

## Новые вехи прикладной электрохимии редких и благородных металлов

**М. С. Игумнов, Д. В. Дробот, В. И. Чернышов**

*МИХАИЛ СТЕПАНОВИЧ ИГУМНОВ — доктор технических наук, профессор кафедры общей химической технологии Московской государственной академии тонкой химической технологии (МИТХТ) им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов: разработка технологии извлечения редких и благородных металлов из вторичного сырья на основе электрохимических методов.*

*ДМИТРИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ ДРОБОТ — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии редких и рассеянных элементов МИТХТ им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов: разработка физико-химических основ технологии извлечения редких металлов из комплексного редкоэлементного сырья и получения функциональных материалов на их основе.*

*ВАЛЕРИЙ ИВАНОВИЧ ЧЕРНЫШОВ — ведущий технолог кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов МИТХТ им. М. В. Ломоносова, генеральный директор ИП «Тетран». Область научных интересов: уникальное приборостроение для исследования и разработки электрохимических процессов.*

117571 Москва, проспект Вернадского, д. 86, МИТХТ им. М. В. Ломоносова, тел./факс (095)434-84-44.

Прогнозируется качественный скачок в разработке и реализации новых электрохимических процессов в технологии редких и благородных металлов, базирующийся на вовлечении в исследовательскую и промышленную практику электрохимического оборудования нового поколения. Отмечаются хорошо просматриваемые перспективы повышения роли электрохимических процессов в технологиях металлов платиновой группы: сочетание электрохимических и экстракционных методов — многообещающая концепция в технологии редких и платиновых металлов. Электрохимический синтез координационных соединений *d*-элементов сулит интересные и неожиданные результаты в создании молекул с необычным сочетанием атомов.

Химия и технология редких и платиновых металлов — динамично развивающееся направление современной неорганической химии и наукоемких технологических процессов.

Техника ближайшего будущего (прецизионное машиностроение, материалы электронной и микропроцессорной техники, авиа- и космическое машиностроение и т.д.) немислима без широкого вовлечения редких и платиновых металлов, сплавов и соединений на их основе в процессы получения функциональных материалов нового поколения. Их потребительские свойства и качества трудно прогнозировать в деталях, но магистральное направление хорошо просматривается — они должны обеспечивать удовлетворение все возрастающих потребностей и качество жизни каждого человека.

Получение функциональных материалов на основе редких и платиновых металлов — завершающий этап технологии. Ему предшествуют многостадийные процессы извлечения ценных компонентов из природных источников и техногенного сырья (его доля в общем балансе металлов рассматриваемой группы постоянно растет), очистки, разделения близких по свойствам редких элементов и т.д. Очевидно, что развитие и со-

вершенствование этих стадий во многом определяет достижения результата в целом. Но именно на этих звеньях общей технологической цепи возникают наиболее серьезные технологические проблемы, связанные с постоянным снижением содержания ценных компонентов в природном сырье, с усложнением химического и фазового составов вторичных сырьевых источников, с ужесточением требований к охране окружающей среды и т.д. Частично эти проблемы снимаются при использовании в технологии электрохимических процессов.

Электрохимические процессы занимают особую нишу в технологии получения редких и платиновых металлов. Это обусловлено их полифункциональностью, малым расходом химических реагентов, возможностью гибкого управления процессами и проведения химических реакций, которые проблематично осуществить иными способами. Вместе с тем прикладная электрохимия имеет ряд ограничений.

Сообщение посвящено попытке обобщить некоторые, наиболее значимые достижения прикладной электрохимии редких и платиновых металлов и заглянуть в будущее. Прикладная электрохимия, опираясь на знания, получаемые в лабораториях, практически не имеет возможности давать сведения о состоянии электрохимической системы в реальных технологических процессах. В технологии используют параметры, не учитываемые, например, изменение поверхности электродов по мере протекания процесса и др., и это приводит к тому, что совершенствование существующих и создание новых технологий тормозится отсутствием данных *ab initio*, получаемых в пилотных электрохимических установках, моделирующих реальный процесс.

Разработка новых высокоэффективных процессов позволит устранить ограничения электрохимических методов. Так, большие надежды связываются с созданием и внедрением трехмерных электродов (подвижных, насыпных, псевдооживленных, проточных из углеродных материалов и др.), обладающих высокоразвитой

поверхностью и интенсивным массообменом. Такие электроды не только значительно увеличивают скорость электрохимических процессов, но и позволяют с высоким выходом по току извлекать редкие, цветные и благородные металлы из разбавленных растворов до сбросных концентраций [1—6]. Проведение электролиза при контролируемом потенциале дает возможность производить глубокую очистку электролитов от примесей и осуществлять разделение близких по химическим свойствам металлов [7, 8].

Ограничения электрохимических методов, связанные с невозможностью выделения из водных растворов электроотрицательных редких металлов (Li, La, Ce, Nd, Ti, Zr, Nb и др.) и металлов, склонных к катодной пассивации (Mo, W, Ta) устраняют, применяя методы электролиза в неводных [9] или расплавленных [10, 11] средах. При электролизе расплавов можно растворять на аноде и выделять на катоде многие металлы и сплавы, осуществлять электрохимическое рафинирование [12] и электроэкстракцию металлов [13], наносить гальванические покрытия [14], проводить переработку вторичного сырья [15, 16]. Так, переработка дезактивированных алюмопалладиевых катализаторов по технологической схеме получения первичного и рафинированного алюминия позволяет одновременно производить алюминий высокой чистоты и извлекать 98—99% палладия, без дополнительных затрат на создание специального оборудования и без нарушения показателей процесса получения алюминия. Одностадийный процесс переработки лома иридиевых тиглей, основанный на электролизе хлоридных расплавов в атмосфере хлора, приводит к сокращению числа технологических стадий и значительному повышению степени прямого извлечения иридия.

Электролиз в неводных, органических средах используют не только для выделения указанных металлов, но и для синтеза самих органических соединений [17, 19]. При этом технологические показатели процессов электрохимического синтеза могут значительно превышать показатели традиционных методов. Например, при прямом электрохимическом синтезе триэтилфосфата из белого фосфора в спиртовых растворах содержание основного вещества в образующемся продукте составляет 99,5%, выход по фосфору более 90%, а выход по току 80% [20].

Особо следует отметить роль введения органических добавок в водные электролиты. Наибольшее применение такие добавки нашли при разработке новых эффективных составов электролитов для нанесения гальванических покрытий, где они играют роль поверхностно-активных веществ и блескообразователей [21].

Создание комплексных технологий, объединяющих экстракционные и электрохимические методы, — новое и многообещающее направление. Органическое сочетание этих двух мощных методов выделения, разделения и очистки в рамках единого процесса позволяет достигать качественно новых результатов в технологии редких и платиновых металлов и повышает экологические показатели технологии в целом. Однако при разработке таких комплексных технологий следует иметь в виду, что экстрагенты, попадающие в промышленные растворы при экстракции, оказывают значительное, зачастую негативное влияние на протекание электродных процессов [22, 23]. Так, присутствие органических восстановителей и экстрагентов в солянокислых растворах затрудняет выделение платиновых металлов, которые в этих средах образуют устойчивые комплексы, особенно это

относится к выделению родия и иридия. Но если создавать определенную кислотность и вводить в электролит небольшие количества органических веществ, то можно добиться глубокой очистки иридийсодержащих растворов от примесей благородных и неблагородных металлов осаждением их на катоде [24].

Решение многих электрохимических проблем невозможно без разработки и внедрения оригинальных конструкций электролизеров, в том числе и с ионообменными мембранами. Важным достижением последних лет следует считать создание достаточно мощных (50—1000 А) многофункциональных электрохимических комплексов, которые позволяют проводить исследования электродных процессов и поддерживать с высокой точностью технологические параметры: силу тока, потенциал электрода при проведении промышленного электролиза [26].

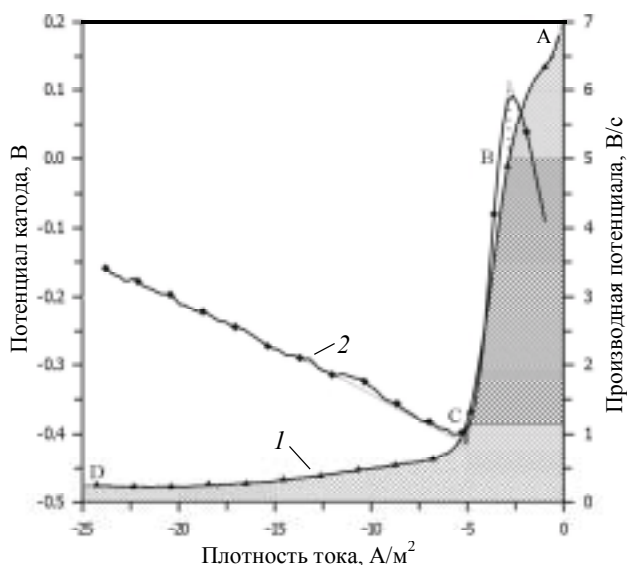
Надо отметить, что некоторые технологические процессы, разработанные еще в начале XX столетия, до сих пор не получили должного применения в технологии. К ним относятся процессы с контролируемым потенциалом, которые широко используют в аналитической химии. Применение их в промышленности позволило бы многие технологии перевести на новый качественный уровень — получать продукты заданного качества.

До настоящего времени на пути развития таких технологий стояло такое существенное препятствие, как отсутствие способа измерения потенциала электрода под током (при значениях токов, близких к промышленным). Эта проблема была решена — совместно инновационным предприятием «Тетран» и МИТХТ им. М. В. Ломоносова разработан способ измерения потенциала рабочего электрода под током и создан электрохимический исследовательско-технологический комплекс (ЭИТК) для его реализации. Сущность этого способа заключается в измерении потенциала электрода, находящегося под током, величина которого отвечает промышленным значениям (десятки и сотни ампер), при кратковременном его отключении, в получении зависимости изменения потенциала во времени с последующей обработкой данных для нахождения значения потенциала электрода.

Данный способ измерения потенциала позволяет решить ряд задач:

- 1) повышение точности измерения потенциала электрода под током;
- 2) компенсация погрешности измерения, обусловленной зарядом двойного электрического слоя;
- 3) расширение диапазона токов, в пределах которого производятся измерения потенциала электрода;
- 4) прецизионное измерение потенциала электрода при получении поляризационных кривых в различных условиях (температура, состав электролита, скорость перемешивания, поверхность электрода и т.д.);
- 5) автоматизированное измерение потенциала электрода;
- 6) измерение потенциала электрода в технологических процессах электрохимических производств с целью их автоматизации.

С помощью ЭИТК можно получать ранее недоступную технологическую информацию — зависимость скорости изменения потенциала во времени (рис. 1). Анализ этой зависимости позволяет тонко, с использованием количественных параметров, проводить соотнесение



**Рис. 1. Характеристики электрохимического процесса выделения меди из кобальтового электролита:**

1 — поляризационная кривая; 2 — кривая скорости изменения потенциала.

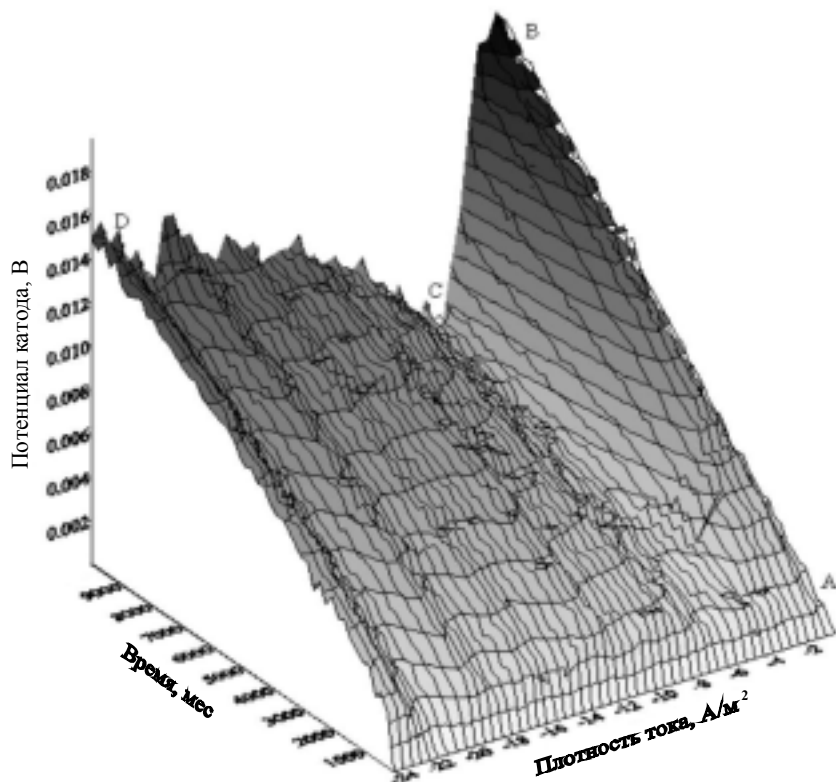
Условия процесса: концентрация меди в исходном растворе  $C_{Cu} = 100$  мг/л,  $40$  °С, без перемешивания

отдельных участков поляризационной кривой с электрохимическими процессами, которые им соответствуют.

Обработка зависимости изменения потенциала во времени при отключении тока дает новое, трехмерное изображение поляризационной кривой (рис. 2). Оно представляет собой совокупность кривых изменения потенциала при отключении тока. Одно из сечений — это классическая поляризационная кривая, а поверх-

ность — изменение потенциала во времени. Эта поверхность содержит информацию о динамическом изменении потенциала, который определяется как диффузией ионов в приэлектродном слое, так и электрохимическими реакциями, проходящими на поверхности электрода и в объеме электролита. Такая информация открывает возможности для создания методов более тонкого управления электрохимическими процессами. Зная реальные значения потенциала электрода, результаты электрохимических исследований можно переносить на действующие или разрабатываемые технологические процессы. Покажем это на примере процесса выделения меди из кобальтового электролита. Зависимость рабочего тока от концентрации ионов меди (имеющая в своей основе метод полярографии) (рис. 3) дает возможность контролировать содержание меди в электролите, не привлекая аналитические методы для ее определения.

Использование электролиза при контролируемом потенциале позволяет проводить разделение металлов с близкими потенциалами выделения, например пары платина—палладий. Эти металлы практически всегда содержатся вместе в природных источниках. Химические свойства этих металлов близки, и проблема их разделения представляет серьезную технологическую задачу, для решения которой используют экстракцию, ионный обмен и другие химические методы разделения. Применение электрохимических процессов с контролируемым потенциалом позволяет в одном аппарате осуществлять разделение металлов с выделением их в металлическом виде.



**Рис. 2. Трехмерное представление поляризационной кривой выделения меди из кобальтового электролита.**

Условия процесса:  $C_{Cu} = 100$  мг/л,  $40$  °С,  $pH = 3,0$ , скорость перемешивания  $5$  с<sup>-1</sup>

Таблица 1

Основные области применения электрохимического исследовательско-технологического комплекса (ЭИТК)	
Область применения ЭИТК	Эффект использования ЭИТК
Электроэкстракция металлов	Повышение выхода по току Повышение производительности Повышение чистоты выделяемого металла Повышение степени извлечения металла Подавление побочных реакций Автоматическая оптимизация параметров процесса (скорость перемешивания, температура, pH, поверхность электродов и т.п.)
Электрохимическое разделение металлов	Увеличение степени разделения металлов Повышение производительности
Получение гальванических покрытий	Контроль качества покрытия в процессе получения Получение покрытий заданной толщины, состава, качества и возможно структуры Возможность работы с более разбавленными, по сравнению со стандартными, электролитами Снижение эффекта наводораживания покрытий Контроль качества электролита непосредственно в технологическом процессе
Электрохимический синтез органических соединений	Повышение чистоты получаемых соединений Совершенствование технологии синтеза Подавление побочных реакций
Химические источники тока	Создание «интеллектуальных» батарей с системой контроля состояния элементов и системой экспресс-зарядки Увеличение срока службы аккумуляторных батарей и их надежности

Таблица 2

## Примеры применения электрохимического исследовательско-технологического комплекса в технологических процессах

Характеристики процесса	Показатели		
<b>Разделение платины и палладия из солянокислого электролита при их совместном присутствии (K<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>], K<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>], концентрация HCl 100 г/л)</b>			
Начальная концентрация, мг/л	Pt 500; Pd 950		
Остаточная концентрация, мг/л	Pt 1,20; Pd 2,20		
Потенциал выделения, В			
1 стадия	+ 0,35		
2 стадия	+ 0,05		
Степень извлечения, %	Pt 99,7; Pd 99,7		
Содержание основного компонента, %			
1 стадия	Pt 23,7; Pd 76,3		
2 стадия	Pt 80,9; Pd 19,1		
<b>Извлечение меди из электролита для получения кобальта</b>			
	П р и п о т е н ц и а л е		
	+ 0,10 В	– 0,30 В	– 0,40 В
Скорость перемешивания, с <sup>-1</sup>	5	5	5
Температура, °С	40	40	40
Содержание кобальта в катодном осадке, % (масс.)	< 0,02	< 0,02	5,0
Содержание меди в электролите, мг/л	< 0,12	< 0,12	< 0,12
<b>Извлечение серебра из отработанного фиксажного раствора и золота из отработанного электролита золочения</b>			
	<b>Ag</b>	<b>Au</b>	
Емкость электролизера, л	450	20	
Максимальная производительность, г/ч	180	50	
Потенциал выделения, В	–0,4	–1,2	
Чистота извлеченного металла, %	99,99	99,99	
Степень извлечения металла, %	99,9		
Остаточная концентрация, мг/л		< 0,1	

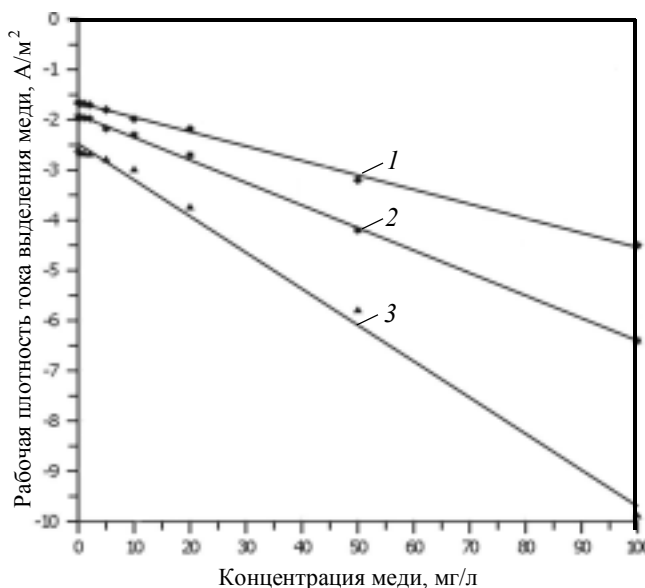


Рис. 3. Зависимость рабочей плотности тока выделения меди от ее концентрации в электролите:

1 — без перемешивания; 2 — скорость перемешивания  $5 \text{ с}^{-1}$ ;  
3 — скорость перемешивания  $10 \text{ с}^{-1}$ .  
 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 2,5$ , потенциал катода  $E = -0,3 \text{ В}$

В случае классической поляризационной кривой процесса выделения платины и палладия при совместном их присутствии ее участки, соответствующие процессам восстановления платины и палладия, перекрывают друг друга, так что получить полное разделение металлов не удастся. Если же проводить технологический процесс при контролируемом потенциале, то из электролита, содержащего платину и палладий с концентрациями 0,5 и 0,95 г/л соответственно, в первую очередь на катоде выделяется сплав Pd-Pt с содержанием палладия 76,31%. При последующем доизвлечении металлов выделяется сплав Pd-Pt с содержанием палладия 19,10%. Кроме того, можно ожидать, что использование комплексообразователей сузит участки выделения палладия и платины, что значительно улучшит технологические показатели процесса.

Таким образом, есть все основания утверждать, что внедрение в химическую технологию электролиза при контролируемом потенциале позволит значительно расширить область применения электрохимических способов получения продукции при повышении ее качества.

Основные области применения ЭИТК и ожидаемые результаты приведены в табл. 1 и 2.

Еще одной перспективной областью применения электрохимических процессов является создание техно-

логии для переработки вторичного сырья. В частности, электрохимическую технологию можно успешно использовать для переработки Al-Pd-катализаторов, при этом можно подобрать оптимальные варианты технологии в зависимости от содержания в них Pd, концентрации органических и неорганических примесей, полиморфной модификации основы катализатора (табл. 3) [15, 16].

По первому варианту можно перерабатывать катализаторы на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Идея способа заключается в «питании» промышленных алюминиевых электролизеров, предварительно прокаленных при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , дезактивированным алюмопалладиевым катализатором. Катализатор растворяется в криолитном расплаве, образуя оксидно-фторидные комплексы. При их восстановлении на катоде осажается первичный алюминий, в котором и концентрируется палладий. На графитовом аноде выделяется кислород, который взаимодействует с материалом анода с образованием диоксида углерода. На второй стадии первичный (черновой) алюминий сплавляют с медью и подвергают электрохимическому рафинированию по трехслойному методу. В результате на катоде выделяется металл высокой чистоты. В анодном остатке накапливается палладий, который осажается в виде 40—60%-ного (по содержанию палладия) сплава с медью и алюминием. Этот концентрат используется для дальнейшего аффинажа палладия.

По второму варианту преимущественно перерабатывают катализаторы на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Измельченный катализатор растворяют в 10 M соляной кислоте при  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  в присутствии окислителей — хлора или пероксида водорода. Палладий вместе с алюминием переходит в раствор, из которого его выделяют электролизом на плоских титановых катодах. Катодный осадок является исходным концентратом для аффинажа палладия. На графитовом аноде выделяется хлор.

По третьему варианту преимущественно перерабатывают катализаторы на основе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Измельченный и прокаленный при  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  катализатор обрабатывают раствором 6 M соляной кислоты при  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  в присутствии окислителя. Пульпу фильтруют, осадок промывают на фильтре 2 M раствором соляной кислоты. Раствор, содержащий палладий, направляют на электролиз в пятикамерные электролизеры фильтр-прессного типа с катионообменными мембранами, разделяющими катодные и анодные пространства. В первой катодной камере в качестве катода используют плоский титановый электрод, во второй — трехмерный проточный катод из графитизированного войлока. В электролизер отдельно подаются в катодные камеры солянокислый палладийсодержащий раствор, а в анодные — раствор серной кислоты или ее солей. На аноде (из свинца или платинированного титана) преимущественно выделяется

Таблица 3

Варианты электрохимической технологии для переработки дезактивированных Al-Pd-катализаторов.

Состав катализаторов:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  90—95%, Pd 0,4—0,5%, примеси 4—9%

Вариант	Катализатор	Тип электролитического процесса	Получаемые продукты	Содержание палладия в концентрате, %
I	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Электролиз расплава	Концентрат (40—60% Pd)	98,5—98,8%
II	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Электролиз с плоским катодом	Концентрат (85—90% Pd), раствор $\text{AlCl}_3$	98,3—98,5%
III	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Электролиз с трехмерным катодом и мембраной	Концентрат (70—80% Pd)	98,9—99,2%

кислород и незначительное количество хлора. Сочетание трехмерного катода, мембран и принципа раздельного питания анодных и катодных камер обеспечивает глубокое (до 1 мг/л) извлечение палладия и, что также немаловажно, анодный процесс сводится к преимущественному выделению кислорода. Таким образом, представленные варианты электрохимических методов позволяют не только эффективно перерабатывать различные виды вторичного сырья, но и решать экологические проблемы.

Роль металлов платиновой группы, особенно редких платиновых металлов, с каждым годом становится все более значимой. Широкий спектр областей применения редких платиновых металлов, где они не имеют приемлемой альтернативы, служит побудительным мотивом для направленного поиска новых технологических решений.

Как было указано выше, новым перспективным направлением в технологии платиновых металлов является объединение в одном промышленном производстве электрохимических и экстракционных методов. Экстракционно-электрохимические технологии используют наиболее эффективные приемы обоих методов, что позволяет создать гибкий, экономически оправданный и технологически непротиворечивый процесс. Принципиальная схема производства платиновых металлов с использованием экстракционных и электрохимических процессов приведена на рис. 4.

В этой технологии электрохимические методы используют для выделения благородных металлов из маточных растворов после осаждения малорастворимых солей платиновых металлов и рафинатов палладиевого и платинового каскадов, а также для переработки резкстрактов олова и железа. Выделение платиновых металлов Pt, Pd, Rh, Ir из маточных растворов до концентраций менее 1 мг/л не вызывает трудностей. Процесс осуществляют на каскаде из четырех последо-

вательно соединенных электролизеров, из них последний электролизер — мембранный с трехмерными проточными катодами из графитизированного войлока.

Более трудной является проблема выделения платиновых металлов, особенно родия и иридия, из рафинатов платинового и палладиевого каскадов. Рафинаты экстракционного платинового каскада имеют сложный состав: платина до 0,5 г/л, палладий 0,8—2,0 г/л, родий 0,2—0,3 г/л, иридий 0,7—1,0 г/л, железо до 0,01 г/л. Кроме того, растворы обладают высокой кислотностью (130—150 г/л) и содержат органические вещества, переходящие в рафинат при экстракции.

Нами проведено исследование процессов электрохимического выделения платиновых металлов Pt, Pd, Rh, Ir из солянокислых растворов в присутствии экстрагента трибутилфосфата. Установлено, что изменение концентрации соляной кислоты (от 0,5 до 5 М) и наличие экстрагента незначительно влияет на электрохимические процессы выделения платины и палладия. Так, потенциалы начала электрохимического выделения палладия и платины при изменении кислотности от 0,5 до 5 М HCl смещаются в отрицательную сторону на 0,05—0,08 В, а добавление в электролит 0,05 мл/л трибутилфосфата практически не изменяет вид поляризационных кривых выделения платины и палладия. В то же время изменение кислотности и наличие экстрагента, а также нефтяных сульфоксидов и октанол, оказывает сильное влияние на электрохимические процессы выделения родия и иридия. Увеличение кислотности от 0,5 до 5 М HCl и добавка трибутилфосфата (0,05 или 0,10 мл/л) приводят к смещению потенциала начала выделения родия на 0,77 В, а иридия на 1,16 В по сравнению со стандартными значениями, что затрудняет выделение этих металлов из рафинатов платинового и палладиевого каскадов.

Для электрохимического выделения родия и иридия необходимо предварительно нейтрализовать рафинат до содержания 15—20 г/л HCl, а электролиз проводить при высокой плотности тока, более 25 А/дм<sup>2</sup>. В этих условиях одновременно с электрохимическим выделением платиновых металлов осуществляется окисление органических веществ и разрушаются комплексы родия и иридия. Кроме того, в ходе электролиза происходит подщелачивание электролита в прикатодном пространстве, что приводит к осаждению гидроксидов металлов примесей, на которых адсорбируются родий и иридий. Совокупность всех этих процессов обеспечивает более полное выделение из растворов всех платиновых металлов.

Результаты испытаний по переработке промышленных рафинатов платинового каскада в титановом электролизере емкостью 250 литров с титановыми катодами и графитовыми анодами после нейтрализации до

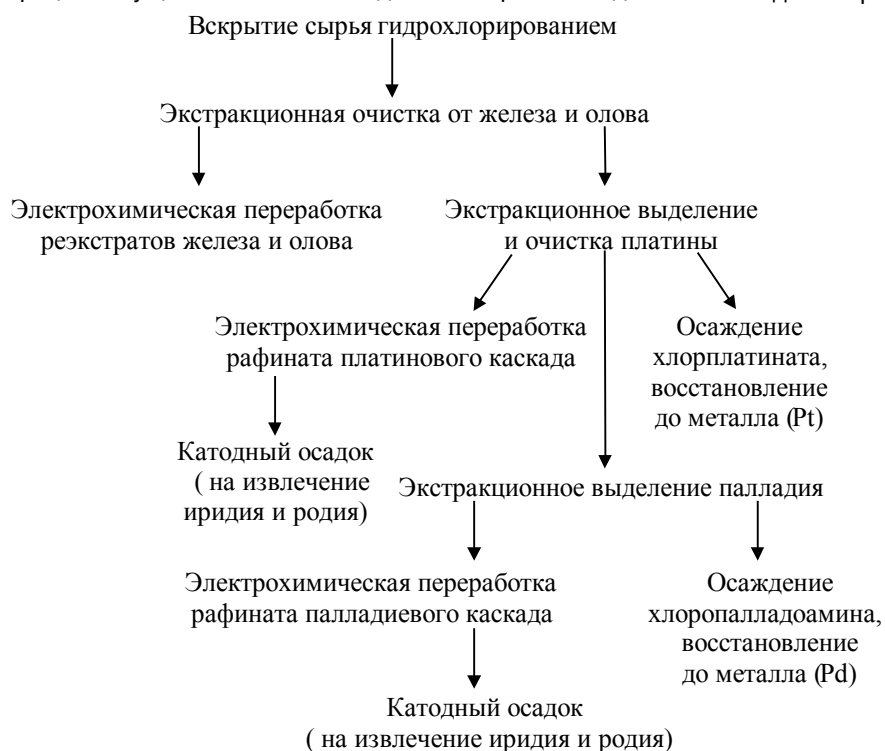


Рис. 4. Принципиальная схема производства платины и палладия по экстракционно-электрохимической технологии

Показатели электрохимической технологии переработки платиновых и палладиевых рафинатов

Условия электролиза				Состав раствора, мг/л					
сила тока, А	напряжение, В	объем раствора, л	время электролиза, ч	Rh	Ir	Pt	Pd	Fe	HCl*
800	7,3	300	3	Исходный раствор					
				165	780	415	1600	12	18
				После электрохимической обработки					
				<10	14	22,0	<10	<10	
850	7,8	320	3	Исходный раствор					
				273	540	471	2100	16	20
				После электрохимической обработки					
				<10	14,2	12,7	<10	<10	
750	6,9	290	4	Исходный раствор					
				216	974	397	1760	<10	16
				После электрохимической обработки					
				<10	11,5	<10	<10	<10	

\* После нейтрализации исходного рафината.

кислотности 10—20 г/л HCl (табл. 4) показали высокую эффективность этой технологии.

В результате электрохимической обработки рафината после его нейтрализации до кислотности 16—20 г/л HCl содержание платиновых металлов в электролитах снижается до 10—30 мг/л. Такие растворы можно эффективно перерабатывать вместе с маточными растворами в электролизере с проточными трехмерными катодами из углеродных материалов. При этом концентрация по всем платиновым металлам снижается до 1 мг/л. Катодный осадок, получаемый при переработке рафинатов, содержит, % (масс): Pt — 4,5—7,8; Pd — 26,6—29,4; Rh — 2,4—7,1; Ir — 0,4—2,6. Он является исходным концентратом для извлечения родия и иридия.

Таким образом, комбинирование электрохимических процессов с другими непрерывными процессами, в частности с экстракционными, позволяет создавать уникальные высокоэффективные экологически чистые технологии переработки первичного и вторичного сырья.

Еще одна область, где перспективно использование электрохимических процессов, связана с разработкой фундаментальных принципов и созданием технологий управляемого синтеза материалов со специальными свойствами. До недавнего времени электрохимические технологии несправедливо мало использовали в решении этих важнейших задач современного материаловедения.

На наш взгляд, особо эффективные результаты даст введение электрохимической технологии в управляемый синтез наноразмерных порошков тугоплавких металлов (Re, Mo, W), их сплавов, твердых растворов соответствующих оксидов. Прекурсорами для получения таких материалов служат индивидуальные и биметаллические оксометоксопроизводные металлов (Re, Mo, W)<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(OMe)<sub>16</sub> и (Re, Mo, W)<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(OMe)<sub>12</sub>, которые получают электролизом в неводных средах. Состав комплексов зависит от условий проведения электролиза. Это открывает новые возможности в химии координационных соединений d-элементов и в разработке компактных технологических схем. С высокой степенью вероятности можно полагать, что это направление сулит интересные

и неожиданные результаты в создании молекул с необычным сочетанием атомов.

\* \* \*

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 00-03-32527 «Закономерности электрохимического синтеза, строения и термодинамических свойств биметаллических оксометилатов рения, молибдена и вольфрама» и гранта МНТП Минобразования РФ Т.П.003. Научные исследования высшей школы в области химии и химических продуктов — «Методы «мягкой» химии в технологии получения материалов на основе редких d-элементов V—VII групп Периодической системы».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Цапах С.А., Волков А.В., Ротинян А.Л. Ж. прикл. химии, 1986, т. 61, № 3, с. 457.
2. Кипарисов С.С., Бескин А.Л., Коржилов С.Б. Трехмерные электроды и процессы извлечения металлов из промышленных стоков. М. 1987, МЦМ СССР, ЦНИИцветмаш-экономика и информация, вып. 3, 64 с.
3. Варенцов В.К. Интенсификация электрохимических процессов. Сб. научных трудов Института электрохимии им. А.Н. Фрумкина. Под ред. А.П. Томилова. М.: Наука, 1988, 216 с.
4. Варенцова В.И., Варенцов В.К. Цвет. металлы, 1997, № 1, с. 46.
5. Белов С.Ф., Ерофеев С.А., Игумнов М.С. Изв. высш. учеб. заведений. Цвет. металлур., 1991, № 3, с. 34.
6. Игумнов М.С. Тез. докл. Межресп. конф. Прогрессивные технологии электрохимической обработки металлов и экология гальванических производств. Волгоград, 1990, с. 165.
7. Речниц Г.А. Электролиз при контролируемом потенциале. Л.: Химия, 1967, 102 с.
8. Чернышов В.И., Чернышова О.В., Буслаева Т.М., Дробот Д.В. Новые технологии — 21 век, 2000, № 4, с. 34.
9. Фиалков Ю.Я., Грищенко В.Ф. Электровыделение металлов из неводных растворов. Киев: Наукова Думка, 1985, 240 с.
10. Справочник по электрохимии. Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981, 486 с.

11. Делимарский Ю.К. Электрохимия ионных расплавов. М.: Металлургия, 1978, 248 с.
12. Кононов А.И., Кузнецов С.А. Поляков Е.Г. Тез. докл., 4 Европ. конф. по материалам и технологиям. С.-Петербург, 1993, с. 100.
13. Константинов В.И. Электролитическое получение тантала, ниобия и их сплавов. М.: Металлургия, 1977, 240 с.
14. Авт. свид. СССР № 1601203, 1990.
15. Белов С.Ф., Игумнов М.С., Ловчиновский И.Ю. Цвет. металлы, 1997, № 5, с. 46.
16. Белов С.Ф., Игумнов М.С., Ловчиновский И.Ю. Там же, 1997, № 6, с. 39.
17. Томилов А.П., Майрановский С.Г., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. Электрохимия органических соединений. Л.: Химия, 1968, 324 с.
18. Байзер М. Электрохимия органических соединений. М.: Мир, 1976, 249 с.
19. Турыгин В.В. Игумнов М.С., Томилов А.П. Электрохимия, 1999, т. 35, № 3, с. 329.
20. Турыгин В.В. Автореф. дисс. ... канд. тех. наук. Москва, 1999, 21 с.
21. Игумнов М.С., Рысев А.П., Мустафа И.А. Ж. аналит. химии, 1998, т. 53, № 1, с. 6.
22. Драенков А.Н., Елютин А.В., Игумнов М.С., Карманников В.П. Драгоценные металлы, драгоценные камни, 2000, № 11, 83, с. 125.
23. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987, 282 с.
24. Игумнов М.С. Юрасова О.В. Тез. докл. 10 Кольского сем. по электрохимии редких металлов. Апатиты, 2000, с. 36.
25. Игумнов М.С. Новые технологии — 21 век, 2000, № 4, с. 38.
26. Фундаментальные проблемы российской металлургии на пороге XXI века. Том 3. Металлургия редких и рассеянных элементов. Под ред. Д.В. Дробота. Москва, РАЕН, 1999, с. 386.