

Электрохимическое растворение, фракционное разделение и восстановление драгоценных металлов (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os, Au, Ag)

Г.А.Цирлина, кафедра электрохимии химфака МГУ

tsir@elch.chem.msu.ru

В этой лекции будут рассмотрены

Плюсы и минусы электрохимических технологий –
сначала в общем виде

Некоторые физико-химические величины и понятия,
без которых нельзя обойтись

Коротко – кинетика электродных процессов

Индивидуальные «электрохимические» особенности
разных ДМ и электролитов

Ключевые проблемы; с какой стороны приближаться
к их решению?

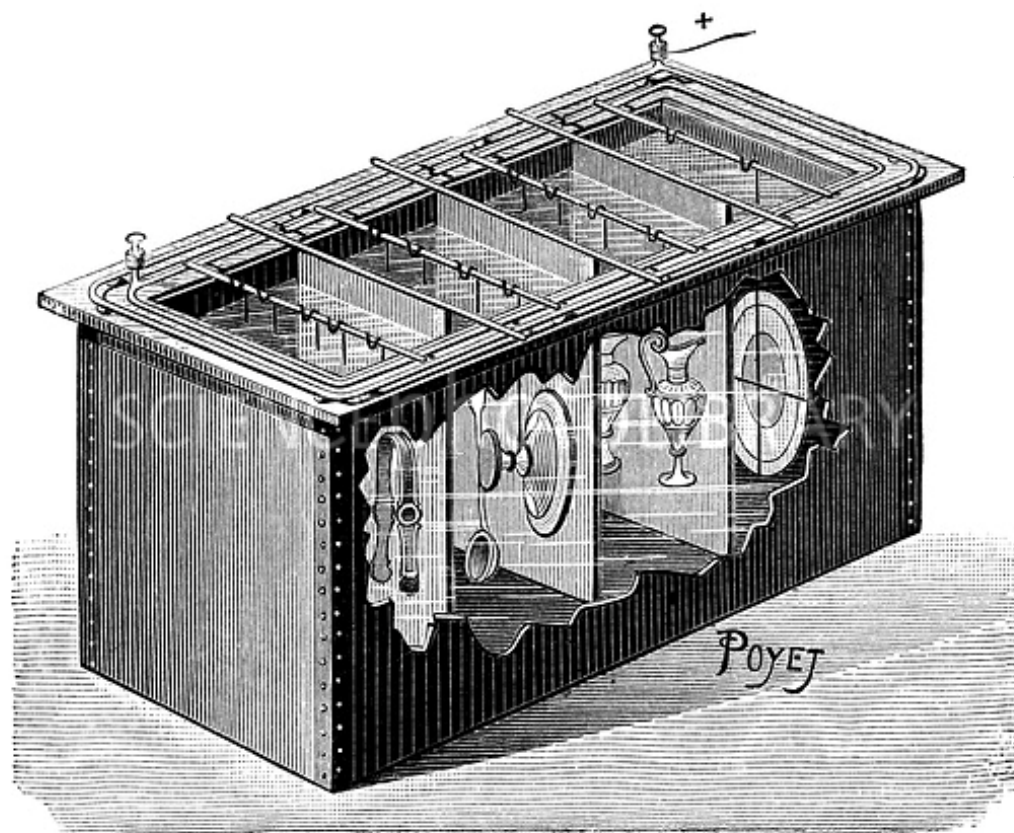
Что принято считать достоинствами электрохимических процессов?

- «Безреагентность».
- Возможность управления в широких пределах скоростями реакций без повышения температуры.
- Возможность мониторинга степени превращения по пропущенному электрическому заряду.

Компенсирует ли это очевидные недостатки и сложности?

- Нужен регулируемый источник тока.
- Критичны контакты, они деградируют по многим причинам.
- Нужны стабильные электродные материалы.
- Усложняется конструкция реактора [электролизер].
- Больше параметров режима, чем в химическом реакторе.

- Задел (во многом эмпирический) из
- гальванки (Ag, Au, Pt, Pd, Rh)
 - анодирования
 - других направлений электрометаллургии



Производство Эллингтона (Бирмингем, 1840е)

**Эти технологии сложились
куда раньше, чем кинетика
электродных процессов**

↓
*Возникла проблема
«расшифровки»*

+

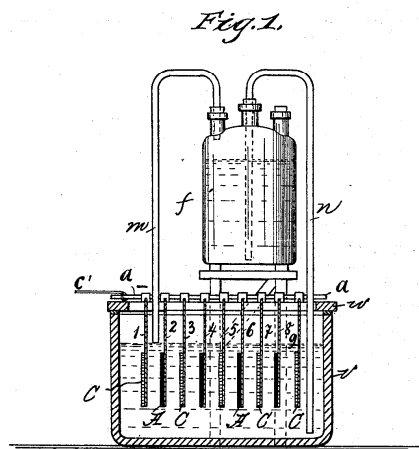
*Добавилась проблема
извлечения ДМ из
«специализированных»
отходов.*



Emil Wohlwill
(1835-1912)

Это была выдающаяся находка, но до сих пор без нее стараются обойтись, если нет острой необходимости

No. 625,863. E. WOHLWILL. Patented May 30, 1899.
PROCESS OF OBTAINING CHEMICALLY PURE GOLD.
(Application filed June 4, 1896.)
(No Model.) 2 Sh



Без выделения хлора
на аноде!

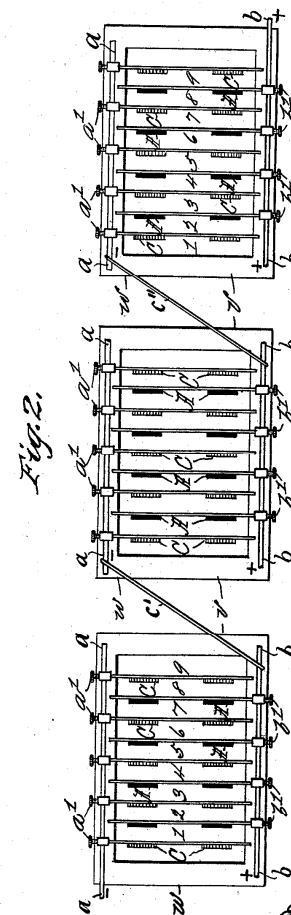
Witnesses
Ed. Ober
Ch. Sommer

In
Emil Wohlwill
By [Signature]

Электролит HAuCl_4

THE MORRIS PETERS CO., PHOTO-LITHO., WASHINGTON, D. C.

No. 625,863. E. WOHLWILL. Patented May 30, 1899.
PROCESS OF OBTAINING CHEMICALLY PURE GOLD.
(Application filed June 4, 1896.)
(No Model.) 2 Sheets—Sheet 2.



Witnesses
Ed. Ober
Ch. Sommer

Inventor
Emil Wohlwill
By [Signature]

THE MORRIS PETERS CO., PHOTO-LITHO., WASHINGTON, D. C.

Типичный «рецепт»

В растворе 70—200 г/л Au и 40—100 г/л HCl.

Температура электролита 50—60 °C.

Плотность тока 600—1500 A/m².

- Будет работать в любом электролизере? – НЕТ
- Что будет «на краях» указанных интервалов и при выходе за пороговые значения? - НЕИЗВЕСТНО

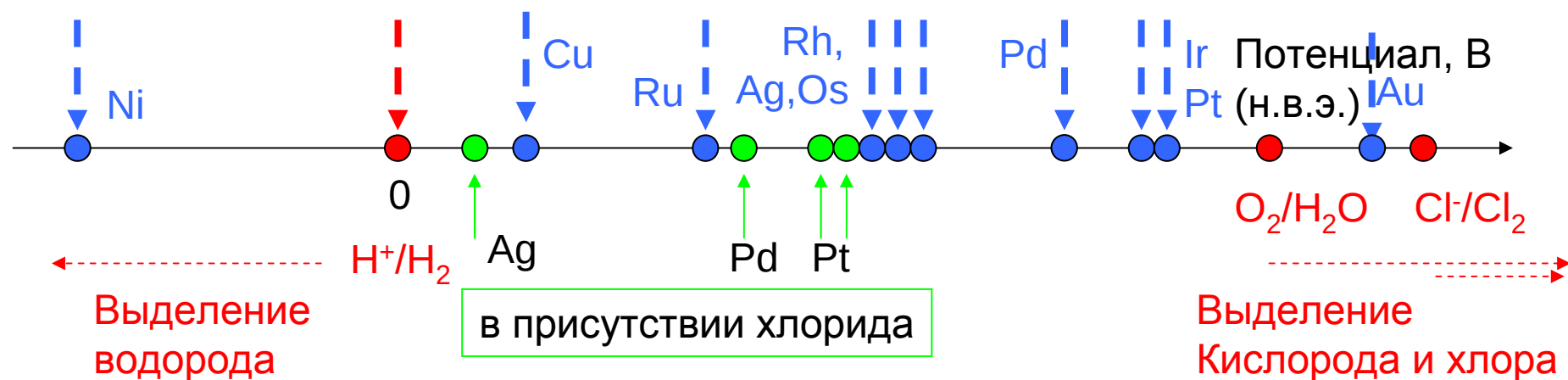
Потому что процессом «управляет» не плотность тока, а потенциалы электродов.

$$U = E_{\text{анода}} - E_{\text{катода}} + |I|R \quad I = iS$$

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Li	Cs	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
-3,04	-3,01	-2,92	-2,90	-2,87	-2,71	-2,36	-1,66	-0,76	-0,44	-0,28	-0,25	-0,14	-0,03	0	+0,3	+0,8	+0,85	+1,2	+1,68
Li ⁺	Cs ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	2H ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pt ²⁺	Au ³⁺

Восстановительная активность металлов (способность отдавать электроны) уменьшается, а окислительная способность их катионов (способность присоединять электроны) увеличивается в указанном ряду слева направо.



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{иона}}$$

$$K_{\text{уст}} = \frac{a_{\text{MCl}_x}}{a_{\text{M}} a_{\text{Cl}}^x}$$

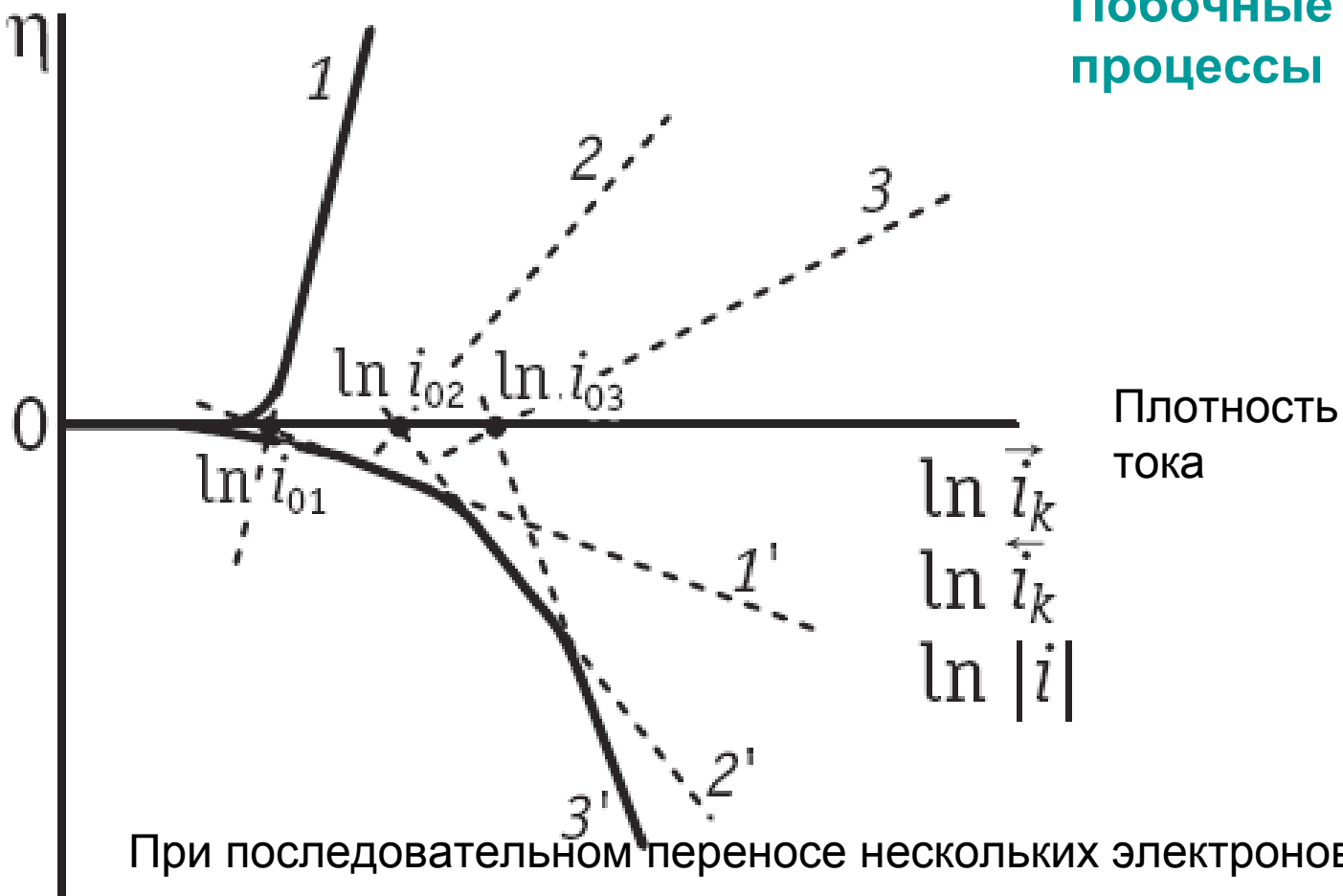
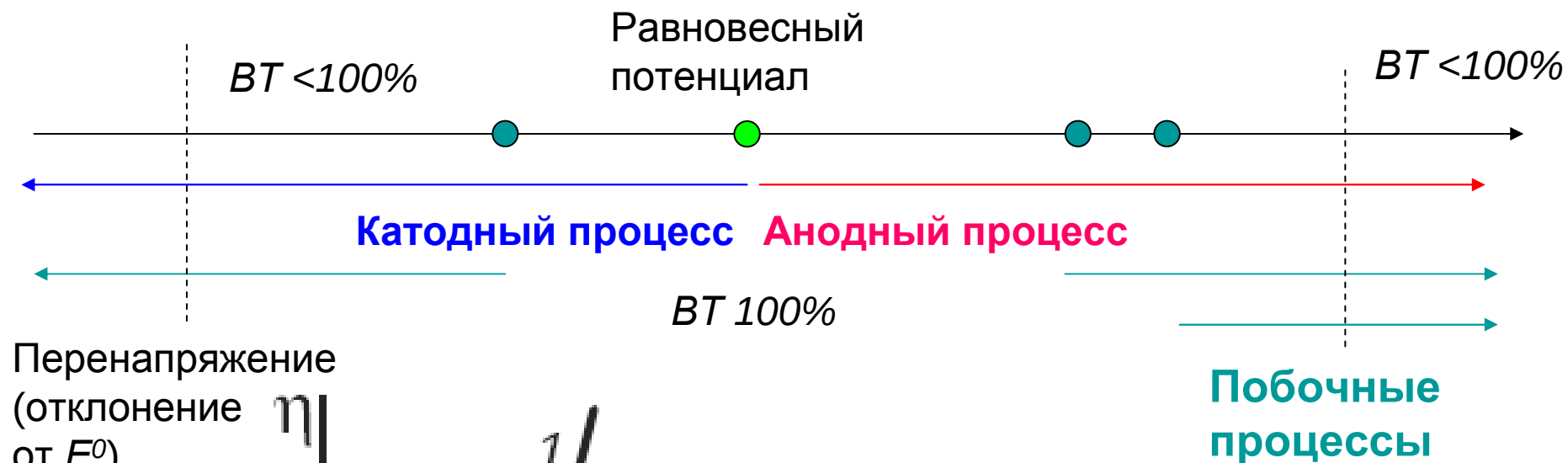
$$E_{\text{MCl}_x}^0 = E_{\text{M}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{уст}} - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cl}}^x$$

Равновесные потенциалы в электролитах на основе простых и комплексных солей

Примеры

$$\lg K_{ycm} \frac{2.3RT}{3F} = 0.02 \lg K_{ycm}(B)$$

Gold species	Stability log K'
Au(CN)₂⁻	38.3
Au(SCN) ₂ ⁻	16.98
Au(SCN) ₄ ⁻	10
AuCl ₄ ⁻	25.6
Au(NH ₃) ₂ ⁺	26
	13 ^b
Au(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻	26.5
	28



При последовательном переносе нескольких электронов возможны изломы на поляризационных кривых

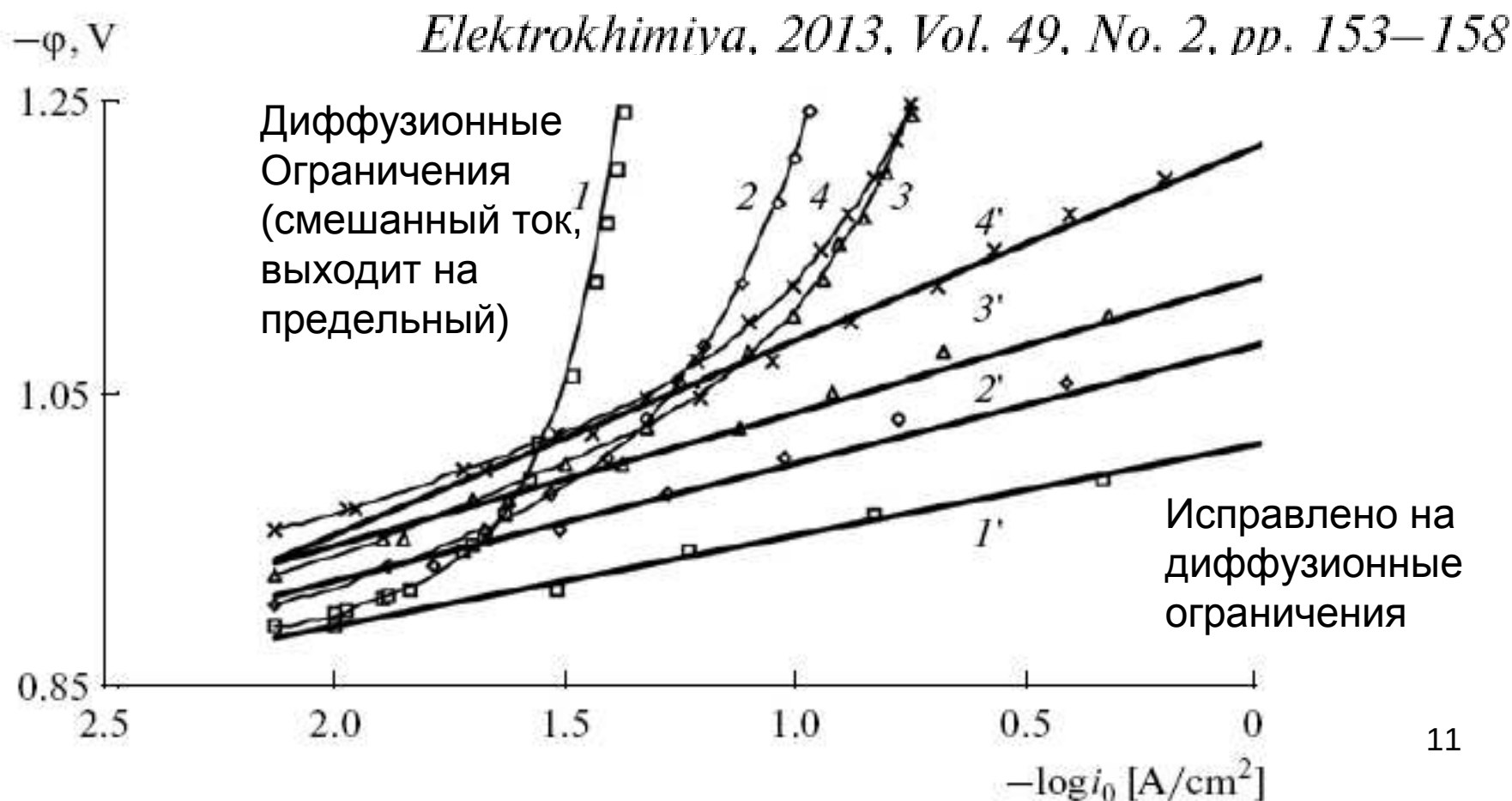
На зависимости равновесных потенциалов от устойчивости комплекса могут быть основаны методы **селективного катодного осаждения**

$[\text{PtCl}_6]^{--}$	+0,46
$[\text{PtCl}_4]^{--}$	+0,05
$[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{--}$	—0,3
<u>$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]$</u>	<u>—0,05</u>
$[\text{PdCl}_4]^{--}$	+0,55
$[\text{Pd}(\text{OH})_4]^{--}$	—0,19
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{++}$	—0,50
$[\text{Pd}(\text{МЭА})_4]^{++}$	—0,40
<u>$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2]$</u>	<u>—0,52</u>
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$	0,12
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{NH}_2\text{SO}_3)_3]$	—0,02
$[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]^{---}$	—0,045

Электродный процесс протекает только на границе электрод/раствор

Подвод реагента к границе
(диффузия, конвекция,
миграция)

→ Превращение реагента
(перенос электрона)



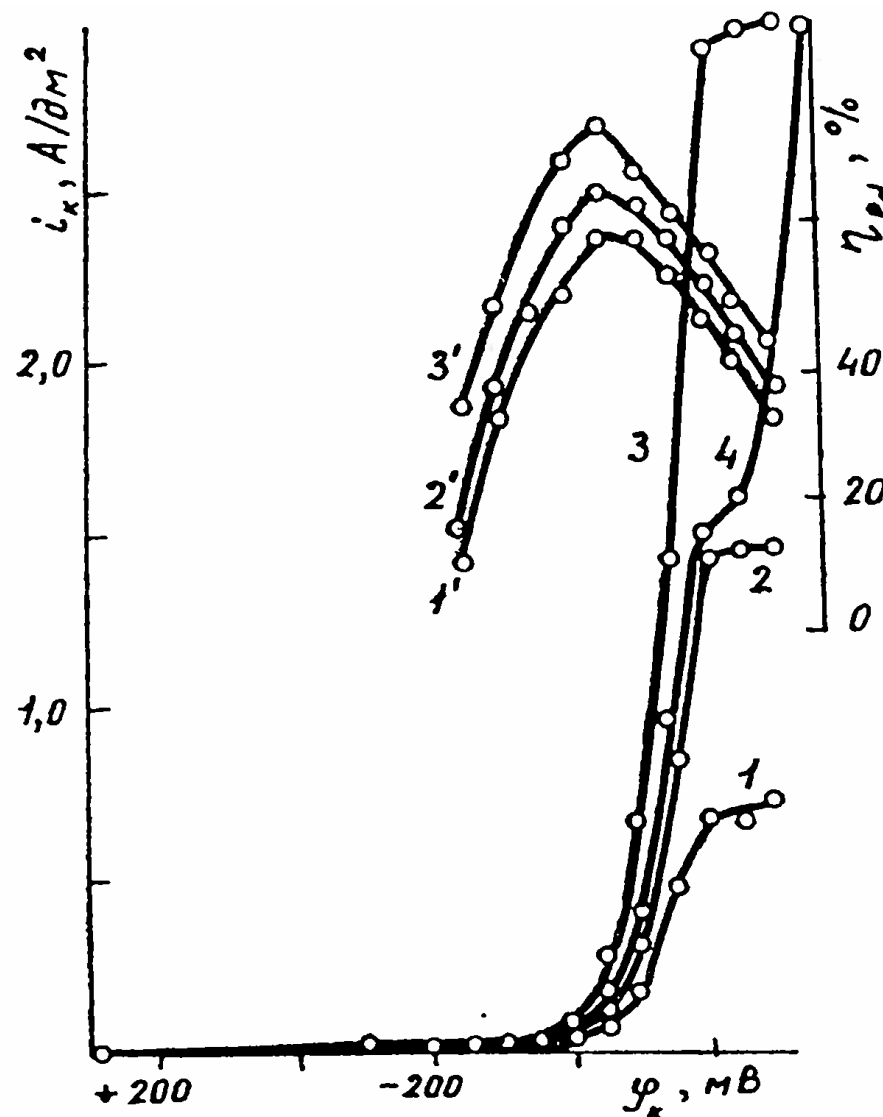
Скорость электродного процесса зависит от **концентрации реагента**, потенциала, температуры и режима конвекции

А скорость параллельного процесса остается неизменной, поэтому выход по току снижается.

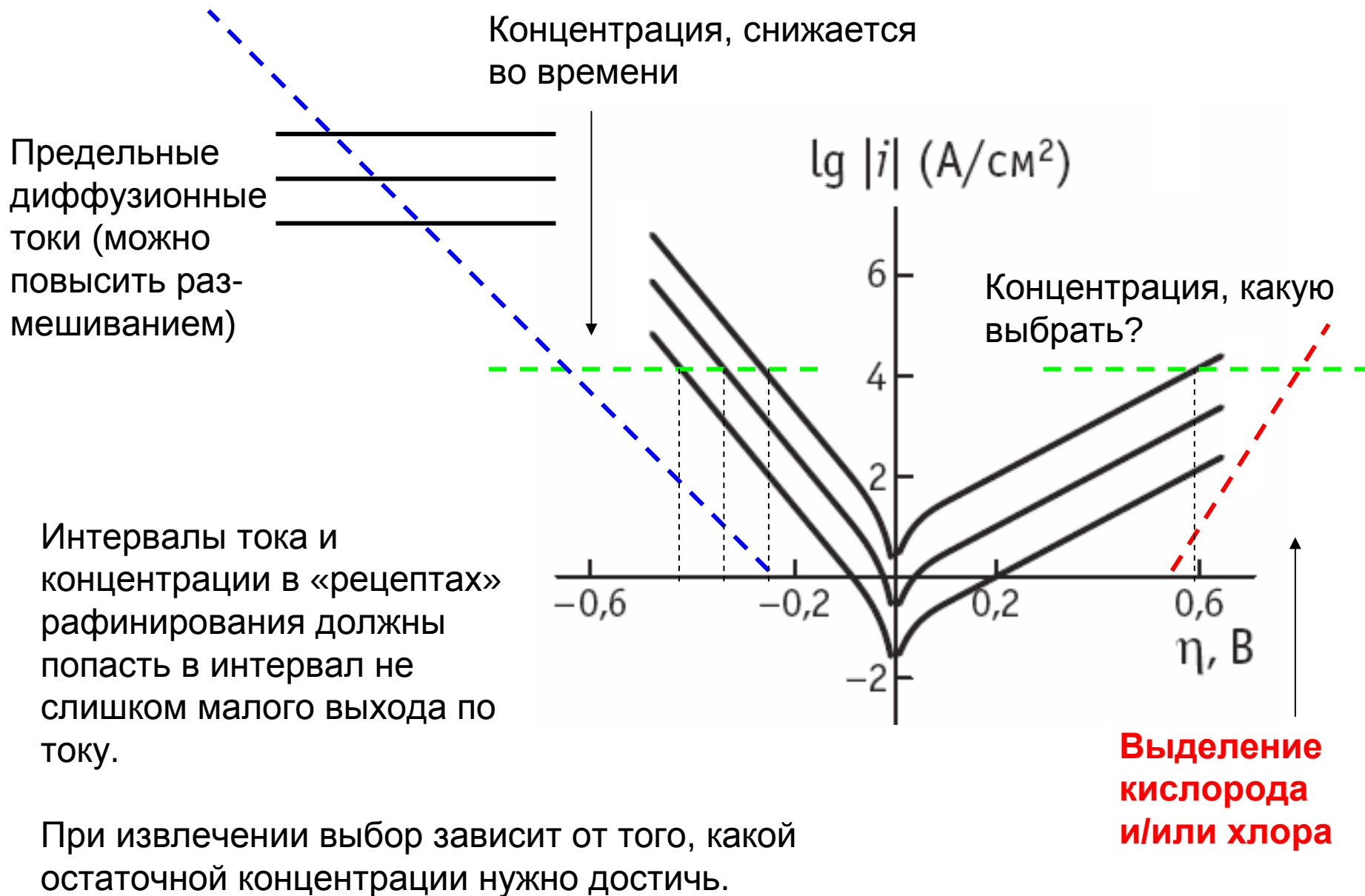
В гальваностатическом режиме неизбежно резкое смещение потенциала.

Парциальные поляризационные кривые (1—3) и кривые выхода палладия по току (1'—3'), снятые в электролите, содержащем 1,0 моль/л $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, 0,5 моль/л NH_4OH и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ моль/л:

1, 1' — 0,05; 2, 2' — 0,10; 3, 3' — 0,20; 4 — суммарная поляризационная кривая при концентрации комплексов палладия 0,05 моль/л



Выделение водорода

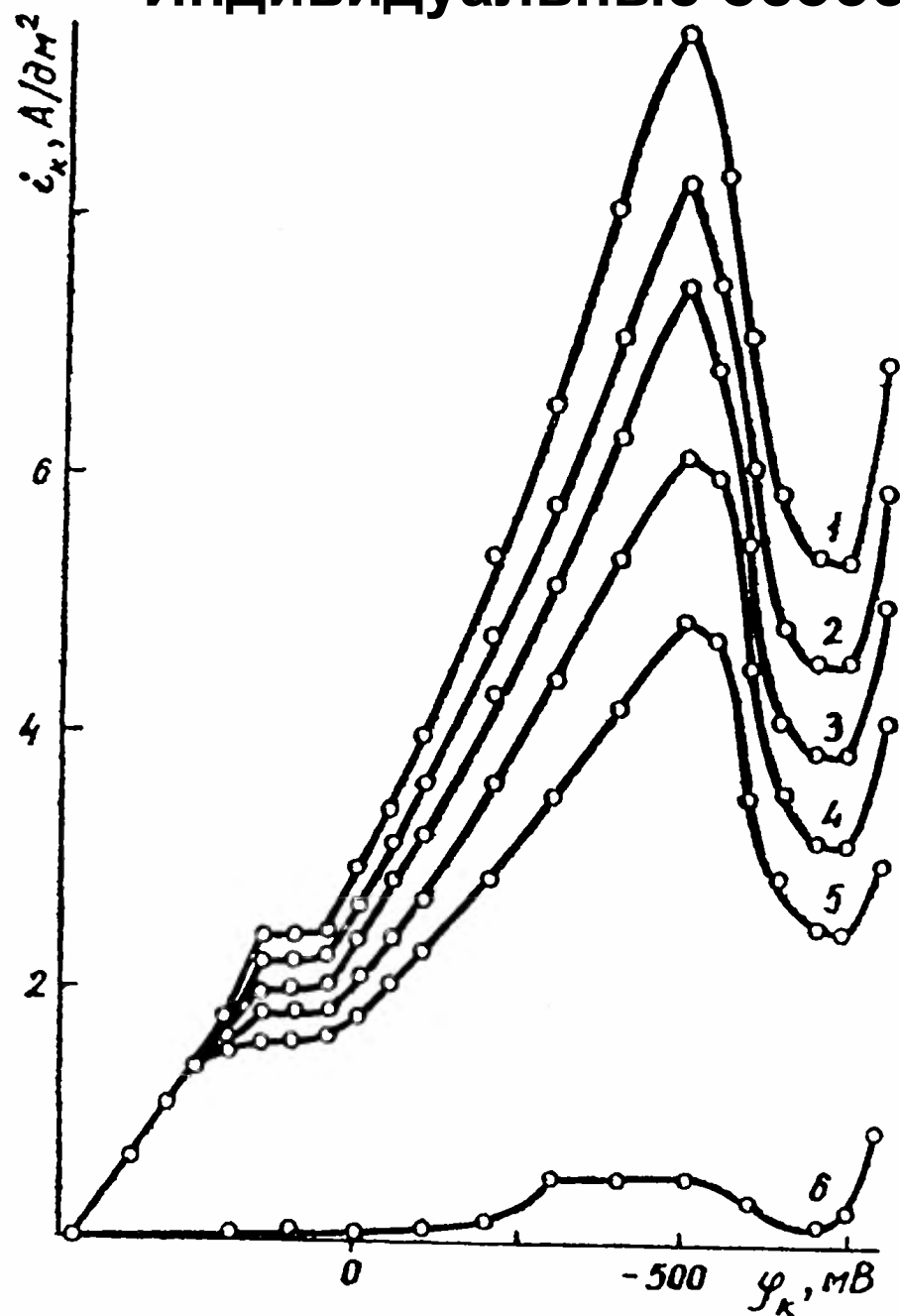


Особенность **анодных** процессов растворения металлов: пассивация



При извлечении может меняться состав поверхности, тогда кривая будет «съезжать».

Индивидуальные особенности МГП – платина: Промежуточный продукт Pt(II)

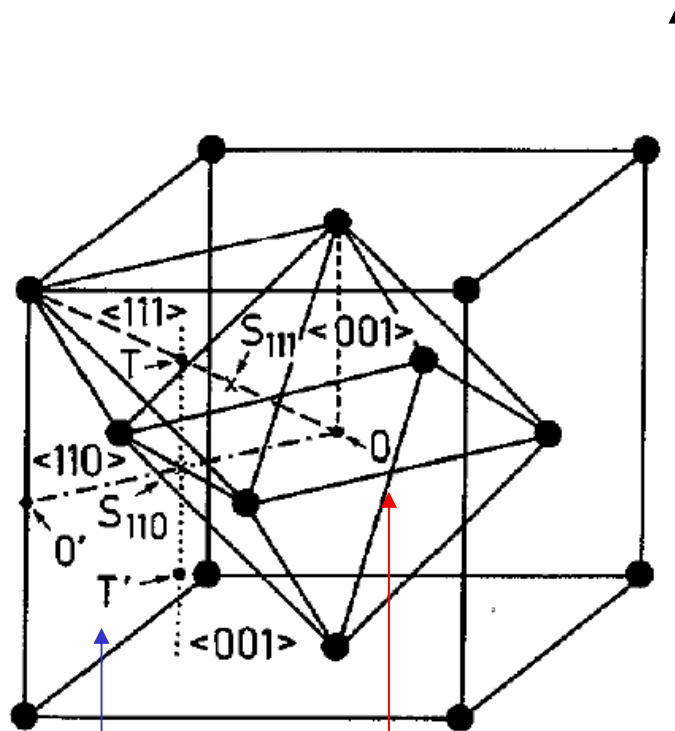


Восстановление Pt(IV) до Pt(II) – быстрое, Pt(II) до Pt – медленное, и дополнительно ингибируется в хлоридных средах адсорбцией высвобождающегося хлорида



Низкий выход по току

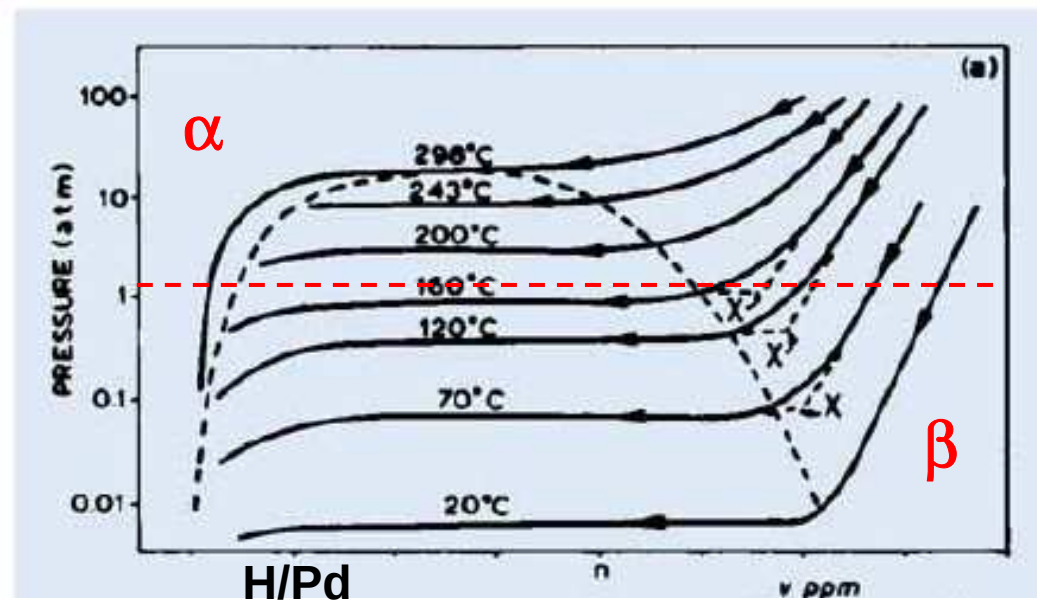
Индивидуальные особенности МГП – палладий: гидридообразование при катодном осаждении



**Октаэдрические
пустоты** ($x \leq 1$ в PdH_x)

**Тетраэдрические
пустоты** ($x > 1$ в PdH_x)

давление

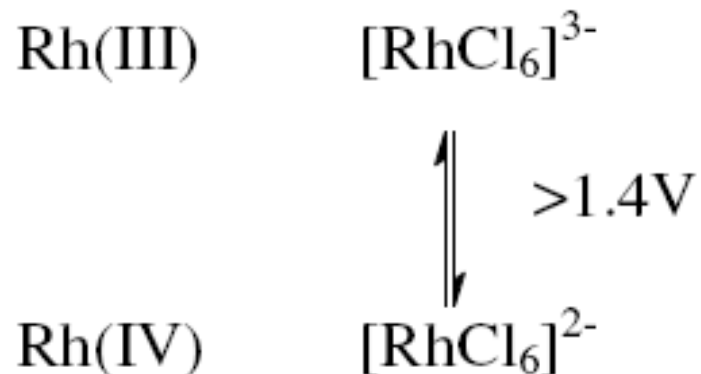


потенциал

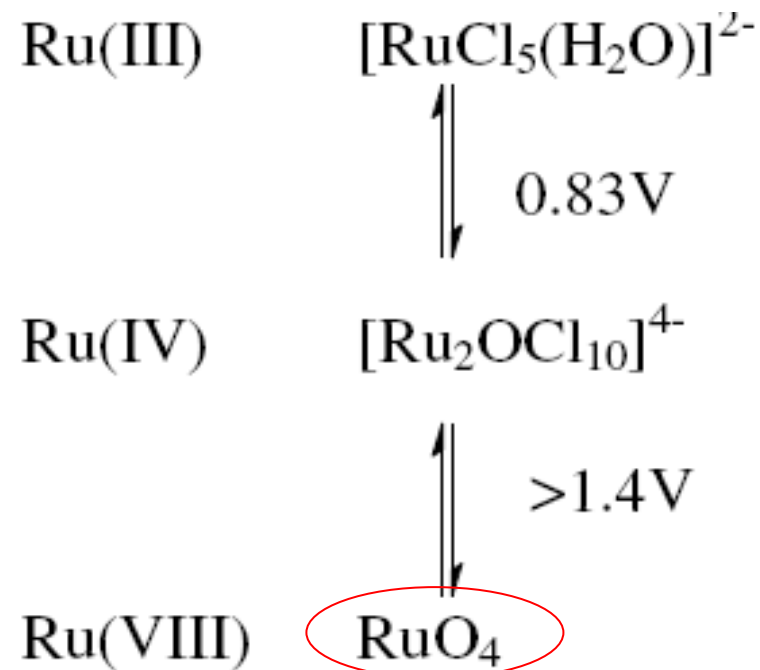
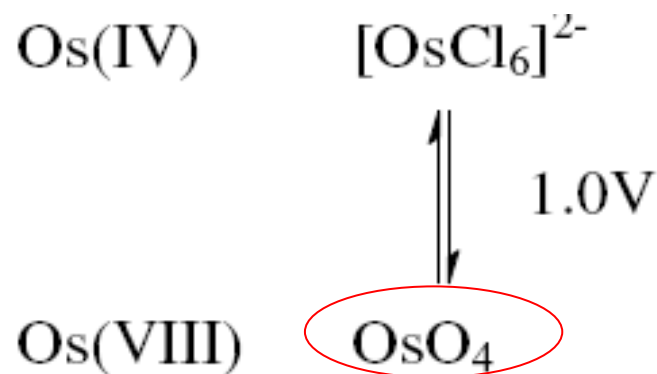


PdH_x

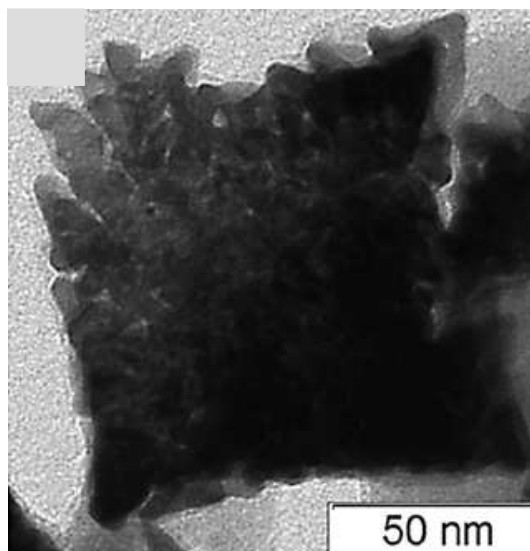
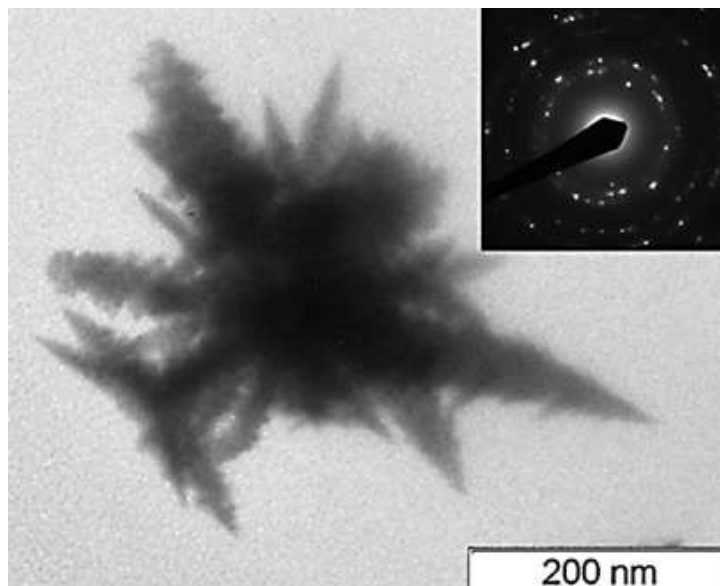
**Индивидуальные особенности других МГП:
 окисление $Rh(3+)$ на аноде, образование
 оксосоединений Ru и Os**



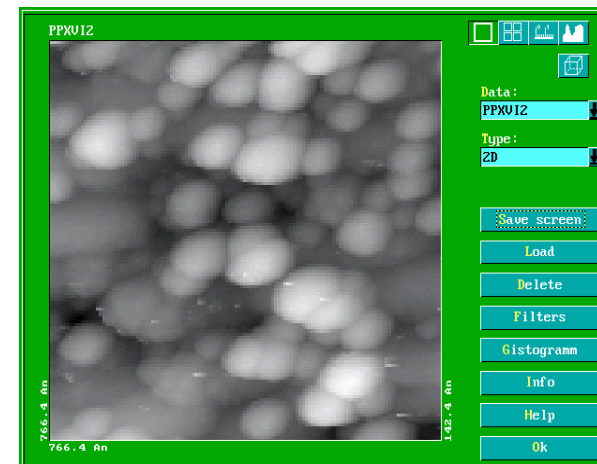
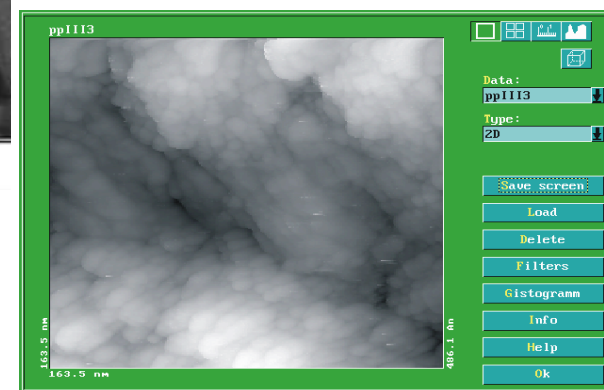
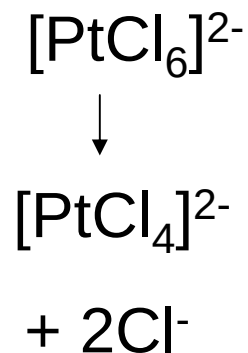
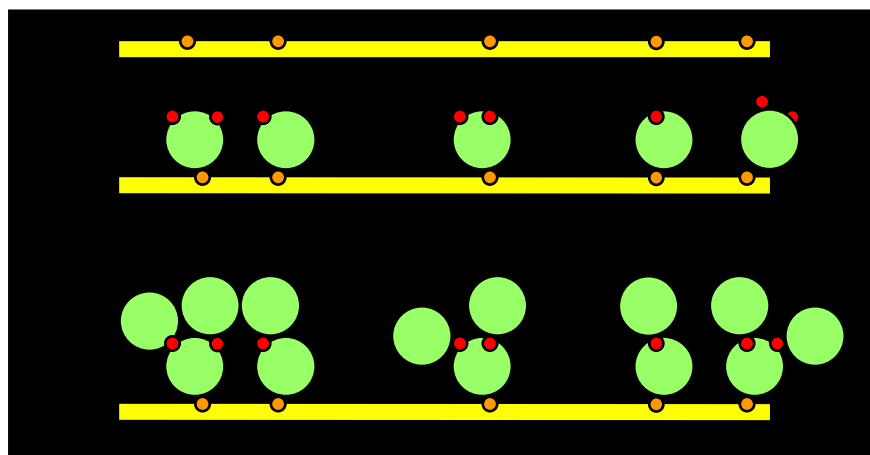
**Os и Ru лучше выделять
 химически**

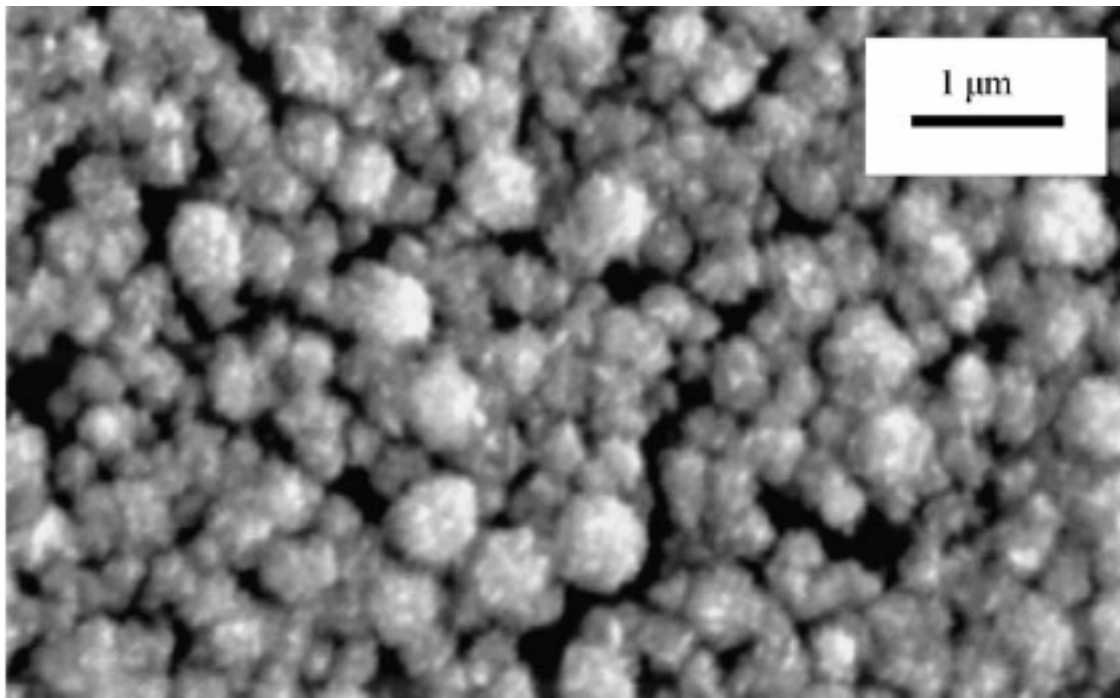


Индивидуальные особенности хлорид-содержащих электролитов

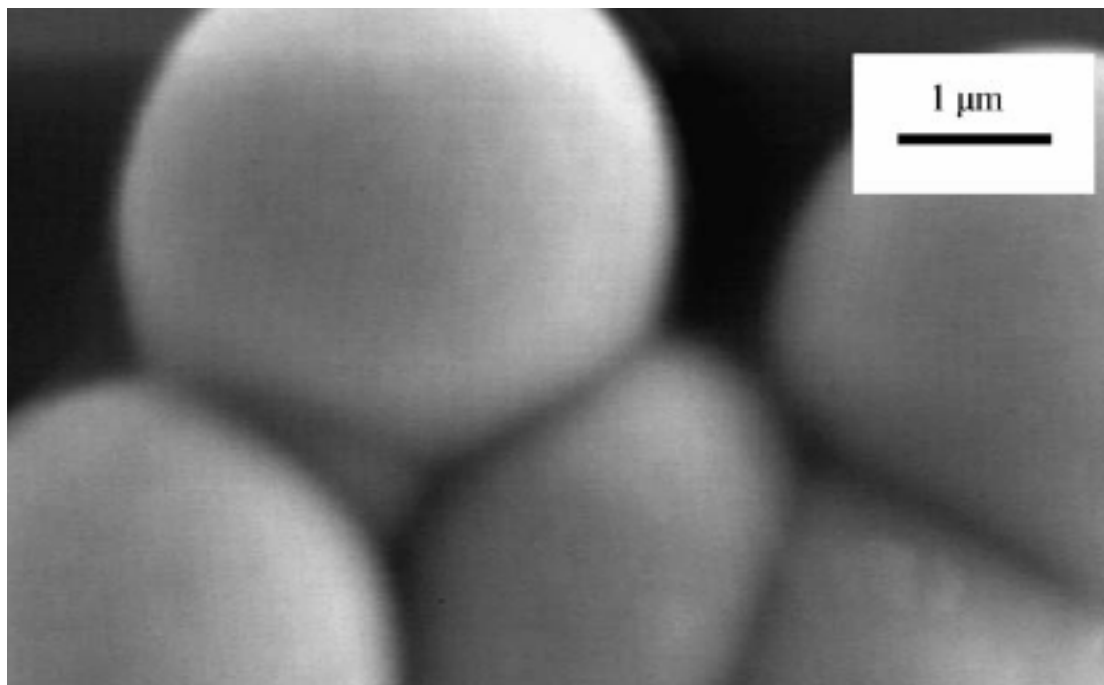


Хлоридное ингибирование роста первичных зародышей, вторичное зарождение, рыхлые и дендритные осадки.





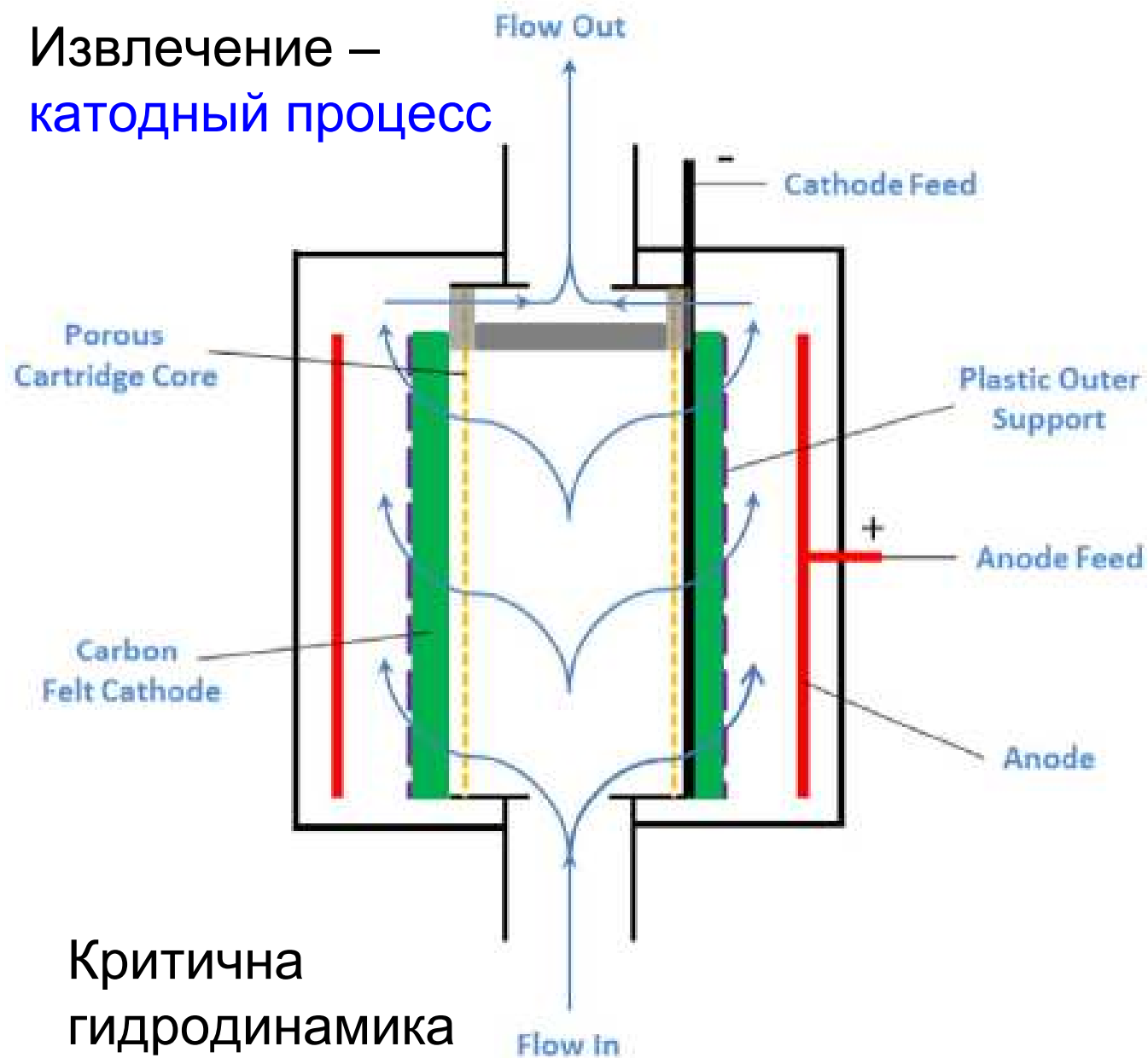
Морфология осадков при
высоких перенапряжениях



и при низких

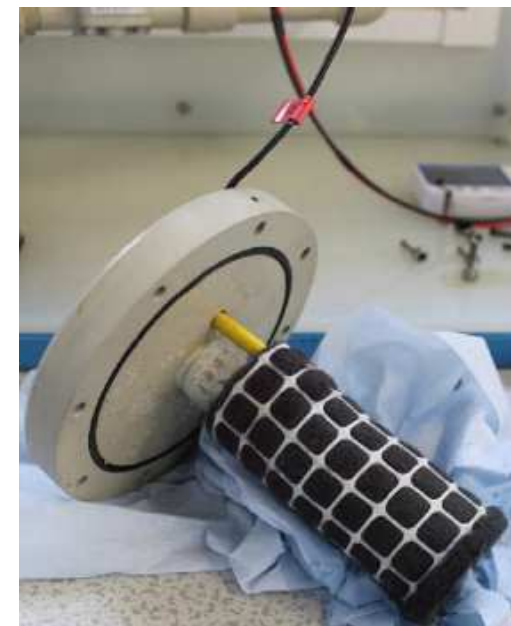
Механически устойчивы
слои не толще 1-2 мкм

Извлечение – катодный процесс

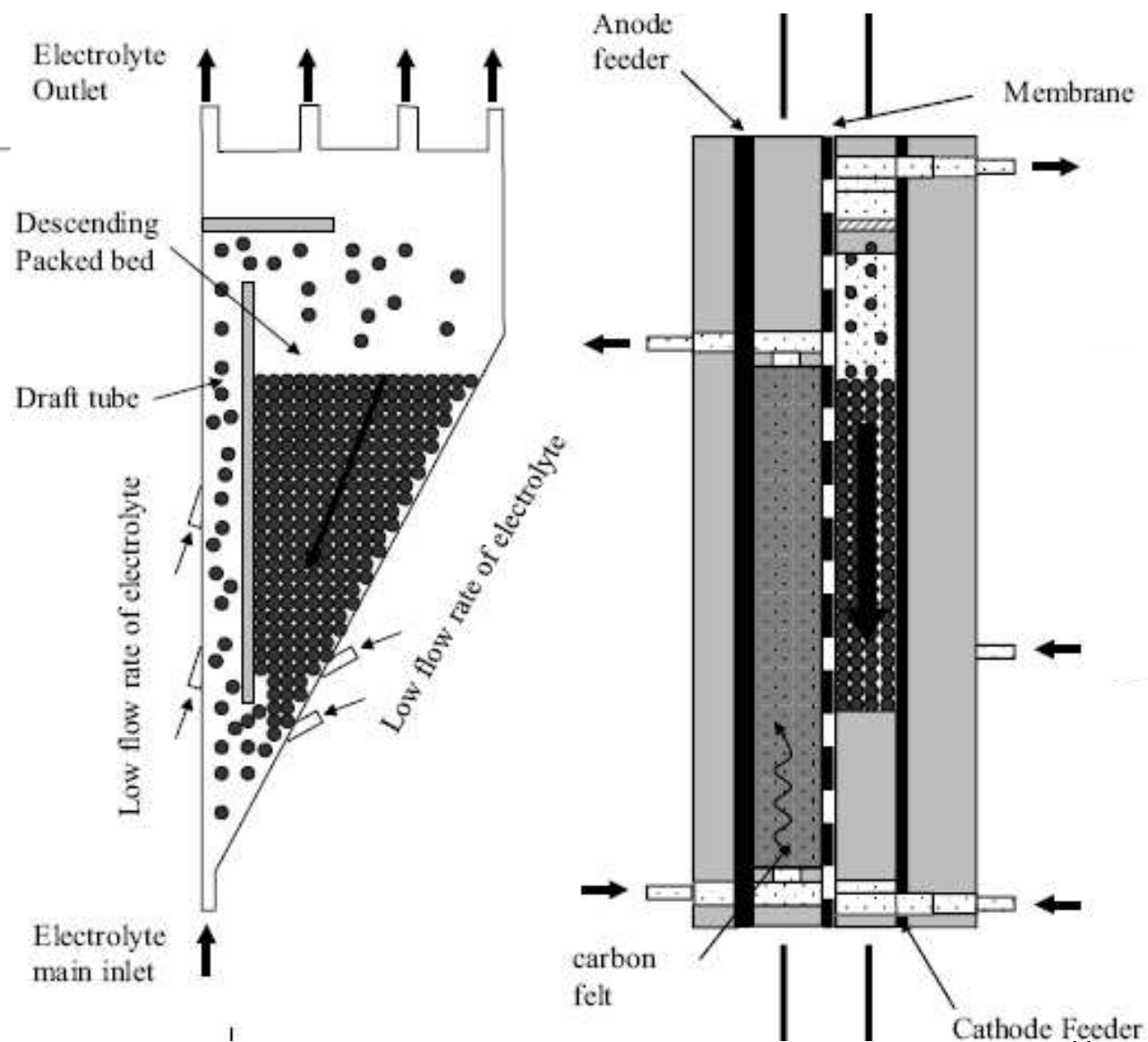
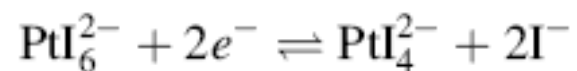
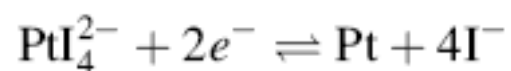


Критична
гидродинамика

Hydrometallurgy **2016**, 164, 295–303



Проточный электролизер с суспензионным катодом



RU

2 343 231



Пример – 0.2 г/л Pd при избытке Cu и Fe, степень извлечения до 99%

Проблема конструкции, нетривиальный электродный материал.

Альтернатива проточным электролизерам

А еще ультразвук?

Электрохимическое вскрытие (**анодный процесс**)
как альтернатива хлорированию?

- На самом деле часто это не прямое хлорирование
-(окисление выделяющимся на аноде хлором).
- Нужна проводимость анода (сплавление или
прессование); при не слишком низких содержаниях
серебра проводимость нарушается образующимся AgCl.

US 09/061,971

Электролиз в NH_4Cl $\xrightarrow{(\text{NH}_4)_2\text{MCl}_6}$ Растворение в NH_4OH

Модификации – растворы с комплексообразователями

Технические данные	Примеры				
	1	2	3	4	5
Соотношение импульсов тока	-	20/1	20/2	20/5	10/5
Скорость растворения, г/А.час	1,1	2,2	2,8	2,0	1,6

Альтернатива стеклянной мембране

↑
Стационарный
гальваностатический
режим

Импульсы тока обратного знака затрудняют переосаждение растворившегося металла. Импульсные режимы очень перспективны, Но более сложны в промышленной реализации.

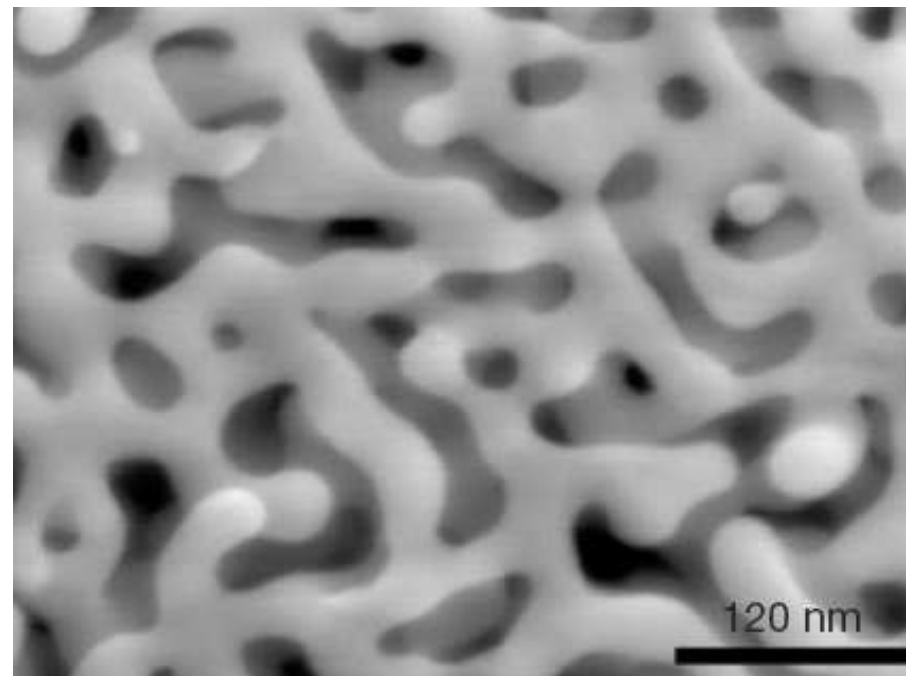
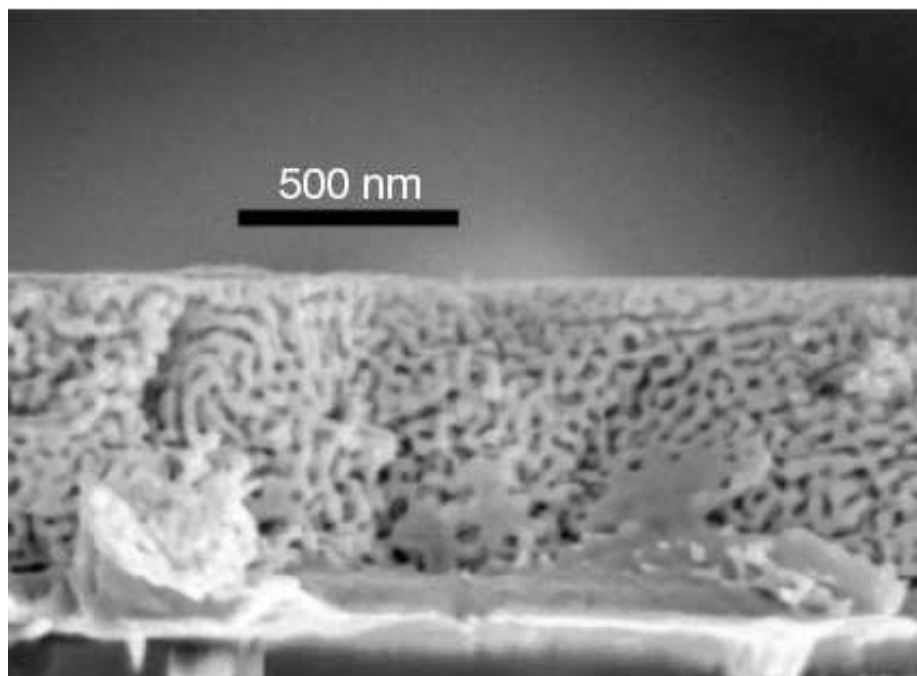
RU 2 484 154

«Извлечение в сплав»

Сплавление с медью → Селективное **анодное** растворение меди → Шлам МГП

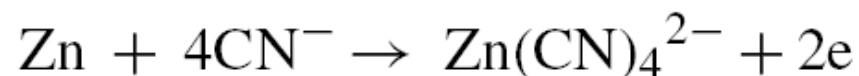
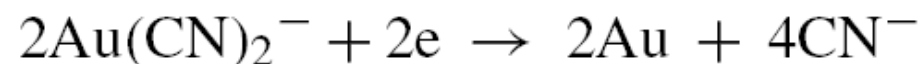
RU 2 439 176

Сплавление со свинцом → Селективное **анодное** растворение свинца → Шлам золота



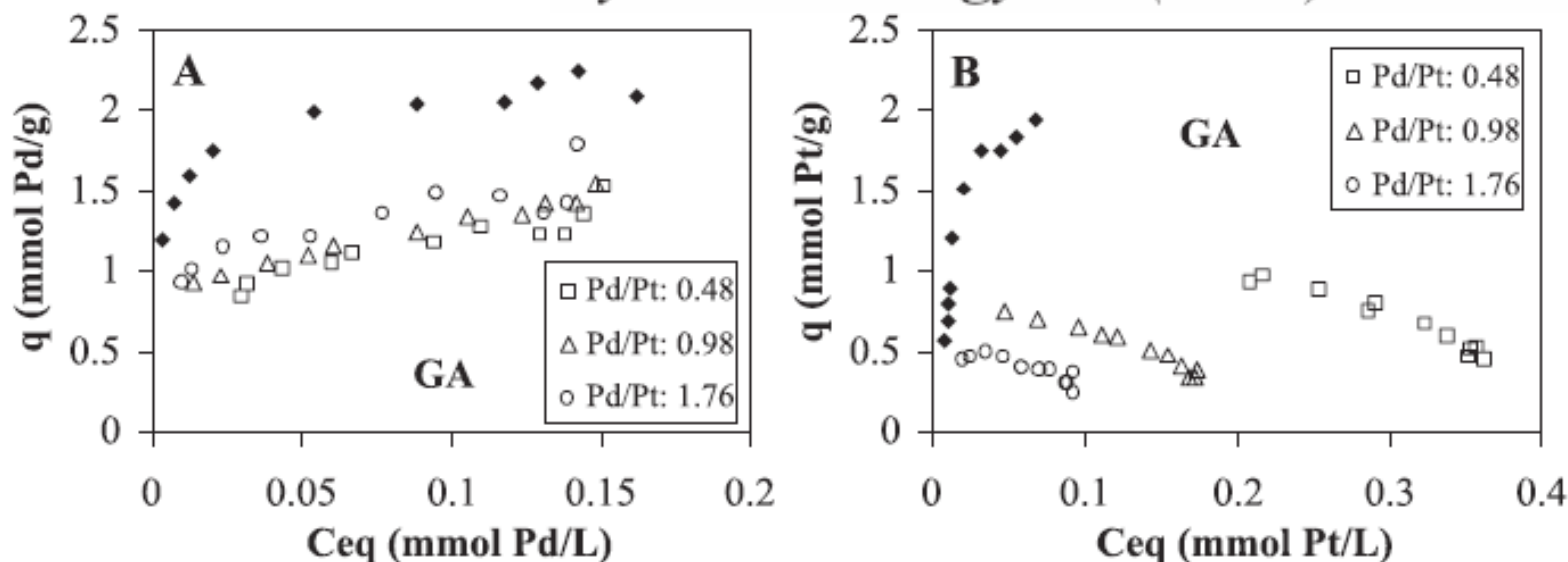
Исторически апробированные способы извлечения:

- осаждение цинком

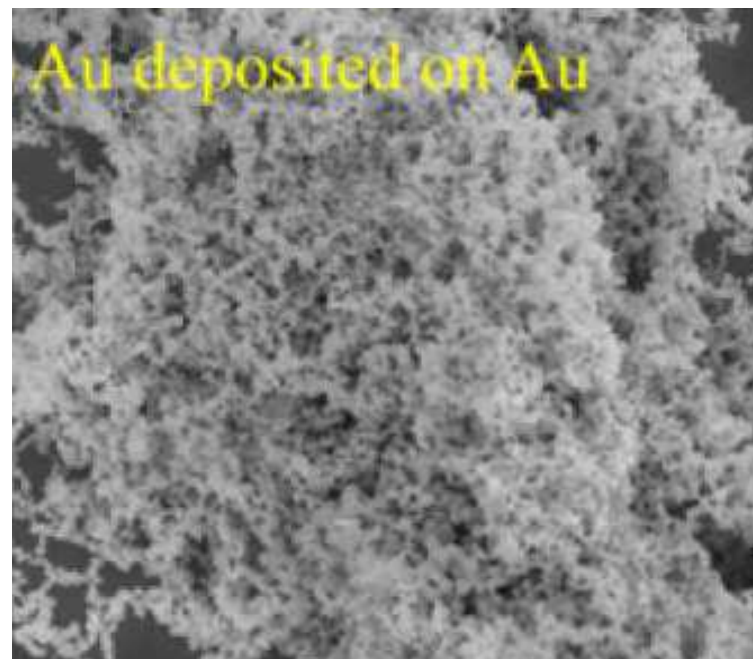
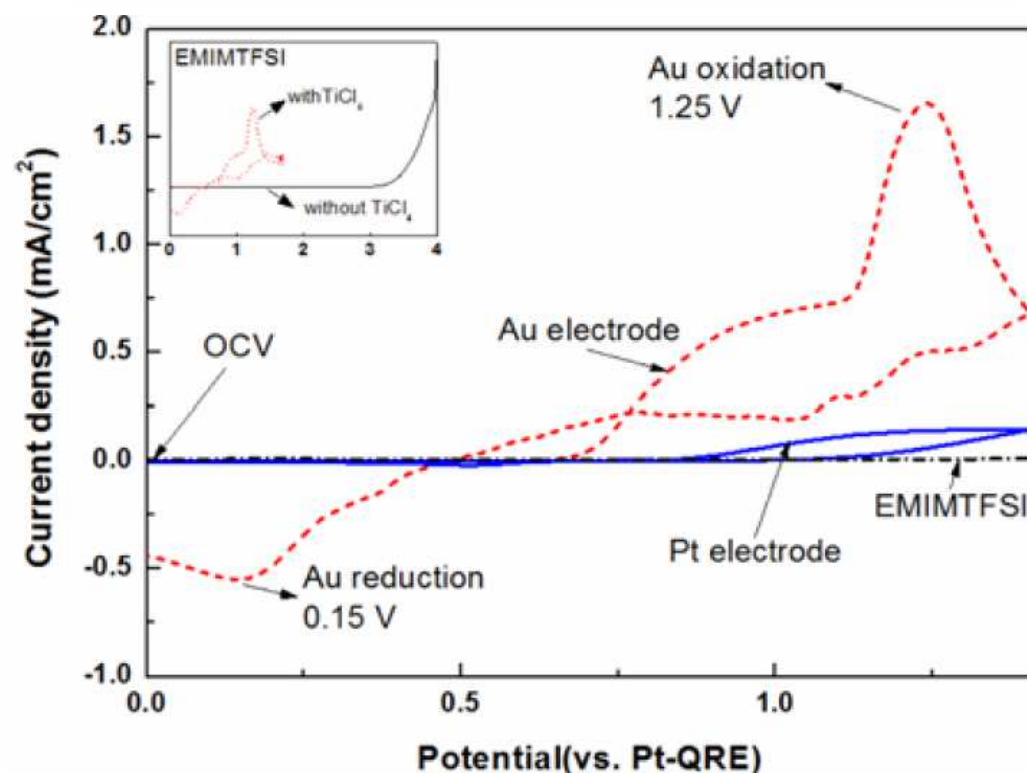
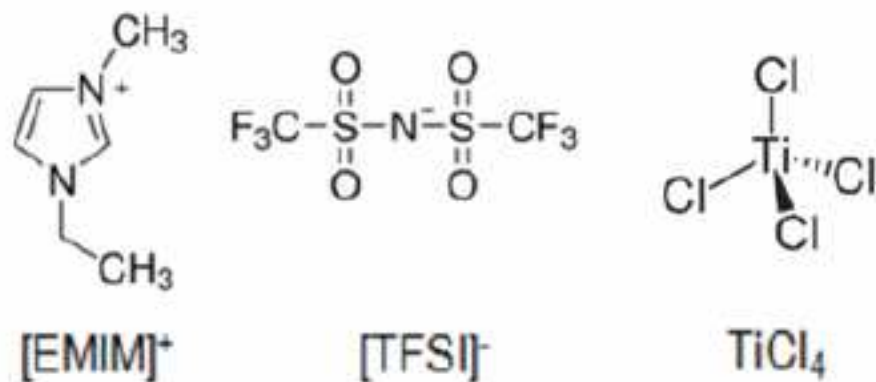


- сорбция (раньше проводили на угле, теперь появились другие сорбенты)

Hydrometallurgy 76 (2005) 131–147

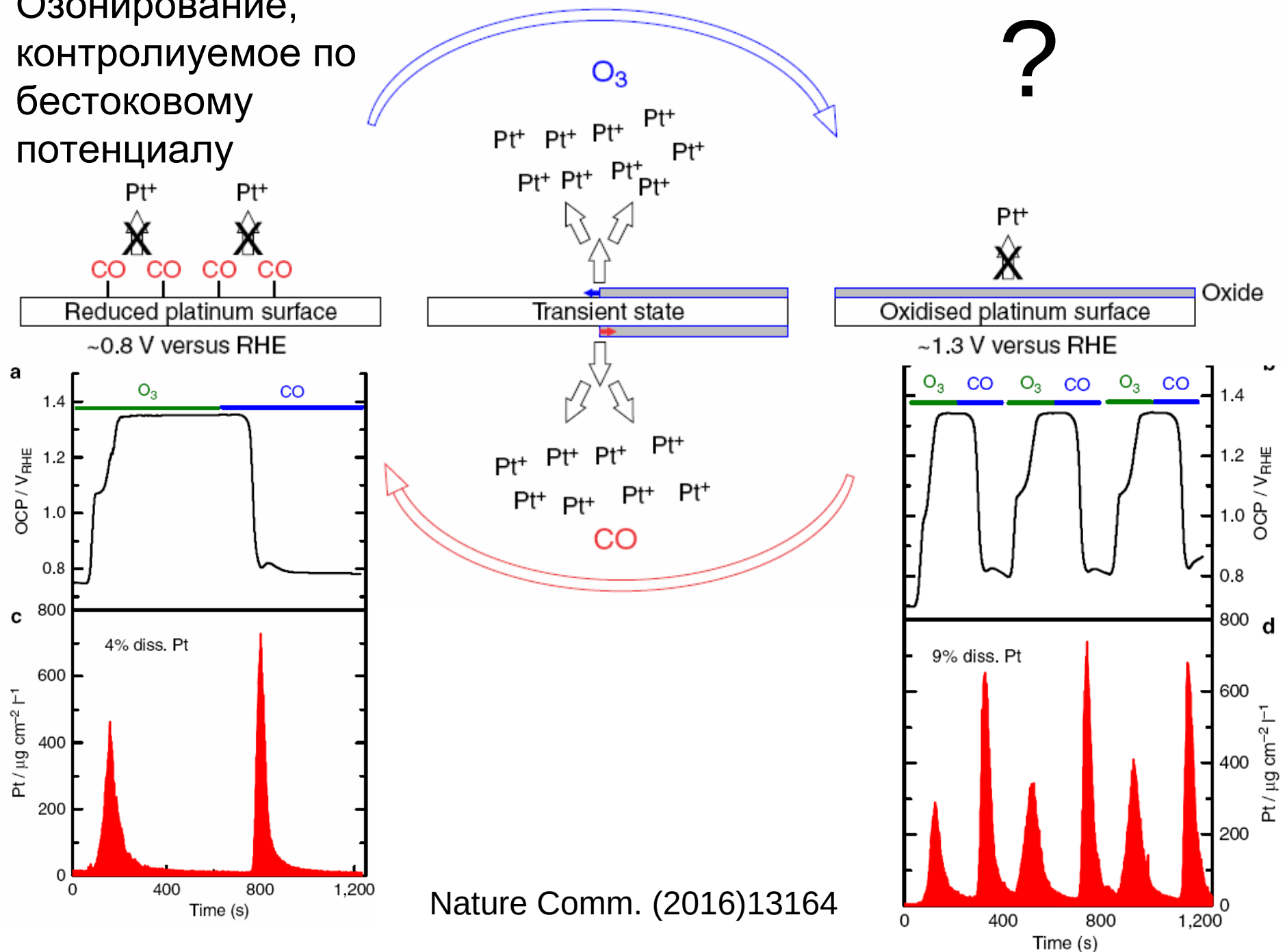


Электрохимическое рафинирование в ионных жидкостях - ?



Проблемы с электропроводностью ионных жидкостей и их чувствительностью к влаге.

Озонирование, контролируемое по бестоковому потенциалу



Nature Comm. (2016)13164

«Спокойствие и борьба»

П.В.Поляков

Именно этот подход уместен для попыток развития электрохимических технологий извлечения ДМ:

- Предельно точная характеристика состава объектов
- Лабораторные эксперименты в 3-электродной ячейке
- Лабораторный электролизер
- Масштабирование