

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный исследовательский
технический университет имени К.И. Сатпаева»

Горно-металлургический институт им. О.А. Байконурова

Кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология
специальных материалов»

Мустафин Колганат Муратович

Анодное растворение платинового лома при наложении переменного тока

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

6В07203 - Metallургия и обогащение полезных ископаемых

Алматы 2023

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН


Некоммерческое акционерное общество «Каззахский национальный исследовательский
технический университет имени К.И. Сатпаева»

Горно-металлургический институт им. О.А. Байконурова

Кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология
специальных материалов»

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующая кафедрой МПТиТСМ
доктор PhD, канд. техн. наук,
ассоц. профессор

 Чепуштанова Т.А.
«08» 06 2023 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

На тему: «Анодное растворение платинового лома при наложении переменного тока»

6В07203 – Metallургия и обогащение полезных ископаемых


Выполнил

Мустафин К.М.

Рецензент
д-р техн. наук

Научный руководитель
канд. техн. наук


Квятковский С.А.
» 2023 г.

 Усольцева Г.А.
«08» июня 2023 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
НАО «КазНИТУ им.К.И.Сатпаева»
Горно-металлургический институт
им. О.А. Байконурова

Алматы 2023

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный
исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева»

Горно-металлургический институт им. О.А. Байконурова

Кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология
специальных материалов»

6В07203 – Metallургия и обогащение полезных ископаемых

УТВЕРЖДАЮ
Заведующая кафедрой МПТиТСМ
металлургического института
доктор PhD, канд. техн. наук,
ассоц. профессор
Чепуштанова Т.А.
«23» _____ 2022 г.

ЗАДАНИЕ
на выполнение дипломной работы

Обучающемуся Мустафину Колганату Муратовичу

Тема: Анодное растворение платинового лома при наложении переменного
тока

Утверждена приказом ректора университета от «23» ноября 2022 г. № 408–
П/Ө

Срок сдачи законченной работы: «01» июня 2023 г.

Исходные данные к дипломной работе: *литературные сведения о процессах
анодного растворения металлов; платиновый лом и сведения о его исходным
химическом составе*

Краткое содержание дипломной работы:

- а) аналитический обзор литературы по теме исследований;*
- б) экспериментальная часть, в которой привести опытные данные по анализу
исходного сырья и анодному растворению платинового лома при наложении
переменного тока;*
- в) расчет затрат на проведение исследований*

Перечень графического материала, (с точным указанием обязательных
чертежей): *представить не менее 15 слайдов презентации работы*


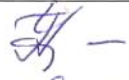
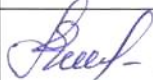
Рекомендуемая основная литература: из 25 наименований

ГРАФИК
подготовки дипломной работы (проекта)

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Введение	20.01.2023 г.	
Аналитический обзор литературы	20.02.2023 г.	
Экспериментальная часть	04.04.2023 г.	
Заключение	12.05.2023 г.	

Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую
диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименование разделов	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Экономическая часть	Г.А. Усольцева, канд. техн. наук.	23.05.2023	
Безопасность и охрана труда	Г.А. Усольцева, канд. техн. наук.	31.05.2023	
Нормоконтролер	С.С. Коңыратбекова, канд. техн. наук.	08.06.2023	

Научный руководитель  Усольцева Г.А.

Задание принял к исполнению обучающийся  Мустафин К.М.

Дата

«23» декабря 2022 г.

АНДАТПА

Бұл дипломдық жұмыс тапсырмадан, кіріспеден, әдебиеттерге аналитикалық шолудан, тәжірибелік бөлімнен, «Қауіпсіздік және еңбекті қорғау» бөлімінен, қорытындыдан және пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Дипломдық жұмыс 49 бетте берілген, 16 сурет пен 5 кестеден тұрады.

Дипломдық жұмыста ұсынылған зерттеу жұмысының мақсаты – тұз қышқылы ерітінділеріндегі айнымалы ток арқылы платина сынықтарын анодтық еріту процесін зерттеу.

Жұмыстың тақырыбы платинаны сынықтардан электролит құрамына анодты еріту арқылы таңдап көшіру процесі болып табылады.

Зерттеу объектілері - платина сынықтары және алынған электролит.

Дипломдық жұмыста электролиттің табиғатын таңдау нәтижелері және платинаның электролит құрамына ауысуымен платина сынықтарын анодты еріту процесі берілген. Электролиз келесі жағдайларда айнымалы токты қолдану арқылы жүргізілді: ток тығыздығы – 0,15-1,5 А/см² дейін, технологиялық процестің температурасы 25-80 °С дейін, бастапқы электролит ретінде концентрациясы 5,7-10,7 моль/л, дейінгі тұз қышқылының ерітінділері. Өртүрлі мөлшерде сутегі асқын тотығын енгізгенде.

Анодтық еріту процесінде платина электролиз шарттарына байланысты екі және төрт валентті платина иондары түрінде сулы ерітіндіге өте алатыны анықталды. Екі валентті платина иондарының түзілуімен платинаның кері кристалдану және оның шлам құрамында жоғалу қаупі бар. Сондықтан электролит құрамында басым төрт валентті платина иондарын алу үшін тотықтырғыш заттың және төрт валентті платинаның кейбір бастапқы мөлшерінің қатысуымен анодты еріту процесін жүргізу керек. Белгіленген еріту жылдамдығы $1,38 \cdot 10^{-2}$ г/(см²*сағ.) құрады.

АННОТАЦИЯ

Настоящая дипломная работа состоит из задания, введения, аналитического обзора литературы, экспериментальной части, раздела «Безопасность и охрана труда», заключения и списка литературы. Дипломная работа изложена на 49 страницах, содержит 16 рисунков и 5 таблиц.

Целью исследований, представленных в дипломной работе, является исследование процесса анодного растворения платинового лома переменным током в солянокислых растворах.

Предметом работы процесс избирательного перевода платины из лома в состав электролита путем анодного растворения.

Объекты исследований – платиновый лом и получаемый электролит.

В дипломной работе представлены результаты выбора природы электролита и процесса анодного растворения платинового лома с переводом платины в состав электролита. Электролиз проводили с использованием переменного тока в следующих условиях: плотность тока – от 0,15 до 1,5 А/см², температура проведения процесса от 25 до 80 °С, в качестве исходного электролита использовали растворы соляной кислоты концентрацией от 5,7 до 10,7 моль/л с введением разного количества пероксида водорода.

Установлено, что платина в процессе анодного растворения в зависимости от условий электролиза может переходить в водный раствор в виде ионов двухвалентной и четырехвалентной платины. При образовании ионов двухвалентной платины возникает опасность обратной кристаллизации платины и потери ее в составе шламов. Поэтому для получения в составе электролита преимущественно ионов четырехвалентной платины процесс анодного растворения необходимо проводить в присутствии окислителя и некоторого исходного количества четырехвалентной платины. Установленная скорость растворения составила $1,38 \cdot 10^{-2}$ г/(см²*ч).

ANNOTATION

This thesis consists of a task, an introduction, an analytical review of the literature, an experimental part, a section on "Safety and labor protection", a conclusion and a list of references. The diploma work is presented on 49 pages, contains 16 figures and 5 tables.

The purpose of the research presented in the thesis is to study the process of anodic dissolution of platinum scrap by alternating current in hydrochloric acid solutions.

The subject of the work is the process of selective transfer of platinum from scrap to the composition of the electrolyte by anodic dissolution.

The objects of research are platinum scrap and the resulting electrolyte.

The thesis presents the results of choosing the nature of the electrolyte and the process of anodic dissolution of platinum scrap with the transfer of platinum into the composition of the electrolyte. Electrolysis was carried out using alternating current under the following conditions: current density - from 0,15 to 1,5 A/cm², process temperature from 25 to 80 °C, solutions of hydrochloric acid with a concentration from 5,7 to 10,7 mol/l were used as the initial electrolyte, with the introduction of different amounts of hydrogen peroxide.

It has been established that platinum in the process of anodic dissolution, depending on the electrolysis conditions, can pass into an aqueous solution in the form of ions of bivalent and tetravalent platinum. With the formation of divalent platinum ions, there is a danger of platinum back crystallization and its loss in the composition of the sludge. Therefore, to obtain predominantly tetravalent platinum ions in the electrolyte composition, the process of anodic dissolution must be carried out in the presence of an oxidizing agent and some initial amount of tetravalent platinum. The established dissolution rate was $1,38 \cdot 10^{-2}$ g/(cm²*h).

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	9
1 Аналитический обзор литературы	11
1.1 Платина и платиновые металлы: история открытия и источники для получения	11
1.2 Состояние платины в водных растворах	13
1.3 Основные методы получения платины и ее соединений	14
1.4 Методы получения платинохлористоводородной кислоты	15
1.4.1 Химические методы получения платинохлористоводородной кислоты	15
1.4.2 Электрохимические методы платинохлористоводородной кислоты	17
2 Экспериментальная часть	20
2.1 Установка и методика эксперимента	20
2.2 Сырье и реактивы	22
2.3 Получение концентрированной платинохлористоводородной кислоты	22
2.4 Методы анализа	23
2.4.1 Определение концентрации соляной кислоты в составе электролита	23
2.4.2 Определение концентрации платины в составе электролита методом спектрофотометрии	23
2.5 Влияние некоторых технологических параметров на процесс растворения платины	25
2.5.1 Влияние плотности тока на процесс растворения платины	25
2.5.2 Влияние температуры на процесс растворения платины	25
2.5.3 Влияние концентрации соляной кислоты в электролите на процесс растворения платины	27
2.5.4 Влияние присутствия в составе электролита ионов платины (IV) на процесс растворения платины	29
2.5.5 Влияние перекиси водорода на процесс растворения платины	31
2.5.6 Взаимное влияние ионов платины (IV) и пероксида водорода на процесс растворения платины	33
3 Экономическая часть	36
4 Безопасность и охрана труда	40
4.1 Организация безопасной работы в лаборатории	40
4.2 Анализ опасных и вредных производственных факторов	40
4.3 Обеспечение безопасности при работе в лаборатории	41
Заключение	44
Перечень принятых сокращений, терминов	46
Список использованных источников	47

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние научно-технической проблемы. В «Отчёте по добыче, производству и запасам металлического и неметаллического сырья за 2017 и 2018 годы» от Mineral commodity summaries за 2019 г. опубликованы данные приблизительных мировых запасов платины. Они составляют практически 69.000.000 тонн по всем странам, добывающим драгметалл [1].

Добыча платины и элементов платиновой группы в Республике Казахстан производится попутно из комплексных руд. Кроме того, на предприятиях Казахстана имеются богатые вторичные источники драгоценных металлов, основными из которых являются отработанные катализаторы нефтехимической промышленности, лом изделий и другие техногенные отходы [2].

Традиционная переработка вторичного сырья благородных металлов производится по сложным, многостадийным, высокотоксичным технологиям, связанных с образованием высокотоксичных техногенных отходов. Такие процессы длительны, трудоемки, требуют больших затрат энергии [3], [4], [5].

Из отработанных автомобильных катализаторов можно извлечь платину путем выщелачивания растворами смеси соляной и азотной кислот высокой концентрации при температуре около 100 °С. Затем устройство несколько раз промывается, в результате чего образуется осадок, содержащий платину. Далее этот осадок подвергают аффинажу для очистки от многочисленных примесей [1].

Электрохимическое растворение металлов платиновой группы переменным током является одним из эффективных процессов переработки отходов с получением платинохлористоводородной кислоты [6].

Цель работы – исследование процесса анодного растворения платинового лома переменным током в солянокислом электролите.

Задачи работы:

- выполнить анализ литературных данных по способам переработки платинового сырья;
- освоить методику электрохимического растворения платинового лома;
- определить технологические параметры, влияющие на процесс электрохимического растворения платинового лома;
- выполнить расчет затрат на проведение исследований;
- определить вредности и опасности, а также организационные мероприятия и безопасные приемы работы при проведении исследований по электрохимическому растворению платинового лома.

Научная новизна работы состоит в том, что показано влияние ряда технологических факторов на скорость растворения платинового лома в растворах соляной кислоты в ходе электролиза при наложении переменного тока с образованием комплексов платины разной степени окисления.

Актуальность темы заключается в уточнении условий анодного растворения и выявлении технологической возможности получения электролитов платины, в которых она преимущественно находится в степени окисления +4.

Теоретическая и методологическая основа работы:

- применение методов физико-химического анализа: рентгенофазового, объемного титрования, фотоколориметрического анализа;
- стандартные инженерные расчеты обработки результатов экспериментов по электролизу;
- при выполнении работы использовалась новая измерительная аппаратура (рН-метры, электролизер, термометры, спектрофотометр со сроком службы менее 1 года), на которую распространяется первичная поверка, выполненная на заводе-изготовителе.

Практическая база написания работы. Работа является результатом экспериментальных исследований автора, выполненных в НАО «Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева» на кафедре «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» Горно-металлургического института имени О.А. Байконурова.

Обоснование необходимости выполнения работы. Проведенный анализ литературных данных показал, что:

- рассеянность платины в природе и практически полное отсутствие собственных месторождений вынуждает обращаться к переработке техногенных отходов с использованием новых методов извлечения платины, в числе которых находится электрическое и электролитическое растворение платинового лома;
- платина и металлы платиновой группы в хлоридных растворах образуют растворимые комплексные соединения, что позволяет с успехом использовать солянокислые растворы.

Основные положения, выносимые на защиту:

- влияние технологических параметров (концентрации соляной кислоты в электролите, температуры, плотности тока, наличие в составе электролита ионов платины (IV) и окислителя) на скорость растворения платины из платинового лома при электролизе с использованием переменного тока;
- влияние технологических параметров (концентрации соляной кислоты в электролите, температуры, плотности тока, наличие в составе электролита ионов платины (IV) и окислителя) на выход по току платины из платинового лома при электролизе с использованием переменного тока.

1 Аналитический обзор литературы

1.1 Платина и платиновые металлы: история открытия и источники для получения

Платиновые металлы – это элементы VIII группы Периодической системы Д.И. Менделеева. Их шесть: в пятом большом периоде – так называемые «легкие» платиновые металлы – рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd) с порядковыми номерами, соответственно, 44, 45, 46 и в шестом – «тяжелые» осмий (Os), иридий (Ir), платина (Pt), имеющие порядковые номера 76, 77, 78. Вместе с золотом и серебром металлы платиновой группы образуют семейство благородных металлов – благородных потому, что они отличаются низкой химической активностью, высокой коррозионной стойкостью, а изделия из них имеют красивый, благородный, внешний вид [4], [5].

Платина (от исп. «plata» – серебро) – элемент, давший название всей рассматриваемой группе металлов. Она известна человечеству с незапамятных времен: следы платины обнаруживаются еще в древнеегипетских инкрустациях. Однако первое упоминание о платине в архивах относится к 1735 г., а первое описание выполнено испанским офицером, физиком и математиком Доном Антонио де Ульоа в 1748 г.

К этому же периоду относится начало исследований доставленных из Южной Америки, с территории нынешней Колумбии, в Европу образцов платиновой руды («сырой» платины) и попытки получения ковкого металла. Например, в те годы уже была обнаружена способность платины растворяться в «царской водке».

В 1803-1804 г.г. англичанин У.Х. Волластон обнаружил в указанном растворе следующие два металла платиновой группы: палладий (в честь астероида Паллас) и родий («родов» – розовый, соли родия имеют розовую окраску).

Из нерастворимого остатка после растворения «сырой» платины в «царской водке» другой английский исследователь С. Теннант выделил еще два платиновых металла: иридий («ірідіос» – радуга) и осмий («осμη» – запах, летучий оксид осмия имеет неприятный запах) [4], [5].

И, наконец, в 1844 г. был открыт последний из элементов платиновой группы – рутений (лат. «Ruthenia» – Россия). Автор этого открытия – профессор химии Казанского университета Карл Карлович Клаус. Открытие этого элемента свидетельствовало о высоком (для того времени) уровне развития химической науки и инженерной мысли.

Содержание платиновых металлов в земной коре (кларк) оценивается, по данным разных авторов, в пределах 10^{-6} - 10^{-9} % для палладия и для остальных платиновых металлов - 10^{-6} - 10^{-11} %.

Собственно минералы платиновых металлов не образуют месторождений, перспективных для промышленной переработки. Минералы платины и палладия

преимущественно вкраплены в основные рудообразующие сульфидные минералы меди, никеля, железа – халькопирит, пентландит, пирротин и др.

Рутений, родий, осмий и иридий, которые называются редкими платиновыми металлами, как правило, замещают атомы цветных металлов и железа в кристаллических решетках их минералов. Таким образом, платиновые металлы являются не только редкими, но и рассеянными элементами.

Природная платина встречается в виде смеси из шести изотопов: ^{190}Pt (0,014 %), ^{192}Pt (0,782 %), ^{194}Pt (32,967 %), ^{195}Pt (33,832 %), ^{196}Pt (25,242 %), ^{198}Pt (7,163 %). Один из них слабо радиоактивен (^{190}Pt , альфа-распад в ^{186}Os , период полураспада $6,5 \cdot 10^{11}$ лет). Существуют еще два природных изотопов платины с очень слабой радиоактивностью: альфа-распад $^{192}\text{Pt} \rightarrow ^{188}\text{Os}$ и двойной бета-распад $^{198}\text{Pt} \rightarrow ^{198}\text{Hg}$, однако пока экспериментально эти распады не зарегистрированы [1], [4], [5].

Платина является одним из самых редких металлов: ее среднее содержание в земной коре (кларк) составляет $5 \cdot 10^{-7}$ % по массе. Даже так называемая самородная платина является сплавом, содержащим от 75 до 92 % платины, до 20 % железа, а также иридий, палладий, родий, осмий, реже медь и никель.

Основная часть месторождений платины (более 90 %) заключена в недрах пяти стран. К этим странам относятся ЮАР (Бушвелдский комплекс), США, Россия, Зимбабве, Китай. Крупнейшим платиновым самородком, найденным в России, является «Уральский гигант» массой 7860,5 г, обнаруженный в 1904 г. на Исовском руднике; в настоящее время самородок хранится в Алмазном фонде Российской Федерации [1], [4], [5].

Главным источником платиновых металлов чаще всего являются сульфидные медно-никелевые и свинецсодержащие руды. При переработке медно-никелевых руд металлы платиновой группы следуют за никелем и медью по всем технологическим цепочкам, концентрируясь в черновом (неочищенном) никеле и черновой меди.

Если в исходной руде содержание платиновых металлов колеблется от десятых долей грамма до нескольких граммов, то в черновом никеле, например, ориентировочно присутствует 350 г/т платины и 750 г/т палладия.

На заключительном этапе – в процессе электролиза черного металла (он является катодом) – платиновые металлы, а также золото и серебро оседают на дно электролизной ванны в виде шлама. Именно электролитные шламы служат непосредственным источником платиновых металлов. Из них получают богатые платиновые концентраты, а затем в процессе аффинажа и сами металлы [4], [5].

Добыча платины и элементов платиновой группы в Республике Казахстан производится попутно из комплексных руд. Наряду с первичным, перерабатываются также различные виды вторичного (отработанные катализаторы, электронный лом, отходы фото- и киноплёнки, бракованные изделия и т.п.) и техногенного (шлаки, кеки, пыли) сырья. Их доля в общем объеме перерабатываемого сырья неуклонно возрастает [2].

1.2 Состояние платины в водных растворах

Химия платиновых металлов при рассмотрении состояния металлов в водных растворах преимущественно связана с химией координационных соединений. Как типичные переходные элементы, металлы платиновой группы имеют частично заполненные d-орбитали, вследствие чего характеризуются склонностью к образованию комплексных соединений. При этом они могут иметь разные степени окисления [3], [4], [5].

Координационными называются соединения, существующие как в кристаллическом состоянии, так и в растворе, особенностью которых является наличие центрального атома (акцептора электронов), окруженного лигандами (донорами электронов). Лиганды способны ступенчато и обратимо отщепляться от центрального атома по гетеролитическому типу. В молекулярном виде координационные соединения могут рассматриваться как состоящие из простых, способных к самостоятельному существованию молекул.

Особое место в химии платиновых металлов занимают хлоридные комплексы, наиболее часто встречающиеся в технологии и анализе.

Существование хлорокомплексов платины в хлоридных растворах как в степени окисления +2, так и в степени окисления +4 равновероятно. Это обусловлено близостью значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов в системах $[\text{PtCl}_6]^{2-}/[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ($E^\circ = +0,726 \text{ В}$) и $[\text{PtCl}_4]^{2-}/\text{Pt}$ ($E^\circ = +0,78 \text{ В}$) [3], [4], [5].

В зависимости от концентрации хлорид – иона, кислотности среды, а также температуры в водных растворах могут образовываться аква- ($[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{4-n}]^{n-2}$) и аквагидрохлоридные комплексы платины (II) состава $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_k(\text{OH})_m\text{Cl}_{4-m-k}]^{k-2}$, $[\text{Pt}(\text{OH})_n\text{Cl}_{4-n}]^{2-}$ [3], [4], [5].

В кислых растворах при концентрации $C_{\text{Cl}^-} > 0,1$ моль/л доминирует форма $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. При концентрациях хлор-иона $10^{-3} < C_{\text{Cl}^-} < 10^{-1}$ моль/л в растворе сосуществуют комплексные ионы $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ и $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$, а при концентрациях $C_{\text{Cl}^-} < 10^{-3}$ моль/л – формы $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$, $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^0$, $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]^+$ [5].

Действие щелочи на растворы хлорокомплексов платины(II) сопровождается осаждением гидроксида в интервале pH 6-7 (температура от 18-200 °C); при кипячении нерастворимые продукты гидролиза образуются при pH ~ 3 [4].

Изучение поведения хлорокомплексов платины (II) в растворах при 150-200 °C в автоклаве показало, что в слабокислых и нейтральных средах возможно протекание реакции диспропорционирования [3], [4], [5]:



Платина (IV) образует очень прочные и кинетически инертные комплексы. Общая константа устойчивости $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ – иона оценивается равной $\lg K = 33,9$.

Несмотря на указанный факт в водных растворах, содержащих комплекс $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, могут протекать реакции аквакации и гидролиза, и в результате

образуются различные по составу аквохлоро- и аквогидроксохлорокомплексы Pt(IV): $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{6-n}]^{n-2-}$, где $n = 1; 2$; $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_k(\text{OH})_m\text{Cl}_{6-m-k}]^{k-2}$, где $m = 1; 2$; $k = 1; 2$; $[\text{Pt}(\text{OH})_m\text{Cl}_{6-m}]_2$, где $m = 1-6$; а также двухъядерные комплексы $[\text{Pt}_2\text{Cl}(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})_2]$ [5].

На основании анализа опубликованных в литературе данных можно заключить, что гексахлороплатинат (IV) существует в растворах с $C_{\text{HCl}} > 3$ моль/л. При концентрациях $0,1 < C_{\text{HCl}} < 3$ моль/л, в 0,5 моль/л в растворе KCl, 0,2 и 3 моль/л H_2SO_4 доминирующим является, наряду с $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, комплекс $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$. При $\text{pH} = 7-13$ преобладают гидроксокомплексы $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$ и $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ [3], [4], [5].

В щелочных растворах при $\text{pH} = 10-12$ реализуются различные варианты реакций замещения с образованием соединений состава: $[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$ и $[\text{Pt}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]^{2-}$ [4, 5].

Важно подчеркнуть, что все продукты гидролиза хлорокомплексов платины (IV), даже образующиеся при кипячении в щелочных растворах, хорошо растворимы в воде, и это свойство используется для отделения платины от других платиновых металлов (родия, палладия, иридия).

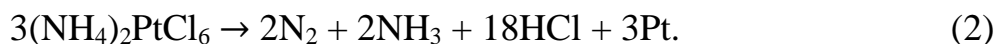
1.3 Основные методы получения платины и ее соединений

Самородную платину добывают на приисках, менее богаты рассыпные месторождения платины, которые разведываются, в основном, способом шлихтового опробования [1],[2], [3].

Производство платины в виде порошка началось в 1805 году английским ученым У.Х. Волластоном из южноамериканской руды [1], [3].

Сегодня платину чаще всего получают из концентрата платиновых металлов. Концентрат растворяют в царской водке, после чего добавляют этанол и сахарный сироп для удаления избытка азотной кислоты. При этом иридий и палладий восстанавливаются до Ir^{3+} и Pd^{2+} .

Последующим добавлением хлористого аммония выделяют гексахлороплатинат (IV) аммония $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$. Высушенный осадок прокаливают при 800-1000 °С, при этом $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ разлагается по реакции [3]:



Получаемую таким образом губчатую подвергают дальнейшей очистке повторным растворением в, осаждением $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ и прокаливанием остатка. Затем очищенную губчатую платину переплавляют в слитки.

При восстановлении растворов солей платины химическим или электрохимическим способом получают мелкодисперсную платину – платиновую чернь [3].

1.4 Методы получения платинохлористоводородной кислоты

Целью данной работы является электролитическое растворение платинового лома в соляной кислоте под действием переменного тока с получением платинохлористоводородной кислоты $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ее молекулярный вес равен 518,23, температура плавления 60 °С.

Кислота $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ представляет собой оранжево-красные кристаллы, расплывающиеся на воздухе [7], [8].

Процентное содержание платины в товарной кислоте около 37 %.

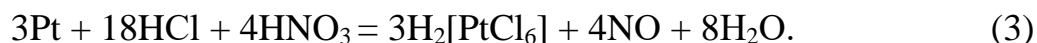
Платинохлористоводородная кислота применяется для изготовления катализаторов в нефтехимической промышленности и в гальванотехнике для нанесения покрытий из платины. Способы получения платинохлористоводородной кислоты делятся на две основные группы: химическую и электрохимическую. Рассмотрим каждую из группы в отдельность.

1.4.1 Химические методы получения платинохлористоводородной кислоты

Химическая группа включает в себя несколько способов получения платинохлористоводородной кислоты.

Металлическую пластину (например, платиновый лом) растворяют при кипячении в царской водке (100 г платины, 100 мл азотной кислоты, 300 мл соляной кислоты), причём азотную кислоту добавляют постепенно, небольшими порциями.

Основной реакцией метода является:



После растворения металла из раствора удаляют избыток азотной кислоты, добавляя избыток концентрированной соляной кислоты при неоднократном выпаривании раствора на водяной бане.

Затем сухой остаток платинохлористоводородной кислоты несколько раз обрабатывают кипящей водой и вновь выпаривают на водяной бане. Для получения кристаллов $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ концентрированный раствор помещают в вакуумный эксикатор над серной кислотой или оксидом кальция [7], [8], [9].

Предложен экологически чистый способ растворения платины при подаче кислорода под давлением, превышающем давление паров соляной кислоты, содержащей нитрат-ионы или нитрит-ионы, или оба иона вместе.

В основе метода лежит реакция:

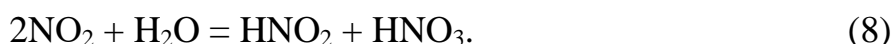


Роль ионов сводится к тому что на первой стадии нитрат-ион в солянокислой среде взаимодействует с металлом по реакции 1, а нитрит ион взаимодействует с металлом по аналогичной реакции.

Образовавшаяся окись азота взаимодействует с кислородом по реакции:



Двуокись азота реагирует с водой по реакции:



Образующиеся кислоты продолжают растворение металлов в солянокислом растворе и происходит повторение циклов [8], [9], [10].

Возможно получение платинохлористоводородной кислоты при растворении хлорида платины в разбавленный соляной кислоте.

В основе лежит реакция диспропорционирования:



Причем наряду с $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ образуется металлическая платина – Pt^0 [9], [10], [11]. Растворение губки платины и сплавов вторичной платины ведут в интенсифицированном режиме путем обработки их хлором в соляной кислоте до окислительного потенциала 1,2 В при постоянном расходе окислителя.

Этот процесс характеризуется большим проскоком хлора и низкой степенью использования хлористого водорода, то есть большое количество хлора остается непрореагированным и вместе с хлористым водородом загрязняет окружающую среду [8], [9], [10], [11], [12].

Кроме этого, существует возможность получения платинохлористоводородной кислоты из PtCl_4 .

Кристаллы PtCl_4 хорошо растворимы в воде и кристаллизуется из раствора с различным содержанием воды. В присутствии соляной кислоты образуется $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [9], [10], [11], [13].



С точки зрения экологии химические способы растворения платины малоэффективны, так как вследствие выделения окислов азота, хлористого водорода и хлора в атмосферу, происходит загрязнение окружающей среды.

Так же эти методы характеризуются большим расходом азотной и соляной кислоты, так как кислоты берутся в больших количествах, а избыток азотной кислоты удаляется при неоднократном выпаривании раствора с избытком концентрированной соляной кислоты. Во избежание этих недостатков требуется усложнение аппаратуры.

1.4.2 Электрохимические методы платинохлористоводородной кислоты

Как было указано выше существует группа электрохимических методов. Она включает электрохимическое растворение платины в кислотах при помощи либо постоянного либо переменного токов.

В работе [14], [15], процесс получения платинохлористоводородной кислоты основан на анодном растворении платины в соляной кислоте.

Платина под действием постоянного тока в кислых электролитах переходит в раствор по уравнению:



С образованием хлорида платины, который в зависимости от кислотности среды существует в виде комплексной дигидросохлорплатиновой кислоты $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4$ или в виде платинохлористоводородной кислоты H_2PtCl_6 .

По мере растворения платинового анода и накопления дигидросохлорплатиновой кислоты в растворе на катоде может осаждаться металлическая платина в виде рыхлого порошка.

Наличие оксидной пленки на поверхности платины защищает ее от растворения и приводит к анодной пассивации металла в различных средах. Для снижения пассивации металла в широкой области потенциалов устанавливались наиболее оптимальные указания для эффективного растворения платины. Для этого использовали электролит различной концентрации, моль/л: 1: 0,5; 1,0; 3,0; 6,0; 9,0.

В 0,5 и 1,0 моль/л в растворе соляной кислоты платина становится пассивной при потенциалах положительнее +1,3 В. Наступает кислородная пассивация металла, дальнейшее повышение потенциала приводит к снижению скорости растворения платины и нарастанию скорости выделения хлора и кислорода на пассивной поверхности платины. В 3,0; 6,0 и 9,0 моль/л соляной кислоты платина остается активной в области потенциалов от 0,9 до 1,1 В.

Так же изучали анодное поведение компактного и порошкообразного металла в соляной кислоте. Катодом являлся графитовый электрод. Количество растворенного металла определяли весовым методом. В результате исследования установлено, что скорость растворения платины зависит от концентрации соляной кислоты при 70 °С и плотности тока 1А/см². Платина анодно не растворяется при концентрации соляной кислоты 0,5; 1,0 и 3,0 моль/л. И лишь начиная с 4,0 и 5,0 моль/л соляной кислоты наблюдается слабое растворение, а при концентрации 6,0 моль/л и выше идет заметное растворение металла.

До 50 °С платина анодно не растворяется при любых концентрациях соляной кислоты и высокой плотности тока. И только начиная с 50 °С,

наблюдается заметное растворение платины. Кроме того, установлено линейная зависимость скорости растворения платины и плотность тока.

В бездиафрагменном электролизере выход по току при анодном растворении платины концентрированной соляной кислоте возрастает с увеличением плотности тока, однако абсолютное значение его не велико в следствии восстановления продукта на катоде.

Окисление платины при высоких плотностях тока сопровождается интенсивными выделениями кислорода и хлора. Известно что электродный потенциал платины становится менее положительным в средн платинохлористоводородной кислоты, при этом процесс в значительной степени сопровождается выделением кислорода и хлора. Поэтому применяют электролизер колонного типа с проточкой диафрагмы, затрудняющей миграцией Ионов платины катодное пространство.

В работах [16], [17], [18] определялось значение устойчивой скорости анодного растворения гладкой платины в солянокислых растворах в широкой области потенциалов. Измерение осуществлялись с помощью радиохимического метода. Образцы платины, активированные в нейтронном пучке, подвергались анодной поляризации, после чего электролит сливался и анализировался.

В ходе эксперимента было установлено, что в области активного растворения ($\varphi < 1,1$ В) устойчивая скорость процесса экспоненциально зависит от потенциала. Дальнейшее слияние потенциала в положительную сторону приводит к торможению реакции, скорость которой при потенциале 1,3 В достигает значения $4 \cdot 10^{-9}$ А/см². Это торможение связано с адсорбцией кислорода на поверхности платины [19], [20], [21].

В области активного растворения скорость процесса очень сильно зависит от концентрации кислоты. При потенциале 0,92 В устойчивая скорость растворения платины в 0,1 моль/л растворе соляной кислоты ничтожно мала и не привыкает $5 \cdot 10^{-10}$ А/см².

С другой стороны, в 10,2 моль/л растворе соляной кислоты скорость процесса при этом же потенциале достигает значения $3 \cdot 10^{-5}$ А/см².

Растворение платины при постоянном токе сопровождается большими выделениями газообразного хлора и водорода, значительными потерями платины, длительного проведения процесса и необходимостью усложнения аппаратуры. Кроме этого, в ходе процесса полезные электродные реакции идут на одном электроде - анод, то есть только на аноде протекают основные реакции, а на катоде происходит электровосстановление водорода и частичного Pt (IV) до Pt(II) и Pt⁰ [20], [21], [22].

При электролитическом растворении платины в качестве электролита могут быть использованы HCl, HNO₃, H₂SO₄, HBr и другие кислоты.

В работе [22] проверено возможность растворения платины с помощью переменного тока в соляной и серной кислотах. Условия проведения опыта: концентрация кислоты 6 моль/л, температура 20 °С, плотность тока 0,22 А/см² и частота переменного тока 50 Гц.

Растворение платины в соляной кислоте протекает со значительно большей скоростью, чем в серной.

Средняя скорость растворения платины в серной кислоте составляет около 60 мг/(дм²*ч), тогда как в соляной кислоте скорость растворения достигает значение около 190 мг/(дм²*ч). При длительном использовании отдельной порции кислоты для растворения металлов, скорость растворения падает по времени в серной кислоте по мере накопления продуктов растворения, в то время в соляной кислоте вначале происходит возрастания скорости растворения довольно значительно, а затем постепенно снижение скорости растворения.

После обработки результатов были сделаны следующие выводы:

– при исследовании процесса электрохимического растворения платины соляной и серной кислотами с помощью постоянного реверсионного и переменного токов показано, что в соляной кислоте, и прочих равных условиях, скорость растворения металла значительно выше, чем в сернокислотных электролитах;

– показано, что применение переменного тока для растворения платины более эффективно, чем применение постоянного реверсивного тока;

– установлено, что с повышением температуры и плотности тока скорость растворения металла повышается.

Выводы по 1 разделу:

– электрохимическое и электрохимическое растворение металлов платиновой группы в растворах галогеноводородных кислот с помощью переменного тока в отличие от трудоемких высокотемпературных методов является удобным и быстрым методом синтеза галогенидов платиновых металлов;

– растворения переменным током возможно благодаря восстановлению пассивно оксидной пленки за время катодного периода;

– полученные продукты удобны для последующих синтезов других соединений благодаря их растворимости в воде, в спирте и других растворителях, а так же благодаря отсутствию посторонних катионов, неизбежно попадающих продукты при других методах синтеза растворения переменным током;

– анодное растворение платинового лома может являться эффективным методом для регенерации отходов платиновых металлов, содержащих некоторые другие элементы, а так же переработки полиметаллических рудных пород, содержащих благородные металлы.

2 Экспериментальная часть

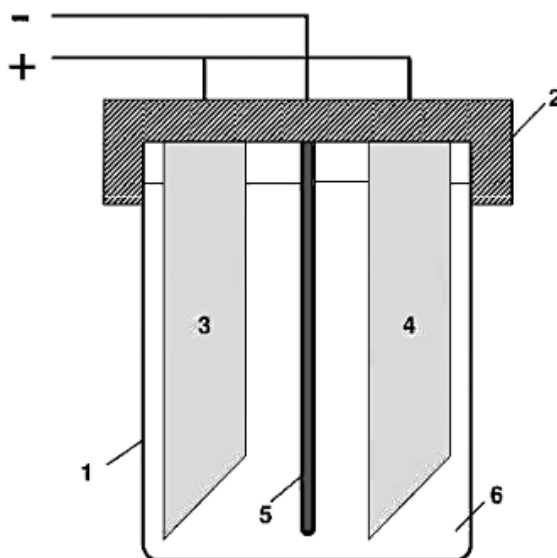
2.1 Установка и методика эксперимента

Схема установки, монтаж которой производили для выполнения исследований, включает:

- источник тока;
- амперметр магнитоэлектрической системы;
- каскад электролизеров с термостатом.

Источник тока представляет собой последовательно соединенные и включенные в сеть (220 В) два ЛАТРа (два понижающих лабораторных автотрансформатора марки 1М220В9А). Амперметр магнитоэлектрической системы позволяет измерять силу переменного тока и напряжение. Марка комбинированного амперметра - Ц4311.

Каскад электролизеров состоит из 5 электролитических ячеек, укрепленных в штативе, снабженных водяными рубашками и последовательно соединенных для термостатирования в термостате И-1. На рисунке 1 показана схема электролитической ячейки с рабочим объемом 50 мл (водяная рубашка не приведена).



- 1 – электрохимическая ячейка; 2 – крышка из винипласта или фторопласта;
3, 4 – аноды; 5 – катод; 6 – раствор электролита

Рисунок 2 – Электролитическая ячейка

Перед началом эксперимента проводятся подготовительные работы. Предварительно вымытые в соляной кислоте и промытые дистиллированной водой электролизеры устанавливаются в штатив соединяются между собой резиновыми трубками. Электроды подвешиваются на держателе из платины.

Электролиз включает после установления необходимой температуры электролита. Регулированием напряжения устанавливается необходимая сила тока, измеряемая амперметром.

Электролиз длится 2 часа. Затем электролит сливается в колбу и поступает на дальнейшую обработку. Электроды промываются и высушиваются. Изменение массы электродов определяет весовым методом.

Скорость растворения определяется по формуле:

$$V = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}, \quad (12)$$

где v - скорость растворения г/см²,

Δm - масса растворенного металла, г,

S - площадь поверхности электрода, см²,

τ - время проведения электролиза, ч.

Известно, что выход металла при переменном токе следует определить по действующему значению тока [23], [24], [25].

Действующие значения переменного тока равно величине такого постоянного тока который за время, равное одному периоду переменного тока, выделить в том же сопротивление такое же количество тепла, что и переменный ток [23], [24], [25].

Действующие значения переменного тока можно рассчитать через максимальное значение тока по формуле [25]:

$$I_d = 0,707 \cdot I_M. \quad (13)$$

Максимальное значение тока рассчитывается через среднее значение переменного тока

$$I_M = I_{cp} / 0,637. \quad (14)$$

Тогда действующие значение переменного тока:

$$I_d = (I_{cp} \cdot 0,707) / 0,637 = 1,11 \cdot I_{cp}. \quad (15)$$

Выход по току рассчитывается по формуле:

$$\eta = \frac{\Delta m \cdot 100}{1,11 \cdot I_{cp} \cdot S \cdot \tau} \quad (16)$$

где η - выход по току, масс

Δm - масса растворенного металла, г

S - электрохимический эквивалент металла, г

τ - продолжительность электролиза, час [25].

2.2 Сырье и реактивы

Для проведения эксперимента используется платина из вторичного сырья в виде проволоки различных диаметров, длины и площади. Площадь поверхности электродов рассчитывали по их геометрическим размерам.

В качестве электролита применяли соляную кислоту различной концентраций, моль/л: 5,7; 9,0; 10,7.

Для титрования брали раствор NaOH концентрацией 1 моль/л.

В качестве окислителя использовали 30 % перекись водорода.

2.3 Получение концентрированной платинохлористоводородной кислоты

Полученный раствор платинохлористоводородной кислоты концентрирует отгонкой основной массы кислоты кварцевом перегонном аппарате (рисунок 2).



Рисунок 2 – Схема перегонного аппарата

При нагревании соляная кислота испаряется, конденсируется в холодильнике и стекает в приемник. Полученную чистую соляную кислоту пускают в оборот. Оставшийся концентрированный раствор платинохлористоводородной кислоты из перегонной колбы сливают в специальную посуду - фторопластовый стакан и упаривают до удаления остатка соляной кислоты и необходимого содержания в ней воды.

При охлаждении ниже температуры плавления 60 °С производят кристаллизацию соединения $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Хранят полученную $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в плотно закрытых боксах в эксикаторе в присутствии осушителя – прокаленного хлорида кальция (CaCl_2).

2.4 Методы анализа

2.4.1 Определение концентрации соляной кислоты в составе электролита

Концентрацию соляной кислоты в составе электролита определяли методом объемного титрования с использованием индикатора-метиленового оранжевого [23], [24]. В коническую колбу объемом 100 мл отмеряли пипеткой 1 мл соляной кислоты, добавляли несколько капель индикатора и титровали раствором NaOH ($C = 1$ моль/л) до перехода розовой окраски в ярко желтую. Концентрацию соляной кислоты находили по формуле:

$$C_{\text{HCl}} = C_{\text{NaOH}} * V_{\text{NaOH}} / V_{\text{HCl}}, \quad (17)$$

где C_{HCl} - концентрация соляной кислоты, моль/л;

V_{NaOH} - объем щелочи, пошедший на титрование, мл ;

C_{NaOH} - концентрация щелочи, равная моль/л.

V_{HCl} – объем соляной кислоты, взятый для титрования, мл.

2.4.2 Определение концентрации платины в составе электролита методом спектрофотометрии

Спектрофотометрия - раздел оптики , в котором исследуется зависимость энергии испускания, поглощения, отражения, рассеяния или иного преобразования света (излучаемого вещества или падающего на него) от длины волны .

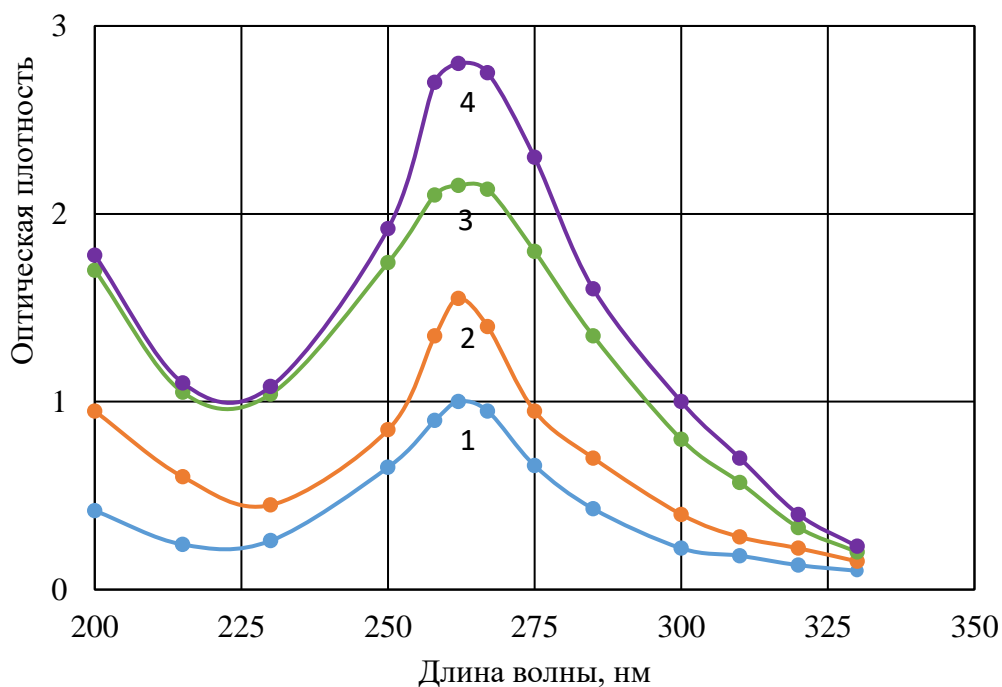
Спектрофотометрия широко применяется для количественного определения, используя непосредственное поглощение света раствором определяемого вещества [26].

Для каждого вещества существуют свои максимумы на спектрах поглощения при определенной длине волны. Известно, что ионам $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ соответствуют полосы поглощения в видимой области при длине волны, нм: 358 и 465, а также в ИР области - интенсивные полосы при длине волны равной 262 нм; еще более интенсивные при длине волны равной 202 нм [26].

Таким образом, по полученным данным спектрофотометриями и максимумам на спектрах поглощения можно определить исследуемое вещество, предварительно сравнивая со стандартными справочными данными.

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СР-46. ИР спектры снимались в области от 220 до 330 нм, толщина слоя раствора составляла 10 мм. В стандартных растворах концентрация четырехвалентной платины была равной от 4 до 10 мкг/мл. Раствор сравнения - соляная кислота концентрацией 6,0 моль/л. Спектры снимались для определения присутствия четырехвалентной платины.

По полученным данным спектрофотометрии в цифровом выражении построили зависимость оптической плотности от длины волны при разных концентрациях платины (рисунок 3). Как видно из рисунка 3, величина оптической плотности для каждой из кривой при спектрофотометрии всех четырех исследуемых растворов обладает ярко выраженными максимумами при длине волны равной 262 нм.



Концентрация платины в растворе:
 1 – 4,0 мкг/мл; 2 – 6 мкг/мл; 3 – 8 мкг/мл; 4 – 10 мкг/мл

Рисунок 3 – Зависимость оптической плотности от длины волны излучения при разной концентрации платины в растворе

Были приготовлены растворы с известной концентрации платины, мкг/мл: 4, 6, 8, 10. На спектрофотометре были сняты величины оптических плотностей при длине волны 262 нм.

Затем на основании рисунка 3 (максимум на кривых) построили градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации платины в растворе (рисунок 4).

На основании этих данных, можно утверждать о наличии в этих растворах четырех валентной платины. Причем, чем больше максимум поглощения, тем больше в растворе присутствует Pt (IV).

Для построения графика на рисунке 4 использовали метод градуировочного графика.

В соответствии с законом Бугера Ламберта-Бера график в координатах оптическая плотность концентрация должен быть линейен и прямая должна проходить через начало координат [26].

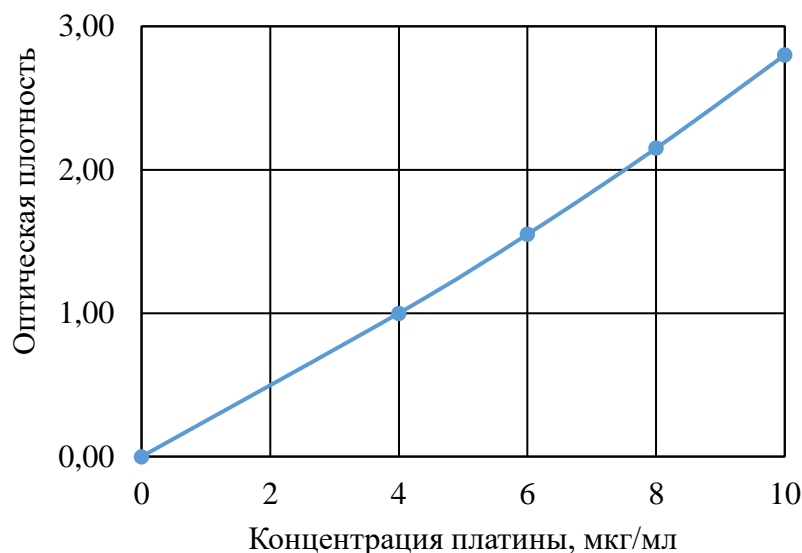


Рисунок 4 – Градуировочный график определения содержания платины в растворе

2.5 Влияние некоторых параметров на процесс растворения платины

2.5.1 Влияние плотности тока на процесс растворение платины

Один из важнейших параметров электролитического растворения платины – плотность тока, поэтому было необходимо установить, при каких значениях плотностей тока происходит более полное и быстрое растворение платины.

Условия проведения опытов: температура 50 °С, концентрация соляной кислоты 5,7 моль/л, сила тока 1,0 А, плотность тока изменялась в пределах от 0,15 до 1,5 А/см².

По полученным данным эксперимента были построены кривые зависимости скорости растворения платины от плотности тока. Из рисунка 5 следует, что при малых плотностях тока скорость растворения постепенно возрастает. При плотностях тока от 1,1 до 1,3 А/см² происходит резкое увеличение скорости растворения. При более высоких значениях плотности тока скорость падает, что связано с интенсивным выделением кислорода и хлора.

На основании полученных кривых можно сделать вывод, что процесс растворения платины целесообразно проводить в интервале от 1,1 до 1,3 А/см².

2.5.2 Влияние температуры на процесс растворения платины

Температурная зависимость скорости растворения платины показано на рисунке 6. Были использованы 3 температуры, °С: 50, 70, 80. Рассмотрим влияние температуры на скорость растворения платины

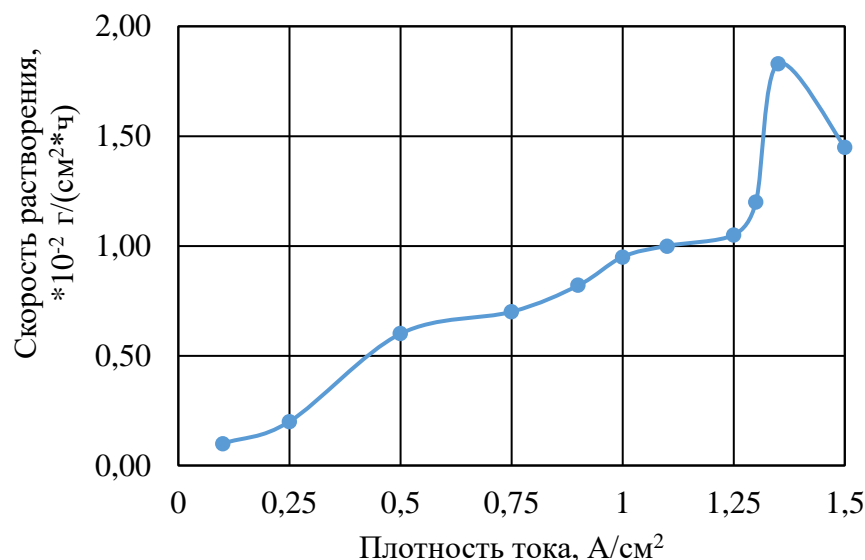
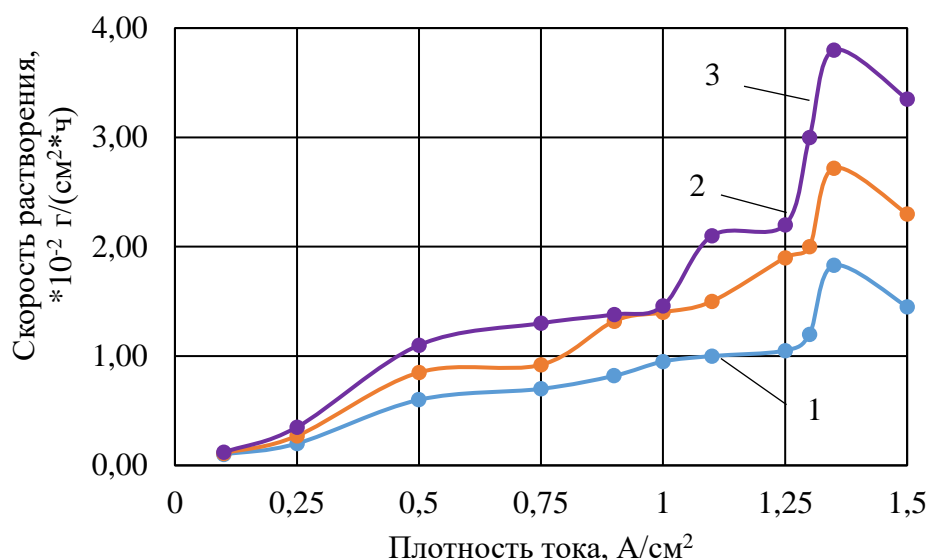


Рисунок 5 – Влияние плотности тока на скорость растворения платины при температуре 50 °С



Температура электролиза: 1 – 50 °С, 2 – 70 °С, 3 – 80 °С

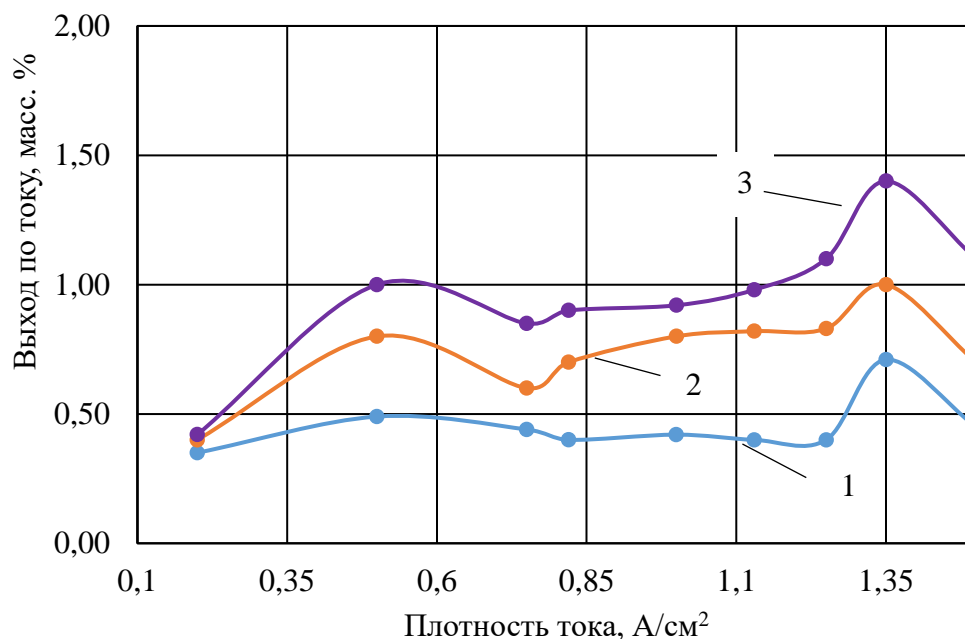
Рисунок 6 – Влияние плотности тока на скорость растворения платины при разных температурах электролиза

При плотности тока от 1,2 до 1,3 A/cm² происходит резкое повышение скорости, а при дальнейшем увеличении плотности тока наблюдается спад скорости растворения. Максимальное значение скорости растворения $1,83 \cdot 10^{-2}$; $2,72 \cdot 10^{-2}$ и $3,8 \cdot 10^{-2}$ г/(см²*ч) было зафиксировано при температурах электролиза 50; 70 и 80 °С соответственно.

Дополнительно был рассчитан выход по току в каждом опыте. Установлено, что выход по току также зависит от температуры процесса: при плотности тока 1,3 A/cm² выход по току составил: 0,71; 1,0 и 1,4 масс. % при

температуре 50, 70, 80 °С соответственно. Затем происходит уменьшение значения выхода по току.

На рисунке 7 показаны кривые зависимости выхода по току при разной температуре (50, 70, 80 °С). При малых плотностях тока значение выхода по току увеличивается. С 0,25 до 1,2 А/см² выход по току изменяется незначительно, с 1,2 А/см² наблюдается его резкое увеличение.



Температура электролиза: 1 – 50 °С, 2 – 70 °С, 3 – 80 °С

Рисунок 7 – Влияние плотности тока на выход по току при анодном растворении платины при разных температурах электролиза

Процесс растворения платины при температуре равной 80 °С сопровождается кипением соляной кислоты и ее большим испарением. Это приводит к разбрызгиванию электролита и потерям платины. Также происходит загрязнение окружающего воздуха. На этом основании можно утверждать что оптимальным условием будет использование температур от 50 до 70 °С.

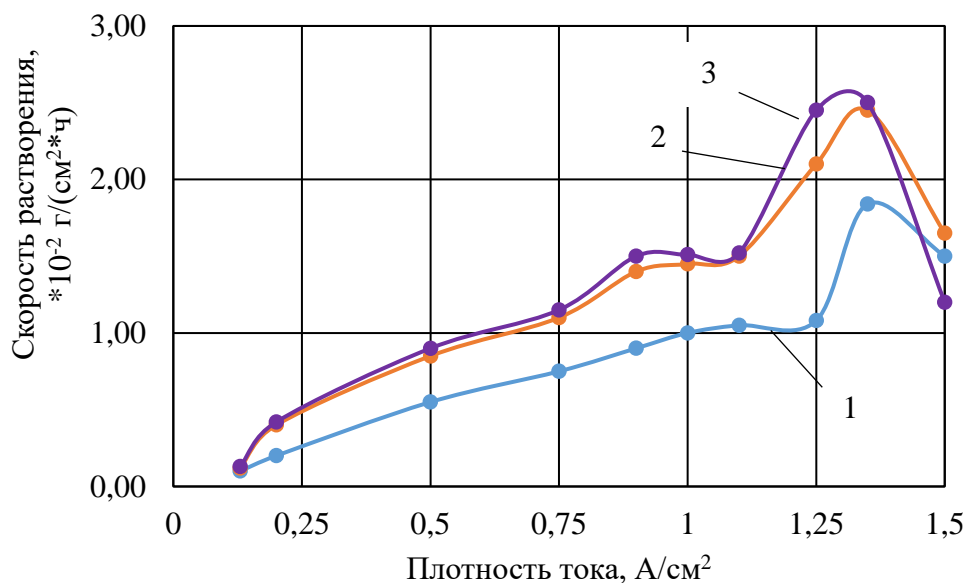
2.5.3 Влияние концентрации соляной кислоты в электролите на процесс растворения платины

Зависимость скорости растворения платины от плотности тока при разной концентрации соляной кислоты в электролите показано на рисунке 8. Условия проведения опыта: сила тока 1,0 А, температура 50 °С, концентрация соляной кислоты, моль/л: 5,7; 9,0 и 10,7.

На основании хода кривых видно, что при малых плотностях тока происходит увеличение скорости растворения. Затем устанавливается

постоянное значение скорости растворения. При низкой концентрации электролита такое постоянное значение характерно для плотности тока в интервале от 1,0 до 1,2 А/см². При высоких концентрациях - для плотности тока от 0,9 до 1,1 А/см².

В области от 1,1 до 1,3 А/см² наблюдается резкое увеличение скорости растворения, а затем ее уменьшение.



Концентрация соляной кислоты в электролите, моль/л:
1 – 5,7; 2 – 9,0; 3 – 10,7

Рисунок 8 – Влияние плотности тока на скорость растворения платины при разных концентрациях соляной кислоты в электролите

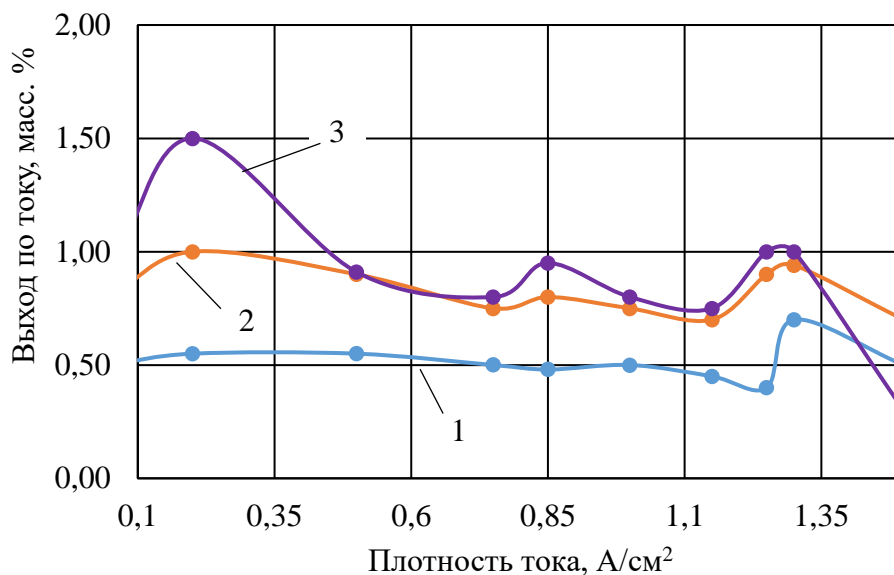
На рисунке 9 представлены кривые зависимости выхода по току от плотности тока при разной концентрации электролита (5,7; 9,0; 10,7 моль/л). Из них видно, что при высокой концентрации электролита, кривые обладают двумя ярко выраженными максимумами. Первый – при низкой плотности тока с выходом по току 1,0 и 1,5 масс %, а второй – при высокой плотности тока с выходом по току 0,94 и 1,0 масс % соответственно. Тогда как, кривая, полученная при низкой концентрации электролита имеет один максимум при высокой плотности тока (1,3 А/см²) и выходом по току 0,7 масс %.

На основании кривых скорости растворения выхода по току платины при различной концентрации соляной кислоты в составе электролита можно сделать следующие выводы:

- при использовании соляной кислоты концентрацией 5,7 моль/л процесс растворения эффективно проводить в области плотности тока 1,2-1,3 А/см²;
- при использовании электролита с более высокой концентрацией (9,0 или 10,7 моль/л) растворение можно успешно проводить в двух режимах: первый -

при низкой плотности тока от 0,5 до 0,3 А/см², второй - при высоких значениях тока от 1,1 до 1,3 А/см²;

– применение концентрированной соляной кислоты (11,7 моль/л) требует большого расхода реактива и работу в жестких условиях, поэтому растворение платины лучше вести в соляной кислоте концентрации от 6,0 до 9,0 моль/л.

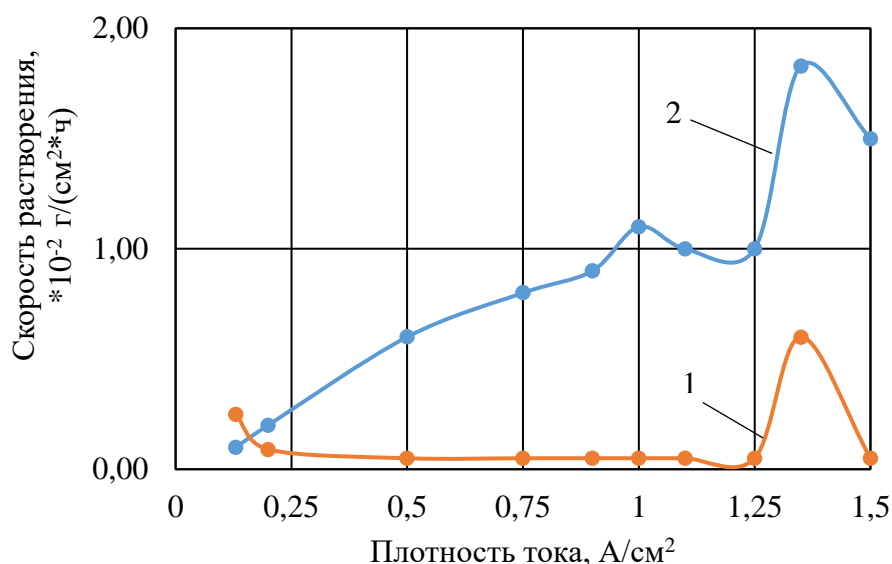


Концентрация соляной кислоты в электролите, моль/л:
1 – 5,7; 2 – 9,0; 3 – 10,7

Рисунок 9 – Влияние плотности тока на выход по току платины при разных концентрациях соляной кислоты в электролите

2.5.4 Влияние присутствия в составе электролита ионов платины (IV) на процесс растворения платины

На рисунках 10 и 11 представлены зависимости скорости растворения и выхода по току платины от плотности тока при использовании электролита при разной концентрации чистой соляной кислоты и при добавке в солянокислый электролит платинохлористоводородной кислоты. Условия проведения опытов для электролита на основе чистой соляной кислоты: сила тока 1,0 А, температура 50 °С, концентрация соляной кислоты 5,7 моль/л. Условия проведения опытов для солянокислого электролита с добавкой платинохлористоводородной кислоты: сила тока 1,0 А, температура 50 °С, концентрация соляной кислоты 5,7 моль/л + 0,05 моль/л платинохлористоводородной кислоты. Кривая 1 на рисунках 10 и 11 характеризует процесс при наличии в электролите только чистой соляной кислоты. Кривая 2 на рисунках 10 и 11 отвечает процессу растворения платины в электролите где наряду с соляной кислотой содержится 0,05 моль/л платинохлористоводородной кислоты.



Состав электролита: 1 – 5,7 моль/л HCl;
 2 – 5,7 моль/л HCl + 0,05 моль/л платинохлористоводородной кислоты

Рисунок 10 – Влияние плотности тока при наличии в составе солянокислого электролита ионов платины (IV) на скорость растворения платины

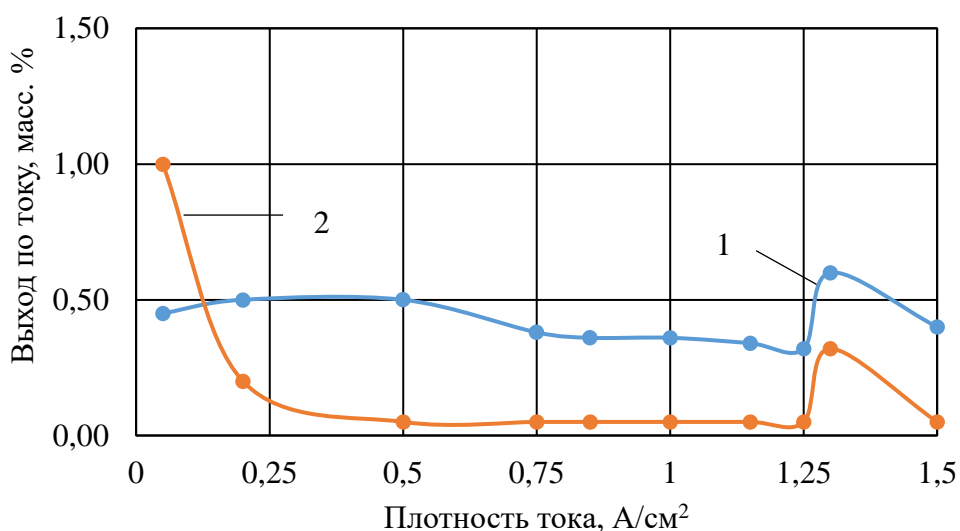
Сравним ход этих кривых между собой. С повышением плотности тока скорость растворения постепенно увеличивается (кривая 1, рисунок 10), в то время как накопление платины в растворе электролита способствует к уменьшению скорости (кривая 2, рисунок 10). Начиная с 1,2 А/см² для двух кривых наблюдается резкое повышение скорости растворения. Максимум скорости приходится на плотность тока равную 1,3 А/см². Скорость растворения кривой 1 достигает значения $1,83 \cdot 10^{-2}$ г/см², а присутствие платины не превышает $0,6 \cdot 10^{-2}$ г/см².

На основании полученных данных, можно сделать вывод что процесс растворения эффективнее вести в чистой соляной кислоте.

Рассматривая выход по току платины (рисунок 11) можно сделать следующие выводы. Выход по току платины в чистой соляной кислоте практически не меняется (средний выход по току - 0,5 масс. %) при изменении плотности тока. В то время как в присутствии ионов платины (IV) выход по току уменьшается с 1,5 масс. % до 0 масс. %. Для двух кривых характерен максимум при 1,3 А/см². При этом выход по току равен 0,7 масс. % (кривая 1) и 0,22 масс. % (кривая 2).

Сравнивая ход этих кривых можно сделать следующие выводы:

- для получения высокой скорости растворения, процесс необходимо вести в чистой соляной кислоте при 1,3 А/см²;
- для более полного перевода платины в раствор платинохлористоводородной кислоты, процесс растворения эффективнее проводить при низкой плотности тока, равной 0,5 А/см². Тогда выход по току платины составит 1,5 масс. %.



Состав электролита: 1 – 5,7 моль/л HCl;
 2 – 5,7 моль/л HCl + 0,05 моль/л платинохлористоводородной кислоты

Рисунок 11 – Влияние плотности тока при наличии в составе солянокислого электролита ионов платины (IV) на выход по току платины

2.5.5 Влияние перекиси водорода на процесс растворения платины

Перекись водорода вводят в электролит для предотвращения восстановления Pt (IV) до Pt (II) и окисления Pt (II) до Pt (IV).

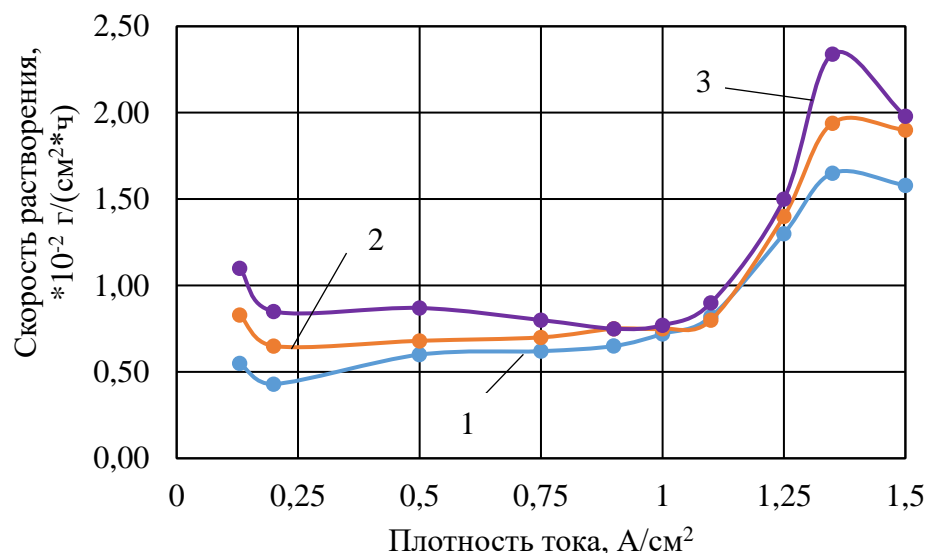
Влияние перекиси водорода на процесс растворения платины показано на рисунке 12. Условия проведения опытов: сила тока 1,0 А, температура 50 °С, концентрация электролита 5,7 моль/л.

Перекись водорода дважды подавалась в электролит. Первый раз перед началом электролиза, а второй раз через 1 час после включения установки. Использовался разный объем перекиси водорода, мл: 0,1 , 0,2 и 0,5.

Из построенных кривых видно, что при плотности тока от 0,5 до 0,25 А/см², скорость незначительно уменьшается.

С увеличением плотности тока скорость растворения начинает возрастать. В области от 1,0 до 1,3 А/см² наблюдается значительное увеличение скорости растворения. Максимум растворения в присутствии перекиси водорода приходится на плотность тока, равную 1,3 А/см². При повышении значения плотности тока наблюдается уменьшение скорости растворения.

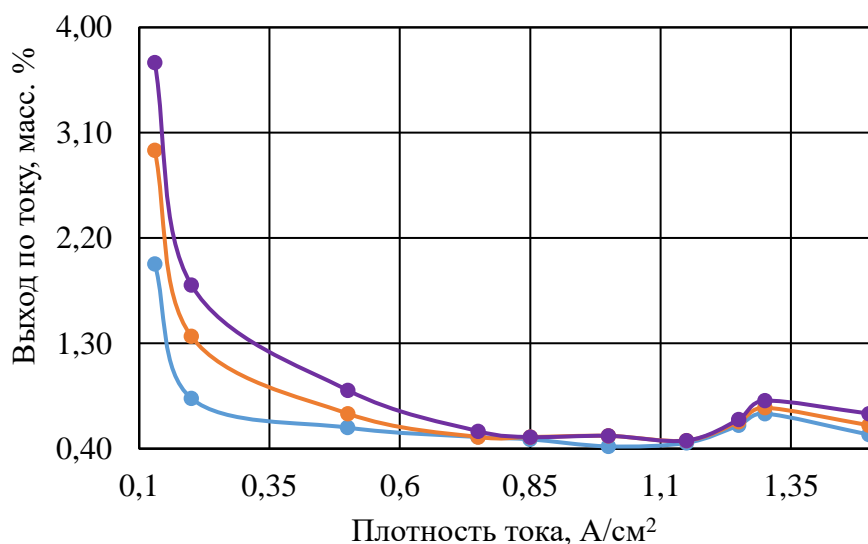
Нужно заметить, что присутствие большего количества перекиси водорода скорость растворения в начальный момент выше. Но с увеличением плотности тока кривые сливаются, то есть в области плотности тока от 0,9 до 1,2 А/см², а значение скорости почти одинаково. И только при дальнейшем повышении плотности тока заметна разница в скоростях.



Количество добавленной перекиси водорода в электрохимическую ячейку:
1 – 0,2 мл; 2 – 0,4 мл; 3 – 1,0 мл

Рисунок 12 – Влияние перекиси водорода на скорость растворения платины

На рисунке 13 представлены кривые зависимости выхода по току платины от плотности тока в присутствии разного объема перекиси водорода (0,2; 0,4 и 1,0 мл). При низких значениях плотности тока выходы по току различны. Причем, чем больше в составе электролита перекиси водорода, тем выше значение выходов по току. Так, в присутствии 0,2 мл H_2O_2 при 0,15 $\text{А}/\text{см}^2$ выход по току равен 1,85 масс. %; 0,4 мл – 2,95 масс. %; 1,0 мл – 3,7 масс. %.



Количество добавленной перекиси водорода в электрохимическую ячейку:
1 – 0,2 мл; 2 – 0,4 мл; 3 – 1,0 мл

Рисунок 13 – Влияние перекиси водорода на выход по току платины

С увеличением плотности тока, выход по току уменьшается. В области от 0,75 до 1,1 А/см² три кривые сливаются между собой, значение выхода по току низкое, составляет 0,4 масс. % . С 1,1 до 1,3 А/см² наблюдается незначительное повышение выхода по току, и его значение не превышает 0,8 масс. %. Затем наблюдается уменьшение выхода по току.

По таким результатам можно сделать следующее заключение: процесс растворения платины в присутствии перекиси водорода эффективно проводить при 0,15 А/см², тогда значение выхода по току будет максимальным.

2.5.6 Взаимное влияние ионов платины (IV) и перекиси водорода на процесс растворения платины

Влияние присутствия платины и перекиси водорода в электролите показано на рисунке 14. Кривая 1 характеризует влияние плотности тока на процесс растворения платины в присутствии ионов платины, но без перекиси водорода. Из хода кривой видно, что при увеличении значения плотности тока, скорость растворения платины убывает. Ее значение приближается почти к нулю. С 1,2 А/см² происходит резкое повышение скорости растворения платины, ее максимум (0,13*10⁻² г/(см²*ч)), приходится на 1,3 А/см². Затем скорость падает.

На кривых 2 из 3 представлено влияние перекиси водорода, которая была добавлена в разных количествах в платиносодержащий электролит. При низких плотностях тока скорость растворения платины убывает с 1,25*10⁻² до 0,25*10⁻² г/(см²*ч) (кривая 3) и с 0,68*10⁻² до 0,14*10⁻² г/(см²*ч) (кривая 2). Нужно также заметить что переход одной области от 0,9 до 1,2 А/см² наблюдается плохая воспроизводимость результатов. С 1,1 до 1,3 А/см² скорость растворения платины увеличивается до 0,65*10⁻² г/(см²*ч) (кривая 1) и 0,45*10⁻² г/(см²*ч) (кривая 2). Затем скорость растворения платины уменьшается и при 1,5 А/см² становится равной 0,2*10⁻² г/(см²*ч) и 0,15 г/(см²*ч) соответственно.

Зависимость выхода по току платины от наличия перекиси водорода, ионов платины и плотности тока в тех же условиях показан на рисунке 15.

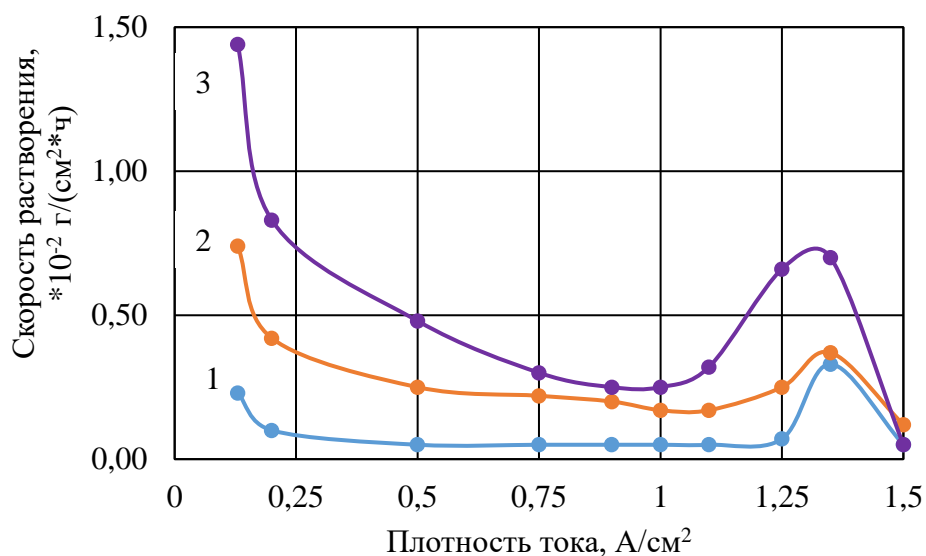
При 0,5 А/см² (кривая 1) выход по току составил 1,0 масс. % с увеличением плотности тока, значение выхода уменьшается, приближаясь к нулю. Небольшой скачок выхода потоку наблюдается от 1,2 до 1,3 А/см², а затем выход по току платины снова убывает.

Для кривых 2 и 3 наблюдается высокое значение выхода по току платины при 0,5 А/см². Оно составляет 2,46 и 4,56 масс. %. С увеличением плотности тока выход по току платины уменьшается.

Небольшие максимумы выхода по току платины приходится на 1,3 А/см². Его значение приходятся на 0,26 и 0,19 масс. %. Затем наблюдается уменьшение выходов по току платины.

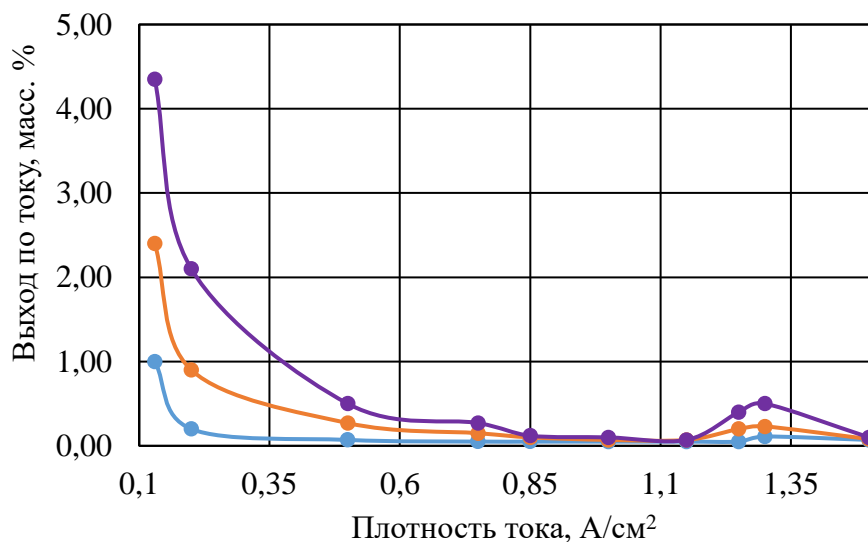
Присутствие платины и перекиси водорода в раствор электролита благоприятно для перевода платины в раствор платинохлористоводородной

кислоты. Процесс необходимо проводить при $0,15 \text{ А/см}^2$, тогда максимальное значение выхода по току составит 4,4 масс. %.



Добавки в состав электролита:
 1 – 0,05 моль/л Pt (IV); 2 – 0,05 моль/л Pt (IV) + 0,5 мл H₂O₂;
 3 – 0,05 моль/л Pt (IV) + 1,0 мл

Рисунок 14 – Зависимость скорости растворения платины от плотности тока в присутствии в составе электролита ионов Pt (IV) и перекиси водорода



Добавки в состав электролита:
 1 – 0,05 моль/л Pt (IV); 2 – 0,05 моль/л Pt (IV) + 0,5 мл H₂O₂;
 3 – 0,05 моль/л Pt (IV) + 1,0 мл

Рисунок 15 – Зависимость выхода по току платины от плотности тока в присутствии в составе электролита ионов Pt (IV) и перекиси водорода

Выводы по разделу 2:

– в области малых плотностей тока при использовании солянокислого электролита в отсутствие окислителя наблюдается заметное образование ионов Pt (II);

– при выполнении экспериментов не наблюдалось выпадение частиц металлической платины из объема электролита, то есть реакция дипропорционирования Pt (II) в концентрированных растворах соляной кислоты не протекает, а влияние на торможение накопления платины в растворе оказывают возрастание скоростей следующих реакций:



– с целью предотвращения обратного электроосаждения платины в систему необходимо вводить окислитель;

– скорость растворения платины и выход по току при использовании чистого солянокислого электролита существенно зависят от температуры и достигают максимума при температуре 80 °С и плотности тока 1,35 А/см²;

– на основании кривых скорости растворения выхода по току платины при различной концентрации соляной кислоты в составе электролита можно сделать следующие выводы:

1) при использовании соляной кислоты концентрацией 5,7 моль/л процесс растворения эффективно проводить в области плотности тока 1,2-1,3 А/см²;

2) при использовании электролита с более высокой концентрацией (9,0 или 10,7 моль/л) растворение можно успешно проводить в двух режимах: первый - при низкой плотности тока от 0,5 до 0,3 А/см², второй - при высоких значениях тока от 1,1 до 1,3 А/см²;

3) применение концентрированной соляной кислоты (11,7 моль/л) требует большого расхода реактива и работу в жестких условиях, поэтому растворение платины лучше вести в соляной кислоте концентрации от 6,0 до 9,0 моль/л;

– для получения высокой скорости растворения, процесс необходимо вести в чистой соляной кислоте при 1,3 А/см²;

– для более полного перевода платины в раствор платинохлористоводородной кислоты, процесс растворения эффективнее проводить при низкой плотности тока, равной 0,5 А/см²; тогда выход по току платины составит 1,5 масс. %;

– процесс растворения платины в присутствии перекиси водорода эффективно проводить при 0,15 А/см², тогда значение выхода по току будет максимальным;

– наличие в составе электролита ионов Pt (IV) в присутствии перекиси водорода уменьшает скорость растворения платины и выход по току.

3 Экономическая часть

В состав экономической части настоящей дипломной работы входит расчет затрат на проведение исследований производится по формуле [27]:

$$Z = Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5, \quad (21)$$

где Z – затраты на проведение исследований;

Z_1 – затраты на основные и вспомогательные материалы;

Z_2 – затраты на электроэнергию;

Z_3 – затраты на холодную воду;

Z_4 - заработная плата;

Z_5 - амортизационные отчисления.

Затраты на основные и вспомогательные материалы приведены в таблице 10, в их числе – затраты на химические реагенты, химическую посуду и материалы для исследований.

Таблица 1 – Затраты на основные и вспомогательные материалы

Наименование материалов	Расход материалов	Стоимость единицы, тг.	Общая стоимость, тг.
Мерная колба (1000 мл), шт.	5	800	4000
Коническая колба (100 мл), шт.	20	800	1600
Стакан (500 мл), шт.	5	800	4000
Мензурка (1000 мл), шт.	1	2200	2200
Пипетка Мора (5 мл), шт.	1	500	500
Пипетка Мора (10 мл), шт.	1	600	600
Соляная кислота, л	0,5	700	350
Перекись водорода (30 %), л	0,5	1600	800
Дистиллированная вода, л	50	500	2500
Платиновый лом (условная стоимость), кг	0,1	22400	2240
Итого Z_1 :			18790

Расчет затрат на электроэнергию. В данной работе электричество потребляют механическая мешалка, рН-метр, аналитические весы и дистиллятор. Работа выполнялась в дневное время, поэтому затрат электроэнергии на освещение не было. Затраты на электроэнергию приведены в таблице 2.

Расход холодной воды. Расход воды на мытье химической посуды и приготовление растворов составили 3 м³. Тариф на холодную воду и канализацию составляет 161,13 тенге, тогда потребление холодной воды с учетом затрат на канализацию будет составлять:

$$Z_3 = 3 \cdot 161,13 = 483,4 \text{ тг.} \quad (2)$$

Таблица 2 – Затраты на электроэнергию

Наименование оборудования	Мощность, кВт/ч	Время работы, ч	Количество затраченной электроэнергии, кВт	Тариф на электроэнергию, тг	Затраты на электроэнергию, тг
Механическая мешалка	0,5	20	10	19,17	191,7
Электролизер	2,0	40	80		1533,6
Дистиллятор	1,0	30	30		575,1
Аналитические весы	0,01	10	0,2		3,8
Спектрофотометр	0,5	10	5		95,9
Итого Z_2 :					2400,1

Расчет амортизационных отчислений. Норму (H_a) определяют по сроку службы оборудования согласно формуле [28], [29]:

$$H_a = 100/V, \quad (3)$$

где V – срок службы оборудования.

Расчет стоимости оборудования и амортизационных отчислений приведен в таблице 3.

Таблица 3 – Амортизационные отчисления на оборудование (Z_4)

Наименование Оборудования	Срок службы, лет	Количество	Цена, тг.	Годовая стоимость, тг.	H_a , %	Годовая сумма амортизации (А), тг.
Магнитная мешалка	10	1	400000	400000	10	40000
Электролизер	10	1	600000	600000	10	60000
Дистиллятор	10	1	350000	350000	10	35000
Аналитические весы	10	1	500000	500000	10	50000
Спектрофотометр	10	1	1200000	1200000	10	120000
Итого за год:						305000

Поскольку работа выполнялась в течение 2 месяцев, то за этот период амортизационные отчисления составили:

$$305000:12*2 = 58833,3 \text{ тенге.} \quad (4)$$

Расчет заработной платы и социальных отчислений произведен для научного руководителя дипломной работы и представлен в таблице 13.

Таблица 4 – Расходы на заработную плату и начисления (З₅)

Количество работающих	Заработная плата на 1 дипломную работу, тг.	Социальные отчисления (21 %), тг.	Начисления в фонд занятости (2 %), тг.	Всего, тг.
2	3000,0	630,0	60,0	3690,0

Общие затраты на исследования рассчитаны по формуле (9), представлены на рисунке 16 и сведены в таблицу 5.



Рисунок 16 – Затраты на выполнение дипломной работы

Таблица 5 – Общие затраты на выполнение дипломной работы

Наименование затрат	Сумма затрат, тг.	Доля затрат, %
Основные и вспомогательные материалы (З ₁)	18790,00	22,32
Электричество (З ₂)	2400,10	2,85

Продолжение таблицы 5

Наименование затрат	Сумма затрат, тг.	Доля затрат, %
Холодная вода и канализация (З ₃)	483,39	0,57
Амортизационные отчисления за 2 месяца работы (З ₄)	58833,33	69,88
Заработная плата (З ₅)	3690,00	4,38
Итого затрат (З):	84196,82	100,00

Как следует из представленных расчетов на выполнение дипломной работы, основную часть затрат составляют расходы на основные и вспомогательные материалы – 18790,00 тг. (22,32 %) и амортизационные отчисления – 58833,33 тг. (69,88 %).

Выводы по разделу 3:

– основным видом затрат на выполнение дипломной работы являются расходы на основные и вспомогательные материалы – 18790,00 тг. (22,32 %) и амортизационные отчисления – 58833,33 тг. (69,88 %);

– затраты на основные и вспомогательные материалы могут быть снижены при аккуратной работе (стеклянная посуда будет использована в последующих исследованиях) и при использовании математического планирования, при котором сократится число опытов и анализов.

4 Безопасность и охрана труда

4.1 Организация безопасной работы в лаборатории

Дипломная работа выполнялась в лаборатории спецкурсов кафедры «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» Горно-металлургического института имени О.А. Байконурова. (ГМК, ауд. 302). В ходе выполнения исследований были соблюдены требования Трудового Кодекса Республики Казахстан и нормативной базы по технике безопасности и охране труда [37].

Лаборатория, в которой выполнялась работа, отвечала всем требованиям безопасности, в лаборатории имеется приточно-вытяжная вентиляция, освещение днем обеспечивается за счет наличия 4 больших окон, вечером – с помощью люминисцентных ламп, количество которых достаточно, чтобы проводить исследования. Оборудование находится в исправном состоянии и по своему функциональному назначению соответствует теме дипломной работы.

Перед выполнением исследований студенты и сотрудники проходят вводный и текущий инструктажи по технике безопасности. И только затем допускаются работать с электрическим током, химическими реактивами, электронагревательным оборудованием. При выполнении настоящей дипломной работы имеются средства индивидуальной защиты: хлопчатобумажный халат для обеспечения защиты работающего от попадания химических реактивов на одежду и кожу, резиновые перчатки для защиты кожи рук, резиновые груши для отбора проб водных растворов, щипцы для работы с нагретыми предметами [37].

4.2 Анализ опасных и вредных производственных факторов

При выполнении данной работы возможно получение следующих производственных травм: получение химических ожогов и отравлений при работе с растворами соляной кислоты, перекисью водорода и поражение электрическим током при контакте с неисправным электрооборудованием.

Для профилактики профессиональных заболеваний большое значение имеет установление предельно допустимых концентраций вредных веществ. Предельно-допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны, которой считается согласно ГОСТ 12.1.005-2004 пространство высотой до 2 метров от уровня или площадки, на которой находится место постоянного пребывания работающих [38], а также характеристика используемых в работе химических реактивов представлены в таблице 6.

Как следует из приведенных данных, наиболее опасными веществами, применяемыми в настоящих исследованиях являются кислоты, которые относятся к четвертому классу опасности и могут вызвать серьезные ожоги.

Таблица 6 – Токсикологическая характеристика химических реактивов, используемых в работе

Наименование вещества, его характеристика	Класс опасности	Характеристика воздействия на организм	Агрегатное состояние	ПДК, мг/м ³
Перекись водорода	4	Является сильным окислителем, может вызвать ожог кожных покровов	Жидкость	3
Соляная кислота (HCl)	4	Раздражает дыхательные пути, вызывает ожог кожных покровов и слизистых оболочек рта и носа; возможны аллергические реакции	Жидкость	5

4.3 Обеспечение безопасности при работе в лаборатории

Противопожарные мероприятия. В лаборатории имеются в наличии все необходимые средства для тушения пожара: огнетушители, песок, инвентарь. Обеспечен доступ к действующим водопроводным раковинам и гидрантам. В КазНИТУ имени К.И. Сатпаева действуют следующие организационные противопожарные мероприятия: запрещение курения, запрещение пользования открытым огнем, разработка планов эвакуации людей и имущества из помещений, обучение персонала мерам пожарной безопасности.

При возникновении пожара необходимо выключить вентиляцию и электроприборы, обеспечить прекращение подачи в помещение горючих газов и кислорода, удалить из помещения горючие вещества, ценные бумаги и оборудование; немедленно сообщить в пожарную охрану по телефону 101; одновременно с принятием всех мер, приступить к ликвидации пожара имеющимися первичными средствами пожаротушения [38].

Обеспечение безопасности при работе с химическими реактивами. Вещества, способные вызвать отравление относятся к токсичным. Токсичные вещества проникают в организм тремя путями: через дыхательные пути, через пищеварительный тракт и через кожу [37]. Предотвратить их проникновение можно, если работать в вытяжном шкафу при включенной вентиляции. Едкие растворы и твердые отходы собирали в специальные емкости, к которых их потом нейтрализовали. При работе с кислотами соблюдали соответствующие правила. Растворы в пипетки набирали с помощью специальных груш.

Обеспечение безопасности при работе с электроприборами [39], [40], [41]. Безопасная работа с электрооборудованием может быть обеспечена при соблюдении следующих правил его подготовки и эксплуатации:

– устройство и условия эксплуатации электрооборудования в химических лабораториях должны соответствовать требованиям действующих Правил устройства электроустановок;

– питание электроприборов кабинета (лаборантской) химии должно осуществляться от щита с разделительными трансформаторами, подсоединенного к электрическому вводу через защитное - отключающее устройство;

– химические лаборатории должны быть оснащены оборудованием промышленного производства. Запрещается использовать самодельные приборы;

– запрещается подавать на лабораторные столы напряжение переменного тока выше 42 В и постоянного – выше 110 В;

– все токоведущие элементы электрических приборов должны быть надежно защищены от случайных прикосновений;

– запрещается использовать выключатели, штепсельные розетки для подвешивания плакатов;

– при эксплуатации электронагревательных приборов необходимо следить за тем, чтобы их установка исключала непосредственную близость легковоспламеняющихся веществ, материалов, предметов и конструкций;

– запрещается работать на неисправных электрических приборах и установках. О всех обнаруженных дефектах в изоляции проводов, о неисправности штепсельных вилок, розеток и т.п., а также занулении следует немедленно сообщить администрации. Все неисправности должен устранять квалифицированный специалист;

– запрещается переносить включенные электроприборы и оставлять их без надзора и загромождать подходы к электрическим устройствам;

– перед включением прибора в сеть необходимо убедиться, соответствует ли напряжение, на которое рассчитан прибор, напряжению сети;

– все электроприборы необходимо оберегать от сырости и особенно от наличия в атмосфере, где они хранятся, паров соляной и других кислот.

Обеспечение безопасности при работе с электролизером [39], [40], [41].

Безопасная работа с электролизером может быть обеспечена при соблюдении следующих правил его подготовки и эксплуатации:

– монтаж и пуско-наладка электролизера должны осуществляться специалистами, имеющими опыт работы с технологией электролиза. Управление электролизером должны осуществлять специалисты, прошедшие инструктаж по работе с данным устройством;

– не допускается попадание электролита на открытые участки кожи или в глаза, следует работать в защитных перчатках;

– во время работы необходимо соблюдать правила электробезопасности;

– запрещается прикасаться к токоведущим частям (в том числе шинам и электродам) при включенном напряжении питания электродов;

– электролизер должен быть обеспечен заземлением или занулением;

– при работе с электролизером под ногами у сотрудников должен лежать резиновый коврик.

Выводы по разделу 4:

– в работе рассмотрен анализ опасных и вредных производственных факторов, показано, что основными опасными реагентами являются растворы соляной кислоты и перекиси водорода, опасными элементами работы – электроприборы и электрооборудование, особенно электролизер;

– разобраны и приняты к исполнению безопасные приемы работы при условии обеспечения пожаробезопасности, соблюдении правил техники безопасности при работе с химическими реагентами и электроприборами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения дипломной работы выполнены все задачи, цель работы достигнута, в частности:

1) критический анализ литературных данных показал, что:

– электрическое и электрохимическое растворение металлов платиновой группы в растворах галогеноводородных кислот с помощью переменного тока в отличие от трудоемких высокотемпературных методов является удобным и быстрым методом синтеза галогенидов платиновых металлов;

– растворения переменным током возможно благодаря восстановлению пассивно оксидной пленки за время катодного периода;

– полученные продукты удобны для последующих синтезов других соединений благодаря их растворимости в воде, в спирте и других растворителях, а так же благодаря отсутствию посторонних катионов, неизбежно попадающих продукты при других методах синтеза растворения переменным током;

– анодное растворение платинового лома может являться эффективным методом для регенерации отходов платиновых металлов, содержащих некоторые другие элементы, а так же переработки полиметаллических рудных пород, содержащих благородные металлы;

2) результаты, полученные в экспериментальной части, показали, что:

– в области малых плотностей тока при использовании солянокислого электролита в отсутствие окислителя наблюдается заметное образование ионов Pt (II);

– при выполнении экспериментов не наблюдалось выпадение частиц металлической платины из объема электролита, то есть реакция дипропорционирования Pt (II) в концентрированных растворах соляной кислоты не протекает, а влияние на торможение накопления платины в растворе оказывают возрастание скоростей следующих реакций:



– с целью предотвращения обратного электроосаждения платины в систему необходимо вводить окислитель;

– скорость растворения платины и выход по току при использовании чистого солянокислого электролита существенно зависят от температуры и достигают максимума при температуре 80 °С и плотности тока 1,35 А/см²;

– на основании кривых скорости растворения выхода по току платины при различной концентрации соляной кислоты в составе электролита можно сделать следующие выводы:

а) при использовании соляной кислоты концентрацией 5,7 моль/л процесс растворения эффективно проводить в области плотности тока 1,2-1,3 А/см²;

б) при использовании электролита с более высокой концентрацией (9,0 или 10,7 моль/л) растворение можно успешно проводить в двух режимах: первый - при низкой плотности тока от 0,5 до 0,3 А/см², второй - при высоких значениях тока от 1,1 до 1,3 А/см²;

в) применение концентрированной соляной кислоты (11,7 моль/л) требует большого расхода реактива и работу в жестких условиях, поэтому растворение платины лучше вести в соляной кислоте концентрации от 6,0 до 9,0 моль/л;

– для получения высокой скорости растворения, процесс необходимо вести в чистой соляной кислоте при 1,3 А/см²;

– для более полного перевода платины в раствор платинохлористоводородной кислоты, процесс растворения эффективнее проводить при низкой плотности тока, равной 0,5 А/см²; тогда выход по току платины составит 1,5 масс. %;

– процесс растворения платины в присутствии перекиси водорода эффективно проводить при 0,15 А/см², тогда значение выхода по току будет максимальным;

– наличие в составе электролита ионов Pt (IV) в присутствии перекиси водорода уменьшает скорость растворения платины и выход по току;

3) выполненные экономические расчеты показали, что:

– основным видом затрат на выполнение дипломной работы являются расходы на основные и вспомогательные материалы – 18790,00 тг. (22,32 %) и амортизационные отчисления – 58833,33 тг. (69,88 %);

– затраты на основные и вспомогательные материалы могут быть снижены при аккуратной работе (стеклянная посуда будет использована в последующих исследованиях) и при использовании математического планирования, при котором сократится число опытов и анализов;

4) в разделе «Безопасность и охрана труда»:

– в работе рассмотрен анализ опасных и вредных производственных факторов, показано, что основными опасными реагентами являются растворы соляной кислоты и перекиси водорода, опасными элементами работы – электроприборы и электрооборудование, особенно электролизер;

– разобраны и приняты к исполнению безопасные приемы работы при условии обеспечения пожаробезопасности, соблюдении правил техники безопасности при работе с химическими реагентами и электроприборами.

Научная и познавательная ценность выполненной дипломной работы состоит в том, что показана возможность переработки платинового лома методом анодного растворения при использовании солянокислых электролитов и переменного тока.

Социальная ценность исследований заключается в возможности извлечения платины из техногенного сырья, получения ценного металла и снижении экологической нагрузки на окружающую среду.

ПЕРЕЧЕНЬ ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ, ТЕРМИНОВ

Принятые сокращения и обозначения:

- T – абсолютная температура, К;
- V – скорость растворения, г/(см²*ч);
- η – выход по току, масс. %;
- Δm – масса растворенного металла, г;
- C – электрохимический эквивалент металла, г;
- τ – продолжительность электролиза, час.

Принятые термины:

– анодное растворение – это электрохимический процесс, при котором металл растворяется в анодной заготовке и газы выделяются на катодном инструменте, а также на поверхности анода, и в объеме электролита происходят различные электрохимические реакции;

– выход по току – отношение количества металла, фактически полученного при электролизе, к его количеству, теоретически ожидаемому согласно закону Фарадея (за то же время);

– плотность тока – отношение силы тока к площади электрода, находящегося в электролите. выражается в А/дм² или А/см²;

– скорость растворения –

– электролитическая ячейка –

– электролиты – химические вещества, водные растворы которых проводят электрический ток;

– анод – положительно заряженный электрод, используемый в электролизе;

– катод – отрицательно заряженный электрод, используемый в электролизе;

– электролиз – физико-химический процесс, состоящий в выделении на *электродах* составных частей растворённых веществ или других веществ, являющихся результатом вторичных реакций на электродах, который возникает при прохождении электрического тока через раствор либо расплав электролита;

– электролизер – специальное устройство, которое предназначено для разделения компонентов соединения или раствора с помощью электрического тока. Данные приборы широко используются в промышленности, к примеру, для получения активных металлических компонентов из руды, очищения металлов, нанесения на изделия металлических покрытий.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Месторождения платины и ее добыча в России и мире. – Электронная версия на сайте: <https://golden-inform.ru/prochee/mestorozhdeniya-platiny-i-dobycha/>
- 2 Добыча цветных металлов в Казахстане. Виды металлов и сферы их применения. – Электронная версия на сайте: <http://kazspecgeo.com/services/designing-of-mining-solid-minerals/mining-of-non-ferrous-materials.html>
- 3 Платина. – Электронная версия на сайте: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Платина>
- 4 Сибиркин А.А. Платиновые металлы. / Конспект лекций по курсу неорганической химии. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 25 с. – Электронная версия на сайте: http://ximfak.narod.ru>1_kurs/lectors/pt.pdf
- 5 Буслаева Т.М. Химия и технология платиновых металлов. / Лекционный курс. – М.: МИТХТ, 1999. – 73 с. – Электронная версия на сайте: <https://uchit.net/catalog/Himiya/119985/>
- 6 Лобко С.В., Кузас Е.А., Набойченко С.С., Воинов В.Н. Электрохлорирование вторичного сырья, содержащего благородные металлы, с использованием объемного токоподвода // Цветные металлы. – 2017. – № 3 – С. 45-49.
- 7 Химия и технология платиновых металлов. – Новосибирск: СО АН СССР, 1989. – Т.3. – С. 10-49.
- 8 Анализ и технология благородных металлов / Труды 8 Совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. – М.: Химия, 1971. – 469 с.
- 9 Итоги науки и техники. Электрохимия. – М.: ВИНТИ, 1984. – Т.21. – 208 с.
- 10 Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов. – Л.: Наука, 1991. – С. 74-76.
- 11 Коник К.П., Кузас Е.А., Лобко С.В. Технология растворения сырья, содержащего металлы платиновой группы, методом электрохлорирования // Сборник тезисов докладов XXI Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2016. – С. 74.
- 12 Юфа Т. П., Ченцова М. А. Растворение платиновых металлов и их сплавов при помощи переменного тока. // Анализ благородных металлов: сб. ст. - М.: Изд-во АН СССР, 1959. – С. 176-180.
- 13 Грилихес С.Я., Тихонов К.И. Электролитические и химические покрытия. Теория и практика. – Л. : Химия, 1990. - 288 с.
- 14 Pat. 5,423,957 U.S., Int. Cl. C 25 C 1/20. Electrolytic Process for Dissolving Platinum, Platinum Metal Impurities and/or Platinum Metal Alloys / S. Herrmann, U.

Landau, Germany; Schott Glaswerke, Germany - Appl. No. 170,423 ; Filed Dec. 20, 1993; Date of Patent Jun. 13, 1995. - 4 p.

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

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

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

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

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

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

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

23 Васильев В.П. *Аналитическая химия.* – М.: Высшая школа, 1989.–258 с.

24 Алексеев В.Н. *Количественный анализ.* – М.: Химия, 1972. – С. 458-466.

25 Дмитриевич И.Н., Пругло Г.Ф., Федорова О.В., Комиссаренков А.А. *Физико-химические методы анализа. Ч.I. Электрохимические методы анализа: учебное пособие для студентов заочной формы обучения.* – СПб: ГТУРП, 2014. - 78 с.

26 *Аналитическая химия элементов. Платиновые металлы Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt.* – М.: Наука, 1972. – 186 с.

27 Чернышева Ю.Г., Чернышев Э.А. *Анализ финансово-хозяйственной деятельности предприятия.* – Ростов на Дону: Экономика, 2003. – 304 с.

28 Немцев В.Н. *Экономический анализ эффективности промышленного предприятия.* – Магнитогорск: Наука, 2004.

29 Прусакова М. Ю. *Оценка финансового состояния предприятия. Методики и приемы.* – М.: Вершина, 2008. – 80 с.

30 Закон РК «О безопасности и охране труда» от 28 февраля 2004 г. // Электронная версия на сайте www.government.kz

31 Закон РК «О труде в Республике Казахстан» от 10 декабря 1999 г. // Электронная версия на сайте <http://www.government.kz>

32 Закон «О промышленной безопасности на опасных производственных объектах» от 03 апреля 2002 г. // Электронная версия на сайте <http://www.government.kz>

33 Горшкова С.И. Производственная эргономика. – М.: Медицина, 1979. – 312 с.

34 Закон «О пожарной безопасности» от 26 мая 2008 г. // Электронная версия на сайте <http://www.government.kz>