

ЭЛЕКТРОЛИЗ С УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНИСТЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ В ПРОЦЕССАХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

© В. К. Варенцов, В. И. Варенцова

Новосибирский институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18
E-mail: vvk@ngs.ru

Поступила в Редакцию 22 апреля 2019 г.

После доработки 23 января 2020 г.

Принята к публикации 19 марта 2020 г.

Приведены результаты исследований электроизвлечения платиновых металлов на электроды из углеродных волокнистых материалов из растворов, образующихся при переработке медно-никелевых руд, золото- и серебросодержащих концентратов (аффинажа золота и серебра), платино-рениевых катализаторов, имитационных растворов утилизации отработанного ядерного топлива. Используются комбинированные схемы, включающие электролиз с углеродными волокнистыми электродами, анодную лабильзацию соединений платиновых металлов, экстракцию и ионный обмен. Извлечение платиновых металлов до низких остаточных концентраций реализовано из различных растворов: сернокислых, солянокислых, солянокислых с тиомочевинной, аммонийных, азотно-азотистокислых, азотнокислых. Использован электролиз с постоянным и переменным токовыми режимами, а также схемы осаждение–анодное растворение, осаждение–растворение за счет работы короткозамкнутой электрохимической системы углеродный волокнистый материал–сплав металлов–раствор электролита. Ряд процессов успешно опробован в опытно-промышленном и промышленном масштабах. Испытания проводили на опытно-промышленных электролизерах с углеродными волокнистыми электродами, разработанных совместно со специальным конструкторским бюро горнообогатительного оборудования.

Ключевые слова: платиновые металлы; электроизвлечение; растворы; углеродные волокнистые электроды; минеральное и техногенное сырье; промышленные испытания

DOI: 10.31857/S0044461820070154

Основной сырьевой базой платиновых металлов являются сульфидные медно-никелевые руды. При их переработке на различных стадиях технологического процесса получают концентраты, растворы и шламы, содержащие платиновые металлы, золото, серебро, цветные металлы [1, 2]. Выделение платиновых металлов из концентратов осуществляется на аффинажных предприятиях по технологиям, предусматривающим перевод металлов в раствор и их селективное выделение различными методами.

Наряду с этим платиновые металлы содержатся в шламах и растворах аффинажа золота и серебра (отработанные электролиты, промывные растворы). Источником дополнительного поступления в про-

мышленность платиновых металлов является вторичное сырье: отработанные катализаторы, изделия электронной техники, отработанные электролиты, промывные растворы гальванотехники и др. [2–7]. Отдельно следует отметить азотно-азотистокислые растворы, образующиеся при переработке отработанного ядерного топлива, содержащие платину, родий, рутений и различные металлы [8].

Многообразие и сложный ионный состав растворов: солянокислые, сернокислые, солянокислые с тиомочевинной, аммонийные, азотно-азотистокислые растворы — обуславливают необходимость разработки процессов, сочетающих различные способы выделения платиновых металлов: экстракция, хи-

мическое осаждение, ионный обмен, электролиз и др. [1–8]. Перспективным является электролиз, обеспечивающий в одну стадию получение продукта в виде металла или сплава металлов. Для растворов с низким содержанием металлов в растворе перспективно использование электролиза с проточными трехмерными электродами, в частности, с электродами из углеродных волокнистых материалов. Электролиз может использоваться как самостоятельно, так и в комбинации с экстракцией или ионным обменом. Хорошо зарекомендовал себя в процессах электроосаждения золота, серебра и цветных металлов из различных растворов электролиз с электродами из углеродных волокнистых материалов [9, 10].

Настоящая работа посвящена исследованию извлечения платиновых металлов из растворов переработки минерального и вторичного сырья с использованием электролиза с углеродными волокнистыми электродами.

Экспериментальная часть

Методика экспериментов электроизвлечения платиновых металлов на углеродные волокнистые электроды аналогична использованной при электроосаждении золота, серебра и других металлов из растворов [9, 10]. Катодную поляризацию проводили от источника постоянного тока типа Б-5-49 или ТЭС-50 в условиях циркуляции раствора, содержащего платиновые металлы, сквозь объем электрода в ячейках специальной конструкции с габаритной катодной поверхностью 2 и 30 см² [10]. В качестве катода использовали углеродные волокнистые материалы различной электропроводности: высокоэлектропроводные — ВИНН-250, НТМ-200, низкоэлектропроводные — НТ-1, КНМ, ВВП-66-95, НТМ-100 [10]; в качестве анода — платину или платинированный титан. Электродные пространства в большинстве случаев разделялись ионообменной мембраной МК-40-2Л. Поляризационные исследования проводили при 25°C на полярографе типа РА-2 с платиновым или графитовым микроэлектродом с обновляемой поверхностью. Электроды сравнения — насыщенный хлор-серебряный или каломельный электрод. Значения потенциалов, приведенные в статье, даны в водородной шкале. Электролиз в потенциостатических условиях проводили с использованием потенциостата типа П-5848 или ПИ-50 на плоских электродах.

Углеродные волокнистые катоды с платиновыми металлами перерабатывали различными методами: пирометаллургической обработкой (озоление и плав-

ка) с получением сплава металлов; анодным растворением металлов в растворах электролитов; растворением металлов за счет работы короткозамкнутой электрохимической системы металл–углеродный волокнистый материал–раствор электролита.

Содержание платиновых и цветных металлов, золота и серебра в растворах определяли атомно-абсорбционным и (или) спектральным методами. Содержание металлов в катодных осадках при переработке растворов аффинажа золота и серебра определяли пробирным методом. Наличие осадка платиновых металлов на катоде и его качество контролировали электронно-микроскопическим методом.

Исследования выполнены на модельных и промышленных растворах, образующихся в различных технологических процессах переработки минерального и техногенного сырья, в ряде случаев непосредственно на предприятиях (Норильский горно-металлургический комбинат, Новосибирский завод цветных металлов).

Было изучено электроизвлечение платиновых металлов из следующих растворов:

- растворы переработки минерального сырья — медно-никелевых руд (табл. 1);

- растворы, получающиеся при аффинаже золота и серебра: отработанные электролиты и промывные растворы, растворы выщелачивания анодного шлама, реэкстракты, полученные при извлечении платиновых металлов из растворов аффинажа золота и серебра (табл. 2);

- растворы переработки отработанных платиновых катализаторов (табл. 2);

- растворы, образующиеся при утилизации отработанного ядерного топлива — имитационные водно-хвостовые растворы, в том числе реэкстракты, полученные при извлечении палладия из этих растворов (составы растворов приведены далее по тексту).

Растворы характеризуются сложным составом, концентрация платиновых металлов, как правило, значительно меньше концентрации сопутствующих металлов.

Промышленные испытания процесса электроизвлечения платиновых металлов на углеродные волокнистые электроды из солянокислых растворов аффинажа золота (табл. 2) проводили на установке ЭУЭ (ТУ 246-0608-91), включающей электролизер ЭУ-5В с пятью катодными камерами с суммарной катодной поверхностью 0.7 м² и шестью анодными камерами. Электродные камеры разделены ионообменными мембранами МК-40-2Л, аноды — платинированный титан.

Таблица 1

Составы растворов, образующихся в процессе переработки минерального сырья, содержащего платиновые элементы

Компонент	Концентрация вещества в растворе, г·л ⁻¹			
	раствор ванн анодного растворения никеля	раствор выщелачивания анодного шлама после рафинирования меди	раствор выщелачивания пылей уноса после цементации серебра	раствор выщелачивания концентрата
Pt	0.009		0.0025	0.08
Pd	0.003		0.006	0.170
Rh	0.003	0.001		0.080
Ru	0.006	0.005		0.020
Ir	0.015	0.004		0.004
Au	0.001	0.001		
Ag	0.035	0.150	0.01	
Ni	90.0	45.0	0.008	9.20
Cu	0.90	55.0	0.10	10.40
Fe	1.50	5.00		
Se	0.015			
NaOH			5.0	
Na ₂ SO ₃			108.0	
H ₂ SO ₄	80.0	35.0		120.0

Таблица 2

Растворы, образующиеся в технологии аффинажа золота и серебра и переработки платино-рениевых катализаторов

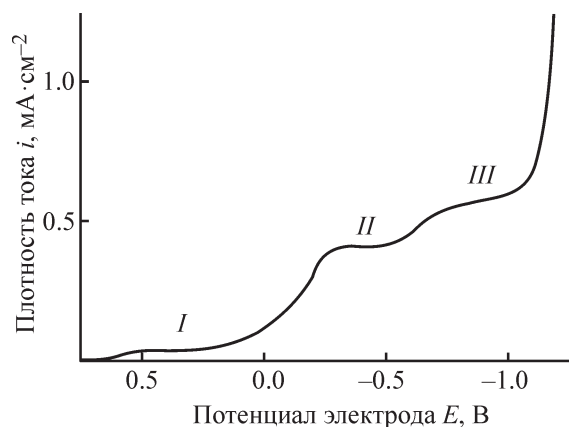
Компонент	Концентрация вещества в растворе, г·л ⁻¹						
	отработанные электролиты и промывные растворы аффинажа золота	промывные растворы аффинажа серебра	резэкстракты, полученные при извлечении платиновых металлов из растворов			растворы выщелачивания анодного шлама	растворы переработки платино-рениевых катализаторов
Au	62.50–0.44	0.496–0.004	0.615	0.025	0.230	1.505	1.6–0.25
Ag		1.0–0.1			0.018	0.147	
Pd	22.40–0.06	0.1–0.001			0.025	0.250	
Pt	11.10–0.02	0.092–0.004				0.500	
Rh		0.050–0.4					
Cu	11.0–0.06	55.0–11.0	0.115	0.025	0.500	7.9	1.60–0.25
Ni	0.3–0.02	0.025			0.007		
Te	0.4–0.02				7.9		
Zn	0.3–0.02						
Fe	4.2–1.5	0.390				3.26	
Cd		16.0	18.75	18.75	20.0	110	0.25 25.0 37.5–18.7
Re							
Al							
HCl	110–2.0						
HNO ₃		12.6–6.3					
NH ₄ Cl			100	38.0			
NH ₄ NO ₃			20				
TM							

Обсуждение результатов

Ток, проходящий через углеродный волокнистый электрод в перечисленных выше растворах, может расходоваться на ряд катодных реакций: реакции, предшествующие или параллельно протекающие с процессом осаждения платиновых металлов, равновесные потенциалы которых положительнее или сравнимы с равновесными потенциалами платиновых металлов, например, реакции восстановления кислорода, трехзарядного железа, нитрит- и нитрат-ионов, осаждения золота, серебра, теллура; реакции, равновесные потенциалы которых отрицательнее равновесных потенциалов платиновых металлов, — осаждение цветных металлов, интенсивное выделение газообразного водорода.

Необходимость избирательного электроизвлечения платиновых металлов накладывает ограничения на токовый режим, а следовательно, на производительность процесса и обуславливается реакциями осаждения цветных металлов и (или) выделения газообразного водорода. Поскольку электрохимический процесс протекает по всей толщине углеродного волокнистого материала, важным является обеспечение таких условий электролиза, при которых во всем объеме электрода протекало бы осаждение преимущественно платиновых металлов. При этом подбираются условия электролиза, при которых на наиболее «нагруженных» участках электрода, т. е. с наиболее высоким потенциалом, не осаждаются цветные металлы и интенсивно не выделяется водород.

Для оценки принципиальной возможности преимущественного электроосаждения платиновых металлов при минимальном (или отсутствии) влиянии процессов осаждения цветных металлов и (или) выделения водорода проведены поляризационные исследования на модельных и реальных растворах. Для ряда растворов проведен электролиз в потенциостатических условиях на плоских электродах.



Катодная поляризационная кривая раствора состава ($\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$): Pt — 0.080, Pd — 0.170, Cu — 10.4, Ni — 9.2, H_2SO_4 — 100; $E_{\text{ст}} = +0.854 \text{ В (н.в.э.)}$.

Наиболее показательными явились данные, полученные при совместном восстановлении платины и палладия из сернокислого раствора, содержащего медь и никель.

Катодная поляризационная кривая характеризуется тремя областями потенциалов, в которых величина плотности тока незначительно зависит от потенциала электрода (см. рисунок). Предположительно, в первой области потенциалов происходит электроосаждение платины и палладия, во второй — меди, в третьей — никеля.

Для подтверждения предположения об электроосаждении палладия и платины в этой области потенциалов были проведены исследования в потенциостатических условиях на плоских электродах и проанализировано изменение состава раствора. В первой области потенциалов (рис. 1) электроосаждаются платина и палладий, медь и никель в этой области потенциалов не осаждаются (табл. 3).

Поляризационные исследования растворов (табл. 1 и 2) показали, что область потенциалов осаждения платиновых металлов, предшествующая осаждению цветных металлов и интенсивному выделению водо-

Таблица 3

Изменение состава раствора при электролизе в потенциостатических условиях
Исходный состав раствора ($\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$): Pt — 0.080, Pd — 0.170, Cu — 10.4, Ni — 9.2, H_2SO_4 — 100;
 $E_{\text{ст}} = +0.854 \text{ В (н.в.э.)}$

Потенциал электрода E (н.в.э.), В	Концентрация металлов в растворе, $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$			
	Pt	Pd	Cu	Ni
0.554	0.0054	0.0013	10.30	9.20
0.404	0.0064	0.0014	10.50	9.15
0.354	0.0064	0.0012	10.50	9.20

рода, изменяется в широком интервале потенциалов и может достигать 0.8–0.9 В.

Наличие в растворах дополнительного комплексообразователя, например, тиомочевины смещает стационарный потенциал платинового или палладиевого электродов в отрицательную сторону на 350–400 мВ при исходном значении +(680–780) мВ.

Поскольку концентрация ионов платиновых металлов в растворах, как правило, много меньше концентрации ионов цветных металлов, достижение потенциала выделения цветных металлов приведет к быстрому заполнению углеродного волокнистого электрода осадком этих металлов и прекращению осаждения металлов в объеме электрода. Поэтому основным условием извлечения платиновых металлов является обеспечение их осаждения по всему объему электрода при потенциалах положительнее потенциала выделения цветных металлов на наиболее «нагруженных» участках электрода. Учитывая результаты исследований закономерностей функционирования углеродных волокнистых электродов [9, 10], для извлечения платиновых металлов из указанных выше растворов использовали электроды малой толщины 1–3 мм. Такие электроды обеспечивают минимальную разницу потенциала по толщине электрода, следовательно, возможность отделения платиновых металлов от присутствующих в растворе цветных металлов и уменьшение отрицательного влияния реакции выделения водорода на электроизвлечение платиновых металлов.

Ниже приведены результаты исследований электроизвлечения платиновых металлов для следующих растворов: сернокислые растворы, образующиеся при переработке медно-никелевых руд; отработанные электролиты и промывные растворы, получающиеся при аффинаже золота и серебра, растворы выщелачивания анодного шлама; резкстракты, полученные при извлечении платиновых металлов из растворов, аффинажа золота и серебра; растворы переработки

отработанных платино-рениевых катализаторов; растворы, образующиеся при утилизации отработанного ядерного топлива — имитационные водно-хвостовые растворы, в том числе резкстракты, полученные при извлечении палладия из этих растворов.

Приведенные в табл. 4 результаты показывают, что в начальный период электролиза (~60 мин) из раствора извлекаются только платина и палладий. В дальнейшем в результате перераспределения потенциала по объему электрода и смещения его в отрицательную сторону электроосаждается медь (ее концентрация в растворе уменьшается), осадок приобретает розовый цвет. При этом электроосаждения никеля не выявлено.

Результаты исследований, выполненных на предприятии на лабораторных установках, показали возможность электроизвлечения платиновых металлов из растворов: ванн анодного растворения никеля, выщелачивания анодного шлама после рафинирования меди, выщелачивания пылей уноса после цементации серебра (табл. 1) — на 90–98% на углеродные волокнистые электроды с низкой электропроводностью.

Незначительное включение цветных металлов в катодный осадок, имевшееся в ряде случаев, можно существенно снизить или избежать, изменяя величину тока в процессе электролиза. Например, при таком режиме электролиза остаточная концентрация платиновых металлов в сернокислом растворе (табл. 1) менее $0.00005 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, медь и никель в осадке не обнаружены.

Эффективность электроизвлечения металлов из растворов аффинажа золота зависит от вида углеродного волокнистого материала (НТМ-200, ВИНН-250, НТ-1, ВВП-66-95), габаритной плотности тока ($100\text{--}1000 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$), концентрации соляной кислоты ($92\text{--}150 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$), скорости циркуляции раствора ($2.0\text{--}4.2 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$) (табл. 2). Найдены условия электролиза и вид углеродного волокнистого материала, обеспечивающие эффективное электроизвлечение

Таблица 4

Изменение концентрации платины и палладия при их электроизвлечении из сернокислого раствора
Катод — ВВП-66-95; плотность тока $330 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$; исходный состав раствора ($\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$): Pt — 0.080, Pd — 0.170, Cu — 10.4, Ni — 9.2, H_2SO_4 — 100; $E_{\text{ст}} = +0.854 \text{ В}$ (н.в.э.)

Металл	Изменение концентрации металлов в растворе, $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$, при времени электролиза, мин				
	0	30	60	90	120
Pt	0.080	0.015	0.005	0.0023	0.0015
Pd	0.170	—	0.004	0.0019	0.0010
Cu	10.1	10.0	10.2	8.1	6.4
Ni	10.6	10.8	10.7	10.6	10.6

платиновых металлов более чем на 99.5%: габаритная плотность тока $1000 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$, скорость циркуляции раствора $3 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, углеродный волокнистый материал ВИНН-250. Платиновые металлы осаждаются совместно с золотом, скорость осаждения палладия больше, чем платины, совместно с платиновыми металлами осаждается теллур. Степень извлечения металлов, их содержание в катодном осадке зависят от состава раствора, режима электролиза.

Результаты промышленных испытаний подтвердили данные лабораторных исследований. Наряду с золотом полностью извлекаются платина и палладий. Пробирный анализ сплавов катодных осадков показал наличие в них золота, платины, палладия и родия (табл. 5). Технология и установка были приняты в эксплуатацию.

Наряду с электроизвлечением платиновых металлов из указанных солянокислых растворов аффинажа золота изучено их извлечение из режестратов, полученных при электролизе этих растворов (табл. 2). Найдены условия, обеспечивающие полное извлечение платиновых металлов из этих растворов на углеродные волокнистые материалы с низкой электропроводностью при плотностях тока не более $1000 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$. Установлено, что скорость извлечения палладия из этих растворов больше, чем платины.

Исследовано электроосаждение благородных металлов (золото, серебро, платина, палладий, родий) из азотнокислых растворов аффинажа серебра (табл. 2) на углеродные волокнистые катоды с низкой электропроводностью. Учитывая высокое содержание цветных металлов и необходимость преимущественного электроизвлечения платиновых металлов, электролиз вели при низких плотностях тока ($70\text{--}200 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$). С целью повышения электропроводности раствора концентрацию азотной кислоты увеличили до $30 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Показано, что при электролизе в первую очередь осаждаются золото и платина, затем серебро, палладий, родий и теллур. Совместно с родием и теллуrom может осаждаться медь. Увеличение плотности тока и содержания азотной кислоты в растворе способствует более полному выделению благородных металлов. Найдены условия, обеспечивающие извле-

чение 95–99.9% благородных металлов без значительного включения в катодный осадок цветных металлов (не более 1–5%). Углеродный катод с осажденными металлами подвергали пирометаллургической переработке, содержание благородных металлов в катодном осадке 90–99% в зависимости от состава раствора и условия ведения процесса электролиза.

Особенностью растворов, образующихся при переработке отработанных катализаторов риформинга, является наличие в солянокислых растворах рения, который может восстанавливаться совместно с платиной (табл. 2). Исследовано влияние плотности тока ($250\text{--}1000 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$) на электроизвлечение платины на углеродные волокнистые материалы вида КНМ и ВИНН-250 при температуре раствора 25 и 50°C . Электроосаждение рения проводили при плотностях тока до $7500 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$. Результаты исследований позволили найти условия, обеспечивающие извлечение платины при низких плотностях тока до следовых остаточных концентраций без осаждения рения. Выявлено каталитическое влияние осадка платины на электроосаждение рения. Так, рений совместно с платиной начинает осаждаться при плотностях тока более $600 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$, при отсутствии в растворе платины даже при плотности тока $2500 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ рений не осаждается. Увеличение температуры раствора до 50°C увеличивает скорость осаждения металлов, особенно платины.

Опытно-промышленные испытания процесса электроизвлечения платины и рения из солянокислых растворов переработки катализаторов риформинга проведены на пилотной установке. Установка состояла из электролизера, включающего две катодные и три анодные камеры кассетного типа с автономным питанием растворами, емкостей для католита (раствор, содержащий платину и рений) и анолита (раствор серной кислоты $30 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$). Аноды — платинированный титан, катодный материал — ВИНН-250. Электродные камеры разделены мембраной МК-40-2Л. Габаритная поверхность одного катода 122 см^2 .

Электроизвлечение платины проводили из раствора, содержащего ($\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$): Pt — 0.19, Re — 0.26, HCl —

Таблица 5
Пробирный анализ сплава катодных осадков

Условия выделения металлов	Проба						Лигатура
	Au	Ag	Pt	Pd	Rh	Cu	
Лабораторные	901.86	1.13	6.26	18.66	—	1.40	70.69
Промышленные	954.90	—	0.13	0.55	0.01	—	44.41

18.5, HNO_3 — 3.2. Результаты испытаний показали, что платину можно извлекать из солянокислых растворов переработки катализаторов со степенью извлечения более 95% при комнатной температуре.

Одной из важных задач переработки отходов отработанного ядерного топлива является извлечение платиновых металлов: палладия, родия и рутения — из сложных по составу многокомпонентных водно-хвостовых растворов. Содержание компонентов в имитационном растворе ($\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$): Pd — 0.11, Rh — 0.1, Ru — 0.05, Mo — 2.0, Zr — 1.8, La — 1.5, Fe — 1.0, Ni — 0.2, Sb — 0.001, Te — 0.1, Se — 0.2, Ag — 0.06, Cs — 1.25, Cr — 0.24, Ba — 0.9, Ce — 1.0, Sr — 1.8; HNO_3 — 3.0 моль $\cdot \text{л}^{-1}$; HNO_2 — 0.01 моль $\cdot \text{л}^{-1}$. Результаты анализа состава растворов и рассчитанных равновесных потенциалов окислительно-восстановительных реакций компонентов, входящих в эти растворы, показали возможность использования электролиза для извлечения Pd, Rh, Ru, Ag. Совместно с осаждением этих металлов возможны реакции восстановления ионов Fe, Mo, Sb. Предпочтительными являются электроды из углеродных волокнистых материалов, обладающие высокой реакционной поверхностью, химической, электрохимической и радиационной стойкостью в этих растворах.

Исследования проводили в нескольких вариантах.

1. Электроизвлечение платиновых металлов на углеродные волокнистые электроды как при их индивидуальном, так и при совместном (в том числе с серебром, сурьмой) присутствии в азотно-азотистокислых растворах. Исследование электроосаждения Pd, Rh, Ru, Ag, Sb в зависимости от условий электролиза (плотности тока, скорости потока раствора), вида углеродного волокнистого материала (ВИНН-250, КНМ, НТ-1) и состава раствора показали возможность их количественного извлечения на катоды из углеродных волокнистых материалов. Палладий, серебро и сурьма извлекаются до низких остаточных концентраций при низких плотностях тока ($100\text{--}500 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$). Родий и рутений при этом не извлекаются.

Установлено, что эффективность электроосаждения родия при его индивидуальном присутствии в растворе определяется формой его нахождения в растворе. Если для родия, находящегося в полиядерной форме, можно обеспечить степень извлечения до 98%, то для родия в форме $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ — не более 20% за 3.5–4 ч электролиза при плотности тока $5000 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$. Наличие в растворе рутения и молибдена значительно снижает степень извлечения родия.

2. Электроизвлечение платиновых металлов из указанных выше имитационных азотно-азотистокис-

лых растворов на углеродные волокнистые электроды с последующим анодным растворением осадка металлов или растворением за счет работы короткозамкнутой электрохимической системы углеродный волокнистый материал–платиновые металлы–раствор электролита и последующим электролитическим осаждением с целью отделения палладия от сопутствующих металлов, в том числе от родия и рутения. Для осуществления возможности раздельного электроизвлечения платиновых металлов из имитационных растворов использовали режимы электролиза с постоянной и изменяющейся в процессе электролиза габаритной плотностью тока ($500\text{--}7500 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$). Установлено, что Pd, Ag, Te можно извлечь более чем на 99% при относительно низких плотностях тока. Rh и Ru начинают осаждаться при плотностях тока более $2000 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$, увеличение плотности тока до $5000 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ позволяет значительно увеличить извлечение родия и рутения. Изменения концентрации в растворе других указанных выше металлов, в частности Sb, Mo, Ni, Cr, La, находятся в пределах погрешности анализа.

Параллельно с осаждением платиновых металлов идет восстановление азотной кислоты. Негативное влияние на эффективность их осаждения оказывают ионы железа, молибдена, нитрит-ионы. Электролиз при плотностях тока $7000\text{--}7500 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ сопровождается образованием гидроксидов металлов (Sb, Mo, Ni, Cr, Fe, La), которые блокируют поверхность углеродного волокнистого электрода.

Анодное растворение сплава металлов, осажденных на углеродный волокнистый электрод, или растворение металлов в растворах соляной или азотной кислоты за счет работы короткозамкнутой электрохимической системы углеродный волокнистый материал–сплав металлов–раствор кислоты позволили отделить палладий от большинства сопутствующих металлов. Последующее электроосаждение и растворение полученного осадка указанными методами обеспечило высокую очистку палладия. Дальнейшее электроизвлечение палладия в виде металлического осадка из этих растворов не представляет трудностей, содержание палладия в катодном осадке более 99.9%.

3. Электроизвлечение платиновых металлов электролизом на углеродные волокнистые электроды из реэкстрактов, образующихся при экстракционном методе выделения платиновых металлов из водно-хвостовых растворов. Исследования выполнены совместно с сотрудниками Института неорганической химии СО РАН. Реэкстракцию осуществляли растворами, содержащими NH_4OH — 3.0 моль $\cdot \text{л}^{-1}$, соли аммония ($\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$): NH_4NO_3 — 7.5–100.0, NH_4HCO_3 — 30.0, NH_4Cl — 30.0 — в их различных комбинациях и соот-

ношении концентраций. Предварительно проведены специальные исследования электроизвлечения палладия на углеродный волокнистый электрод и плоские электроды из растворов, содержащих NH_4OH и аммонийные соли, моделирующих различные по составу реэкстракты, в том числе из растворов с добавлением экстрагента. Отрицательного влияния экстрагента на электроизвлечение палладия не выявлено. Также не выявлено отрицательного влияния электролиза (при электрорастворении палладия) на последующее экстракционное извлечение палладия [8].

При моделировании экстракционно-электрохимической схемы извлечения палладия из имитационных азотно-азотистокислых растворов исходный состав раствора следующий ($\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$): Pd — 1.076–0.920, Ag — 0.041–0.045, Sb — 0.012–0.014, Se — 0.016, Te — 0.245–0.270; HNO_3 — 3.0 моль $\cdot\text{л}^{-1}$, HNO_2 — 0.01 моль $\cdot\text{л}^{-1}$. Состав полученного реэкстракта, из которого осаждали палладий электролизом ($\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$): NH_4NO_3 — 10.0, Pd — 9.450–6.080, Ag — 0.070, Sb — <0.00002, Se — <0.00002, Te — <0.00001; NH_4OH — 3.0 моль $\cdot\text{л}^{-1}$. Электроизвлечение палладия и сопутствующих металлов из этого раствора проводили двумя методами: 1) основное количество палладия осаждали на плоский титановый катод до достижения концентрации палладия около 1.0 $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$, оставшееся количество палладия извлекали на катод из углеродного волокнистого материала ВИНН-250; 2) электроизвлечение проводили в одну стадию на катод из углеродного волокнистого материала. В обоих случаях степень извлечения палладия более 99.5%. Последующее анодное растворение катодного осадка проводили в водном растворе HCl — 4.0 моль $\cdot\text{л}^{-1}$. Из полученного солянокислого раствора извлечение палладия осуществляли двумя методами: электрохимическим осаждением и экстракцией.

Результаты исследований процесса извлечения и аффинажа палладия из имитационных растворов при моделировании всей схемы, включающей двухстадийную экстракцию, электроизвлечение и электрорастворение катодного осадка металлов (от маточного раствора до получения труднорастворимого палладозаоаммина), подробно описаны в [8].

Платиновые металлы склонны к образованию инертных комплексных соединений, особенно характерных для иридия, родия, рутения, осмия, что значительно осложняет задачу их извлечения из промышленных растворов. Наиболее сложным является извлечение иридия, одним из основных источников которого являются ванны анодного растворения, в частности никеля и меди. Перспективным и интересным является использование анодной ла-

билизации прочных комплексных соединений платиновых металлов на электродах из углеродного волокнистого материала перед их сорбцией или экстракцией. Исследования по анодной лабилизации иридия проводили на модельных и реальных сернокислых растворах ванн анодного растворения никеля и меди. Результаты исследований позволили совместно с сотрудниками Института химии и химической технологии СО РАН разработать процесс извлечения иридия из сернокислого раствора. Раствор, содержащий иридий, циркулирует между электролизером и ионообменной колонкой: в электролизере происходит анодная лабилизация инертных форм иридия, в колонке — сорбция его лабильных форм.

Опытно-промышленные испытания технологии и аппаратуры процесса извлечения иридия из промышленных растворов проводили на Норильском горно-металлургическом комбинате. Испытания проводили с растворами, содержащими ($\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$): Ir — 0.015–0.020, H_2SO_4 — 80.0, Ni — 70.0, Cu — 0.2, Fe — 20.0 с добавкой NaCl — 30.0. Процесс состоял из двух стадий. На первой, предварительной стадии осуществляли окисление железа(II), раствор циркулировал между емкостью и электролизером. На второй стадии при окислении иридия раствор циркулировал между емкостью, электролизером и колонкой с ионообменной смолой. Использовали электролизер с одной анодной и двумя катодными камерами, габаритная поверхность анода 960 см^2 . Электродные камеры разделяли ионообменной мембраной МА-41-2Л. В качестве анодного материала использовали углеродный волокнистый материал марки НТМ-100, токоподвод — платинированный титан, катод — титановая пластина.

Результаты опытно-промышленных испытаний показали, что разработанный процесс позволяет извлекать 95–97% иридия до остаточных концентраций менее 1 $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$, содержание его в полученных концентратах (озоленной ионообменной смоле) — 4–19% (табл. 6). Следует отметить, что совместно с иридием из промышленных растворов сорбируются и другие присутствующие в растворе платиновые металлы: родий, рутений, платина, палладий (табл. 6). Можно предположить, что при анодной обработке раствора происходит лабилизация не только инертных форм иридия, но и других платиновых металлов, присутствующих в растворе.

Изменений показателей процесса электролиза в период промышленных испытаний вследствие возможных изменений состояния поверхности углеродного волокнистого материала при анодной поляри-

Таблица 6

Состав концентратов, полученных при проведении опытно-промышленных испытаний процесса извлечения иридия из сернокислых растворов

Ионит	Содержание в озолонном ионите, %					
	платина	палладий	родий	иридий	рутений	сумма платиновых металлов
АМП	0.33	0.13	0.40	10.30	1.53	12.67
АМП+AB-17	0.70	0.27	0.70	19.10	2.90	23.67

зации не выявлено. Электронно-микроскопические исследования образцов углеродных волокнистых анодов, использованных в промышленных испытаниях, также не выявили каких-либо изменений в их структуре.

Выводы

Таким образом, нами показана возможность эффективного применения электролиза с углеродными волокнистыми электродами для извлечения платиновых металлов из растворов, образующихся при переработке минерального и техногенного сырья. Для извлечения платиновых металлов на углеродные волокнистые электроды из сложных по составу растворов необходимо использовать электролиз с постоянным и переменным токовыми режимами, двух- и трехстадийный электролиз, включающий электроосаждение, анодное растворение выделившихся металлов, а также растворение за счет работы короткозамкнутой электрохимической системы углеродный волокнистый материал–сплав металлов–раствор электролита. Это обеспечивает отделение платиновых металлов от сопутствующих металлов, например, платины и палладия от меди и никеля (сернокислые растворы), платины от рения (солянокислые растворы), палладия от родия и рутения (азотно-азотистокислые растворы). Электролиз с углеродными волокнистыми электродами может использоваться как самостоятельно, так и в сочетании с ионным обменом и экстракцией и позволяет обеспечить низкие остаточные концентрации и высокую степень извлечения платиновых металлов до 95–99.9%.

Результаты лабораторных исследований и промышленных испытаний показали высокую эффективность технологии, совмещающей анодную электрохимическую лабильзацию соединений платиновых металлов на анодах из углеродных волокнистых материалов и последующее их сорбционное или экстракционное концентрирование.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Варенцов Валерий Константинович, д.т.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8622-9364>

Варенцова Валентина Ивановна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1128-9877>

Список литературы

- [1] Касиков А. Г., Дворникова А. М., Кишманева Е. С., Тюкин А. П. Экстракционное извлечение палладия из растворов гидрохлоридного выщелачивания первичного платинометалльного концентрата // Цв. металлы. 2018. № 7. С. 51–56.
<https://doi.org/10.17580/tsm.2018.07.08>
- [2] Андреев Ю. В., Петров Г. В., Грейвер Т. Н., Ковалев В. Н. Извлечение металлов платиновой группы при переработке традиционного и нетрадиционного платиносодержащего сырья // Тр. СПбГТУ. 2009. № 510. С. 58–61.
- [3] Jayakumar M., Venkatesan K. A., Srinivasan T. G., Vasudeva Rao P. R. Extraction–electrodeposition (EX–EL) process for the recovery of palladium from high-level liquid waste // J. Appl. Electrochem. 2009. V. 39. N 10. P. 1955–1962.
<https://doi.org/10.1007/s10800-009-9905-3>
- [4] Gupta B., Singh I., Mahandra H. Extraction and separation studies on Pt(IV), Ir(III) and Rh(III) using sulphur containing extractant // Separation Purification Technol. 2014. V. 132. P. 102–109.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.04.045>
- [5] Giridhar P., Venkatesan K. A., Srinivasan T. G., Rao P. R. V. Extraction of fission palladium by Aliquat 336 and electrochemical studies on direct recovery from ionic liquid phase // Hydrometallurgy. 2006. V. 81. N 1. P. 30–39.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.10.001>
- [6] Wojnicki M., Paclawski K., Rudnik E. Kinetic studies of the removal of Pt(IV) chloride complex ions from

- acidic aqueous solutions using activated carbon // Hydrometallurgy. 2011. V. 110. N 1–4. P. 56–61. <https://doi.org/10.1007/s11144-017-1151-9>
- [7] *Paderewski-Piekut M., Baczyńska M., Regel-Rosocka M., Wiśniewski M.* Trihexyl(tetradecyl) phosphonium bromide as extractant for Rh(III), Ru(III) and Pt(IV) from chloride solutions // Chem. Papers — Slovak Acad. Sci. 2015. V. 70. N 4. P. 454–500. <https://doi.org/10.1515/chempap-2015-0223>
- [8] *Татарчук В. В., Дружинина В. В., Корда Т. М., Варенцов В. К., Ренард Э. В., Торгов В. Г.* Аprobация экстракционного процесса и аффинажа осколочного палладия из имитационных нитратно-нитритных растворов // Химия в интересах устойчив. развития. 2003. № 4. С. 659–666.
- [9] *Варенцов В. К., Кошев А. Н., Сухов И. Ф.* Процессы совместного электроосаждения золота и серебра из сернокислых растворов на проточном электроде // Теорет. основы хим. технологии. 2018. Т. 52. № 4. С. 391–402. <https://doi.org/10.1134/S0040357118040140>
- [10] *Варенцов В. К., Кошев А. Н., Варенцова В. И.* Mathematical modeling and experimental studies of the joint electrodeposition of gold and silver from sulfuric acid thiourea solutions on flow-through 3D electrode taking into account its nonstationary state // Theoret. Foundations Chem. Eng. 2018. V. 52. N 4. P. 495–505. <https://doi.org/10.1134/S004057951803017X>
- [10] *Варенцов В. К., Кошев А. Н., Варенцова В. И.* Современные проблемы электролиза и задачи оптимизации процессов в реакторах с трехмерными углеродными электродами. Пенза: ПГУАС, 2015. С. 105–119.
-