мембраны N438.

Для интенсификации процесса растворения в промышленных условиях необходимо использовать электрохлоратор: с донным электродом анодной камеры; герметичного типа (с гидрозатвором); с устройствами интенсивного перемешивания (с возможностью диспергирования газов в объёме анолита) и охлаждения анолита;

работающий под действием постоянного тока; с разделёнными катионообменной мембраной анодной и катодной камерами.

Параметры опыта по электрохлорированию КП–1 под действием постоянного тока приведены в таблице 10, результаты опыта – в таблице 11 и на рисунке 8.

Таблица 10 – Параметры опыта 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
– $\Sigma$ (Rh, Ru, Ir)	0,57
– серебро	26,52
– золото	1,94
– прочие (Ni, Cu, Fe, S <sub>общ.</sub> , SiO <sub>2</sub> )	29,15
Анодная массовая плотность тока, А/кг	50
Катодная плотность тока, А/см <sup>2</sup>	0,15
Мембранная плотность тока, А/см <sup>2</sup>	0,20
Напряжение на ячейке, В	9–15
Электролит, дм <sup>3</sup> :	
– начальная концентрация хлороводорода в анолите и католите, моль/дм <sup>3</sup>	12
– объём анолита, дм <sup>3</sup>	8
Температура анолита, °С	62–78
Скорость перемешивания анолита, об./мин	300
Потенциал анолита, мВ	+430...+814
Продолжительность опыта, ч	7,7

Таблица 11 – Результаты опыта по электрохлорированию КП–1 под действием постоянного тока

Параметр	Значение
Концентрация в анолите, г/дм <sup>3</sup> :	
– палладий	33,48
– платина	5,32
– $\Sigma$ (Rh, Ru, Ir)	0,57
– $\Sigma$ (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
Степень растворения КП–1, %	37,56
Анодный выход по току, %:	
– палладий	54,00
– платина	4,65
– $\Sigma$ (Rh, Ru, Ir)	0,74
– $\Sigma$ (Au, Ag)	1,45

## Продолжение таблицы 11

Параметр	Значение
Скорость электрохлорирования, г/ч:	
– палладий	26,80
– платина	4,23
– $\Sigma$ (Rh, Ru, Ir)	0,44
– $\Sigma$ (Au, Ag)	2,18

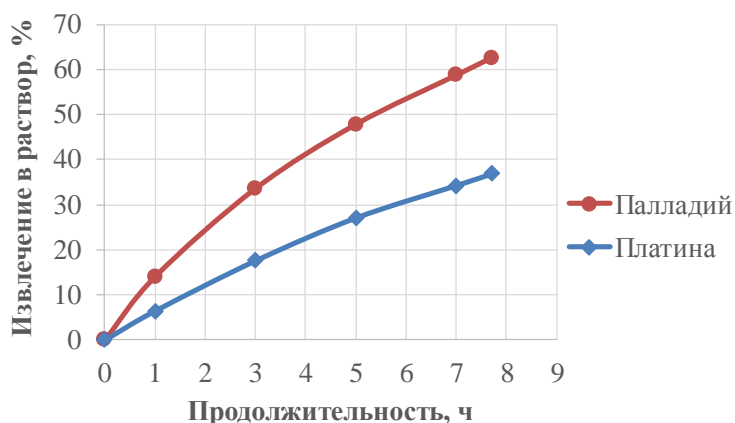


Рисунок 8 – Зависимости извлечения палладия и платины в раствор от продолжительности опытов по электрохлорированию КП-1 под действием постоянного тока

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 ШП соответственно. При проведении подобного сравнения для компактной ШП (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 %. В исследованных образцах КП-1, гранулированной и компактной ШП 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 ШП проходит с меньшей скоростью в сравнении с дисперсными КП-1 и гранулированной ШП.

При использовании катионообменной мембраны Nafion N117 скорости электрохлорирования КП-1 и гранулированной ШП сопоставимы – порядка 1 кг/сут. при анодной массовой плотности тока 50 А/кг

Интенсификации вскрытия КП-1 в сравнении с гранулированной ШП способствуют следующие факторы: а) Присутствие в КП-1 значительного количества палладия, который легче поддаётся электрохлорированию, менее склонен к пассивации и переходит в раствор в виде комплексного аниона  $[\text{PdCl}_6]^{2-}$ , обладающего сильными окислительными свойствами; б) Отсутствие в КП-1 трудновскрываемых компонентов (осмиридных фаз); в) Большая дисперсность КП-1.

Однако 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 ШП.

В некоторых разновидностях дисперсных вторичных полупродуктов, содержащих МПГ, присутствуют значительные количества оксидных фаз, что затрудняет прохождение тока от частицы к частице. Для интенсификации процесса электрохлорирования, например, шламов А 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.

Параметры опытов по электрохлорированию шламов А под действием периодического тока приведены в таблице 12, результаты опытов – на рисунке 9.

Таблица 12 – Параметры опытов по электрохлорированию шламов А под действием периодического тока

Параметр	Опыт 1	Опыт 2
Тип тока	Период., 5/5 мин/мин	Период., 5/5 мин/мин
Масса шламов, г	350,26	172,21
Масса активированного угля, г	48,84	29,15
Химический состав шламов, %:		
– платина	11,74	11,74
– палладий	4,90	4,90
– родий	0,15	0,15
– $\Sigma$ (Ru, Ir, Au, Ag)	0,03	0,03
– прочие ( $\text{Fe}_x\text{O}_y$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{Ni}_x\text{O}_y$ , $\text{CaO}$ , $\text{MgO}$ )	83,18	83,18
Крупность частиц шламов, мм	$\leq 1$	$\leq 1$
Анодная массовая плотность тока, А/кг	28,6	58,1
Напряжение на ячейке, В	2	2
Электролит:		
– нач. концентрация хлороводорода в электролите, моль/дм <sup>3</sup>	5,7	5,7
– объём, см <sup>3</sup>	370	500
Температура электролита, °С	100	100
Скорость перемешивания электролита, об./мин	100	100
Продолжительность опыта, ч	20	20

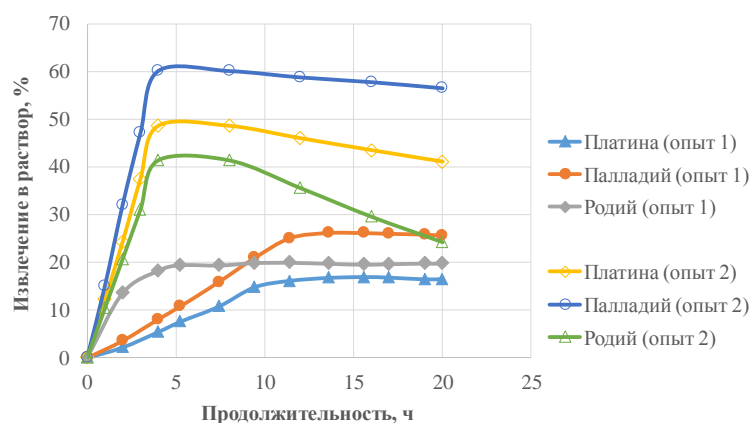


Рисунок 9 – Зависимости извлечения МПГ в раствор от продолжительности опытов по электрохлорированию шламов А под действием периодического тока

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 значительного количества 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. Скорость растворения МПГ при электрохлорировании шламов А, в сравнении с процессами электрохлорирования порошка родия, ШП и КП–1, 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 ШП.

На основе конструкции лабораторного двухкамерного электрохлоратора № 4 с донным электродом анодной камеры разработаны эскиз и техническое задание на проектирование промышленного электрохлоратора для растворения полупродуктов, содержащих МПГ (ШП, КП–1, шламов А и пр.). Характеристики промышленного электрохлоратора приведены в таблице 13.

Таблица 13 – 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 <sup>3</sup> :	
– анодной	400
– катодных	15
Избыточное давление в камерах, МПа	0,05
Автоматизация	Логический контроллер
Датчики	Температуры, потенциала, уровня, давления
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	ШП, КП-1, шламы А и пр.
– тип	Гранулы, порошок
– масса одной загрузки, кг	25



Продолжение таблицы 13

Характеристика	Значение
Электролит:	
– начальная концентрация хлороводорода в анолите и католите, моль/дм <sup>3</sup>	12
– объём анолита, дм <sup>3</sup>	250
– общий объём католита (в двух камерах), дм <sup>3</sup>	25
Тип тока	Постоянный
Плотность тока:	
– анодная массовая, А/кг (анодная, А/м <sup>2</sup> ), не менее	4 (1600)
– катодная, А/м <sup>2</sup> , не менее	800
– мембранная, А/м <sup>2</sup> , 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 ШП, кг/сут., не менее	25
Производительность анодной камеры по атомарному хлору, дм <sup>3</sup> /ч, не менее	84
Степень растворения ШП, %, не менее	99

В пятой главе приведены экономические расчёты. Инвестиции в технологию электрохлорирования порошка родия в размере 1,56 млн руб. окупилась за два года. Экономический эффект инвестирования за 2014–2017 гг. составил 1,06 млн руб. (получен соответствующий акт АО «ЕЗ ОЦМ»).

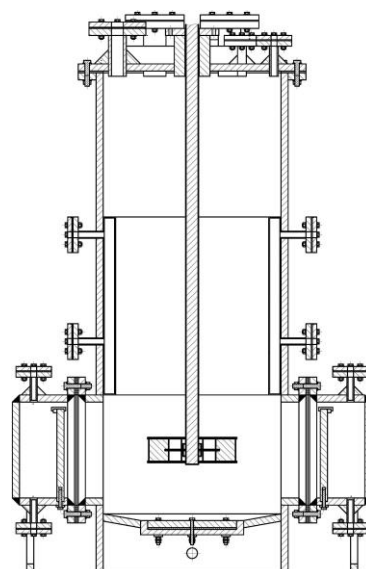
Существуют экономические предпосылки проектирования электрохлоратора для растворения полупродуктов, содержащих МПГ. Замена технологии царсководочного растворения на технологию электрохлорирования ШП в процессе аффинажа платины приведёт к 40 % экономии по прямым затратам (по вспомогательным материалам и оплате труда). При переходе к электрохлорированию других полупродуктов ожидается сопоставимая экономия.

В приложениях приведены: электрическая схема источника периодического тока; конструкции электрохлораторов; акт внедрения и акт о наличии экономического эффекта инвестирования в технологию электрохлорирования порошка родия АО «ЕЗ ОЦМ»; экспертное заключение АО «ЕЗ ОЦМ».

При работе над диссертацией разработаны конструкции новых аппаратов – лабораторных и промышленных электрохлораторов для растворения порошка родия и полупродуктов, содержащих МПГ. Изображения и эскиз электрохлораторов приведены на рисунках 10, (а–в).



(a)



(b)



(б)

Рисунок 10 – Изображение промышленного электрохлоратора для растворения порошка родия (а), изображение лабораторного (б) и эскиз промышленного (в) электрохлораторов для растворения полупродуктов, содержащих МПГ (ШП, КП-1, шламов А и пр.)

## 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.

#### **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».

#### **Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:**

*Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определённых ВАК:*

- 1 Кузас, Е. А. Показатели технологии электрохлорирования порошка родия / В. Н. Воинов, К. П. Коник, Е. А. Кузас, С. В. Лобко // Цветные металлы. – 2016. – № 9. – С. 57–62 (0,75 / 0,19 п. л.).

2 **Кузас, Е. А.** Электрохлоратор для растворения шлиховой платины / К. П. Коник, Е. А. Кузас, С. В. Лобко, С. С. Набойченко // Цветные металлы. – 2016. – № 12. – С. 20–26 (0,88 / 0,22 п. л.).

3 **Кузас, Е. А.** 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 (0,63 / 0,16 п. л.).

*Тезисы докладов и материалы конференций:*

1 **Кузас, Е. А.** 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 (0,13 / 0,02 п. л.).

2 **Kuzas, E.** 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.

3 **Кузас, Е. А.** Электрохимическая технология получения родиевой хлористоводородной кислоты / Е. А. Кузас, В. Н. Воинов, К. П. Коник, С. В. Лобко // 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 (0,06 / 0,02 п. л.).

4 **Кузас, Е. А.** 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 (0,13 / 0,03 п. л.).

5 **Кузас, Е. А.** 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 (0,13 / 0,04 п. л.).