

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК –
ОБОСОБЛЕННОЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО НАУЧНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КРАСНОЯРСКИЙ
НАУЧНЫЙ ЦЕНТР СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК»

На правах рукописи



АКИМЕНКО АЛЕКСЕЙ АНДРЕЕВИЧ

**АВТОКЛАВНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ
ГРУППЫ В СОЛЯНОКИСЛЫХ СРЕДАХ**

2.6.7 Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, доцент

Белоусов О.В.

Красноярск – 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1. Сырьевая база для получения ДМ	9
1.2. Технологии производства благородных металлов.....	13
1.3. Методы переработки сырья, содержащего металлы платиновой группы 16	
1.3.1. Пирометаллургические методы вскрытия материалов, содержащих благородные металлы.....	17
1.3.2. Биовыщелачивание МПГ	21
1.3.3. Гидрометаллургические методы вскрытия материалов, содержащих благородные металлы.....	23
1.3.3.1. Цианидное выщелачивание.....	23
1.3.3.2. Царсководочное растворение	24
1.3.3.3. Жидкофазное хлорирование.....	25
1.3.3.4. Микроволновое выщелачивание	26
1.3.3.5. Автоклавное выщелачивание	26
1.4. Материалы для создания оборудования вскрытия	29
1.4.1. Титан.....	30
1.4.2. Фторопласт.....	33
1.4.3. Тантал.....	34
1.5. Заключение.....	35
2. ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ	37
2.1. Материалы и реактивы	37
2.2. Аппаратурное оформление	37

2.3.	Анализ жидкой фазы	40
2.4.	Анализ титановых образцов и порошка сплава Rh-Ir	41
3.	ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	43
3.1.	Факторы, влияющие на коррозионную устойчивость титана в автоклавных условиях	43
3.2.	Исследование коррозионной устойчивости титанового оборудования.....	52
3.3.	Заключение.....	59
3.4.	Исследование процессов растворения благородных металлов в автоклавных условиях	60
3.4.1.	Изучение процессов растворения платиновой пластинки.....	62
3.4.2.	Изучение процессов растворения иридия (0)	63
3.4.3.	Изучение процессов растворения родия (0).....	66
3.4.4.	Анализ кинетических закономерностей растворения металлических порошков родия и иридия	67
3.4.5.	Заклучение.....	69
3.5.	Определение параметров растворения материала «Rh чернь» в титановом оборудовании	70
3.6.	Определение параметров растворения сплава Rh–Ir в титановом оборудовании.....	75
3.7.	Оценка скорости растворения материалов при повышенных температурах, в закрытых системах в присутствии окислителя	83
3.8.	Состояния титановой поверхности после проведения опытов по травлению	86
	ВЫВОДЫ.....	92
	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	93
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	94

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Благородные металлы уникальны по своим физико-химическим свойствам. Они химически устойчивы в различных средах, пластичны, ковки. Кроме того, обладают выдающимися каталитическими свойствами. Неудивительно, что эти металлы находят большое практическое применение в различных областях: их используют для создания элементов электронных устройств, катализаторов, аккумуляторов, сплавов с заданными свойствами (например, медицинские). Спрос на металлы платиновой группы постоянно растет, при этом доступность первичных источников (концентраты, шламы) неуклонно снижается. Явно прослеживается тенденция к обеднению сырья и усложнению методов его переработки. Доля вторичного сырья постоянно растет, в связи с этим возникает необходимость более эффективных методов извлечения [1]. Новые технологии переработки сырья на данный момент актуальны и востребованы.

Важно подчеркнуть, что существующие технологии получения аффинированных металлов платиновой группы многостадийны, длительны по времени и энергозатратны. Отдельно следует отметить широкое применение опасных реагентов, таких как хлор, что, в свою очередь, выдвигает повышенные требования как к промышленной, так и к экологической безопасности.

Хорошо известно, что характерной особенностью металлов платиновой группы является кинетическая заторможенность протекания многих химических процессов с их участием. Повышение температуры является одним из основных способов интенсификации химических реакций. Возможности повышения температур в открытых системах ограничены температурой кипения растворителя и для водных растворов, как правило, не превышают 100°C. Таких значений совершенно недостаточно для заметного увеличения скоростей процессов растворения упорных металлов платиновой

группы, прежде всего, таких как родий и иридий. При этом в автоклавных условиях нагрев системы выше температуры кипения среды возможен. Из чего следует целесообразность использования автоклавных технологий при извлечении металлов платиновой группы (МППГ), а также серебра и золота из первичного и вторичного сырья. Автоклавные системы к тому же обладают важным набором преимуществ: экологической безопасностью, эффективным применением реагентов, возможностью добиться большей глубины и скорости протекающих процессов и, как следствие, более низкого, по сравнению с классическими методами вскрытия, остаточного содержания благородных металлов в нерастворимом остатке.

Несмотря на все преимущества, описанные выше, процессы автоклавного вскрытия не распространены в аффинажной отрасли страны. Необходимость применения достаточно жестких условий (окислительная среда, высокая концентрация соляной кислоты) и связанные с этим повышенные требования к коррозионной стойкости конструкционных материалов ограничивают возможности их использования в аффинажной промышленности [2–4]. Поэтому весьма важной при реализации данных процессов является задача подбора химически стойкого материала для изготовления автоклавного оборудования, предназначенного для проведения высокотемпературного кислородного выщелачивания в солянокислых средах [4–6].

На сегодняшний день наиболее распространенными конструкционными материалами в аффинажной промышленности России являются титан и его сплавы. Главными преимуществами титана являются высокая удельная прочность и высокая коррозионная стойкость в различных окислительных средах. Однако при работе в особо агрессивных средах, используемых для растворения упорных материалов, коррозионной устойчивости чистого титана становится недостаточно для долговременной и безопасной эксплуатации оборудования. В то же время в литературных источниках не было найдено

достаточно сведений о коррозионной устойчивости титана и его сплавов в солянокислых растворах, в том числе в присутствии пассивирующих добавок и окислительной среды при повышенных давлениях кислорода и температурах более 100°C.

Цель диссертационной работы – установление физико-химических закономерностей растворения упорных металлов платиновой группы в солянокислых окислительных средах в закрытых системах при повышенных температурах в титановом автоклавном оборудовании.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Изучить влияние различных факторов (давление кислорода, концентрация соляной кислоты, температура, наличие пассивирующих добавок) на коррозионную стойкость титана в автоклавных условиях.
2. Исследовать особенности растворения металлических платины, родия, иридия и продуктов аффинажного производства под действием различных факторов (давление кислорода, концентрация соляной кислоты, температура, наличие дополнительных окислителей).
3. Разработать технологические приемы автоклавного вскрытия промпродуктов аффинажного производства в титановом оборудовании.

Научная новизна

1. Определены условия устойчивости титана в автоклавной системе в среде соляной кислоты при температурах 100–200°C. Показано, что при концентрации HCl менее 3М титан является устойчивым во время проведения процесса растворения благородных металлов.
2. Установлено, что процессы растворения порошков благородных металлов в автоклавных условиях протекают в кинетическом режиме.
3. В настоящей работе впервые проведены исследования по вскрытию упорных промпродуктов аффинажного производства на основе Rh и Ir.

Установлена принципиальная возможность их растворения в титановом автоклавном оборудовании в температурном диапазоне 100–200°C.

Практическая значимость работы

Показана эффективность использования автоклавных технологий для одностадийного вскрытия упорных материалов на основе металлов платиновой группы. Результаты исследований позволили разработать новый экологически безопасный метод вскрытия материалов на основе благородных металлов, в том числе и упорных продуктов аффинажного производства, не поддающихся вскрытию в открытых системах. Результаты исследований по коррозионной устойчивости титана позволили уточнить область применения этого материала в солянокислых средах при повышенных температурах.

Методы исследования

Эксперименты в закрытых системах проводили в лабораторных кварцевых автоклавах. Нагрев системы осуществляли в воздушном термостате. Укрупненные опыты проводили в титановом автоклаве компании HEL вместимостью 1л. Элементный состав растворов определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии AAnalyst-400 (Perkin Elmer, США), атомной эмиссионной спектрометрии iCAP 7400 Radial (Thermo Fisher Scientific, США) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS 7500a (Agilent, США). Микроструктурные особенности и элементный состав титановых образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе TM3000 (Hitachi, Япония) с системой микроанализа Quantax 70 (Bruker, Германия).

Положения, выносимые на защиту

- Границы устойчивости титана в солянокислых средах при влиянии различных факторов (температура, концентрация HCl, P(O₂), наличие пассивирующих добавок).

- Установленные кинетические особенности растворения как чистых благородных металлов, так и материалов на их основе при повышенных температурах в закрытых системах.
- Метод растворения материалов на основе Rh и Ir в титановом оборудовании.

Достоверность результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением независимых современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования, аттестованных методик анализа и статистической обработки данных.

Апробация работы

Основные результаты работы обсуждены на междисциплинарных конференциях молодых ученых ФИЦ КНЦ СО РАН (Красноярск, 2019–2022 гг.), Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Москва, 2019; Новосибирск, 2022), Международных конференциях «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» (Красноярск, 2021–2022 гг.).

Публикации

Результаты работы представлены в трех статьях в журналах индексируемых базой данных Scopus. По теме работы опубликованы тезисы 8 докладов на Российских и международных конференциях.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Диссертация изложена на 114 страницах машинописного текста, содержит 45 рисунков, 20 таблиц. Библиография включает список из 166 наименований.

1. ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Сырьевая база для получения ДМ

Благородные металлы можно отнести к наиболее значимым элементам в современном обществе. Они обладают разнообразными свойствами: хорошей термостойкостью, уникальной среди металлических элементов коррозионной устойчивостью, пластичностью. Они обладают замечательной отражательной и эмиссионной способностью. Теплопроводность и электропроводность драгоценных металлов также на высоком уровне. Кроме того, эти металлы имеют красивый внешний вид. Многие соединения драгоценных металлов обладают интересными с точки зрения их практического применения физическими и химическими свойствами. Их сплавы, порошки, соединения играют важную роль не только в химии, но и в других отраслях, таких как катализ, биология и медицина. Невозможно подобрать замену драгоценным металлам и в электронике, радио- и электротехнике. Нефтеперерабатывающая и приборостроительная отрасли не исключение. В атомной и ракетной технике в том или ином количестве присутствуют металлы платиновой группы. Эти металлы способны обеспечить надежную работу различных вычислительных устройств, измерительных приборов, контролирующих механизмов. Поэтому эффект от использования металлов платиновой группы, серебра и золота в современной индустрии трудно переоценить. В подтверждение всего выше сказанного можно отметить тот факт, что с 2011 г. металлы платиновой группы включены в список критически важного для Евросоюза сырья [7]. Соединенные Штаты Америки тоже рассматривают эти металлы как критически важные для отрасли энергоносителей, отмечая их первостепенную роль в экономике страны в будущем [8].

Платиновые металлы очень редки. Их содержание в земной коре оценивается разными авторами на уровне 10^{-5} – 10^{-11} % [9–11], причем минералы этих металлов неспособны образовывать собственные месторождения. Металлы платиновой группы в основном сопутствуют

сульфидным и реже — окисленным медным, никелевым рудам. Поэтому металлы платиновой группы, серебро, золото можно назвать редкими рассеянными элементами.

Во время переработки медных и никелевых руд благородные металлы сопутствуют цветным металлам на протяжении всей технологической цепочки переработки. Они концентрируются в черновой меди и никеле. Во время финального этапа электрорафинирования цветных металлов металлы платиновой группы концентрируются в анодном шламе, из которого получают концентраты. Впоследствии концентраты платиновых металлов, а также серебра и золота перерабатываются на аффинажных заводах, продукцией которых являются аффинированные металлы и их соединения [12, 13].

Кроме концентратов на аффинажных заводах перерабатывается также сырье, которое можно отнести к вторичному: отработанные катализаторы, электронный лом, отходы фото- и кинопромышленности, бракованные изделия. Можно выделить еще и техногенные материалы, являющиеся источниками драгоценных металлов: шлаки, кеки, пыли. Доля вторичного и техногенного сырья в «потребительской корзине» аффинажных заводов по всему миру неуклонно возрастает.

Запасы металлов платиновой группы (МПП) России довольно значительны. Минерально-сырьевая база оценивается в пятнадцать тысяч тонн. Промышленные запасы, в свою очередь, можно оценить в четыре тысячи тонн, что составляет не менее одной пятой части от общемировых. По запасам благородных металлов наша страна занимает вторую позицию в мире, уступая только Южно-Африканской Республике [14]. Основу сырьевой базы Российской Федерации составляют сульфидные медно-никелевые руды, никелевые руды с попутной платиновой минерализацией. Несмотря на то, что требования к переработке подобных руд более сложны, а содержание платиновых металлов по сравнению с рудами ЮАР не велико, Россия является основным поставщиком палладия на мировой рынок. На сегодняшний день

поставки металла из нашей страны обеспечивают более половины всего объема рынка палладия, треть рынка занимает Южно-Африканская Республика [15]. В таблице 1 приведены основные применения сырьевой базы МПГ в РФ за определенный промежуток времени.

Таблица 1 – Использование сырьевой базы металлов платиновой группы (МПГ) Российской Федерации в 2016-2017 гг., тонн [16]

	2016	2017
Добыча из недр	134.8	137.3
Pt	27.8	28.0
Pd	100.4	102.8
Из техногенных месторождений	4.5	5.0
Производство МПГ	99.5	106.0
Pt	20.5	22.0
Pd	78.3	85.2
Экспорт МПГ	111.2	103.4
Pt	17.3	20.7
Pd	90.2	79.3
Импорт МПГ	0.2	0.1
Pt	0.05	0.05
Pd	0.1	0.02

Таким образом, наблюдается тенденция к увеличению добычи платины и палладия, при этом снижается использование сырьевой базы палладия на экспорт и импорт. Области применения платиновых металлов представлены в таблице 2 [15].

Таблица 2 – Современные области применения металлов платиновой группы

МПГ	Сфера применения
Pt	Автомобилестроение (производство катализаторов), нефтеперерабатывающая промышленность (производство платиновых катализаторов), ювелирная промышленность, стекольная промышленность (стекла для жидкокристаллических дисплеев), изготовление электронных устройств, создание жестких дисков для компьютеров (сплав платины и кобальта – для увеличения плотности записи), изготовление компонентов приборов сопротивления высокой надежности – резисторов (платина и рутений), изготовление конденсаторов на керамической основе (платина и палладий) и конденсаторов на танталовой основе (платина).
Pd	Автомобилестроение (производство каталитических фильтров-нейтрализаторов выхлопных газов для автомобилей на бензиновом двигателе), электронная промышленность, производство гальванических покрытий, изготовление прочных соединений и печатных интегральных схем, изготовление проводящих паст, производство многослойных керамических конденсаторов (платина и палладий), производство внутренних электродов и гибридных интегральных схем, производство процессов и запоминающих устройств, надежных коммутационных соединений – разъемов, штекеров (сплав палладия и серебра), химическая и ювелирная промышленность (в сплавах «белого золота»). Используется в производстве азотной кислоты, стекла, в катализе для получения мономеров синтетического каучука, в производстве полупродуктов для изготовления синтетических волокон, моющих средств.

Продолжение таблицы 2

Rh	Автомобилестроение (производство каталитических фильтров-нейтрализаторов выхлопных газов), стекольная промышленность, стекловолокна, химическая, электронная промышленность (производство жидкокристаллических дисплеев (плоскопанельные дисплеи, экраны для телевизоров)), в качестве катализаторов (при производстве мышьяковой кислоты, оксоспиртов и др.).
Ir	Электронная промышленность, электрохимическая и химическая промышленность. Производство оборудования: изготовление сцинтилляционных кристаллов, высококачественных монокристаллов и тиглей для их производства. Автомобилестроение: изготовление электродов свечей зажигания (в качестве катализатора). Изготовление компонентов для сканеров и топографов.
Ru	Электронная промышленность, химическая и электрохимическая промышленность, производство проводящих паст, жестких дисков, катализаторов при производстве мышьяковой кислоты, в хлор-щелочном производстве (покрытие анодов), в производстве жестких дисков (увеличение емкости памяти), плазменных дисплеев за счет размещения на внутренней поверхности экрана в виде проводящей пасты.

1.2. Технологии производства благородных металлов

Извлечение металлов платиновой группы из минералов является трудной задачей. Методы обогащения и перевода руды в концентрат МПГ зависят от многих факторов, таких как минералогия, тип минерализации и характеристик первичной горной породы. Коллектив авторов [17] приводит современную информацию о минералогии руд элементов платиновой группы, оценивает методы обогащения и разнообразные технологии извлечения

драгоценных металлов, которые используются для предварительного концентрирования.

Во время переработки шламов медно-никелевого производства, осуществляемого предприятием «Норникель», совместно с платиновыми металлами товарным продуктом также могут являться золото, серебро, селен, теллур, кобальт, сера [18]. Технологическая схема получения концентратов благородных металлов, реализованная на предприятии ГМК «Норильский никель» в общем виде приведена на рисунке 1.

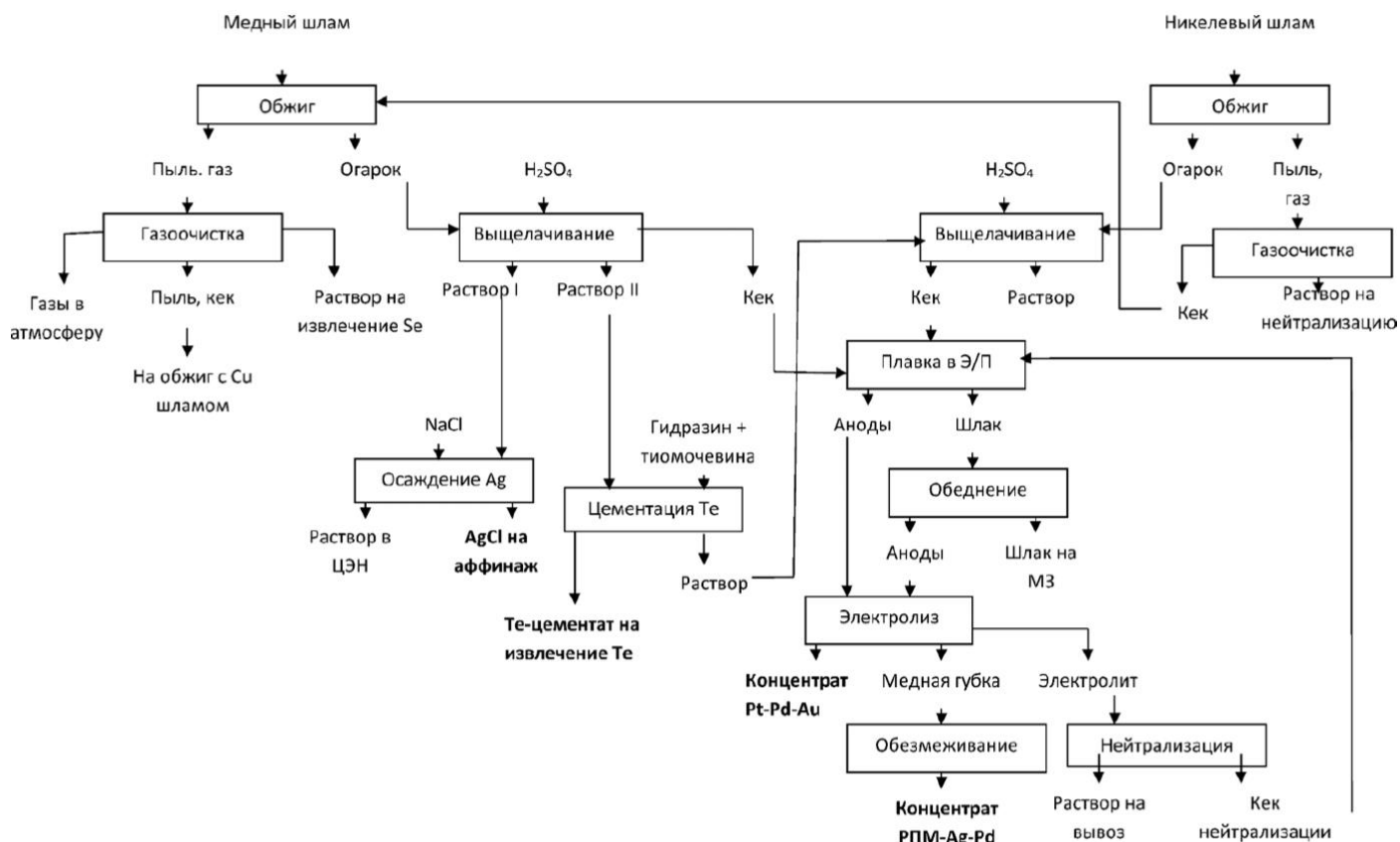


Рисунок 1 — Технологическая схема получения концентратов ДМ при переработке шламов медно-никелевого производства [16]

Концентраты платины и палладия, как один из видов сырья для аффинажных заводов, характеризуются высоким содержанием примесей, что вызывает значительные сложности при дальнейшей работе с таким материалом. Содержание драгоценных металлов в некоторых концентратах не

превышает всего 3.5÷4.5 % [16]. Поэтому затраты на аффинаж платиновых металлов серебра и золота очень высоки. Также по этой причине на большинстве аффинажных заводов существуют большие объемы незавершенного производства.

Кроме концентратов платины и палладия в качестве источника благородных металлов активно используется природный концентрат, так называемая шлиховая платина. Шлиховая платина является уникальным материалом, который содержит около семидесяти пяти массовых процентов платины в виде природного сплава, главным образом состоящего из платины и железа. Тривиальное название минерала: минерал ферроплатина.

Одним из важнейших источников благородных металлов на сегодняшний день является вторичное сырье, к которому можно отнести электронный лом, отработанные фильеры, применяющиеся в стекольной промышленности, отработанные автомобильные катализаторы, каталитические сетки, идущие на утилизацию после определенного срока использования, изделия электротехнической промышленности, отходы химических предприятий.

Как видно из представленной ранее таблицы 2, основная область применения благородных металлов это изготовление различных катализаторов и каталитических нейтрализаторов. На каталитические нейтрализаторы приходится примерно 80% спроса на аффинированные металлы [19]. Следовательно, именно они занимают лидирующую позицию в группе вторичных источников платиноидов. Отработанные катализаторы способны обеспечить более 57% поставок металлов платиновой группы в Европу [19]. Кроме того, их переработка имеет ряд преимуществ по сравнению с переработкой минерального сырья. Так переработка всего 2 мг отработанных автомобильных катализаторов по количеству извлеченных из них драгоценных металлов эквивалентна переработке примерно 150 кг руды содержащей МПГ [20-21]. Более того, если рассматривать весь

технологический путь получения благородных металлов от нахождения в горной породе до аффинированных металлов, то процесс их получения из отработанных катализаторов несет меньшую экологическую нагрузку на окружающую среду и требует меньших затрат энергии.

В конечном итоге, ограниченность первичных источников благородных металлов, увеличение общей массы отходов, содержащих металлы платиновой группы, их высокая стоимость дали хорошую экономическую основу и стимул к разработке эффективных процессов переработки как первичных, так и вторичных источников МПГ по всему миру [23].

1.3. Методы переработки сырья, содержащего металлы платиновой группы

Задачи эффективного извлечения благородных металлов из различных материалов с каждым годом становятся все актуальнее. Существует много работ по выщелачиванию МПГ из различных материалов (руда, концентраты, вторичное сырье) [17, 24–26]. В большинстве своем способы их перевода в раствор связаны с образованием устойчивых комплексных соединений, таких как хлоридные, цианидные, тиомочевинные и т.д. На аффинажных предприятиях металлы платиновой группы переводят в хлоридные комплексные соединения в абсолютном большинстве случаев. Как следствие, в аффинажной отрасли наиболее распространенными являются солянокислые среды, а методы растворения основаны на выщелачивании металлов из материалов в среде соляной кислоты в присутствии окислителя: газообразного хлора, перекиси водорода, хлората натрия и т.д. Для извлечения драгоценных металлов (золото и серебро) из руд в горнопромышленной отрасли наибольшее распространение получили технологии цианидного выщелачивания. Но независимо от метода выщелачивания, поступающие на предприятия материалы, как правило, нуждаются в предварительной обработке. Это утверждение особенно справедливо для материалов,

являющихся вторичными источниками металлов платиновой группы: электронных отходов, ювелирных ломов, катализаторов. Основными задачами предварительной обработки являются удаление примесей, измельчение и активация материала перед процессом выщелачивания.

Обогащение может осуществляться пирометаллургическими и гидрометаллургическими методами. В процессе пирометаллургического обогащения МПГ отделяют от неметаллической фракции путем плавления с флюсами и восстановителями. Гидрометаллургические процессы обогащения включают в себя выщелачивание сопутствующих элементов в средах кислот и щелочей с целью получения нерастворимого остатка, состоящего из сконцентрированных благородных металлов.

1.3.1. Пирометаллургические методы вскрытия материалов, содержащих благородные металлы

Пирометаллургические методы обработки материалов, содержащих благородные металлы, широко распространены в настоящее время. В большинстве случаев пирометаллургической обработке подвергаются материалы с относительно небольшим содержанием ценных компонентов (промежуточные продукты аффинажа, рудные грави- и флотоконцентраты). Основная цель таких операций – сконцентрировать металлы платиновой группы, получить материал пригодный для дальнейшей гидрометаллургической переработки. Современные технологии пирометаллургической обработки представлены в таблице 3.

Пирометаллургическая обработка широко распространена в промышленности при обработке автомобильных катализаторов. Как видно из представленной таблицы, эти процессы обладают хорошими выходами МПГ и могут быть автоматизированы. Тем не менее, требуется специальное, дорогостоящее оборудование, высокие температуры и потребность в энергии, что увеличивает капитальные и эксплуатационные расходы.

Таблица 3 – Характеристика пирометаллургических методов извлечения благородных металлов

Условия проведения процесса	Извлечение МПГ на выходе %	Преимущества	Недостатки	
Т = 950°C, τ = 75 мин, добавление 3-кратного флюса (0.72 мас./мас., B_2O_3/Na_2O) отработанных каталитических нейтрализаторов и 10 г FeS_2 с соответствующим коэффициентом обогащения около 6.0	99% Pt, 99% Pd, 97% Rh	используется для масштабирования извлечения МПГ, предлагает многообещающие выходы извлечения	специальное оборудование, высокие температуры, высокое энергопотребление, стоимость непрерывной работы печи, образование значительных отходов (например, летучие отходы, шлак)	[28]
Т = 1250°C, τ = 2 ч, атмосфера N_2 (микроволновая плавка), использование никелевого штейна в качестве коллектора и солей натрия в качестве флюсов	98.6% Pt, 97.9% Pd, 97.2% Rh.			[29]
Т = 1350°C при добавлении 15 мас.% CuO , 5 мас.% C, 2 SiO_2/CaO , 2.2 SiO_2/Al_2O_3 и время нагревания t = 2 часа.	>97% Pd			[30]

Кроме того, при этом образуются значительные объемы отходов (например, летучие отходы, шлак). Существенным недостатком пирометаллургических процессов является стоимость непрерывной работы печи.

Новые пирометаллургические методы сосредоточены на соответствующем использовании металлического коллектора/флюса, более мягких условиях плавки и предварительной обработке материала [31]. Новые тенденции пирометаллургического метода переработки вторичного сырья связаны с технологией плазменной плавки [32, 33]. Коллектив авторов [34] отмечает, что пирометаллургические методы обработки применяют в большинстве технологических процессов переработки отработанных катализаторов. Целью данной обработки является получение концентрата благородных металлов, которые в последствии переводят в раствор гидromеталлургическими методами. Суть технологических операций, проводящихся с полученным концентратом, сводится к его обработке различными минеральными кислотами в присутствии разнообразных окислителей [34, 35-36].

На данный момент высокотемпературные процессы обработки благородных металлов в присутствии различных солей считаются перспективными [37]. Известны работы по спеканию палладия [38], платины [39–42] с получением легкорастворимых продуктов. Что касается современных методов пирометаллургической подготовки упорных благородных металлов, можно говорить о том, что процессы спекания упорных благородных металлов с целью получения легкорастворимых соединений активно изучаются на данный момент. Эффективной считается пирометаллургическая обработка родия [43–45]. В работе [46] показана возможность перевода иридия в раствор путем растворения щелочного спека металла в 3М соляной кислоте.

Можно говорить о том, что большинство перечисленных приемов спекания упорных материалов широко используются в аффинажной отрасли.

Но в приведенных работах не говорится о сложностях и недостатках предварительной пирометаллургической обработки упорных материалов. Эти недостатки широко известны: большое количество операций, конечной целью которых является перевод металлов спутников в раствор, наличие потерь материала на каждой технологической операции, значительные затраты энергии, необходимые для проведения процесса спекания. Кроме того, в процессе спекания упорного сырья или промпродукта возможны выделения опасных газообразных веществ, поскольку в большинстве случаев материалы аффинажного производства включают в себя в довольно больших количествах соединения на основе неблагородных и тяжелых металлов.

Если говорить о самом процессе рафинирования драгоценных металлов, то можно отметить, что процесс Миллера, суть которого заключается в продувании через расплавленный материал газообразного хлора, позволяющий отделять примесные элементы от лигатурного золота и получать продукт чистотой 99.9%, до сих пор не теряет своей актуальности [16, 47, 48].

Подчеркнем, что главные недостатки пирометаллургических процессов заключаются: в высоком потреблении энергии в сравнении с гидрометаллургией, в значительном влиянии компонентов материала на процесс плавки, в ощутимых потерях драгоценных металлов, которые происходят из-за пылеуноса в процессе плавки, в большом объеме газовых выбросов и, как следствие, необходимости установки газоочистных сооружений большой мощности [49]. Поэтому, несмотря на все перечисленные достоинства пирометаллургических методов, в последнее время все больше внимания уделяется гидрометаллургическим методам, как более совершенным в экологическом плане.

1.3.2. Биовыщелачивание МПГ

Методы биологического выщелачивания металлов платиновой группы из различного сырья начали развиваться с начала 2000-х годов. Развитие такого альтернативного метода вскрытия было обусловлено повышенными требованиями к экологической и промышленной безопасности. Действительно, по сравнению с наиболее распространенными на данный момент гидрометаллургическими и пирометаллургическими процессами извлечения благородных металлов, биологическое выщелачивание обладает рядом преимуществ. Оно экологически безопасно, потому что исключает генерацию вредных и опасных газообразных веществ, требует малых энергетических затрат, так как протекает в отсутствии избыточного давления при умеренных температурах. Кроме того, в процессах биовыщелачивания не используются концентрированные и вызывающие коррозию химические вещества, что позволяет снизить как капитальные, так и операционные затраты [50, 51].

Переход благородных металлов в раствор обеспечен в этом случае гетеротрофным выщелачиванием, при котором микроорганизмы (цианогенные бактерии/грибы) используют органические предшественники для производства различных выщелачивающих веществ (цианиды, органические кислоты) в среде выщелачивания [50]. Переход благородных металлов в раствор обеспечивается за счет образования их растворимых комплексов [52, 53]. Подробное описание этих микроорганизмов, используемых в различных исследованиях по биологическому выщелачиванию МПГ, представлено в таблице 4.

Изучив представленные в таблице 4 данные по извлечению благородных металлов, можно сделать вывод, что добиться высокой степени извлечения благородных металлов на данный момент сложно. Двухстадийный процесс выщелачивания частично решает эту проблему [54]. Однако другие существенные для аффинажной отрасли недостатки до сих пор остаются нерешенными.

Таблица 4 – Характеристика методов биовыщелачивания благородных металлов из отработанных катализаторов

Вид	домен	Выщелачивающий агент	t °C	pH среды	материал	Извлечение МПГ %	
<i>P. plecoglossicida</i>	Бактерия	CN ⁻	30	7.2	Отработанный автокатализатор	Pt-0.2	[55]
<i>C. violaceum</i> DSM30191T	Бактерия	CN ⁻	150	11		Pt – 92.1, Pd – 99.5, Rh – 96.5	[56]
<i>C. violaceum</i>	Бактерия	CN ⁻	-	10.7		Pt – 65.8, Pd – 38.4, Rh – 99.9	[57]
<i>P. fluorescens</i>	Бактерия	CN ⁻	30	9		Pt – 38, Pd – 44, Rh – 91	[51]
<i>B. megaterium</i>	Бактерия	CN ⁻	30	9		Pt – 35, Pd – 41, Rh – 82	[51]
<i>A. niger</i>	Грибок	Щавелевая кислота	60	-		Pt – 60.9, Pd – 73.7	[58]
<i>A. niger</i>	Грибок	Щавелевая кислота	70	0.5	Отработанный нефтекатализатор	Pt – 37	[59]
<i>B. megaterium</i>	Бактерия	CN ⁻	30	7		Pt – 15.7, Pd – 98	[60]

Как видно из представленной таблицы, основными средами для выщелачивания благородных металлов являются нейтральные, а основной комплексообразующий агент – цианид ион.

Кроме того, существенные кинетические ограничения требуют проводить процесс в течение нескольких суток, что делает невозможным внедрение технологии биовыщелачивания на аффинажных заводах.

Несмотря на то, что данным методом удастся извлекать платину, палладий, родий из различных источников благородных металлов, работ посвященных извлечению этих металлов из упорных видов сырья и промпродуктов обнаружено не было.

1.3.3. Гидрометаллургические методы вскрытия материалов, содержащих благородные металлы

1.3.3.1. Цианидное выщелачивание

Основная область применения метода цианидного выщелачивания – это извлечение золота и серебра из обогащенного рудного материала. Цианид, как выщелачивающий агент для золота, доминирует в горнодобывающей промышленности уже более века. Процесс выщелачивания золотосодержащих руд можно представить уравнением (1.1) [61].



Исследования в области совершенствования методов цианидного выщелачивания проводятся и в настоящее время [62–64]. Особенно активно изучаются методы цианидного выщелачивания металлов платиновой группы из вторичного сырья, такого как отработанные авто-катализаторы или электронный лом [65–67].

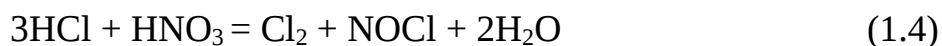
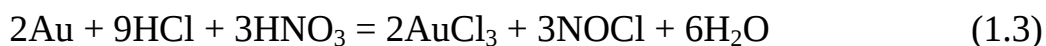
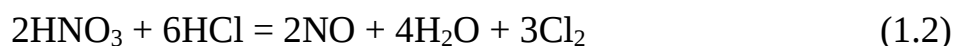
Основные преимущества метода заключаются в невысокой стоимости реагента и небольшой его концентрации, необходимой для выщелачивания

золота из руд в щелочной среде. Также цианидное выщелачивание может применяться для извлечения серебра и золота с поверхности печатных плат [68]. К недостаткам метода можно отнести генерацию большого количества жидких отходов, содержащих цианид-ион, токсичность и экологическую опасность, медленную скорость выщелачивания благородных металлов.

В силу описанных выше недостатков, данный метод не применяется в аффинажной отрасли, где одним из ключевых параметров является скорость движения материалов по технологическим цепочкам предприятия.

1.3.3.2. Царскородочное растворение

Выщелачивание драгоценных металлов в смеси соляной и азотной кислот в пропорции 3:1 было широко распространено ранее. Реакции, протекающие во время процесса растворения, описываются уравнениями 1.2-1.4. [69]. Способность царской водки растворять благородные металлы обусловлена образованием нитрозил-хлорида и хлора, являющимися сильными окислителями [70].



Несмотря на высокую окислительную способность, метод царскородочного растворения все реже применяется на аффинажных предприятиях всего мира. Причиной отказа от царскородочного выщелачивания являются: необходимость вывода нитрат ионов из технологического цикла после операции растворения. Это приводит к генерации большого числа дополнительных операций, связанных с упаркой и последующей доводкой растворов. Кроме того, выделяющиеся оксиды азота необходимо эффективно утилизировать, что требует значительных затрат на

газоочистные сооружения, приводит к повышенным требованиям экологической и промышленной безопасности. Из-за большого числа дополнительных операций увеличивается общее время аффинажа и генерируется значительное количество растворов, нуждающихся в утилизации.

1.3.3.3. Жидкофазное хлорирование

На сегодняшний день наиболее распространенным методом вскрытия материалов и концентратов, содержащих драгоценные металлы, является жидкофазное хлорирование. Суть метода заключается в выщелачивании в растворе соляной кислоты при продувании газообразного хлора через пульпу. Кроме водного раствора соляной кислоты возможно также использование систем водных растворов HCl-NaCl , $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$. Поскольку реакция растворения протекает при контакте трех фаз (газообразный хлор, растворитель, твердая фаза), на процесс хлорирования сильное влияние оказывают такие параметры, как концентрация выщелачивающего агента, соотношение твердой и жидкой фаз, скорость перемешивания и температура [71]. Несмотря на то, что процесс отработан и широко распространен, он имеет ряд существенных недостатков: длительное время выщелачивания упорных материалов, низкую эффективность использования реактивов из-за низкой растворимости газообразного хлора в солянокислых растворах, высокие экологические риски, необходимость утилизации отходящих газов. Кроме того, из-за агрессивной окислительной среды метод предъявляет высокие требования к химической стойкости используемого оборудования и трубопроводов.

1.3.3.4. Микроволновое выщелачивание

В последнее время широкую популярность приобрели исследования по выщелачиванию драгоценных металлов из руд и концентратов с использованием в качестве источника нагрева микроволновое излучение. Особенности нагрева при помощи микроволнового излучения заключаются в том, что само излучение преобразуется в тепло облучаемого материала. В первую очередь нагревается внутренний объем материала, внешняя поверхность же всегда более холодная. Природу генерации тепла можно объяснить колебаниями биполярных частиц в переменном электромагнитном поле и электрическими потерями, связанными с сопротивлением движению заряженных частиц в материале под воздействием того же электромагнитного поля. Первый механизм нагрева связан с диэлектрической релаксацией, а второй – с диэлектрической проводимостью. В результате чего возникает «молекулярное трение», которое приводит к быстрому разогреву образца под воздействием внешнего электромагнитного поля [72, 73]. Преимущества процессов выщелачивания под воздействием микроволнового излучения следующие: легкий контроль, низкая стоимость выщелачивания, малое время обработки, относительная экологическая безопасность [74]. Неоднородность нагрева, связанная с различной способностью веществ поглощать энергию микроволнового излучения, приводит к интересным результатам [75]. Однако данные методы находятся еще на стадии исследований и на данный момент не реализованы в промышленном масштабе.

1.3.3.5. Автоклавное выщелачивание

По сравнению с методами вскрытия материалов с использованием СВЧ излучения, автоклавные процессы распространены в металлургическом производстве в гораздо большей степени [76–82]. Процессы, протекающие в закрытых системах, способны конкурировать с традиционными методами вскрытия [83, 84]. Коллектив авторов под руководством С.С. Набойченко

представил исчерпывающую информацию о развитии автоклавных гидрометаллургических процессов в России и за рубежом в своей монографии [85].

В настоящее время активно разрабатываются методы автоклавной обработки не только руд и концентратов, но и вторичного сырья, такого как отработанные автокатализаторы и электронный лом [86-87].

К преимуществам автоклавных методов выщелачивания благородных металлов можно отнести: отсутствие газовых выбросов (что делает эти процессы экологически безопасными), эффективное использование реагентов, снятие кинетических ограничений процессов, протекающих в автоклаве, возможность более полного извлечения целевых компонентов. В то же время высокие требования к химической устойчивости материалов, высокая стоимость оборудования не позволяют внедрять методы автоклавного вскрытия драгоценных металлов в отрасли аффинажа благородных металлов.

Отдельно можно выделить задачи вскрытия упорных руд и концентратов. Постоянно возрастает необходимость в эффективных технологических приемах переработки вторичного сырья. Основными источниками вторичного сырья на сегодняшний день выступают: отработанные катализаторы и электронный лом [88–93]. Для работы с ними в большинстве случаев используют совместно пирометаллургические и гидрометаллургические процессы. Пирометаллургические процессы позволяют подготовить, обогатить исходное сырье. Продукты пирометаллургических процессов впоследствии направляются на гидрометаллургические операции. Причем все большее внимание уделяется улучшению именно гидрометаллургических способов переработки. Это связано главным образом с высокой селективностью последних и меньшей нагрузкой на окружающую среду. В работах [23, 71, 94] представлены наиболее современные, основанные на гидрометаллургических методах технологии переработки материалов, включающих в себя благородные металлы.

Родий и иридий являются одними из самых инертных металлов. При обычных условиях на них не действует царская водка, чистые металлы затруднительно растворить и методом жидкофазного хлорирования при температурах ниже 100°C [95, 96]. В работе авторов [97] на основании полученных данных изучается теоретическая возможность перехода упорных металлов в солянокислых средах в растворенное состояние. В аффинажном производстве перевод этих металлов в раствор сложен и многостадийен. Довольно распространены методы растворения упорных материалов, заключающиеся в сплавлении с перекисью натрия или бария в соотношении 1:2 и последующем растворении продуктов сплавления в соляной кислоте [98–100].

Эффективность перевода металлов платиновой группы, серебра и золота в раствор возрастает с повышением температуры и давления в системе. Это объясняется снятием кинетических ограничений в области высоких температур [25, 26]. Для таких процессов используют автоклавы. Применение автоклавных технологий позволяет избежать потерь ценных компонентов, заражения чистых материалов на основе МПГ. Процессы растворения в автоклаве протекают более интенсивно, более того, снижается количество вредных выбросов, а следовательно, становится меньше и экологическая нагрузка на окружающую среду [101–104]. Использование автоклавных процессов эффективно не только для работы с чистыми благородными металлами и их концентратами, а также в горнопромышленной отрасли. Процессы обработки различных руд, содержащих золото, палладий, платину, активно внедрялись в производство еще в конце двадцатого века [105–107]. Использование автоклавных технологий вызвано необходимостью повышения температуры выщелачивания более температуры кипения раствора. Если родий и иридий, находящиеся в составе медно-никелевых концентратов, переходят в раствор в относительно мягких условиях [108], то, чтобы полностью растворить порошки чистых металлов, необходимо

повышение температуры до 200°C и более. Даже в таких условиях потребуются значительное время для растворения [109–111]. Увеличению скорости растворения могут способствовать различные добавки. Значительное увеличение скорости растворения родия отмечается в системе растворителя, состоящего из соляной и бромоводородной кислот [112].

Для получения особо чистых растворов родия и иридия применяют электрохимические методы растворения этих металлов [62–64, 113–115], однако в большинстве случаев такой метод подходит только для растворения практически чистых металлов на конечных стадиях их рафинирования.

Из представленных работ видно, что, несмотря на, как правило, агрессивные условия выщелачивания, наиболее инертные материалы (на основе родия и иридия) должны быть в измельченном состоянии. К тому же, процесс растворения материалов, особенно на основе иридия, идет крайне медленно. Общим недостатком всех описанных методов является то, что они реализованы только в лабораторном масштабе. В литературных источниках не найдено информации о реализации метода одностадийного автоклавного растворения упорных материалов на основе родия и иридия в полупромышленных, а тем более промышленных масштабах.

1.4.Материалы для создания оборудования вскрытия

Различные виды стали, титан, а также цирконий наиболее распространены в качестве материалов для создания оборудования. Перспективны Hastelloy B/C, Monel, Inconel, однако на российском рынке эти материалы на данный момент ограничены. Как правило, изготовитель выдает рекомендации по наиболее подходящему материалу для тех или иных условий эксплуатации. Однако не существует «100 % гарантии» высокой коррозионной стойкости в условиях окислительного выщелачивания благородных металлов. Кроме того, коррозионная устойчивость зависит от параметров протекающих реакций. Наиболее значимыми параметрами,

влияющими на устойчивость материала в среде, являются температура, концентрации веществ. Нельзя игнорировать и давление, возникающее внутри системы. В таблице 5 приведена применяемость различных материалов для конкретных сред автоклавных процессов [116].

Таблица 5 – Применимость различных материалов для изготовления автоклавов, где: 0 - не подходит, 6 - наилучший результат [116]

Материалы	Окислительные среды, жидкости			Галогены и их производные		
	Растворы					
	кислот	щелочные или нейтральные	солей	Влажные галогены	Сухие галогены	Влажные галоидные кислоты
316 нерж. сталь	5	6	1	0	3	2
Hastelloy C 276	4	6	5	5	4	4
Hastelloy B2	0	3	0	1	3	5
Inconel 600	3	6	1	2	5	3
Monel 400	0	5	1	2	6	3
Никель 200	0	5	0	2	6	2
Титан	6	6	6	6	0	1
Цирконий	6	6	2	6	1	6

В первом приближении можно выделить два наиболее подходящих для автоклавного оборудования материала: титан и цирконий.

1.4.1. Титан

Применение титана и сплавов на его основе широко распространено. Существует большое количество работ по определению их устойчивости в различных средах [117, 118]. Широко известно, что такие материалы на основе титана не устойчивы в солянокислых и сернокислых средах [119, 120]. Известно, что перекись водорода способствует переходу оксида титана в комплексные соединения [122].

Титан обладает высокой устойчивостью в среде влажного хлора и в растворах хлоридов. Это подтверждается многочисленными исследованиями. Устойчивость материала в подобных средах позволяет использовать его в качестве конструкционного материала на аффинажном производстве. Нужно учитывать, что минимальное содержание влаги во влажном хлоре должно составлять не менее 0.93%. В этом случае титан будет устойчив вплоть до температуры 135°C. В противном случае материал подвергается катастрофическому разрушению [123].

Из-за того, что титан обладает свойством поверхностной пассивации, он является наиболее подходящим для работы в агрессивных окислительных средах [124–128]. Высокая коррозионная стойкость титана обусловлена образованием на его поверхности пленки оксидов титана [129]. Если речь идет об особо агрессивных окислительных условиях, либо повышенном содержании в системе соляной кислоты, то устойчивости чистого материала становится недостаточно для длительного и безопасного использования титанового оборудования. Скорость коррозии титана незначительна лишь в растворах соляной кислоты низкой концентрации [125, 128]. С увеличением как концентрации кислоты, так и температуры скорость коррозии резко возрастает. На рисунке 2 [130] показана область стойкости титана и его сплавов в среде соляной кислоты, а также в условиях процесса хлорирования. Коррозионная стойкость титана в среде соляной кислоты вплоть до температур 200 °C показана на рисунке 3 [130].

Повысить коррозионную устойчивость металла возможно путем добавления различных окислителей: KClO_3 , HNO_3 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaClO_3 , Cl_2 , KMnO_4 и другими. [131–133]. Наличие ионов благородных металлов в солянокислых и сернокислых средах тоже повышает устойчивость материала [134, 135]. Кроме того, коррозионную устойчивость можно повысить и легированием титана различными металлами, такими как цирконий, тантал, молибден и другими [136–142]. На рисунке 3 показана коррозионная

стойкость титана в растворах соляной кислоты (при различных концентрациях и температурах).

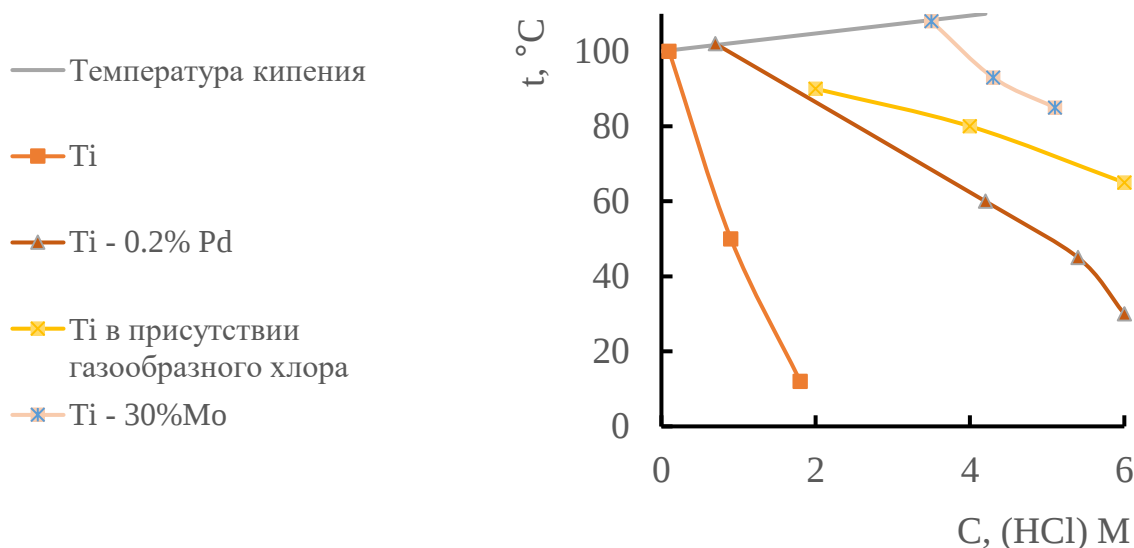


Рисунок 2 – Кривые коррозии (<0,1 мм/год) титана и его сплавов в среде соляной кислоты

Похожее воздействие оказывают добавки платины, палладия, родия и рутения. Эти металлы улучшают стойкость титана вследствие его анодной поляризации. Концепция катодной модификации позволяет описать повышение коррозионной устойчивости титана [143]. Первоначальные исследования катодно-модифицированного титана были выполнены в работах [144, 145]. Как показали Томашов и другие [145], легирование титана палладием и другими благородными металлами приводит к наибольшему повышению устойчивости титана в различных средах. Показано, что примеси благородных металлов способны сдвигать потенциал коррозии за счет снижения водородного перенапряжения.

Возможность использования рутения, как компонента для легирования, показана в работах [146, 147]. Преимуществом рутения относительно других благородных металлов является его наименьшая стоимость из всех металлов платиновой группы. В то же время в литературных источниках не было

найденно достаточно сведений о коррозионной устойчивости титана и материалов на его основе в солянокислых растворах, в том числе в присутствии добавок, повышающих коррозионную устойчивость чистого титана, в окислительных средах, при повышенных давлениях кислорода и температурах, превышающих 100°C.

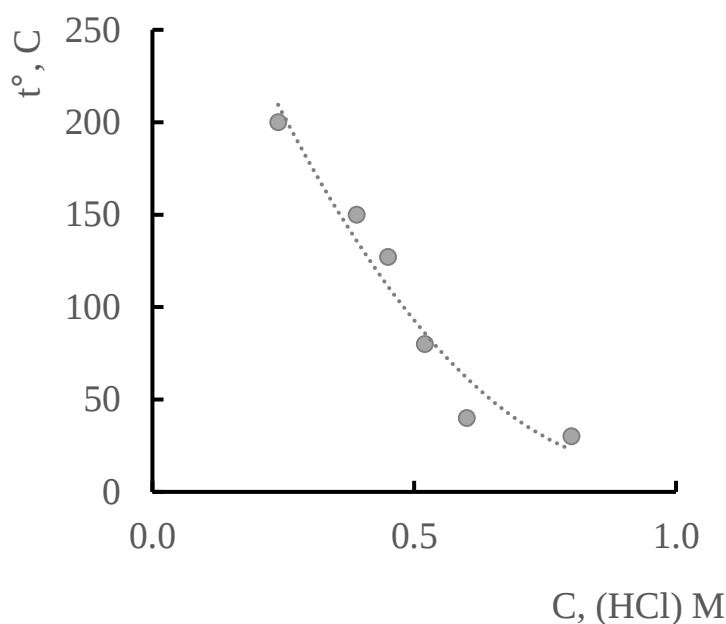


Рисунок 3 - Коррозионная стойкость титана в разбавленных растворах соляной кислоты при повышенной температуре

1.4.2. Фторопласт

Фторопласт характеризуется высокой инертностью в средах минеральных кислот при температурах до 260°C. Кроме того, он имеет относительно небольшой коэффициент температурного расширения. Именно поэтому он применяется в качестве материала лабораторного оборудования, предназначенного для вскрытия упорных материалов [148]. Материал легко обрабатывается, имеет сравнительно низкую стоимость. Из всех существующих марок полимера политетрафторэтилен наиболее

распространен. На российском рынке политетрафторэтилен известен под названием тефлон, а также фторопласт-4 [149]. Это наиболее плотный материал из всех фторопластов.

По совокупности таких свойств, как химическая инертность, устойчивость при температурах до 260°C, стоимость, тефлон является наиболее подходящим материалом для автоклавного оборудования.

Но такие свойства тефлона, как плохая теплопроводность, недостаточная стойкость к абразивному истиранию, не позволяют использовать этот материал для создания автоклавных реакторов промышленного масштаба.

1.4.3. Тантал

Танталовые материалы используются в химической промышленности уже более 60 лет и продолжают оставаться важными конструкционными материалами. Все тугоплавкие металлы обладают хорошей коррозионной стойкостью, но тантал стал материалом, наиболее подходящим для химической промышленности, где он используется в различных компонентах, включая теплообменники и сосуды под давлением. Сплавление вольфрама с танталом, например, в Ta-2.5 % W позволяет установить новые верхние пределы коррозии и устойчивость к водородному охрупчиванию по отношению к чистому танталу. Превосходная коррозионная стойкость тантала обусловлена наличием пассивной пленки пятиоксида тантала (Ta_2O_5) на поверхности. Однако при температурах в диапазоне приблизительно от 190°C до 250°C защитная оксидная пленка Ta_2O_5 изменяется в зависимости от окружающей среды. Оксид начинает разрушаться, ухудшая межфазную связь с металлом. Следовательно, коррозионная стойкость и инертность тантала начинают ухудшаться, а химическое воздействие становится обширным и быстрым.

Отметим, что даже эти высокостойкие материалы подвергаются деградации и разрушению в агрессивных средах. В частности, сочетание сильной кислоты, твердых частиц в суспензии и высокой скорости потока пульпы способствуют потерям материала по комбинированному эрозионно-коррозионному механизму.

Известен ряд работ, целью которых являлась разработка сплава с коррозионной устойчивостью близкой к устойчивости тантала, но более низкой стоимостью [150–152]. Кроме того, исследовано поведение тантала в растворе щелочей [153].

Безусловно, тантал применяется для изготовления такого оборудования, как нагреватели, теплообменники и т.д. Однако стоимость этого материала и его плотность сильно ограничивают применение.

1.5. Заключение

Задачи эффективного извлечения благородных металлов из руд и концентратов, в том числе и химически упорных, с каждым годом становятся все актуальнее. В то же время материалы на основе благородных металлов довольно инертны, существует небольшое количество методов выщелачивания ценных компонентов из них. Особой инертностью отличаются материалы на основе родия и иридия. Если говорить о чистых металлах, то методы их перевода в раствор многостадийны и трудоемки. Для аналитических задач предпринимаются попытки разработать метод высокотемпературного одностадийного растворения. Однако на данный момент такой метод довольно сложно реализовать в масштабе аффинажного производства. Высокие требования к механической прочности, абразивной и коррозионной устойчивости материалов сильно ограничивают применение высокотемпературных гидрометаллургических методов в производстве. Для

реализации подобной технологии в условиях производства наиболее подходящими материалами оказались титан, тантал и фторопласт (тефлон). Однако тантал слишком дорог и сложен в обработке и сварке. Тефлон не обладает достаточной абразивной и механической устойчивостью. А литературных данных об устойчивости титана в условиях автоклавного солянокислого вскрытия материалов на основе благородных металлов недостаточно.

Цель настоящей работы – установление физико-химических закономерностей растворения упорных металлов платиновой группы в солянокислых окислительных средах в закрытых системах при повышенных температурах в титановом автоклавном оборудовании.

ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ Материалы и реактивы

Для опытов были использованы следующие реактивы квалификации не ниже «х.ч»: вода дистиллированная (ГОСТ Р 58144-2018); соляная кислота «ОСЧ 20-4» (ГОСТ 14261-77); азотная кислота ГОСТ 701-89; пероксид водорода (ГОСТ 177-88); хлорат натрия ГОСТ 4233-77; ацетон ГОСТ 2603-79; кислород газообразный сорт первый ГОСТ 5583-78; аффинированные соли драгоценных металлов: $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, PdCl_2 ; родиевая чернь, синтезированная по методике [154]; аффинированный родий (ГОСТ 12342-2015); аффинированный иридий (ГОСТ 12338-2020); пластина родиевая толщиной 0.15 мм (доля родия не менее 99.9 мас.%); пластина платиновая толщиной 0.15 мм (доля платины не менее 99.9 мас.%).

В качестве образцов для измерения скорости коррозии использовали пластины титана марки ВТ 1-0, нарезанные из листового проката толщиной 1.1 мм размером 10.0x20.0 мм, которые непосредственно перед экспериментом обезжиривали ацетоном.

В качестве объектов исследования для укрупненных опытов использовали образцы в виде цилиндров из титана марки ВТ 1-0 диаметром 25 мм, высотой 13 мм. Перед использованием цилиндры были отполированы до зеркального блеска. Финишная полировка осуществлялась на алмазной суспензии PERFECT-IT 09376 крупностью 1 мкм.

2.2. Аппаратурное оформление

Лабораторные эксперименты осуществляли в кварцевых автоклавах объемом от 20 до 30 см³, конструкция которых представлена на рисунке 4 и



Рисунок 4 – Воздушный термостат и схема кварцевого автоклава

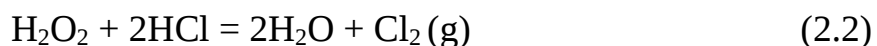
описана в работах [154, 155]. В кварцевую пробирку заливали 10 мл солянокислого раствора, вносили пероксид водорода и опускали предварительно взвешенную с точностью ± 0.00005 г титановую пластинку. Для проведения экспериментов по растворению порошков благородных металлов (Rh, Ir) в кварцевую пробирку помещали навески порошков необходимой массы, масса определялась с точностью ± 0.00005 г. Для экспериментов по растворению пластинок платины и родия были использованы предварительно взвешенные с точностью ± 0.00005 г. пластинки. Газовую фазу над раствором продували кислородом, кварцевую пробирку герметизировали и помещали в нагретый термостат. Для опытов по определению уровня коррозии титана задавали следующие условия экспериментов: $t = 110^{\circ}\text{C} - 200^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2 - 12$ ч., $P(\text{O}_2) = 5 - 20$ бар. Для опытов по изучению растворения металлических родия и иридия условия были следующими: $t = 190^{\circ}\text{C} - 210^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0.2 - 30$ ч., $P(\text{O}_2) = 10$ бар. Давление кислорода создавали за счет разложения пероксида водорода. По истечении заданного времени пробирку доставали из термостата, охлаждали и открывали, раствор анализировали на содержание металлов, а пластину промывали дистиллированной водой, сушили и определяли изменение массы.

Эксперименты проводили как при перемешивании в вертикальной плоскости, так и без него, когда пластина полностью находилась в растворе.

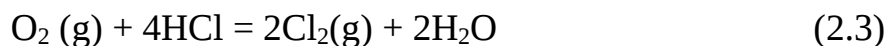
Ввиду того, что конструкция реактора не предусматривает непосредственного ввода кислорода, давление кислорода в опытах, проводимых в кварцевых автоклавах, создавали за счет разложения кислородсодержащих соединений, например, пероксида водорода. Разложение пероксида водорода может происходить в соответствии с уравнением:



При этом могут протекать побочные процессы с образованием хлора согласно уравнению:



Однако данный процесс обратим. Хлор может образовываться и при непосредственном введении кислорода в систему:



Термодинамические расчеты показали, что при температурах до 150°C равновесие в уравнении (2.3) смещено в сторону исходных веществ, а свыше 150°C – в сторону хлора. Проведенные предварительные опыты показали, что пероксид водорода, добавленный в автоклав, при нагревании разлагается с образованием кислорода, который в дальнейшем пассивирует титан и приводит к увеличению его коррозионной стойкости.

Расчет скорости коррозии (L , [мм/год]), проводили по формуле (2.4) согласно методикам, приведенным в [156, 157].

Чтобы оценить влияние эффекта масштабирования, эксперименты по изучению коррозионной устойчивости титана и изучению процессов растворения промпродуктов аффинажного производства проводили в титановом автоклаве фирмы HEL вместимостью 1 л (рисунок 5) при увеличенных в 30–50 раз объемах загрузок.

$$L = k * \frac{u}{p} \quad (2.4)$$

Где:

k – коэффициент пересчета времени коррозии от 1 ч – 1 год;

u – скорость коррозии материала отнесенное к единице площади $г/(мм^2*ч)$;

p – плотность материала $г/см^3$.

В автоклав заливали 500 мл раствора соляной кислоты, устанавливали титановый пятак на змеевик охлаждения, либо засыпали 5 г промпродукта аффинажного производства (сплава Rh-Ir, Rh «чернь»), добавляли 5 мл азотной кислоты, устанавливали газозахватный импеллер на полый вал, закрывали автоклав, включали перемешивание и нагрев, задавали следующие условия экспериментов: $t = 100^{\circ}C - 200^{\circ}C$, $\tau = 4$ ч, $P(O_2) = 10$ бар, $C(HCl)$ 1 – 6М. Давление кислорода создавалось за счет подачи газообразного кислорода в автоклав. По истечении времени автоклав охлаждали, сбрасывали остаточное давление, открывали. Раствор фильтровали под вакуумом на бумаге «синяя лента», анализировали на наличие металлов. Титановый пятак вынимали, промывали дистиллированной водой, сушили в эксикаторе под вакуумом, взвешивали на аналитических весах второго класса точности. По изменению массы титанового пятака рассчитывали скорость коррозии.

2.3. Анализ жидкой фазы

Элементный состав растворов определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии AAnalyst-400 (Perkin Elmer, США), атомной эмиссионной спектрометрии iCAP 7400 Radial (Thermo Fisher Scientific, США) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS 7500a (Agilent, США).



Рисунок 5 – Титановый автоклав компании HEL

2.4. Анализ титановых образцов и порошка сплава Rh-Ir

Микроструктурные особенности и элементный состав титановых образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе TM3000 (Hitachi, Япония) с системой микроанализа Quantax 70 (Bruker, Германия).

Полученный «Rh-Ir сплав» исследовали на гранулометрический состав с использованием анализатора размера частиц «Microtrac S-3500» (США). Диапазон измерения данного прибора от 0.3 мкм до 1400 мкм. Измерения проведены без использования ультразвуковой диспергации образцов. Для определения площади поверхности был использован прибор для определения удельной поверхности и размера пор Sorbi MS. Съемка рентгенограмм для РФА осуществлялась на порошковом рентгеновском дифрактометре фирмы Malvern Panalytical Empyrean (излучение $\text{CuK}\alpha$), оснащенным графитовым монохроматором на дифрагированном пучке и многоканальным линейным детектором Pixel3D 1x1. На первичном пучке установлены автоматические щели настроенные на получение ширины облучения в 20 мм. На

дифрагированном пучке установлена фиксированная щель 8.7 мм. Режимы съемки рентгенограмм приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Режимы съемки рентгенограмм

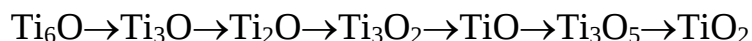
Параметр	Значение
Скорость вращения образца	60 оборотов/мин
Напряжение и ток трубки	45 кВ, 40 мА
Интервал съемки	5°–90°
Шаг съемки	0,026°
Время экспозиции на шаг	90 секунд
Раскрытие окна детектора (PSD)	3.35°

Для характеристики поверхности титановых пятаков использован растровый электронный микроскоп JEOL 6610 LV с энергодисперсионным микроанализом INCA (спектрометр Oxford Instruments X-MAX 20 mm²).

ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Факторы, влияющие на коррозионную устойчивость титана в автоклавных условиях

Для выполнения поставленной задачи (вскрытие материалов в титановом автоклавном оборудовании) в первую очередь необходимо изучить влияние условий, в которых предполагается проводить автоклавное вскрытие, на коррозионную устойчивость титана. Из литературных источников известно, что титан устойчив только в растворах соляной кислоты малой концентрации. Повышение как температуры, так и концентрации кислоты очень негативно сказывается на коррозионной устойчивости металла [130]. Наличие окислителя в системе и комплексных соединений драгоценных металлов повышает устойчивость титана в солянокислых средах [123, 129]. В качестве окислителя для растворения и вскрытия материалов на основе драгоценных металлов предполагается использовать кислород. Известно, что кислород способствует образованию плотной оксидной пленки на поверхности титана. В соответствии с термодинамическими расчетами оксидная пленка на титане должна состоять из слоев оксидов в последовательности:



Если предположить, что кислород взаимодействует с титаном с образованием оксидной пленки двуокиси титана, то ее должно быть достаточно для защиты металлической поверхности (ур. 3.1) [159].



Поэтому в первую очередь необходимо было проверить его влияние на коррозионную устойчивость титана в лабораторных условиях с использованием кварцевого автоклава и перекиси водорода в качестве источника кислорода, а затем и в условиях эксплуатации титанового автоклава и с использованием газообразного кислорода в качестве окислителя.

Испытания титановых образцов марки ВТ1-0 в лабораторном кварцевом автоклаве выявили зависимость коррозионной устойчивости металла от парциального давления кислорода в системе (рисунок 6). Так при температуре 160°C в соляной кислоте (3М) и давлении кислорода ниже 7 бар (с учетом закона Шарля) происходит значительная коррозия титана с образованием в автоклаве белого осадка и равномерным разрушением титановой пластинки. Рентгенофазовым анализом показано, что осадок, который не растворим даже в концентрированной соляной кислоте, представляет собой преимущественно рутил (TiO_2). При давлении кислорода выше 7 бар скорость коррозии снижается до 2 мм/год. Дальнейшее повышение давления кислорода в системе не оказывает значительного влияния на коррозионную стойкость титана. Значения окислительно-восстановительного потенциала при давлении кислорода более 10 бар варьируются +0.98–1.01 В относительно хлорид серебряного электрода сравнения [158].

При температуре системы 120°C и повышении концентрации соляной кислоты до 6М не зафиксировано влияния парциального давления кислорода в диапазоне 7–15 бар на коррозионную устойчивость титана (рисунок 7). Скорость коррозии варьировалась случайным образом в диапазоне 2–4 мм/год.

Таким образом, удалось определить, что минимальное необходимое парциальное давление кислорода в системе (с учетом закона Шарля) составляет 7 бар. Все дальнейшие испытания проводили при парциальном давлении кислорода, составляющем 10 бар.

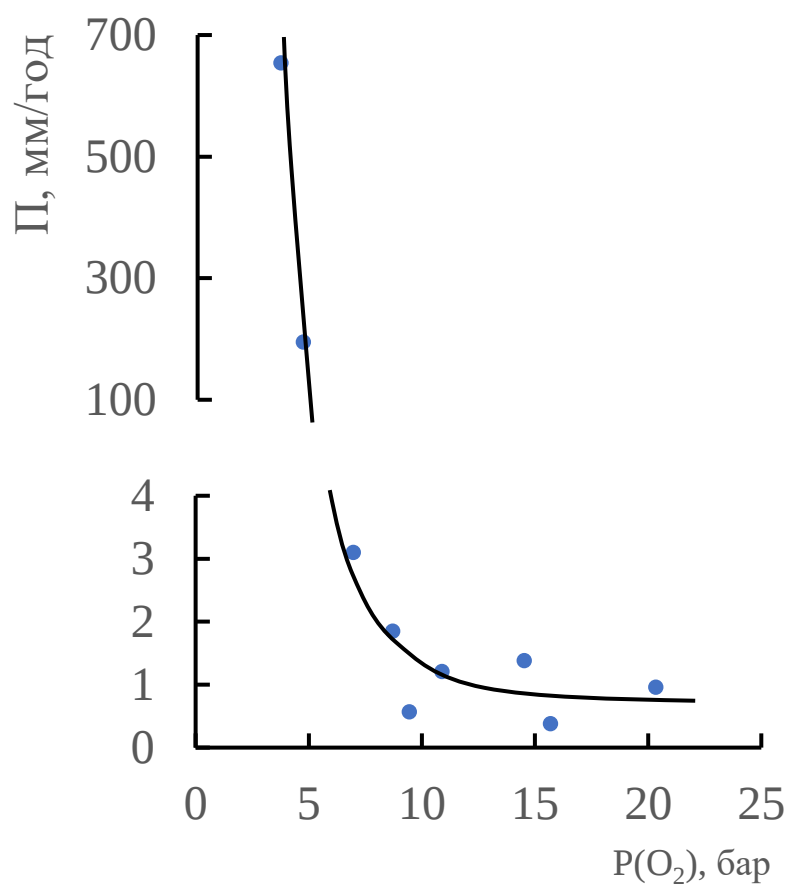


Рисунок 6 – Зависимость скорости коррозии титана от давления кислорода: t 160°C, C (HCl) 3M

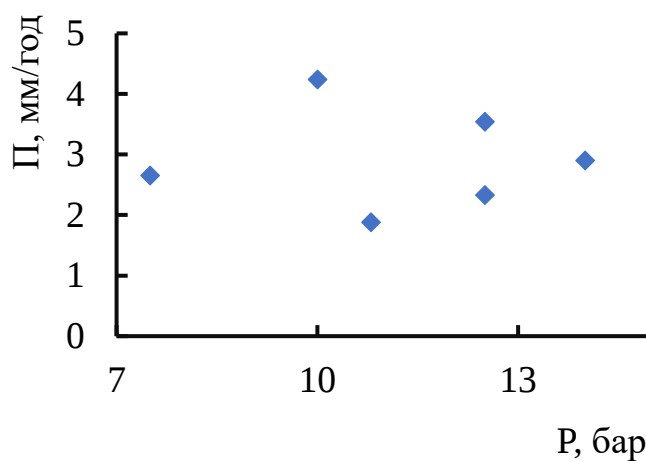


Рисунок 7 – Зависимость скорости коррозии титана от давления кислорода: t 120°C, C (HCl) 6M

После определения степени влияния парциального давления кислорода на устойчивость титана важно определиться с максимально допустимыми значениями концентрации соляной кислоты и температуры, при которых скорость коррозии титана останется в пределах нормативных значений (0.1 мм/год). На рисунке 8 показано влияние температуры в диапазоне 100–200°C и концентрации соляной кислоты на скорость коррозии титана. Установлено, что максимально допустимая концентрация соляной кислоты, при которой скорость коррозии не превышает значение 0.1 мм/год составляет 3М при температуре системы 110°C. При понижении кислотности до концентрации 1М температуру можно повышать до 160°C. При дальнейших исследованиях ориентировались на концентрацию кислоты 3М. Далее в цикле лабораторных испытаний в кварцевом автоклаве большая часть опытов проводилась при температуре равной или менее 160°C.

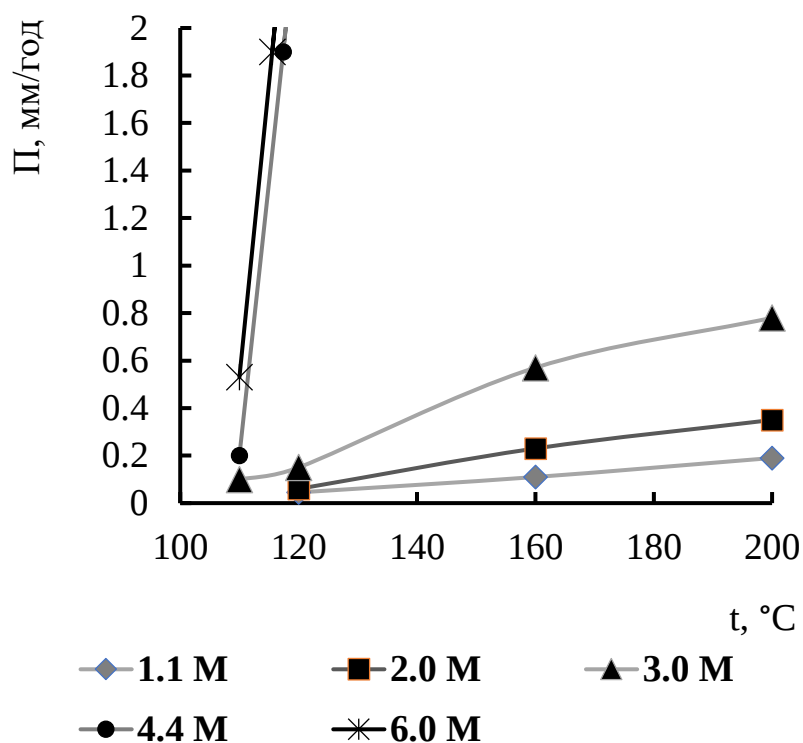
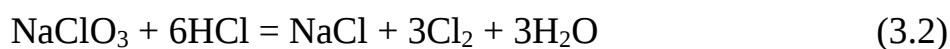


Рисунок 8 – Зависимость скорости коррозии титана при давлении кислорода более 10 бар от концентрации соляной кислоты и температуры

В практике аффинажа драгоценных металлов используют метод вскрытия материалов в среде соляной кислоты с добавлением хлората натрия в качестве окислителя вместо хлора. Такой выбор обусловлен хорошей растворимостью хлората в воде и его высокими окислительными способностями. Кроме того, добавление реагента в соляную кислоту инициирует выделение сначала атомарного, а затем и молекулярного хлора (уравнение 3.2) [160].



Поэтому определение степени влияния природы окислителя на коррозионную устойчивость титана в автоклавных условиях представляет большой интерес для определения границ применимости методов автоклавного выщелачивания в титановом оборудовании.

Результаты испытаний показали, что скорость коррозии титана практически не зависит от концентрации хлората натрия в системе в диапазоне 23.6–94.3 ммоль/л (рисунок 9).

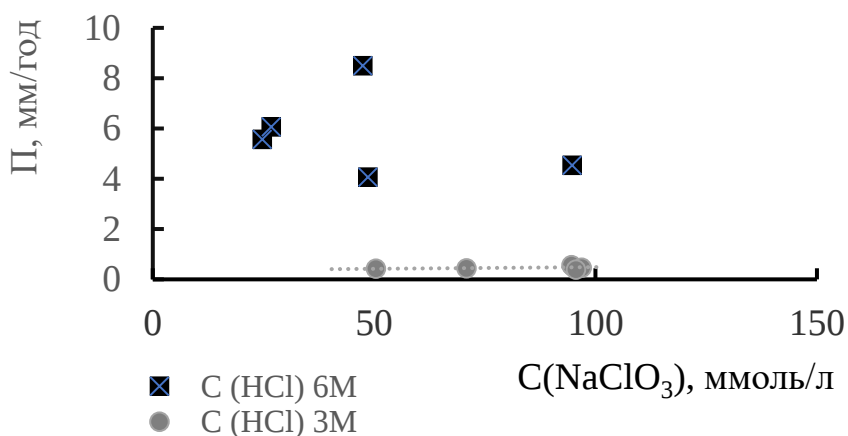
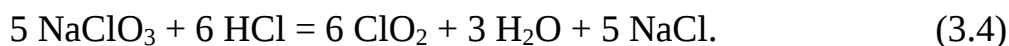
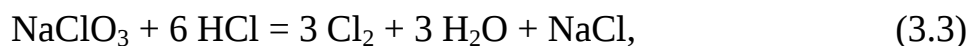


Рисунок 9 – Зависимость скорости коррозии титана при давлении кислорода более 10 бар от концентрации соляной кислоты и хлората натрия

Зато наблюдается зависимость скорости коррозии от концентрации соляной кислоты. В присутствии соляной кислоты с концентрацией 6М скорость коррозии титана изменялась случайным образом в диапазоне 4–8.5 мм/год при понижении кислотности до 3М скорость коррозии снизилась в двенадцать раз. При концентрации соляной кислоты 3М величина скорости коррозии также не зависела от концентрации хлората натрия в системе и изменялась случайным образом.

Обнаружено резкое повышение скорости коррозии в присутствии хлората натрия при повышении температуры с 160°C до 180°C. При повышении температуры всего на 20°C скорость коррозии увеличивается примерно в 30 раз. Такое поведение титана, вероятно, связано с изменением механизма разложения хлората натрия в автоклавных условиях, что отображено в уравнениях 3.3, 3.4.



Термодинамические расчеты показывают (рисунок 10), что при приближении к 200°C равновероятно образование как Cl_2 , так и ClO_2 . При более низких температурах более устойчив хлор, при более высоких – оксид хлора.

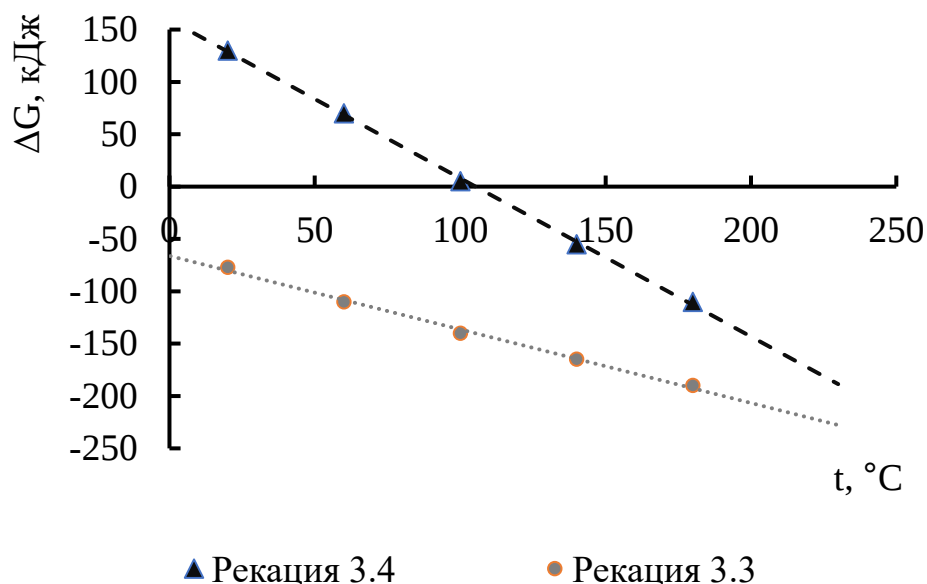


Рисунок 10 – Температурные зависимости изменения энергии Гиббса (ΔG) реакций (3.3) и (3.4)

Растворимость оксида хлора на порядок выше, чем у молекулярного хлора. Можно предположить, что окислительной способности радикальных соединений, образующихся во время образования оксида хлора, достаточно для разрушения оксидных пленок титана. На основании полученной информации можно говорить о том, что хлорат натрия является неподходящим окислительным агентом для автоклавного выщелачивания материалов на основе благородных металлов.

Так как присутствие комплексных ионов благородных металлов в растворах соляной и серной кислот, например, родия, рутения, платины оказывает значительное пассивирующее действие [133, 134], были проведены исследования по влиянию комплексных соединений благородных металлов как отдельных, так и смеси на устойчивость титана в условиях вскрытия при повышенном парциальном давлении кислорода. На рисунках 11, 13 показаны значения скорости коррозии титановых образцов в среде соляной кислоты концентрации 3М и 6М при температурах 120°C и 160°C.

Как видно из рисунка 11, при добавлении в раствор соляной кислоты с концентрацией 3М солей благородных металлов (платина, золото, палладий, родий) или их смеси (модельный раствор аффинажного производства) с концентрацией каждого металла до 5 г/дм³ в режиме без создания избыточного давления кислорода в реакторе наблюдается значительное снижение скорости коррозии. Однако наличие избыточного давления кислорода в системе кажется более значимым фактором, по сравнению с присутствием комплексных соединений благородных металлов в системе, так как при парциальном давлении кислорода 10 бар добавление отдельных ионов благородных металлов не вызывает существенного снижения скорости коррозии титана.

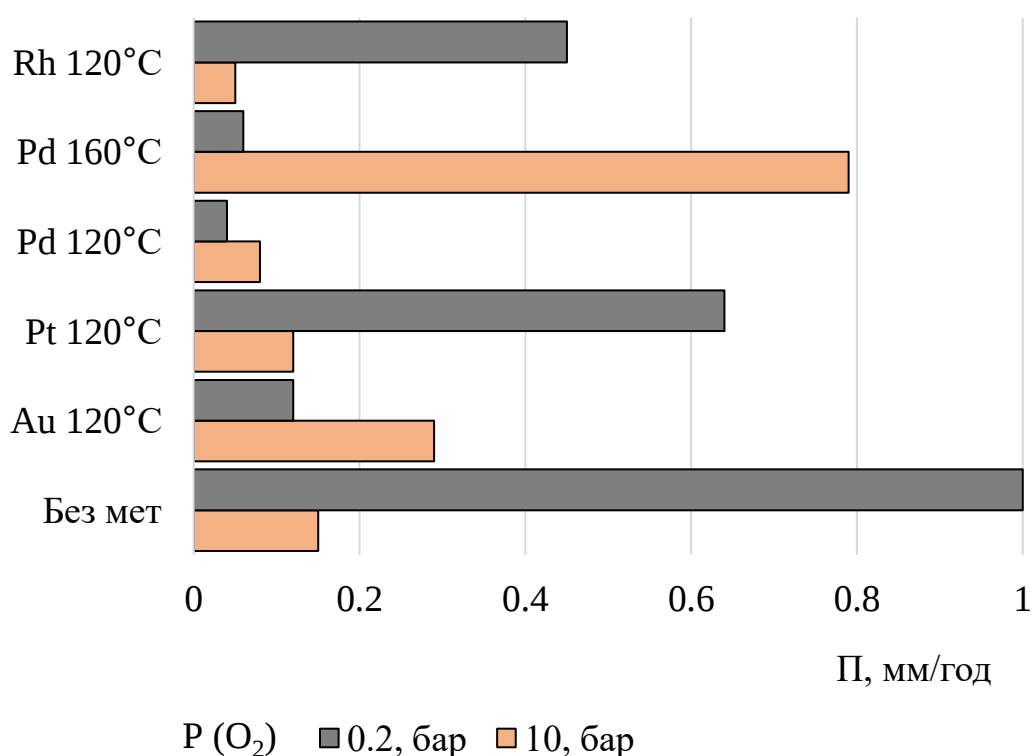


Рисунок 11 – Зависимость скорости коррозии титана в среде соляной кислоты 3М от присутствия благородных металлов

Похожая картина наблюдается и на рисунке 12. Несмотря на то, что в большинстве случаев добавление ионов металлов в среду соляной кислоты 3 М при температуре 160°C само по себе способствует повышению

коррозионной устойчивости титана, в присутствии кислорода существенного увеличения не происходит.

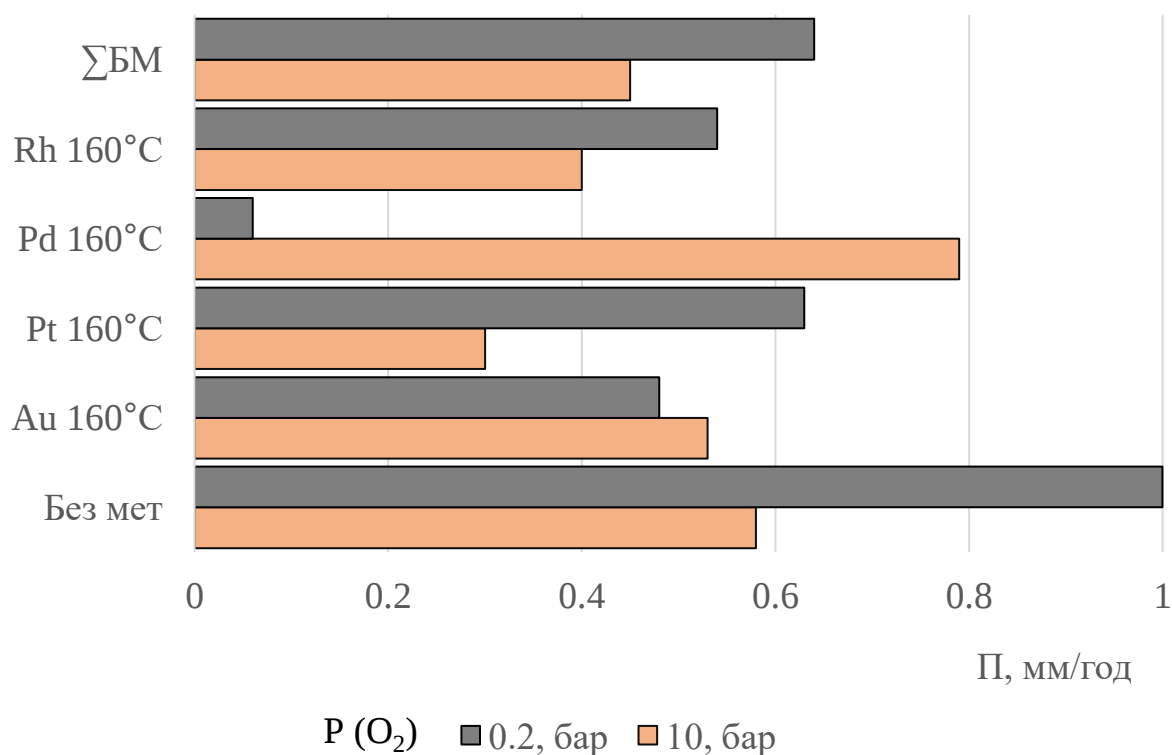


Рисунок 12 – Зависимость скорости коррозии титана в среде соляной кислоты 3М от присутствия благородных металлов, как от отдельных ионов, так и от смеси, моделирующей раствор аффинажного производства

Во время выполнения цикла опытов с заданной температурой системы 160°C обнаружено, что добавление солей палладия (II) в раствор соляной кислоты приводит к снижению скорости коррозии титана в отсутствие кислорода, а при наличии кислорода в системе скорость коррозии значительно возрастает. Данный факт предположительно обусловлен изменением степени окисления палладия с +2 до +4 и окислением титана ионами $[PdCl_6]^{2-}$. Значение окислительно-восстановительного потенциала раствора составило 0.90 В, в отличие от других случаев, где оно находилось в диапазоне 0.40–0.50 В.

Испытания коррозионной устойчивости в среде 6М соляной кислоты показали, что добиться нормативных значений в условиях травления в

кварцевом автоклаве в среде 6М соляной кислоты невозможно даже в присутствии ионов благородных металлов и парциальном давлении кислорода 10 бар и более. Наименьшая скорость коррозии в этих условиях около 0.3 мм/год.

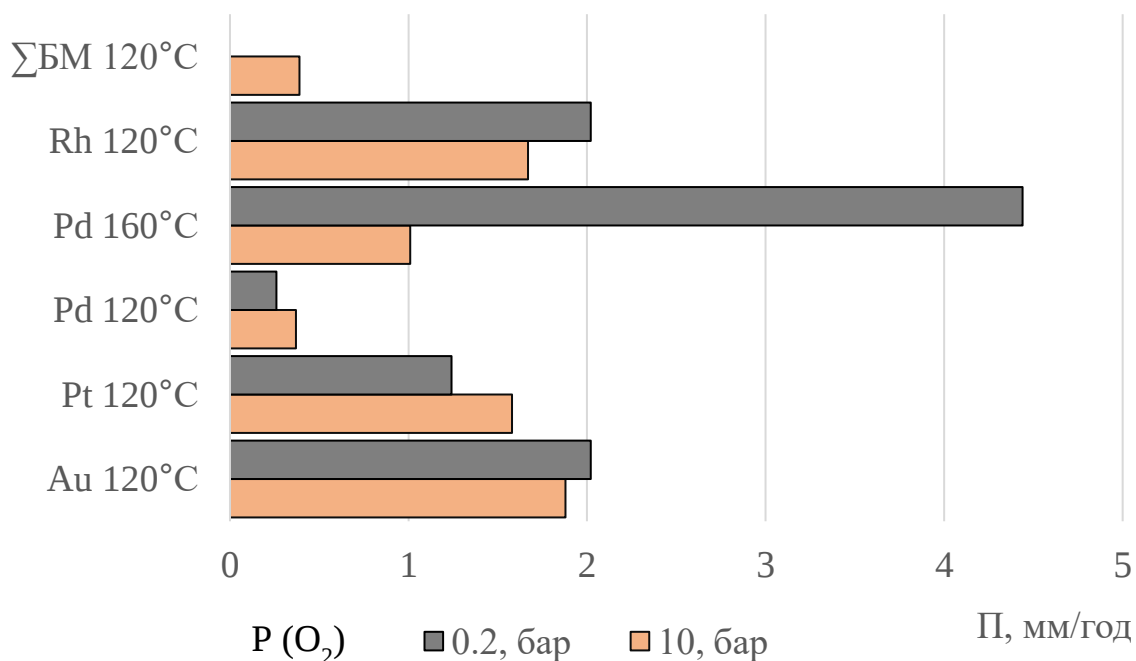


Рисунок 13 – Зависимость скорости коррозии титана в среде соляной кислоты 6М от присутствия благородных металлов, как от отдельных ионов, так и от смеси, моделирующей раствор аффинажного производства

3.2. Исследование коррозионной устойчивости титанового оборудования

После лабораторных испытаний в условиях кварцевого автоклава проведены испытания по устойчивости титана в условиях проведения процесса в титановом оборудовании. В качестве источника кислорода применялся газообразный кислород. Существенные отличия были и в гидродинамическом режиме. Если перемешивание в кварцевом автоклаве осуществлялось за счет вращения реактора вокруг своей оси, то в титановом оборудовании использовалась турбина Раштона, газозахватный импеллер и

полый вал. Скорость вращения вала 700 об/мин обеспечивала постоянную подачу газовой фазы системы в жидкую. Интенсивность ввода газовой фазы позволяла получать пену во всем объеме жидкой фазы во время перемешивания. В таблице 7 представлены данные о средней массе всех образцов до и после испытаний и о точности взвешивания.

Таблица 7 – Фиксированные массы образцов до и после испытаний по коррозионной устойчивости в автоклавных условиях

М(х) исх.	$\pm \Delta$	М(х) кон	$\pm \Delta$
26.5478	0.0003	26.5474	0.0002
26.5474	0.0002	26.5472	0.0002
26.9630	0.0002	26.9628	0.0002
26.4040	0.0001	26.4035	0.0001
26.9628	0.0002	26.9555	0.0002
27.5965	0.0001	27.5963	0.0003
27.5963	0.0001	27.5961	0.0001
27.5962	0.0002	27.5959	0.0001
27.5440	0.0001	27.5436	0.0001
27.5436	0.0001	27.5435	0.0001

Исходя из результатов, представленных в таблице, можно говорить о том, что при продолжительности опытов 4 часа минимальная скорость коррозии, о которой можно говорить, составляет 0.05 мм/год, что вполне достаточно для решения поставленной задачи.

В первую очередь изучено влияние оборудования на устойчивость титана. Так как в качестве источника кислорода вместо перекиси водорода использовался кислород, то следует ожидать изменения коррозионной устойчивости титана. Кроме того, ожидается существенное влияние на скорость коррозии, увеличение площади контакта титана с газовой фазой в

закрытой системе. Так как ожидалось, что окислительной способности газообразного кислорода будет недостаточно, изучили влияние добавки концентрированной азотной кислоты в количестве 1% от основного объема.

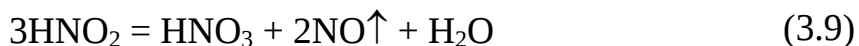
Для определения влияния применения газообразного кислорода вместо перекиси водорода в автоклаве вместимостью 1 л был воспроизведён опыт, проводившийся во время лабораторных испытаний в кварцевом автоклаве вместимостью 30 мл. Концентрация соляной кислоты составила С (HCl) 3М, температура 120°C, давление газообразного кислорода (с учетом закона Шарля) 10 бар, время процесса составило 4 часа. При описанных выше условиях скорость коррозии титанового цилиндра в литровом автоклаве составила <0.05 мм/год, в то время как скорость коррозии титана в кварцевом автоклаве при прочих равных условиях составила 0.227 мм/год. Одной из возможных причин увеличения скорости коррозии титана является наличие атомарного кислорода, образующегося во время разложения перекиси водорода (ур 2.1 – 2.3). Окислительная способность молекулярного кислорода намного слабее, чем окислительная способность атомарного (полуреакции 3.5, 3.6) [159], если сравнивать окислительные потенциалы атомарного и молекулярного кислорода с потенциалом окисления двуокиси титана (полуреакция 3.1), то можно говорить о том, что атомарный кислород способен разрушить оксидную пленку титана, а молекулярный нет.



На основании полученных данных сделан вывод о целесообразности замены перекиси водорода на газообразный кислород при работе на титановом автоклавном оборудовании.

Добавление азотной кислоты в аналогичных условиях увеличивает скорость до 0.10 мм/год. Увеличение скорости коррозии при добавлении

азотной кислоты говорит о влиянии на процесс коррозии оксидов азота, являющихся сильными окислителями [85]. Тем не менее, значение коррозии в титановом автоклаве осталось в два раза ниже значения коррозии титана при использовании перекиси водорода в качестве источника кислорода.



Дальнейшие опыты по коррозии титана проводили при использовании газообразного кислорода и присутствии концентрированной азотной кислоты в объеме 1% от объема системы.

Использование титанового оборудования и газообразного кислорода позволило повысить максимально допустимые температуры проведения процессов. Так в среде соляной кислоты 3М в присутствии 1 об. % концентрированной азотной кислоты и газообразного кислорода скорость коррозии титана остается на уровне 0.1 мм/год вплоть до температуры 160°C, рисунок 14. Это на 50°C выше в сравнении с результатами, полученными при использовании кварцевого автоклава и перекиси водорода. При повышении температуры до 170°C наблюдается увеличение скорости коррозии титана более чем на порядок. Резкое снижение коррозионной стойкости может быть связано с изменением механизмов разложения азотной кислоты при повышенных температурах и присутствии парциального давления кислорода 10 бар в закрытой системе. Важно отметить, что в присутствии материалов, содержащих благородные металлы, при температуре 170°C скорость коррозии титана составила 0.08 мм/год. Этот факт косвенно подтверждает предположение о влиянии оксидов азота на устойчивость титана при данной температуре. Предполагается, что продукты разложения азотной кислоты

находятся в недостатке, как следствие, в первую очередь реагируют с материалом с наиболее развитой площадью поверхности: твердыми материалами на основе благородных металлов.

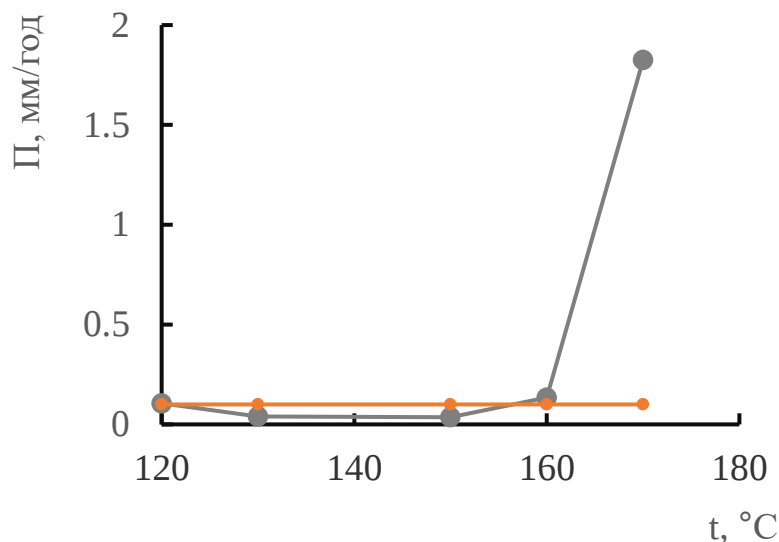


Рисунок 14 – Зависимость скорости коррозии титана в среде соляной кислоты 3М от температуры в присутствии 1 об. % азотной кислоты

В таблице 8 приведены данные о скорости коррозии титана в титановом автоклаве, парциальном давлении кислорода 10 бар, присутствии 1 об. % концентрированной азотной кислоты.

Из представленных данных видно, что при концентрации соляной кислоты менее 3М коррозионная стойкость титанового цилиндра остается близкой или менее нормативного значения 0.1 мм/год в диапазоне температур 100–200°C. Несмотря на то, что при температурах 190–200°C не зафиксировано высоких значений скорости коррозии титана в растворе, дальнейшее повышение температуры признано опасным из-за появления признаков коррозии титановых частей автоклава, не контактирующих с жидкой фазой. Коррозия титана в области крышки автоклава оказалась значительной (рисунок 15а).

Таблица 8 – Зависимость скорости коррозии титанового цилиндра от концентрации соляной кислоты и температуры в автоклавных условиях

C, (HCl)M	t, °C								
	120	130	140	150	160	170	180	190	200
1								0.11	<0.05
2					0.05		<0.05	0.07	
3	0.11	<0.05		<0.05	0.13	1.83			
4	0.08		0.18						
5.8	0.47								

На фотографии (рисунок 15) видна четкая граница разделения жидкой и газообразной фазы. Детали, находящиеся в растворе, сохранили металлический блеск, на них отсутствует белый налет предположительно двуокиси титана. На частях аппарата, находящихся в газовой фазе, виден белый налет и следы коррозии.

На рисунке 16 отображена кривая коррозионной устойчивости титана в закрытой системе в зависимости от температуры и концентрации соляной кислоты. Можно говорить о том, что при концентрации соляной кислоты 3М максимально допустимая температура составляет 160°C. Определить температуру, при которой скорость коррозии титанового цилиндра значительно превысит норматив (0.1 мм/год), для более низких концентраций соляной кислоты не удалось. Из-за коррозии верхней части автоклава повышение температуры более 200°C не проводилось.



Рисунок 15а. Фотография состояния крышки титанового автоклава после проведения опыта по коррозии титана в среде 1М соляной кислоты при температуре 200°C

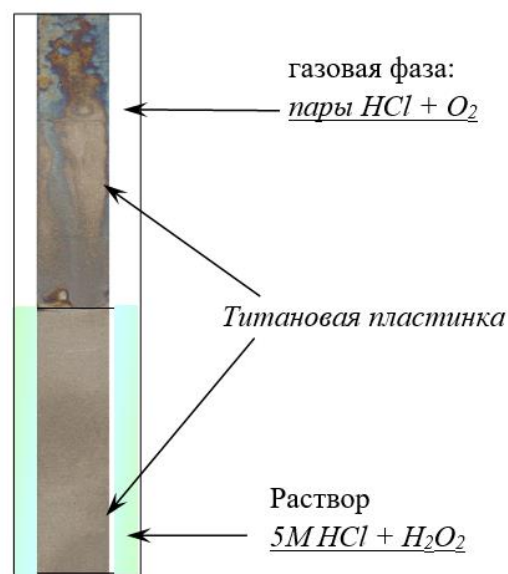


Рисунок 15б. Фотография состояния титановой пластинки после опытов по травлению титана в кварцевом автоклаве без перешивания в среде 5М HCl

Можно утверждать, что максимально допустимая температура системы для сред соляной кислоты 1М и 2М превышает значения в 200°C. В случае решения затруднений с коррозией автоклава, находящегося в газовой фазе, возможно продолжить исследования при более высоких температурах.

Установлены значения скорости коррозии титановых цилиндров во время растворения упорного сплава Rh-Ir. При температуре системы 170°C в среде соляной кислоты 3М скорость коррозии титана составила 0.079 мм/год. При повышении температуры до 190°C в среде соляной кислоты 2М скорость коррозии титана составила 0.110 мм/год.

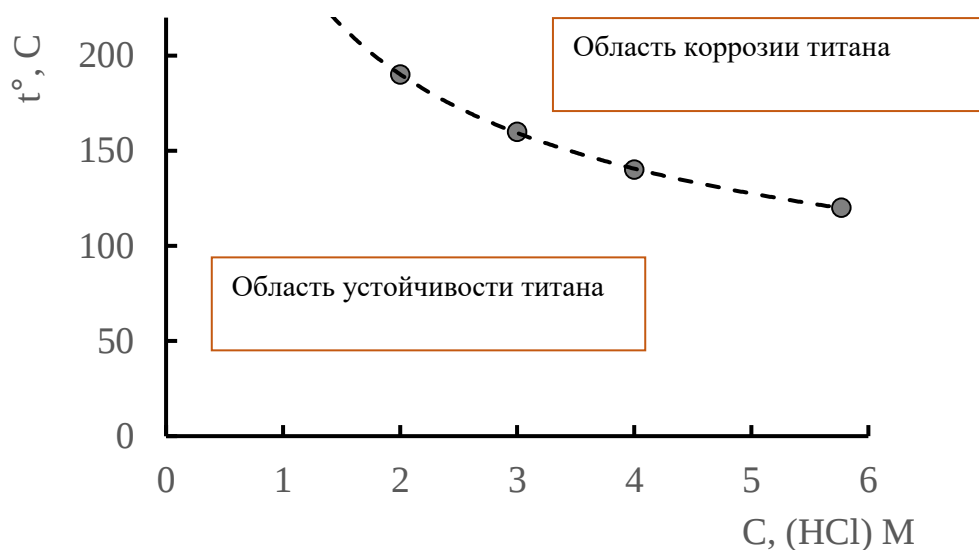


Рисунок 16 – Зависимость области применимости титана в условиях интенсивного массопереноса и $P(\text{O}_2) - 10$ бар от концентрации соляной кислоты и температуры

3.3. Заключение

В условиях автоклавного вскрытия коррозионная устойчивость титана зависит от температуры, давления кислорода в системе, концентрации соляной кислоты и наличия окислителей. При температуре 110°C и избыточном давлении кислорода в системе более 10 бар скорость коррозии титана в растворе с концентрацией соляной кислоты 3М составляет 0.10 мм/год. В случае соляной кислоты 1М можно повышать температуру до 160°C . Введение солей благородных металлов в раствор соляной кислоты 3М либо 6М без создания избыточного давления кислорода существенно снижает скорость коррозии титана как при 120°C , так и при 160°C . При давлении кислорода в системе более 7 бар при температурах 120°C или 160°C добавление солей благородных металлов в раствор соляной кислоты не вызывает существенного снижения скорости коррозии. В среде соляной кислоты концентрации 6М не удалось достигнуть нормативных значений скорости коррозии титана (0.1 мм/год), наименьшая скорость коррозии в этом случае составила 0.3 мм/год. В условиях проведения процесса в титановом оборудовании при использовании

газообразного кислорода возможно значительное повышение температуры автоклавного процесса. Если в среде 3М соляной кислоты при избыточном давлении кислорода 10 бар максимально допустимое значение температуры среды в условиях проведения процесса в кварцевом автоклаве составляет 110°C, то в условиях проведения процесса в титановом оборудовании в присутствии 1 об. % азотной кислоты – 160°C. Можно говорить о том, что в средах соляной кислоты 1М и 2М скорость коррозии титана при температурах до 200°C менее 0.1 мм/год. В присутствии благородных металлов в условиях проведения процесса в титановом оборудовании скорость коррозии титана снижается более чем на порядок с 1.83 до 0.08 мм/год при прочих равных условиях. Это дает возможность допустить дальнейшее повышение температуры системы с сохранением устойчивости титана в среде растворителя. Высокую устойчивость титана в среде 3М соляной кислоты при температуре 170°C можно объяснить расходом окислителя, а именно радикальных соединений оксидов азота, в первую очередь на окисление материала. Так как площадь контакта материала, подвергшегося растворению, на несколько порядков больше площади поверхности титанового цилиндра и внутренней поверхности титанового оборудования.

3.4. Исследование процессов растворения благородных металлов в автоклавных условиях

После определения влияния различных факторов на устойчивость титана в соляной кислоте необходимо было изучить влияние этих же факторов на параметры растворения платины, родия и иридия. Из литературных данных известно, что для растворения металлических порошков родия и иридия необходимо наличие сильного окислителя, значительные температура и концентрация соляной кислоты [100, 110]. Перед началом работы по растворению материалов в титановом оборудовании необходимо уточнить литературные данные в условиях существующего оборудования, а также

выявить зависимости параметров растворения от дисперсности материала и изучить кинетику растворения.

Методом газовой адсорбции установлено, что удельная поверхность черной металлов составила $5 \text{ м}^2/\text{г}$ по данным сканирующей электронной микроскопии, размеры частиц иридия лежат в диапазоне 60–90 мкм, а родия – 80–120 мкм. Опираясь на полученные размеры частиц аффинированных порошков, допуская, что частицы имеют сферическую форму, была рассчитана удельная площадь аффинированных порошков – $0.005 \text{ м}^2/\text{г}$.

На рисунке 17 представлены микрофотографии аффинированных порошков родия и иридия.

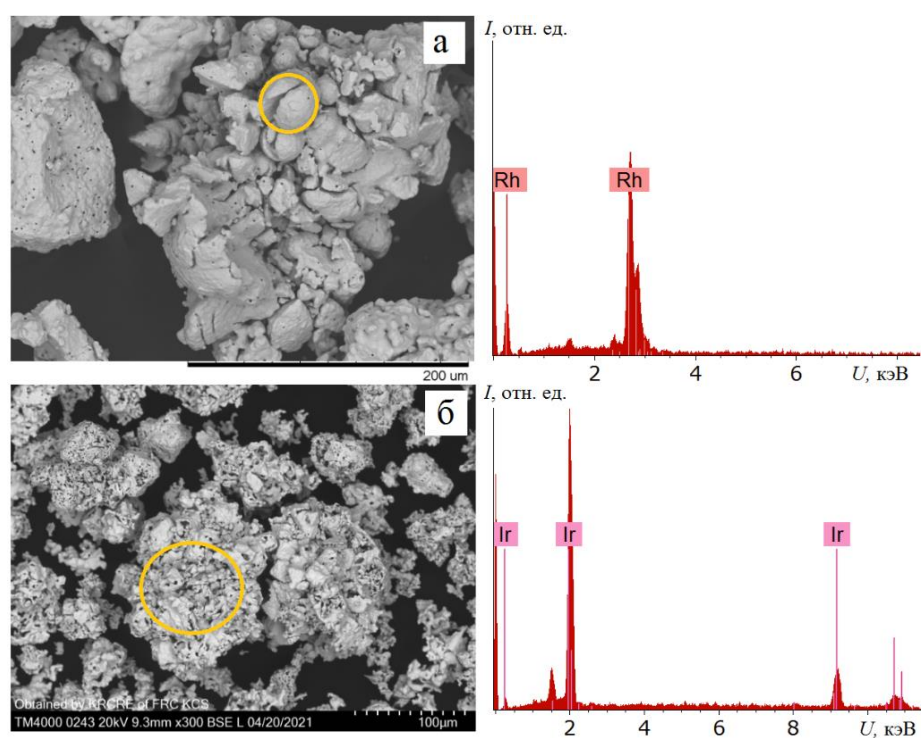
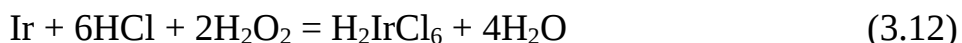
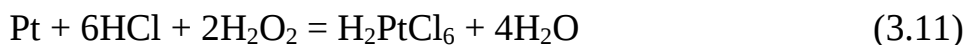


Рисунок 17 – СЭМ-изображение исходных аффинированных порошков и энергодисперсионный спектр по отображаемой области

Процессы растворения благородных металлов в автоклавных условиях в растворах соляной кислоты термодинамически разрешены. В условиях проведения экспериментов в кварцевом автоклаве при использовании

перекиси водорода в качестве источника кислорода реакции растворения металлов платиновой группы можно представить уравнениями (3.11 – 3.13).



Электронные спектры поглощения растворов, полученных после растворения соответствующих металлов, отвечают комплексным формам: $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, $[\text{RhCl}_6]^{3-}$.

3.4.1. Изучение процессов растворения платиновой пластинки

В большинстве случаев платина легко растворяется даже в открытых системах, однако для растворения компактного металла в смеси соляной и азотной кислот требуются повышенные температуры. В таблице 9 приведены результаты расчетов изменения энергии Гиббса для реакции (3.11). Данные таблицы говорят о высокой термодинамической вероятности протекания процесса.

Таблица 9 – Термодинамические характеристики реакции растворения платины в присутствии перекиси водорода в качестве окислителя

Температура, К	ΔH^0 , кДж	ΔS^0 , Дж/(моль·К)	ΔG^0 , кДж
300	–374.5	86.4	–400.4
330	–389.8	37.8	–402.3
360	–405.1	–6.6	–402.8
390	–421.6	–50.6	–401.9
420	–440.3	–96.6	–400.0

На основании данных, полученных в результате серии экспериментов, можно говорить о том, что в системе кварцевого автоклава платиновая

пластинка быстро растворяется уже при температуре 100°C в среде соляной кислоты концентрацией 6М (рисунок 18). При увеличении температуры до 130°C платина растворяется количественно за 120 минут.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что растворение платины в автоклавных условиях возможно при температуре 130 °С в среде 6М соляной кислоты при давлении кислорода более 7 бар в независимости от дисперсности материала.

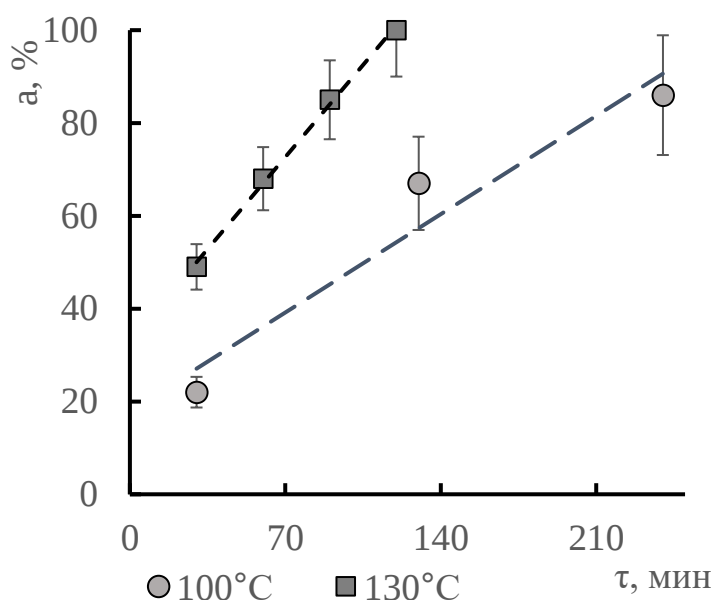


Рисунок 18 – Кинетические кривые растворения платиновой пластинки

3.4.2. Изучение процессов растворения иридия (0)

Требования к параметрам растворения металлического иридия оказались довольно высокими. При этом реакционная способность конкретного металла определялась его степенью дисперсности: у черной она наибольшая, далее идут порошки и губка, а наименее активны компактные материалы. На рисунке 19 представлена зависимость полноты растворения иридиевой черни с удельной площадью поверхности 1.9 м²/г от температуры

ведения процесса. Полноты растворения близкой к количественному удалось добиться только при повышении температуры до 195°C. При более низких температурах 170°C, 180°C растворение иридиевой черни не превышает 20% [161].

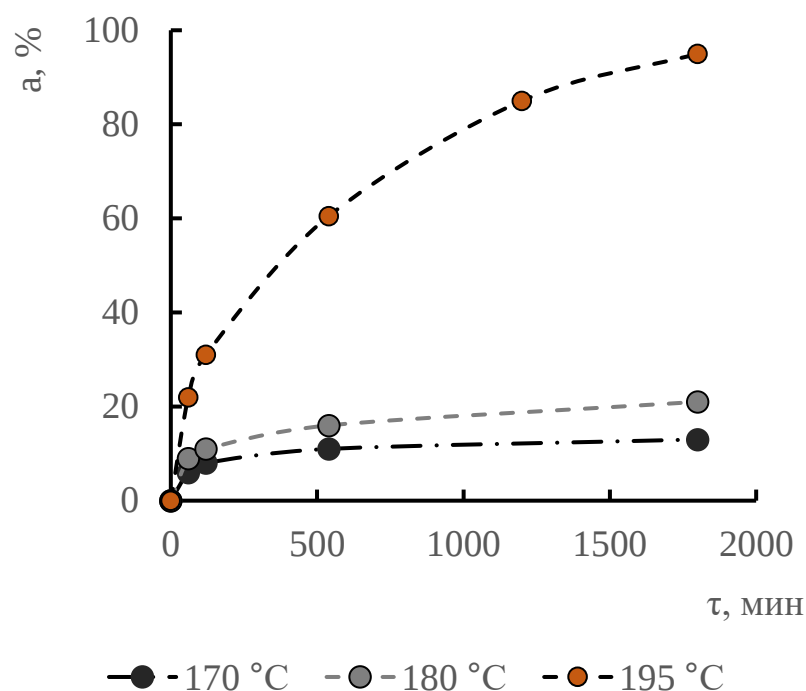


Рисунок 19 – Кинетические кривые растворения иридиевой черни

Зависимость скорости растворения металла в ряду дисперсности

чернь → порошок → губка → компактный металл представлена на рисунке 20. Видно, что скорость растворения имеет обратно пропорциональную зависимость от размера частиц. При одинаковых условиях растворения материал с более развитой поверхностью и наименьшим размером частиц (иридиевая чернь) растворяется практически нацело. В то же время компактный металл в этих условиях остается инертным. Для растворения компактного металлического иридия необходимо повышение температуры (рисунок 21).

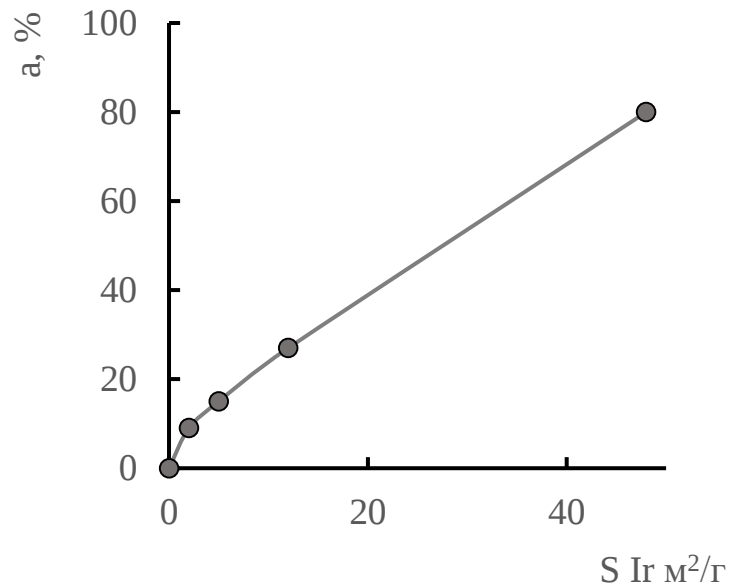


Рисунок 20 – Зависимость степени растворения Ir (0) от дисперсности:
240 мин, 180°C, 6М HCl

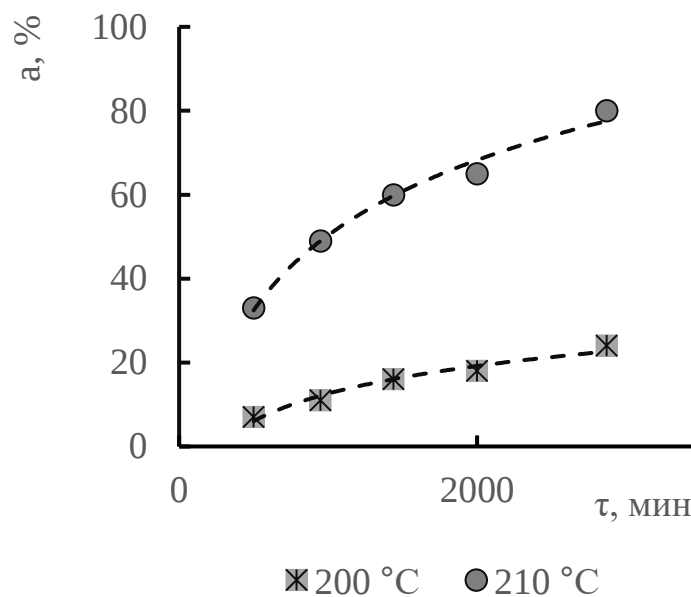


Рисунок 21 – Кинетические кривые растворения компактного Ir в (6М HCl, P(O₂) > 10 бар

Из приведенных в рисунке данных видно, что для растворения компактного материала необходима температура 210°C и более. Затраченное на растворение время превышает 50 часов [161].

3.4.3. Изучение процессов растворения родия (0)

Родий, в свою очередь, растворяется гораздо легче иридия, но является более инертным, чем другие благородные металлы. Кинетические кривые и параметры растворения родия в среде соляной кислоты в лабораторном кварцевом автоклаве представлены в этой главе.

Сравнивая результаты опытов по растворению родиевой черни (рисунок 22) с параметрами растворения иридиевой черни, можно отметить, что для количественного растворения требуется сопоставимая температура $t = 190^{\circ}\text{C}$. Однако количественное растворение родиевой черни происходит в течение часа.

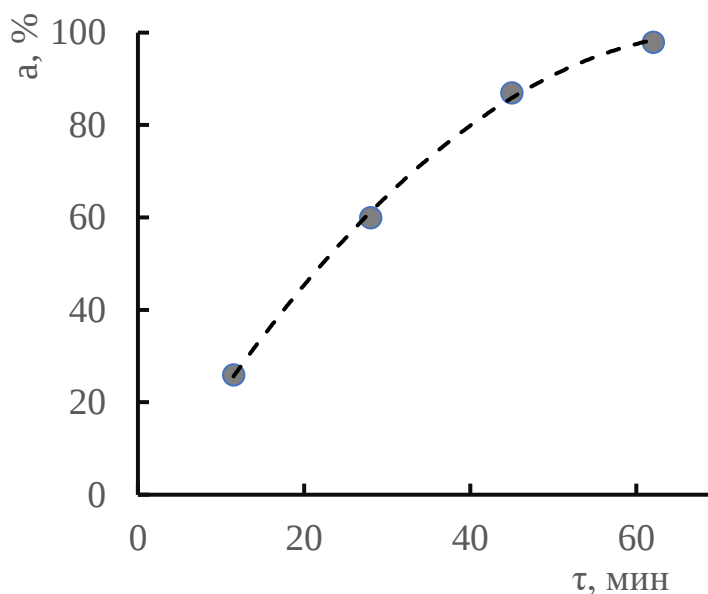


Рисунок 22 – Кинетическая кривая растворения родиевой черни в среде 6М HCl, $t = 190^{\circ}\text{C}$

Изучая зависимость полноты растворения от крупности материала в ряду чернь $\rightarrow$ порошок $\rightarrow$ губка $\rightarrow$ компактный металл, выяснили, что в условиях растворения родиевой черни материал в виде пластины инертен. За 4 часа растворилось менее 1% металла. При температуре 200°C в течение

10 часов степень растворения родиевой пластины достигает 6%. Важно отметить, что аффинированный родий в этих условиях растворяется количественно. При повышении температуры до 210°C достигается практически полный переход родиевой пластины в раствор (рисунок 23).

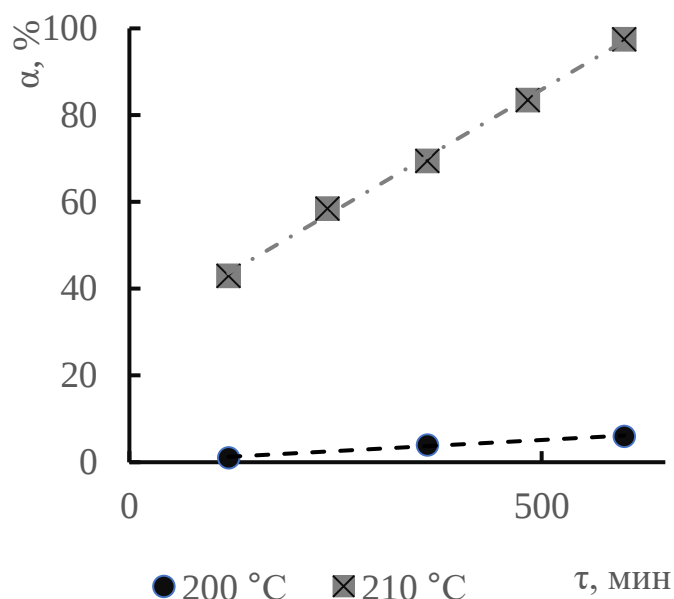


Рисунок 23 – Кинетические кривые перевода в раствор родиевой пластинки (6М HCl, $P(O_2) > 10$ бар)

Как следует из представленных данных, количественное растворение родия становится возможным при температуре 210°C в среде 6М соляной кислоты при давлении кислорода в системе более 7 бар в независимости от дисперсности материала. Можно снизить параметры температуры и времени растворения при увеличении дисперсности материала.

3.4.4. Анализ кинетических закономерностей растворения металлических порошков родия и иридия

Для анализа кинетических данных по растворению (выщелачиванию) часто используют модель сжимающегося ядра [162–166], согласно которой

процессы с участием частиц сферической формы, протекающие в кинетическом режиме, описываются уравнением (3.5), в смешанном режиме – уравнением (3.6), а в случае затруднения диффузии через слой твердых продуктов уравнением – (3.7).

$$k_c \tau = 1 - (1 - x)^{1/3} \quad (3.5)$$

$$k_m \tau = \frac{1}{3} \ln(1 - x) + (1 - x)^{-1/3} - 1 \quad (3.6)$$

$$k_d \tau = 1 - \frac{2}{3}x - (1 - x)^{2/3} \quad (3.7)$$

Если лимитирующей стадией является пленочная диффузия, то для мелких частиц используется уравнение (3.8), а для крупных частиц – уравнение (3.9).

$$k_{fs} \tau = 1 - (1 - x)^{2/3}, \quad (3.8)$$

$$k_{fl} \tau = 1 - (1 - x)^{1/2}. \quad (3.9)$$

В уравнениях: (3.5)–(3.9) k_c , k_m , k_d , k_{fs} , k_{fl} – соответствующие константы скоростей, x – степень превращения (растворения) металла

Уравнение (3.7) в расчет включено не было, так как в изучаемых процессах отсутствовали нерастворимые продукты реакций. После обработки результатов экспериментов определили, что процесс растворения металлических родия и иридия вне зависимости от крупности материала лучше всего описывается уравнением (3.5), что говорит о кинетическом режиме протекания процессов. Критерием соответствия уравнения экспериментальным данным служило значение коэффициента корреляции (R^2) прямой, построенной в линейных координатах. Во всех случаях автоклавного растворения металлов значение коэффициента корреляции для уравнения (3.5)

лежало в диапазоне 0.96–0.99. Для остальных уравнений значения R^2 лежали в диапазоне 0.50–0.90 (см. таблицу 10).

Таблица 10 – Значения коэффициента корреляции (R^2) и ошибка аппроксимации (A) прямой построенной в линейных координатах от примененного в расчетах уравнения, описывающего режим растворения

	R^2		A %	
	Rh	Ir	Rh	Ir
Кинетический режим	0.99	0.98	7.7	6.7
Смешанный режим	0.57	0.86	63	62
Диффузионный режим	0.86	0.88	>100	>100

3.4.5. Заключение

На основании представленных данных можно сделать вывод о том, что растворение платины в автоклавных условиях возможно уже при температуре 100°C. При температуре 130°C платина растворяется количественно вне зависимости от крупности материала.

Компактный металлический иридий практически не растворим в автоклавных условиях при температурах до 210°C. Поэтому для перевода иридия в раствор необходимо работать с материалом высокой дисперсности. Для заметного растворения аффинированного иридия требуется значительный подъем температуры и продолжительное время вскрытия.

Родий растворяется гораздо легче иридия. Родиевая чернь переходит в раствор при температуре 190°C в течение часа. Для растворения компактного металла требуется повышение температуры до 200°C и увеличение времени до 4 часов. При температуре 210°C возможно количественное растворение родия вне зависимости от его дисперсности.

3.5. Определение параметров растворения материала «Rh чернь» в титановом оборудовании

После изучения параметров растворения аффинированных металлов в кварцевом автоклаве перешли к испытаниям по растворению упорных материалов аффинажного производства в реальных условиях в титановом автоклаве. Как было показано ранее, в автоклавных условиях титан оказался устойчивым в исследуемом диапазоне температур при концентрации соляной кислоты менее 3М. Растворение металлической платины в этих условиях возможно. В то же самое время для растворения металлических родия и иридия необходимы температуры более 190°C.

Перед проведением опытов по растворению материала с номенклатурой «Rh чернь» был проведен анализ различными физико-химическими методами. Микрофотографии порошка представлены на рисунках 24, 25.

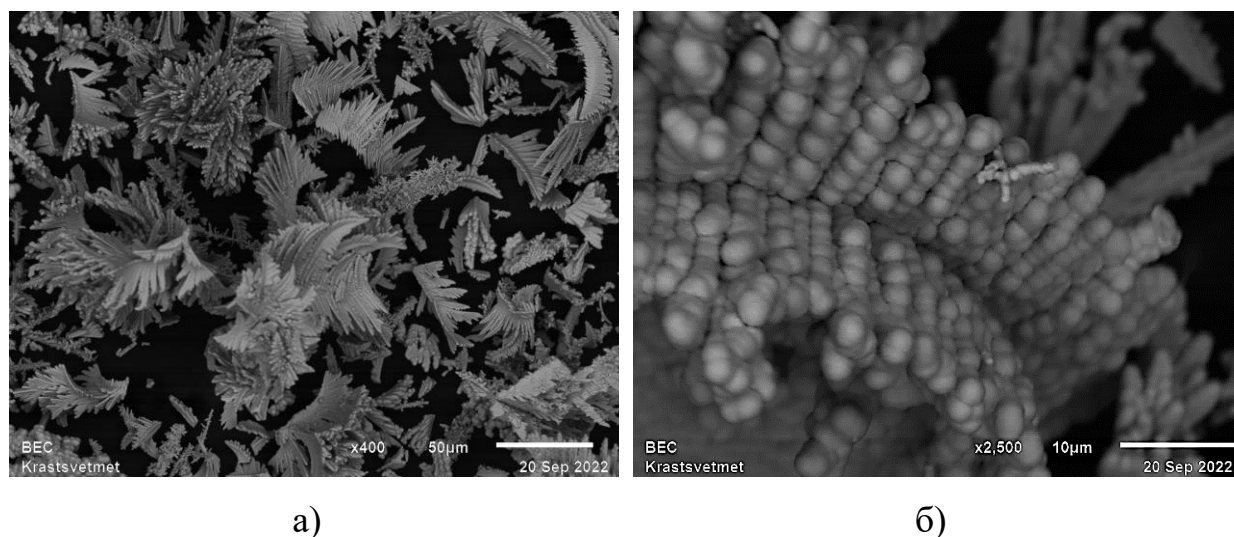


Рисунок 24 – Микрофотографии (РЭМ) порошка с номенклатурой «Rh чернь» а) увеличение x400, б) увеличение x2500

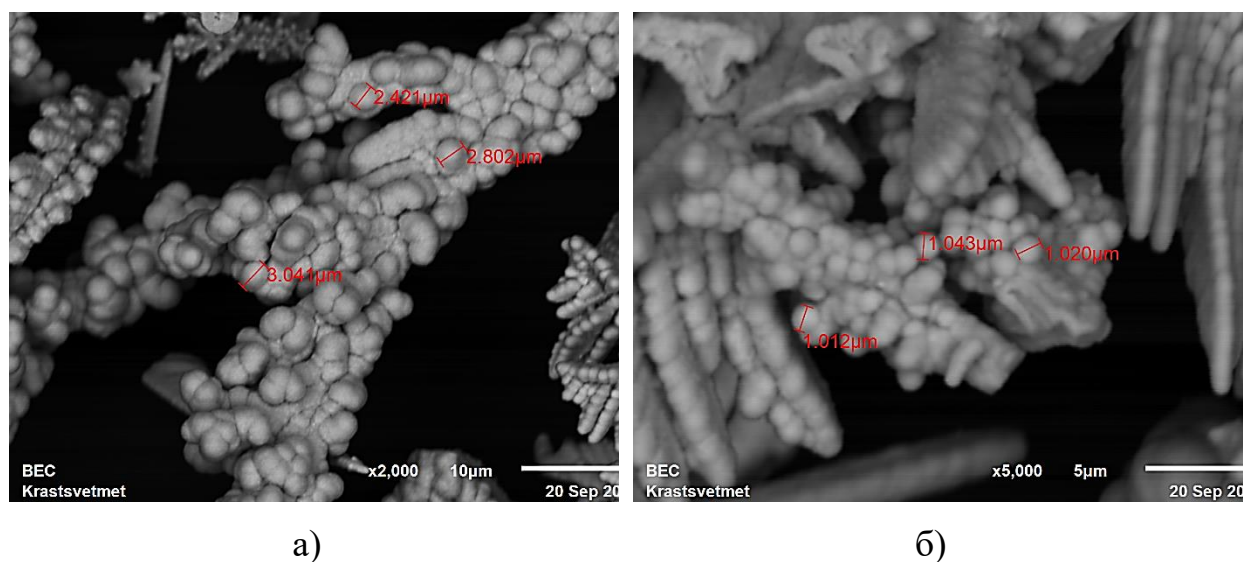


Рисунок 25 – Микрофотографии (РЭМ) порошка с номенклатурой «Rh чернь» а) увеличение x2000, б) увеличение x5000

Видно, что материал обладает ветвистой структурой, ветви состоят из сфер с средним размером 1.5 мкм. Установленная методом газовой адсорбции удельная поверхность материала составила 2.8 м²/г. Рентгенограмма порошка представлена на рисунке 26.

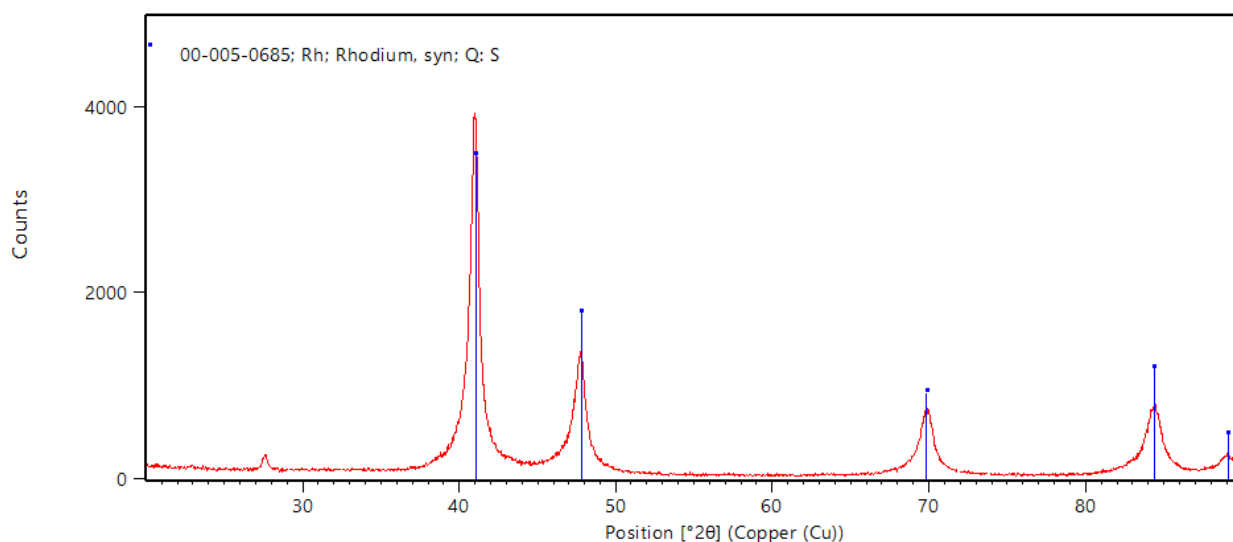


Рисунок 26 – Рентгенограмма порошка с номенклатурой «Rh чернь»

Судя по представленной рентгенограмме значительных содержаний примесных элементов в родии не обнаружено. В условиях проведения процесса количественного растворения порошка родиевой черни удалось добиться за два часа (рисунок 27).

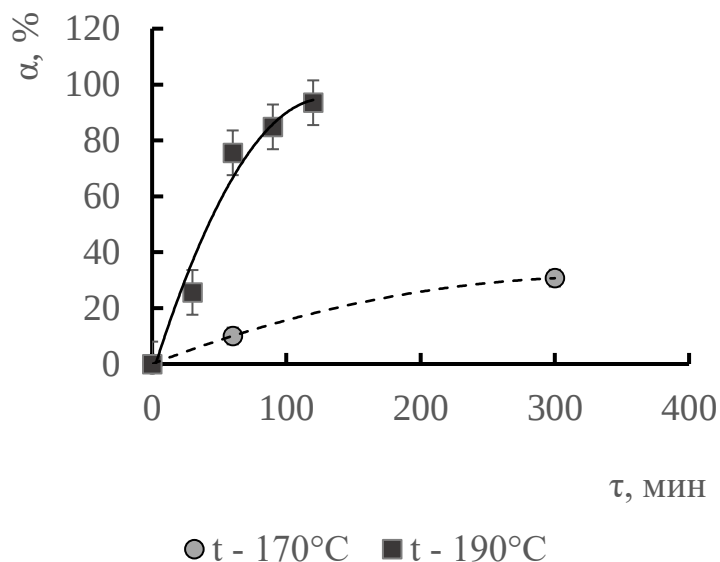


Рисунок 27 – Кинетические кривые растворения материала «Rh чернь» в титановом автоклавном оборудовании. Среда соляной кислоты 3М, избыточное давление кислорода 10 бар, 1 об. % HNO_3

Из представленных данных видно, что при увеличении температуры на 20°C скорость растворения материала возрастает примерно в 2.53 раза. Учитывая полученную величину, удалось оценить энергию активации растворения материала «Rh чернь»: $E_a = 79$ кДж/моль.

Во время проведения процесса контролировали скорость коррозии титана по изменению массы титанового образца марки ВТ1-0 с известной площадью поверхности, установленного в автоклаве. На протяжении всего процесса растворения материала убыли массы титанового образца не зафиксировано. Фотографии образца представлены на рисунке 28.

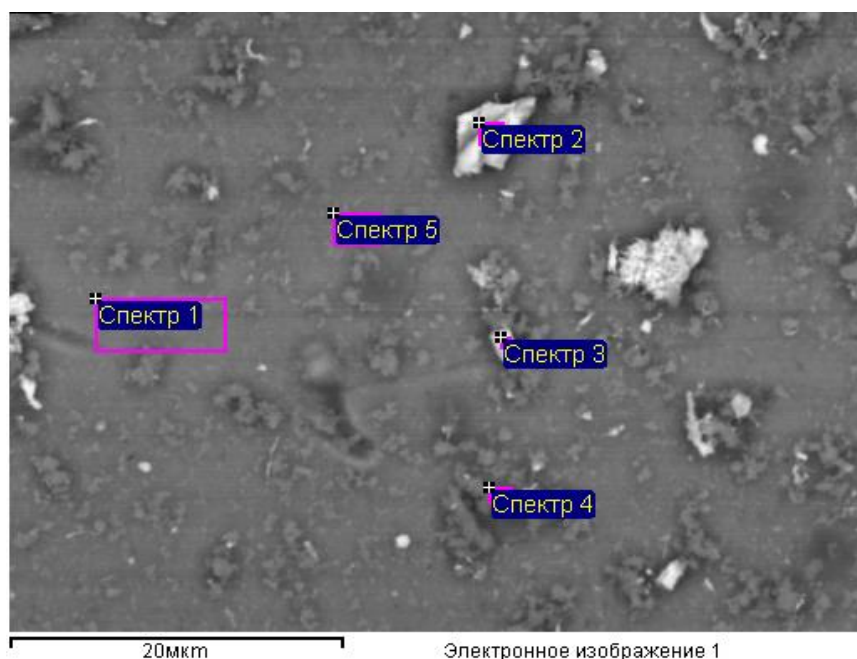


Рисунок 28 – Микрофотографии контрольного титанового образца, находившегося в автоклаве во время растворения материала «Rh чернь»

Как видно из представленных в таблице 11 данных, на поверхности образца титана присутствуют частицы металлического родия. Причины высокой адгезии частиц материала к поверхности титана в данной работе не изучались.

Таблица 11 – Элементный состав поверхности контрольного титанового образца

№ спектра рисунок 26	Ti	O	Rh
1	68.64	30.94	-
2	7.56	25.87	66.07
3	48.81	38.40	11.20
4	66.68	32.38	-
5	68.30	31.31	0.23

Для сравнения было проведено два эксперимента по растворению материала «Rh чернь» в сопоставимых автоклавных условиях, но без добавления 1 об. % концентрированной азотной кислоты. В таблице 12 представлены результаты обоих экспериментов.

Таблица 12 – Условия проведения и результаты опытов по растворению материала «Rh чернь» в титановом автоклавном оборудовании без добавления 1 об. %, HNO_3

	опыт 1	опыт 2
t, °C	190	
τ , ч	2	
P(O ₂) бар	10	
α , %	98	92
П(Ti), мм/год	0.39	0.85

На основании полученных результатов были рассчитаны среднее квадратичное отклонение и коэффициент вариации протекающего процесса: σ - 4.2, C_v – 4.5 %, что говорит о хорошей воспроизводимости процесса растворения материала в автоклавных условиях в титановом автоклаве. Принимая во внимание то, что в аналогичных условиях в присутствии добавки 1 об. % концентрированной азотной кислоты полнота перехода родия в раствор составила порядка 93.5%, можно говорить о том, что наличие азотной кислоты в системе не оказывает существенного влияния на процесс растворения материала. Однако стоит отметить значительное увеличение скорости коррозии титана в отсутствии добавки. Особенно сильно процессу коррозии была подвержена часть титанового автоклава, контактирующая с газовой фазой системы.

На представленном рисунке (рисунок 29), отчетливо видна граница омывания стенок бомбы автоклава. Части стенок, контактирующие с газовой фазой, покрыты слоем двуокиси титана. Можно говорить о том, что проведение процесса растворения упорных материалов без добавления азотной кислоты недопустимо.



Рисунок 29 – Фотография состояния стенок автоклавной бомбы после проведения опытов по растворению материала «Rh чернь» без добавления азотной кислоты

3.6. Определение параметров растворения сплава Rh–Ir в титановом оборудовании

Перед проведением опытов по растворению выполнили анализ материала на элементный состав, определили удельную площадь поверхности, на основании которой рассчитали предполагаемый размер частиц сплава.

Таблица 13 – Характеристика сплава Rh – Ir использующегося для опытов по автоклавному растворению

Элементный состав, масс %		S поверхности, м ² /г	Средний размер агломератов, мкм
Rh	Ir		
90	10	1.1	113

Микрофотографии материала представлены на рисунке 30.

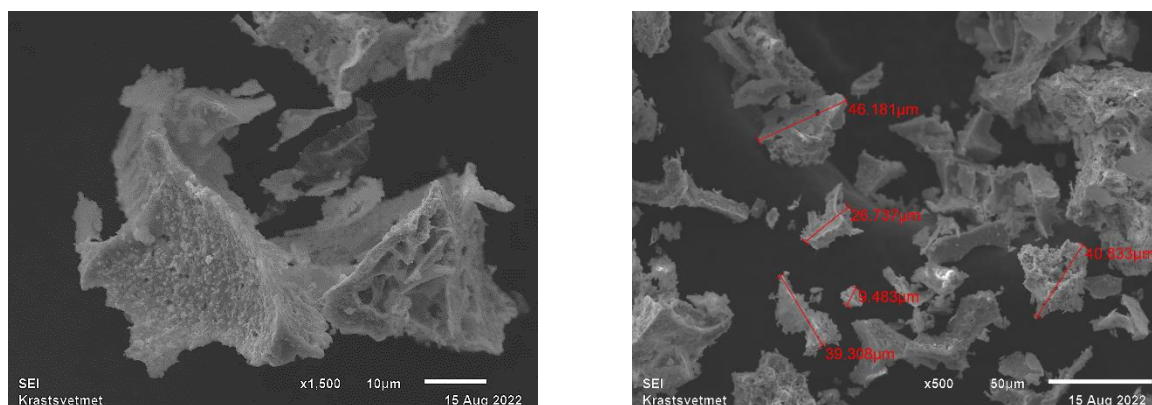


Рисунок 30 – Микрофотографии материала сплав Rh-Ir, взятого для экспериментов по растворению

Как видно, материал представляет из себя частицы неправильной формы диаметром около 40 мкм. структура частиц губчатая, что объясняет высокую удельную поверхность образца (1 м²/г). Рентгеноспектральными методами анализа был оценен его элементный состав (таблица 14).

Таблица 14 – Элементный состав сплава Rh-Ir

	вес. %	атм. %
O	17	46
Cl	16	19
Rh	52	2
Ir	4	1

Методом РЭМ подтверждено наличие иридия в сплаве и его примерное отношение относительно родия 1:10.

С

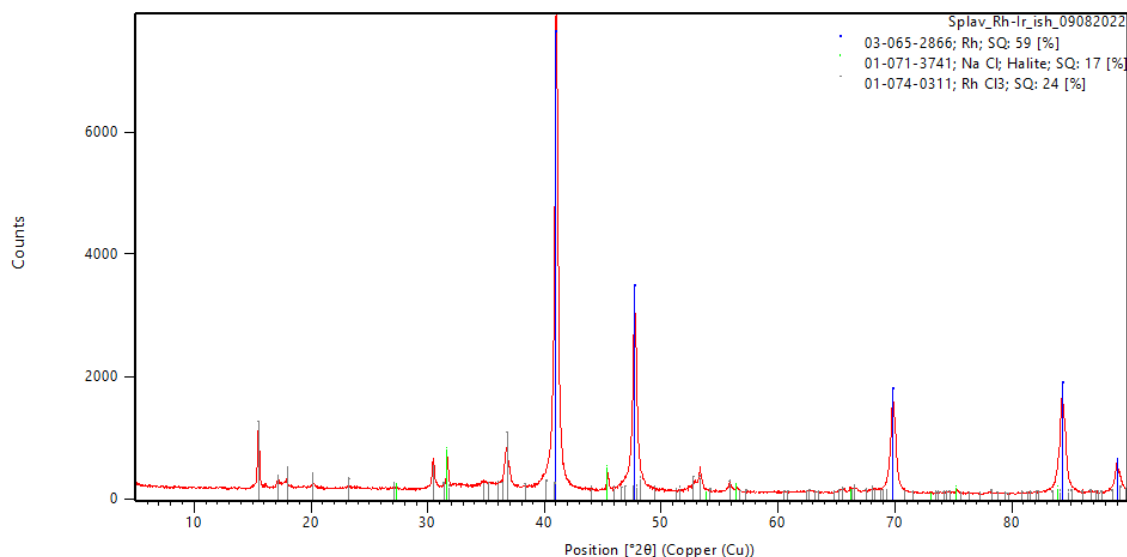


Рисунок 31 – Рентгенограмма материала «сплав Rh-Ir», взятого для экспериментов по растворению в титановом автоклаве

Таблица 15 – Условия проведения и результаты опыта по растворению сплава Rh-Ir методом хлорирования

V (HCl), мл	C (HCl), М	t, °C	τ, мин	Отношение Т:Ж	C (Rh), мг/л	α (Rh), %
100	8	65	960	1:10	53	0.053

После составления характеристики сплава и подтверждения его упорности была проведена серия опытов по его растворению в титановом автоклаве. Установлен принципиальный переход материала в раствор в условиях, позволяющих проводить процесс в титановом оборудовании (таблица 16).

Таблица 16 – Условия проведения и результаты опытов по растворению сплава Rh-Ir в автоклавных условиях

V (HCl), мл	C (HCl), М	t, °C	τ , мин	Отношение Т:Ж	C (Rh), мг/л	α (Rh), %
500	3	170	240	1:100	1701	17
500	2	190	240	1:100	1043	10

Кинетическая зависимость растворения материала от времени представлена на рисунке 32 ниже.

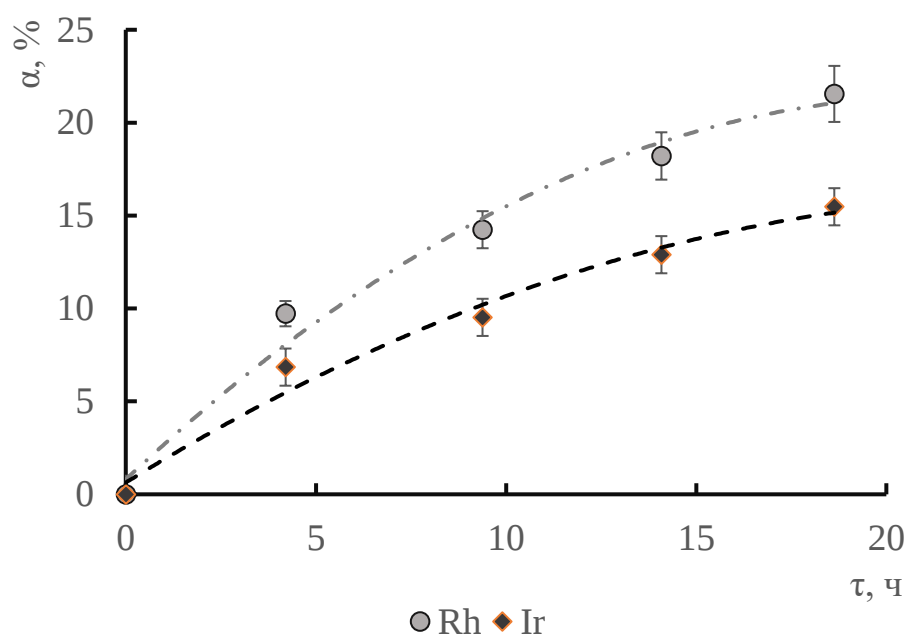


Рисунок 32 – Кинетические кривые растворения материала «сплав Rh-Ir» в титановом автоклавном оборудовании. Среда соляной кислоты 3М, избыточное давление кислорода 10 бар, 1 об. % HNO_3 , t – 170 °C

Во время проведения процесса продолжительностью 40 часов удалось добиться перехода в раствор $\approx$ Rh 38%, Ir 25%. По увеличению скорости протекания реакции при повышении температуры проведения процесса с 170°C до 190°C оценили энергию активации металлических родия и иридия, содержащихся в данном материале: $E_a \approx 80$ и ≈ 87 кДж/моль. Полученное значение сопоставимо со значением энергии активации растворения родия из

материала «Rh чернь» (79 кДж/моль). Микрофотографии нерастворенного остатка после проведения автоклавного процесса представлены на рисунках 33, 35.

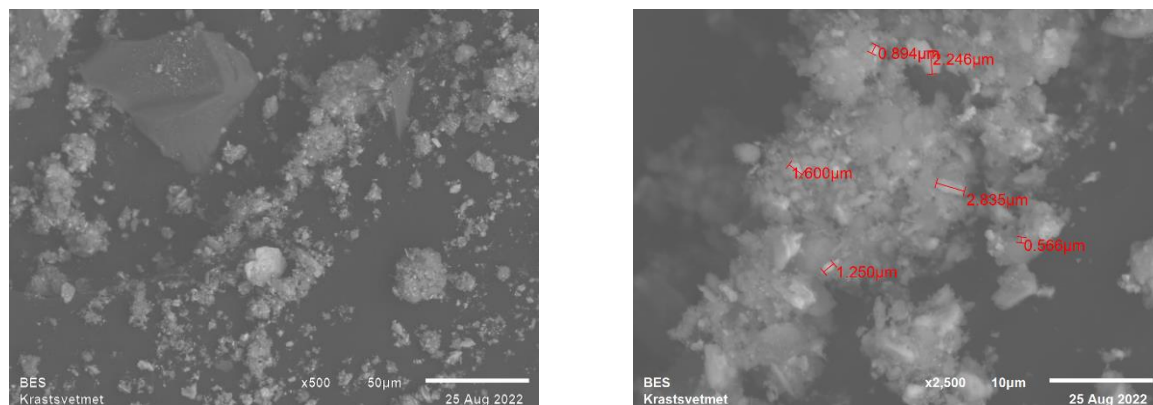


Рисунок 33 – Микрофотографии нерастворимого остатка после проведения эксперимента по растворению «сплава Rh-Ir»

Сравнивая представленные микрофотографии с микрофотографиями исходного материала, видим, что сплав претерпел значительные изменения. Исчезла губчатая структура, размер частиц сократился примерно до 1-2 мкм, определенная удельная площадь поверхности увеличилась примерно в 50 раз ($50.9 \text{ м}^2/\text{г}$). Судя по элементному составу нерастворимого остатка, представленного в таблице 16, действительно произошло растворение родия и иридия из материала. Кроме того, в остатке обнаружен титан в значительных количествах. Присутствие титана объясняется осыпанием оксида титана частей автоклава, не контактирующих с раствором. Как было показано ранее (рис 16), эти части наиболее подвержены коррозии.

Таблица 17 – Элементный состав н.о. после автоклавного растворения сплава Rh-Ir

	вес. %	атм. %
O	26	54
Cl	19	18
Rh	29	9
Ir	1	0.2

По полученным результатам составили диаграмму сравнения материала «Rh-Ir сплав» до и после процесса автоклавного выщелачивания (рисунок 34).

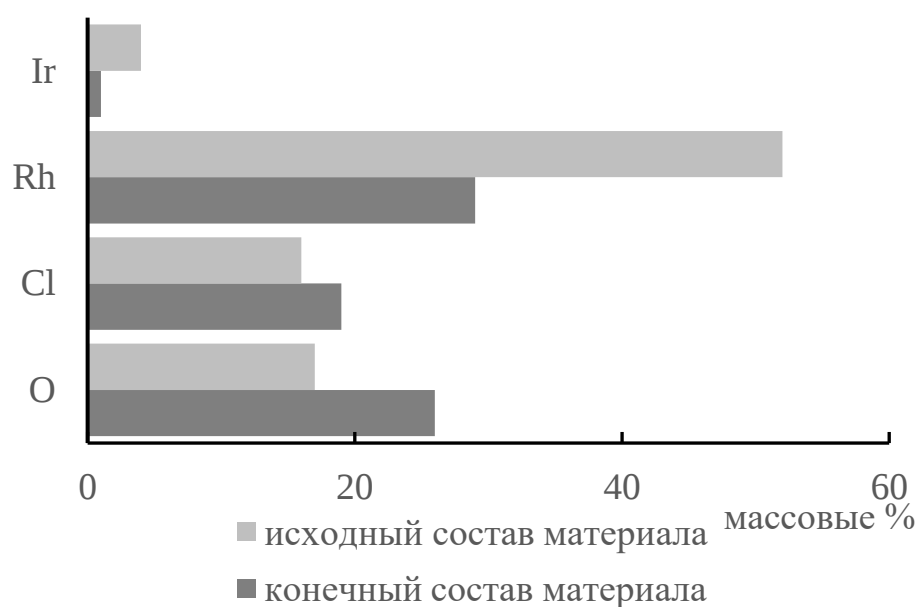


Рисунок 34 – Сравнение состава материала «Rh-Ir сплав» до и после процесса автоклавного выщелачивания HCl 3М, P(O₂) – 10 бар, τ - 40 часов, t - 190°C

На представленном рисунке хорошо видна убыль массы благородных металлов в составе сплава. Важно отметить, что родий и иридий растворяются не симбатно, что связано с неоднородностью изучаемого материала. Можно предположить, что часть родия находится в материале в инертной форме. Из-

за сложного фазового состава достоверно определить инертную фазу не удалось.

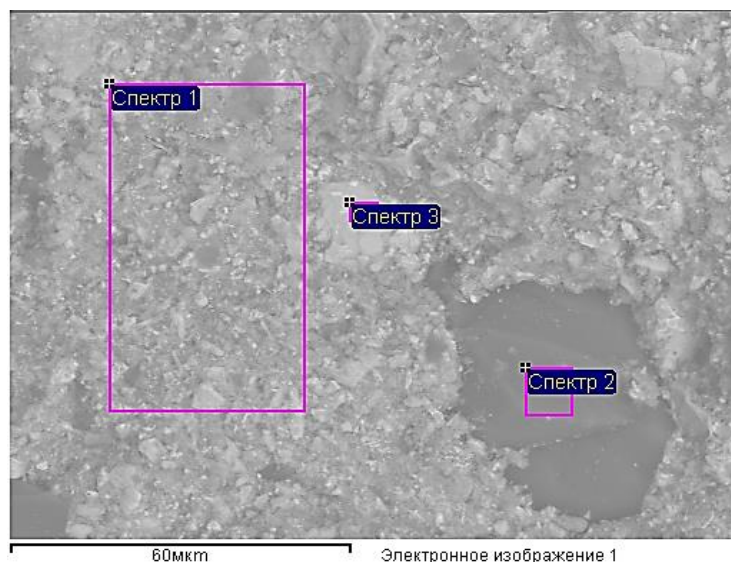


Рисунок 35 – Микрофотографии нерастворимого остатка после проведения эксперимента по растворению «сплава Rh-Ir»

Таблица 18 – Элементный состав н.о. после автоклавного растворения сплава Rh- Ir

	Спектр 1		Спектр 2		Спектр 3	
	Вес%	Ат%	Вес%	Ат%	Вес%	Ат%
O	24.47	52.37	50.76	68.59	14.02	36.71
F	1.47	2.65				
Si	0.75	0.92	32.38	24.93	0.77	1.15
Cl	18.46	17.83	4.78	2.91	32.37	38.26
Ti	21.86	15.63	4.3	1.94	6.28	5.5
Ni					0.3	0.21
Rh	27.96	9.3	7.14	1.5	42.8	17.43
Ag	2.93	0.93	0.64	0.13		
Ir	1.46	0.26			2.3	0.5
Pb	0.62	0.10			1.16	0.24

Наличие рутила в осадке подтверждается результатами рентгенофазового исследования нерастворимых остатков (рисунок 36). Кроме

того, зафиксировано наличие металлического родия, не успевшего перейти в раствор.

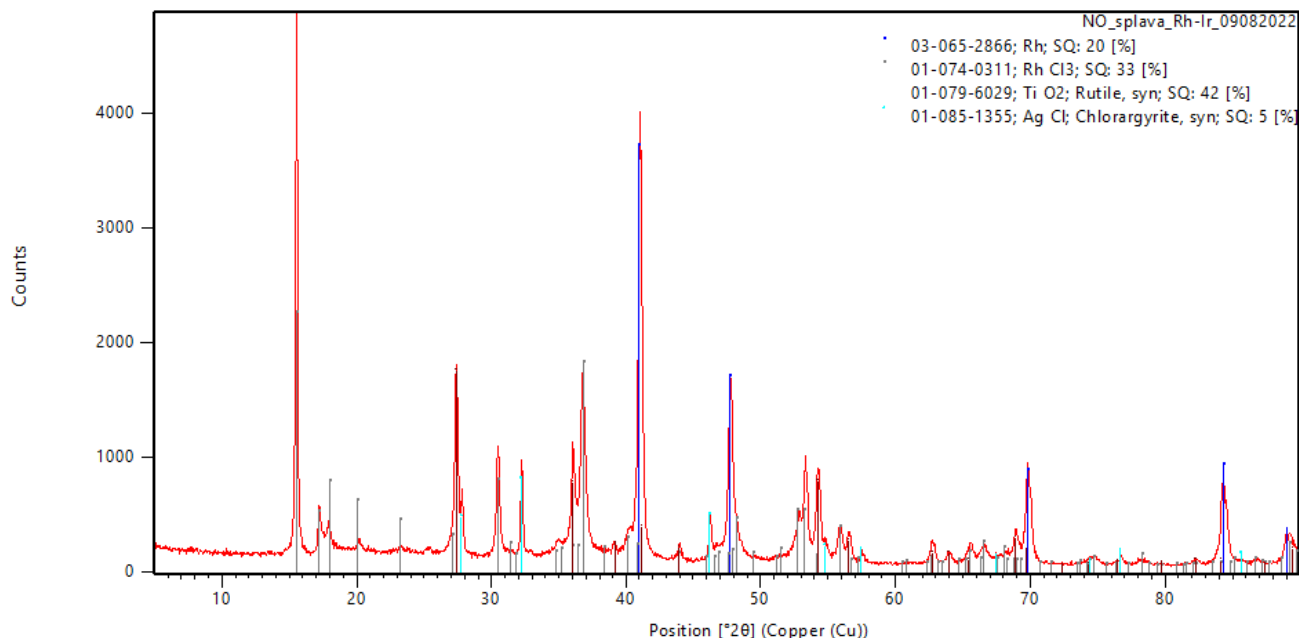


Рисунок 36 – Рентгенограмма нерастворимого остатка «сплава Rh-Ir»

Полного растворения металлической фазы промпродукта «Rh-Ir сплав» при температуре 170°C добиться не удалось. После оптимизации конструкции газзахватного инжектора опыт по растворению материала повторили. В этот раз, как и при растворении промпродукта «Rh чернь», было принято решение не добавлять азотную кислоту в систему. Условия и результаты проведенного эксперимента представлены в таблице 19.

Таблица 19 – Условия проведения и результаты опытов по растворению материала «Rh-Ir сплав» в титановом автоклавном оборудовании без добавления 1 об. %, HNO_3

t, °C	τ , ч	P(O_2), бар	C(HCl), М	$\alpha(\text{Rh})$, %	$\alpha(\text{Ir})$, %	П(Ti), мм/год
190	8	10	3	87	95	н.о.

При анализе нерастворимого остатка методом рентгенофазовой спектроскопии было обнаружено RhCl_3 – 72%; TiO_2 – 28%. Металлической фазы сплава в нерастворимом остатке обнаружено не было.

После этого нерастворенный остаток спекли с перекисью бария и растворили в царской водке. На основании определения концентраций Rh и Ir в пробе рассчитали распределение Rh и Ir между раствором и нерастворимым остатком: 87% и 95% родия и иридия перешли в раствор. Однако в этом случае стоит отметить понижение коррозионной устойчивости титана более чем на порядок.

Сравнивая условия проведения опытов с условиями классического вскрытия, можно говорить о том, что концентрации соляной кислоты 3М при температуре 170°C в присутствии азотной кислоты достаточно для принципиального растворения сплава Rh-Ir. Повышение температуры до 190°C позволит растворять металлическую фазу промпродукта в течение восьми часов.

3.7. Оценка скорости растворения материалов при повышенных температурах в закрытых системах в присутствии окислителя

На основании проделанной работы рассчитали скорости растворения благородных металлов в автоклавных условиях (таблица 19). В таблице 20 представлены данные о скорости растворения промпродуктов аффинажного производства и титана.

Таблица 19 – Оценка скоростей растворения благородных металлов в среде соляной кислоты 6М при повышенных температурах и присутствии окислителя

Материал	$S_{уд} \text{ м}^2/\text{г}$	$t \text{ } ^\circ\text{C}$	$U \text{ растворения (г} \cdot \text{ м}^2/\text{сек)}$
Pt Пластина	0.001	100	$7 \cdot 10^{-10}$
		130	$15 \cdot 10^{-10}$
Rh Пластина	0.0017	200	$0.2 \cdot 10^{-10}$
		210	$3 \cdot 10^{-10}$
Rh аффинированный порошок	0.005	200	$35 \cdot 10^{-10}$
Rh чернь	5	190	$1.4 \cdot 10^{-5}$
Ir аффинированный порошок	0.003	200	$0.36 \cdot 10^{-10}$
		210	$0.9 \cdot 10^{-10}$
Ir чернь	1.9	190	$1.0 \cdot 10^{-7}$
		200	$1.6 \cdot 10^{-7}$
Ir чернь		210	$3.2 \cdot 10^{-7}$
Ir чернь	25.3	190	$5.3 \cdot 10^{-6}$
		200	$9.5 \cdot 10^{-6}$
		210	$17 \cdot 10^{-6}$

Таблица 20 – Оценка скоростей растворения промпродуктов аффинажного производства и титана в среде соляной кислоты 3М при повышенных температурах и присутствии окислителя

Материал	$S_{уд} \text{ м}^2/\text{г}$	$t \text{ } ^\circ\text{C}$	$U \text{ растворения (г} \cdot \text{м}^2/\text{сек)}$
Rh «Чернь»	2.8	170	$1.5 \cdot 10^{-3}$
		190	$4.9 \cdot 10^{-3}$
«Сплав Rh-Ir» компонент Rh	1	170	$0.08 \cdot 10^{-3}$
Ti пластинка C(HCl) 3,М (в присутствии Rh черни)	$\sim 7 \cdot 10^{-5}$	190	$0.6 \cdot 10^{-10}$
Ti пластинка C(HCl) 3,М		160	$0.7 \cdot 10^{-10}$
Ti пластинка C(HCl) 3,М		170	$10 \cdot 10^{-10}$
Ti пластинка C(HCl) 2,М		190	$0.4 \cdot 10^{-10}$
Ti пластинка C(HCl) 1,М		200	$0.1 \cdot 10^{-10}$

На основании данных, представленных в таблицах, можно прогнозировать растворимость упорных материалов в автоклавных условиях. Можно говорить о том, что метод растворения чистых упорных благородных металлов в титановом автоклавном оборудовании применим только для черней, так как в этом случае скорость растворения материала больше скорости растворения титана на три порядка.

Опираясь на данные таблицы 19, можно говорить о том, что метод автоклавного растворения в солянокислой среде при повышенных температуре и давлении в присутствии избыточного давления кислорода может быть использован для переработки упорных промпродуктов аффинажного производства на основе родия и иридия, так как скорость растворения материалов в изученных условиях значительно выше скорости растворения титана.

3.8. Состояния титановой поверхности после проведения опытов по травлению

В данной работе представлены снимки титановой поверхности, полученные при помощи методов растрово-электронной микроскопии (РЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Методом сканирующей электронной микроскопии получены снимки титановых пластинок, подвергавшихся коррозионным испытаниям в кварцевом автоклаве с применением перекиси водорода в качестве источника кислорода. Они представлены ниже.

В исходных образцах рентгеноспектральным анализом обнаружены включения углерода (до 1.5 масс %). Других элементов на поверхности титана не зафиксировано (рисунок 37, 38). Важно отметить, что неполированные образцы обладают незначительной неровностью поверхности.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, поверхность исходных пластинок титана имеет слаборельефную структуру (рисунок 38).

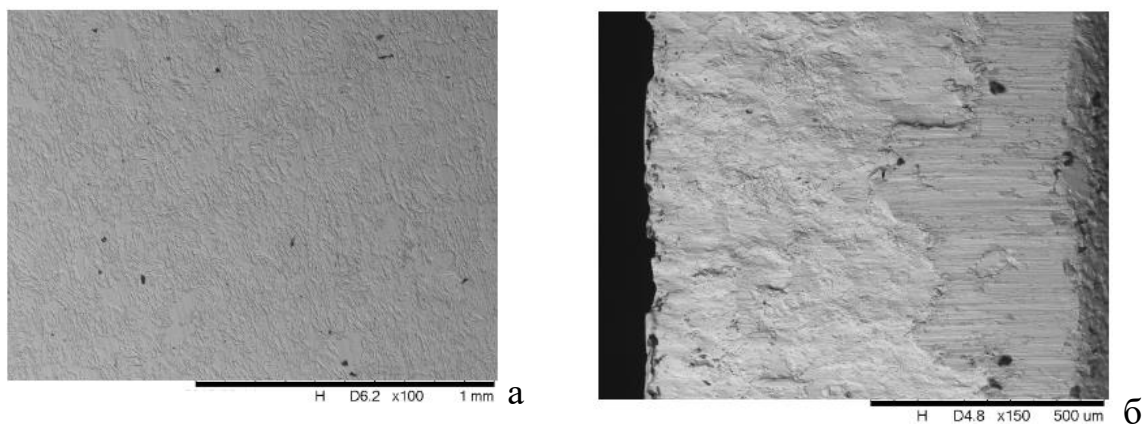


Рисунок 37. Фрагмент СЭМ-изображения исходной титановой пластинки, фронтальная поверхность (а) и грань(б) (черные включения – углерод)

Электронно-микроскопические исследования показали (рисунок 36, 37), что структура пластинки меняется незначительно, происходит ее равномерное травление с проявлением небольшого рельефа. По всей видимости, данный тип изменений соответствует сплошной (равномерной) коррозии.

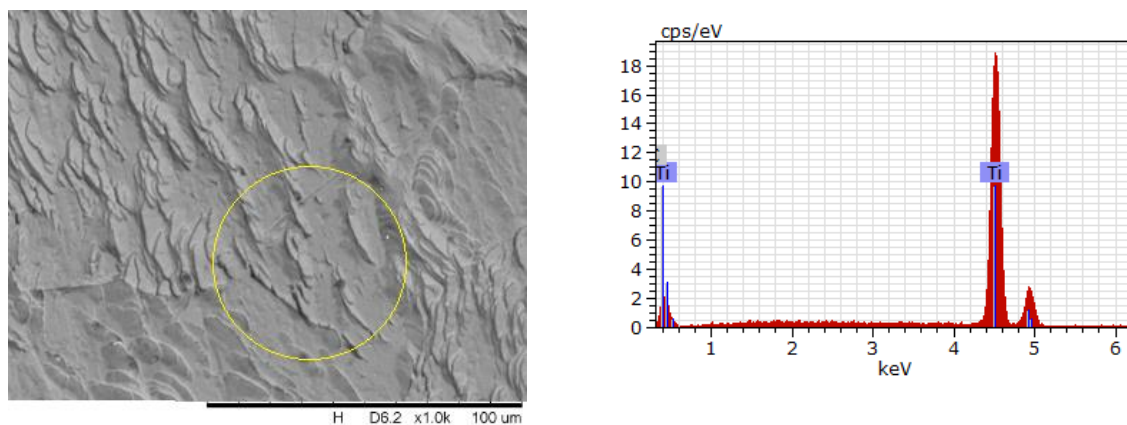


Рисунок 38. Фрагмент СЭМ-изображения поверхности исходной титановой пластинки и энергодисперсионный спектр выделенного участка

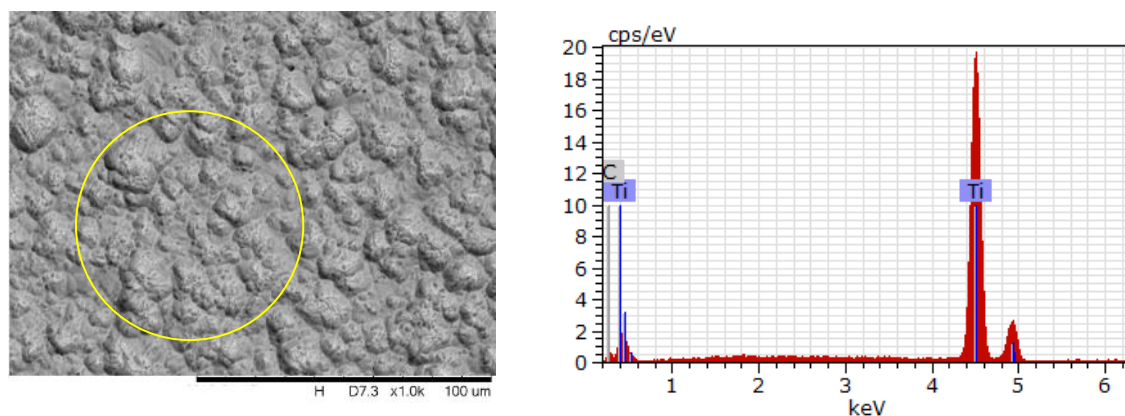


Рисунок 39. СЭМ-изображение титановой пластинки после обработки в открытой системе в 3М соляной кислоте при 90°C и энергодисперсионный спектр выделенного участка

Структура поверхности титановой пластинки после контакта с 6М соляной кислотой в закрытой системе при парциальном давлении кислорода 5 бар показана на рисунке 40. Видно, что структура поверхности несколько меняется: проявляются небольшие рельефные перемычки между зернами. Кислорода на поверхности не обнаружено, можно говорить о том, что защитная оксидная пленка в этих условиях не формируется. Однако в присутствии хлората натрия зафиксировано образование несплошного

защитного оксидного слоя (рисунок 41). Скорость коррозии в этом случае снижается примерно в 4 раза.

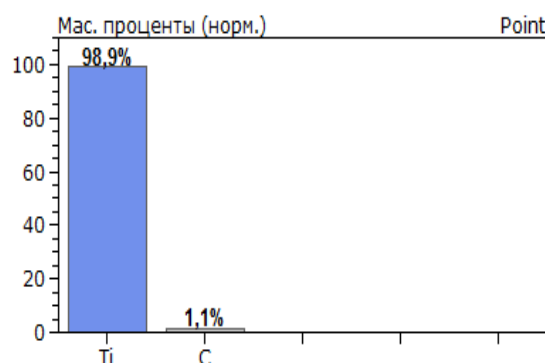
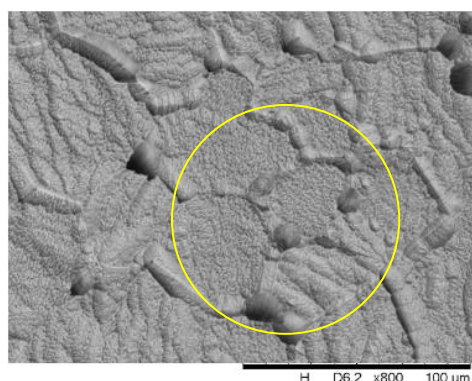


Рисунок 40. СЭМ-изображение Ti пластинки и гистограмма содержания элементов (темные области – включения углерода) (120°C , 6M HCl, 4 часа, $\Pi=14$ мм/год)

При понижении концентрации соляной кислоты до 3M электронная микроскопия практически не показывает изменения от первоначального состояния на пластинках титана (рисунок 41), что свидетельствует о сплошном, равномерном виде коррозии. Также в условиях использования перекиси водорода не зафиксировано формирование защитного оксидного слоя. О чем можно судить по его отсутствию на титановой поверхности после проведения коррозионных испытаний.

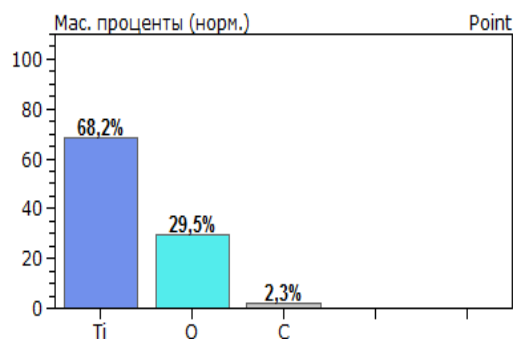
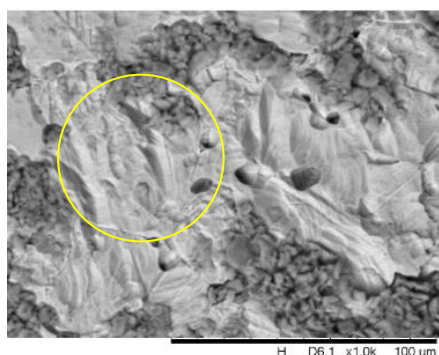


Рисунок 41. СЭМ-изображение Ti пластинки после обработки и гистограмма содержания элементов (темные области – TiO_2) (120°C , 6M HCl с добавкой NaClO_3 (10 г/л), $\Pi=3.6$ мм/год)

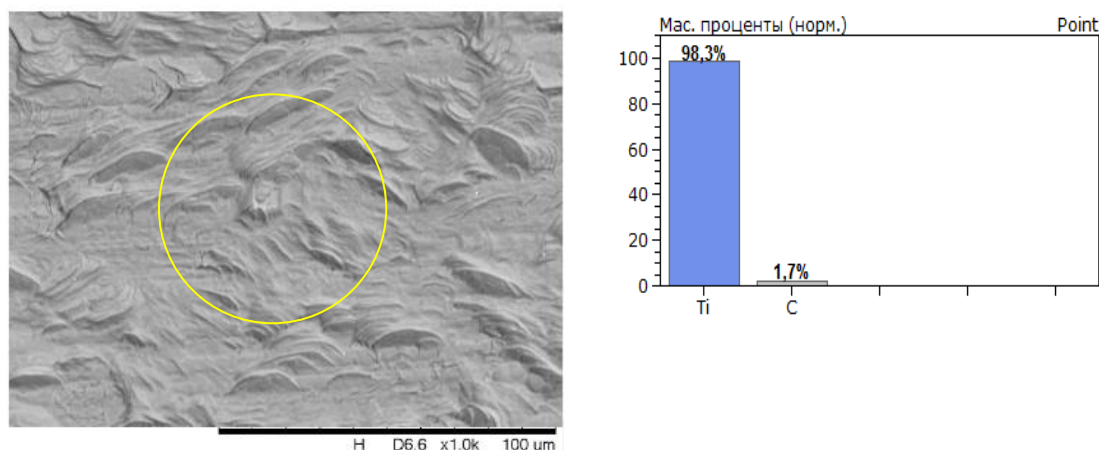


Рисунок 42. СЭМ-изображение титановой пластинки после обработки и гистограмма содержания элементов (120°C в 3М HCl при Po_2 свыше 10 атм., $\text{P} = 0.15$ мм/год)

При добавлении в систему ионов благородных металлов обнаружено осаждение золота и палладия на титановой поверхности (рисунок 43, 44). Осаждение металлов наблюдалось как в случае добавления отдельных ионов, так и в случае проведения опытов в модельных растворах аффинажного производства.

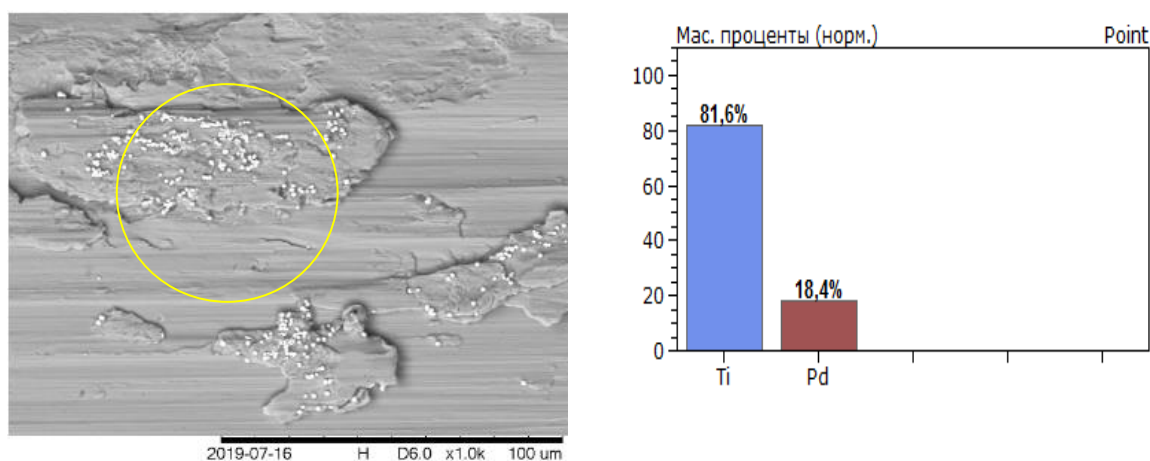


Рисунок 43. СЭМ-изображение Ti пластинки после обработки и гистограмма содержания элементов по выделенной области. Частицы палладия белые на сером фоне (120°C , 3М HCl + Pd(II) 5 г/л, при $\text{Po}_2 > 10$ атм., $\text{P} = 0.08$ мм/год)

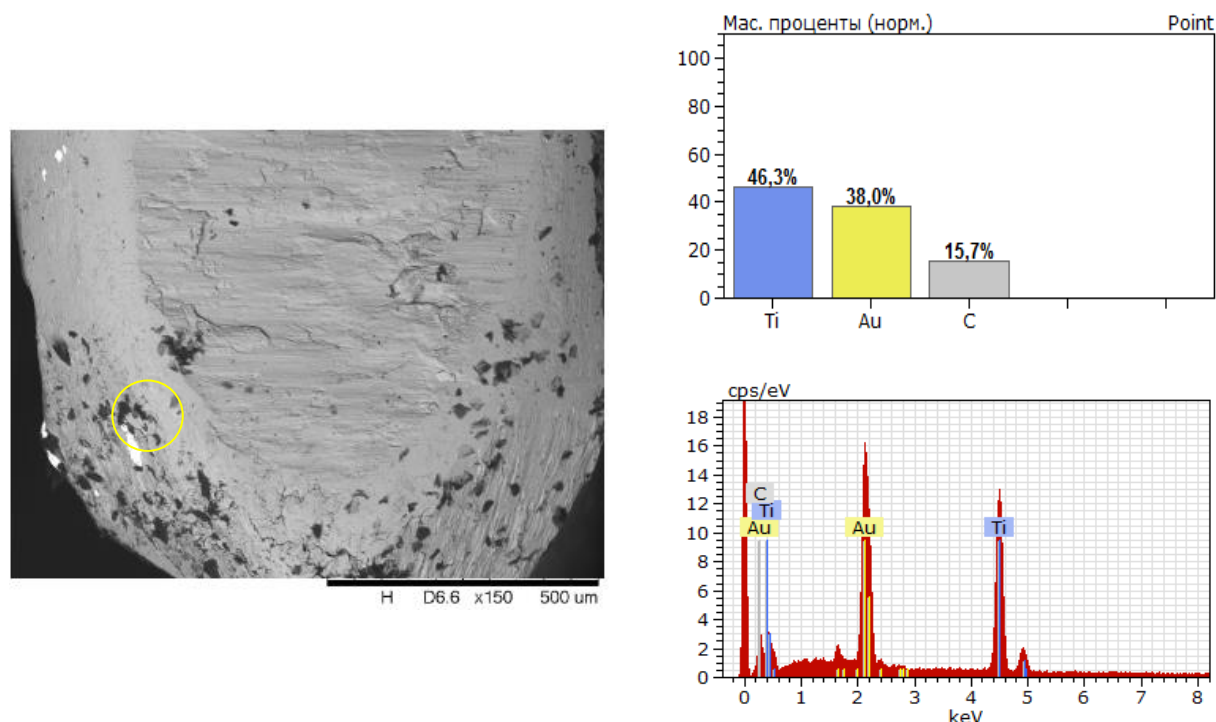


Рисунок 44. СЭМ-изображение титановой пластинки (торец) и результаты элементного анализа с выделенной области (черные включения – углерод, белые включения – золото) (160°C в 3М соляной кислоте с добавкой золота 5 г/л при P_{O_2} свыше 10 атм., $\text{P}=0.53$ мм/год)

Результаты, полученные при изучении титановой поверхности, находившейся в газовой фазе автоклава представлены на рисунке 45. Как видно из рисунка, синий и фиолетовый цвет поверхности обусловлен наличием на поверхности оксидов и хлоридов титана.

Методом растрово-электронной микроскопии изучались полированные титановые цилиндры, подвергшиеся коррозионным испытаниям в титановом автоклаве с подачей газообразного кислорода.

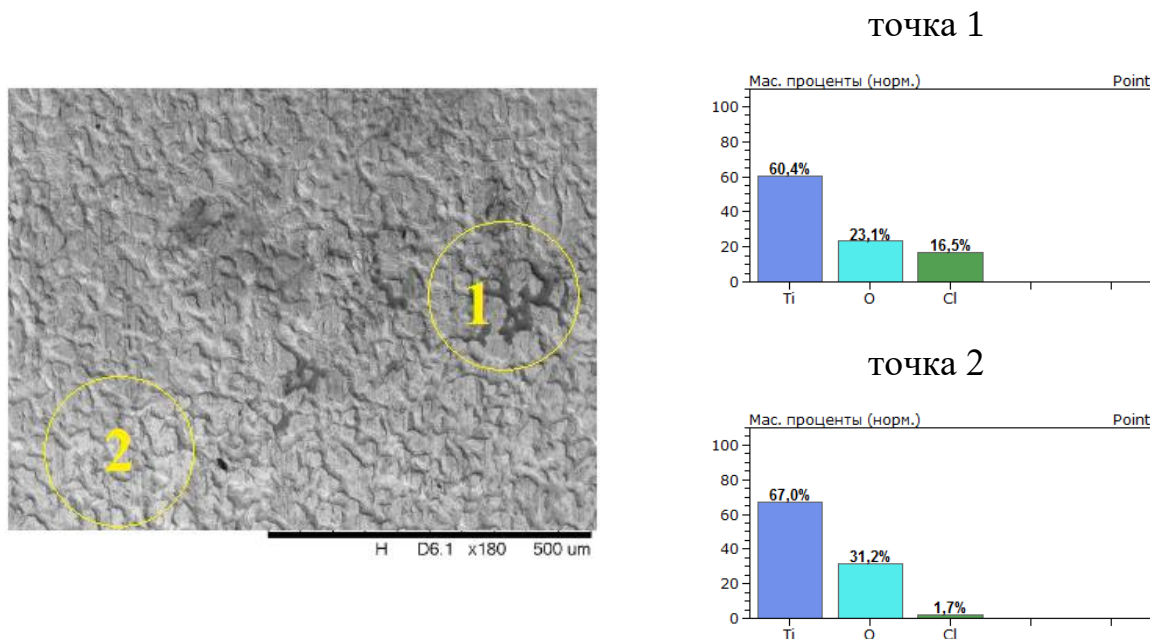


Рисунок 45. Фрагмент СЭМ-изображения титановой пластинки, обработанной в газовой среде над раствором 6М соляной кислоты с хлоратом натрия при 120°C в течение 13 часов, и гистограммы содержания элементов по выделенным участкам

Показано, что полированные титановые образцы не содержат кислорода на своей поверхности до начала коррозионных испытаний. В окислительных условиях практически во всех случаях после проведения опытов на титановой поверхности зафиксирован кислород. Установлено, что в изучаемой системе в условиях коррозионной устойчивости титана количество кислорода в верхних слоях титанового образца остается постоянным 32 ± 4 масс % и 67 ± 6 масс % титана. При повышении концентрации кислоты до 6М в изучаемых условиях на поверхности титановых образцов не зафиксировано наличие кислорода, что говорит о невозможности использования разработанного метода вскрытия в средах соляной кислоты 6М и более при температурах более 100°C.

ВЫВОДЫ

1. Впервые показано, что в автоклавных окислительных условиях при давлении кислорода 10 бар температурах менее 200°C в среде соляной кислоты концентрации менее 2М титан является устойчивым материалом. Установлено, что для титана характерна сплошная равномерная коррозия.
2. Определены экологически безопасные условия (HCl 6М, $t=130^{\circ}\text{C}$ и $P_{\text{O}_2}=10$ бар) количественного растворения металлической платины с различными структурными характеристиками в важных с практической точки зрения гидротермальных средах.
3. Отмечен факт, что в солянокислых растворах (6М) при $P_{\text{O}_2}=10$ бар количественное растворение родиевой пластинки происходит при температуре 210°C. Увеличение дисперсности родия способствует его растворению при более низких температурах.
4. Установлено, что порошки благородных металлов в автоклавных условиях растворяются в кинетическом режиме.
5. Доказано, что промпродукты аффинажного производства можно эффективно перерабатывать в автоклавных окислительных условиях в температурном диапазоне до 190°C с использованием титанового оборудования.
6. Показана принципиальная возможность растворения упорного промпродукта аффинажного производства «Rh-Ir сплав» в солянокислых средах при температурах 170–190°C.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

МПП – металлы платиновой группы

РФ – Российская Федерация

ЮАР – Южно-Африканская Республика

ГМК – гидрометаллургический комбинат

ДМ – драгоценные металлы

КП – Платиновые концентраты

СВЧ – сверхвысокочастотное излучение

РФА – рентгенофазовый анализ

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

РЭМ – растровая электронная микроскопия

ДСК – дифференциальная сканирующая колориметрия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Helen R. Watling. Review of Biohydrometallurgical Metals Extraction from Polymetallic Mineral Resources // Minerals 2015. — N5. — pp. 1-60.
2. Белоусов О. В., Белоусова Н. В., Рюмин А. И., Борисов Р. В. Переработка плаино-палладиевого концентрата в гидротермальных условиях // Российский журнал прикладной химии. — 2015. — №6. — С. 1078-1081.
3. Sharipov Kh. T., Borbat V. F., Daminova Sh. Sh., Kadirova Z. Ch. Chemistry and technology of platinum metals. — Tashkent: Universitet, 2018 — pp.312.
4. Белоусов О. В., Дорохова Л. И., Чмышкова Т. И., Жижаев А. М. Автоклавное окислительное вскрытие геологических проб золотосодержащих руд. — Цветные металлы. — 2005. — № 3. — С. 13- 15.
5. Зиновьев В. А., Калашникова М. И., Лисаков Ю. Н., Пелих Ю. М. Испытания новых коррозионно-стойких материалов и сплавов для автоклавных процессов. — Цветные металлы. — 2015. — № 7. — С. 68 - 73.
6. Mahmoud M. H. H. Leaching platinum-group metals in a sulfuric acid/chloride solution. — JOM. — 2003. — No. 4. pp. 37–40.
7. European Commission. Communication published by the European Commission on 26 January 2011, which presents an overview on the action undertaken relating to challenges facing the commodity markets and raw materials / European Commission [Электронный ресурс] // EUR-Lex : [сайт]. — URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=COM:2011:025:FIN>.

8. U.S. Department of Energy. Achieving American Leadership in the Platinum Group Metals Supply Chain / U.S. Department of Energy // Washington, DC, USA. — 2022. — pp. 1–3.
9. Моисеенко В.Г., Палажченко В.И., Веселова М.С., Макеева Т.Б., Сегрегация благородных металлов // Доклады академии наук. 2002. Т. 384, №5. С. 665 – 669.
10. Dinh, T., Dobo, Z., Kovacs, H., Phytomining of noble metals – A review. — Chemosphere. — 2022. — N 3. — pp. 1-14.
11. Younan Xia, Ming Zhao, Xue Wang, Da Huo. Toward affordable and sustainable use of precious metals in catalysis and nanomedicine. — MRS Bulletin. — 2018. — N 43. — pp. 860-869.
12. Зайцев, С. П., Дубровин К. Э. Производство драгоценных металлов. — Центр экологической промышленной политики Энциклопедия технологий. Эволюция и сравнительный анализ ресурсной эффективности промышленных технологий. — 2019. — С. 305-345.
13. Рогожников Д. А., Дизер О. А., Каримов К. А., Шопперт А. Азотнокислотная переработка сульфидного сырья цветных металлов: монография. — Екатеринбург: УМЦ УПИ, 2020. — 242 с.
14. Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов российской федерации в 2018 году / под ред. Е.А. Киселева ; ФГБУ «ВИМС», 2019. – 425 с.
15. Мясоедов С. А. Тенденции экономического развития процессов потребления металлов платиновой группы. —Вестник Амурского государственного университета. Серия: Естественные и экономические науки. — 2021. — №. 95. — С. 101-106.
16. ИСТ 14-2020 Производство драгоценных металлов. М. Бюро НДТ. 2020. [Сайт Бюро НДТ - ИТС НДТ \(burondt.ru\)](http://burondt.ru)

17. Sahu P., Jena M. S., Mandre N. R. Platinum Group Elements Mineralogy, Beneficiation, and Extraction Practices – An Overview. —Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. — 2021. — N 8. — pp. 521-534.
18. Петров Г.В., Беленький А.М., Андреев Ю.В., Ковалев В.Н. Современное состояние и технологические перспективы переработки медеелектролитных шламов. — Труды СПбГТУ. — 2009. — №.510. — С. 70-73.
19. Yakoumis, I., Panou, M., Moschovi, A.M., Panias, D. Recovery of platinum group metals from spent automotive catalysts: a review. —Clean. Eng. Technol. — 2021. — 3. — pp. 1-11.
20. Yakoumis, I., Moschovi, A., Panou, M., Panias, D. Single-Step Hydrometallurgical Method for the Platinum Group Metals Leaching from Commercial Spent Automotive Catalysts. — Journal of Sustainable Metallurgy. — 2020. — 6. — pp. 259–268.
21. Fornalczyk, A.; Saternus, M. Removal of Platinum Group Metals from the Used Auto Catalytic Converter. — Metalurgija. — 2009. — N 48. — pp. 133–136.
22. Saguru C., Ndlovu S., Moropeng D. A review of recent studies into hydrometallurgical methods for recovering PGMs from used catalytic converters. — Hydrometallurgy. — 2018. — N 182. — pp. 44-56.
23. Mpinga C.N., Eksteen J.J., Aldrich C., Dyer L. Direct leach approaches to Platinum Group Metal (PGM) ores and concentrates: A review. — Minerals Engineering. — 2015. — N 78. — pp. 93–113.
24. Gökelma M., Birich A., Stopic S., Friedrich B. A review on alternative gold recovery re-agents to cyanide. — Journal of Materials Science and Chemical Engineering. — 2016. —N 8. — pp. 8–17.

25. Yu L., Li S., Liu Q., Deng J. Gold recovery from refractory gold concentrates by pressure oxidation pre-treatment and thiosulfate leaching. — *Physicochem. Probl. Miner. Process.* — 2019. — N 2. — pp. 537–551.
26. Зайцев П.В., Фоменко И.В., Чугаев Л.В., Шнеерсон Я.М. Автоклавное окисление сырья двойной упорности в присутствии известняка. — *Цветные металлы.* — 2015. — №8. — pp. 41–49.
27. Simmon G.L., Baughman D.R., Gathje J.C., Oberg K.C. Pressure oxidation problems and solutions: treating carbonaceous gold ores containing trace amounts of chlorine(halogens) . — *Mining engineering.* — 1998. — N 1. — pp. 69–73.
28. Morcali, M.H. A new approach to recover platinum-group metals from spent catalytic converters via iron matte. — *Resour. Conserv. Recycl.* — 2020. — N 159. — pp. 1-14.
29. Tang, H., Peng, Z., Tian, R., Ye, L., Zhang, J. Recycling of platinum-group metals from spent automotive catalysts by smelting. — *J. Environ. Chem. Eng.* — 2022. — N 6. — pp. 1-14.
30. Zhang, L., Song, Q., Liu, Y., Xu, Z. Novel approach for recovery of palladium in spent catalyst from automobile by a capture technology of eutectic copper. — *Journal of Cleaner Production.* — 2019. — N 239. — pp. 1-8.
31. Peng, Z., Li, Z., Lin, X., Tang, H. Pyrometallurgical recovery of platinum group metals from spent catalysts. — *Jom.* — 2017. — N 9. — p. 1553-1562.
32. Sanito R. C., You S. J., Wang Y. F. Application of plasma technology for treating e-waste: A review. — *Journal of Environmental Management.* — 2021. — N 288. — pp. 1-14.
33. Zhao H. L., Wang L., Liu F., Liu H. Q., Energy, environment and economy assessment of medical waste disposal technologies in China. — *Science of The Total Environment.* — 2021. — N 796. — pp. 1- 14.

34. Jha M.K., Lee J.-C., Kim M.-S., Jeong J. Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: A review. — Hydrometallurgy. — 2013. — N 133. — pp. 23–32.
35. Wei X., Liu C., Cao H., Ning P. Understanding the features of PGMs in spent ternary automobile catalysts for development of cleaner recovery technology. — Journal of Cleaner Production. — 2019. — N 239. — pp. 1- 14.
36. Trinh H. B. Lee J. C., Srivastava R. Kim S. Total recycling of all the components from spent auto-catalyst by NaOH roasting-assisted hydrometallurgical route. — Journal of hazardous materials. — 2019. — N 379. — pp. 1-11.
37. Sun S., Jin C., Zhao W., He W. Process and mechanism of enhanced HCl leaching of platinum group metals from waste three-way catalysts by Li₂CO₃ calcination pretreatment. — Journal of Hazardous Materials. — 2023. — N 452. — pp. 131-348.
38. Yoshimura, A., Tochigi, S., Matsuno, Y. Fundamental Study of Palladium Recycling Using “Dry Aqua Regia” Considering the Recovery from Spent Auto-catalyst. — *Journal of Sustainable Metallurgy*. — 2021. — N 7. — pp. 266–276.
39. Kasuya R., Miki T., Tai Y. Preparation of Li₂PtO₃ and its dissolution properties in hydrochloric acid. — Journal of the Ceramic Society of Japan. — 2013. — N 1410. — pp. 261-264.
40. Kasuya R. Miki T., Morikawa H., Tai Y. Synthesis of sodium platinates and their dissolution behaviors in hydrochloric acid: Effects of lithium carbonate addition on platinate formation. — International Journal of Mineral Processing. — 2014. — N 128. — pp. 33-39.

41. Kasuya R. Miki T., Morikawa H., Tai Y. Enhanced dissolution of alkali metal platinates in dilute hydrochloric acid by addition of calcium chloride. — *Minerals Engineering*. — 2015. — N 76. — pp. 135- 140.
42. Kasuya R. Miki T., Morikawa H., Tai Y. Dissolution of platinum in catalyst materials using hydrochloric acid: a new method based on the use of complex oxides. — *Minerals Engineering*. — 2016. — N 87. — pp. 25- 31.
43. Kasuya R., Nomura K., Narita H. Solubilization of rhodium in hydrochloric acid using an alkali metal salt method. — *Metallurgical and Materials Transactions B*. — 2020. — N 51. — pp. 377-385.
44. Jacob K. T., Prusty D., Kale G. M. Phase relations and Gibbs energies of spinel phases and solid solutions in the system Mg–Rh–O. — *Journal of alloys and compounds*. — 2012. — N 513. — pp. 365-372.
45. Jacob K. T. Gupta P., Han D., Uda T. Thermodynamic Properties of YbRhO₃ and Phase Relations in the System Yb-Rh-O. — *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. — 2016. — N 37. — pp. 503-509.
46. Lee J., Kim Y. Chemical dissolution of iridium powder using alkali fusion followed by high-temperature leaching. — *Materials Transactions*. — 2011. — N 11. — pp. 2067-2070.
47. Mooiman M. B., Simpson L. Refining of gold-and silver-bearing dore // *Gold Ore Processing*. — 2016. — N 34. — pp. 595-615.
48. Farjana S. H. Huda N, Parvez Mahmud M.A., Lang C. Impact analysis of gold-silver refining processes through life-cycle assessment. — *Journal of Cleaner Production*. — 2019. — N 228. — pp. 867-881.
49. Jones R.T. An overview of Southern African PGM smelting. — 44th Annual Conference of Metallurgists. — Alberta: Calgary, 2005. — C. 147-178.

50. Malekian H, Salehi M, Biria D. Investigation of platinum recovery from a spent refinery catalyst with a hybrid of oxalic acid produced by *Aspergillus niger* and mineral acids. — *Waste Management*. — 2019. — N 85. — pp. 264–271.
51. Karim S., Ting Y. P. Ultrasound-assisted nitric acid pretreatment for enhanced biorecovery of platinum group metals from spent automotive catalyst. — *Journal of Cleaner Production*. — 2020. — N 255. — pp. 1-14.
52. Rzelewska M, Regel-Rosocka M. Wastes generated by automotive industry—spent automotive catalysts. — *Physical Sciences Reviews*. — 2018. — N 8. — pp. 1-27.
53. Padamata, S. K., Yasinskiy, A. S., Polyakov, P. V., Pavlov, E. A. Recovery of noble metals from spent catalysts: A review. — *Metallurgical and materials transactions B*. — 2020. — N 51. pp. — 2413-2435.
54. Shin, D., Park, J., Jeong, J., Kim, B. S. A biological cyanide production and accumulation system and the recovery of platinum-group metals from spent automotive catalysts by biogenic cyanide. — *Hydrometallurgy*. — 2015. — N 158. — pp. 10-18.
55. Bystrzanowska M., Petkov P., Tobiszewski M. Ranking of heterogeneous catalysts metals by their greenness. — *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2019. — N 22. — pp. 18434-18443.
56. Pathak, A., Al-Sheeha, H., Navvamani, R., Kothari, R. Recycling of platinum group metals from exhausted petroleum and automobile catalysts using bioleaching approach: a critical review on potential, challenges, and outlook. — *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. — 2022. — N 4. — pp. 1035-1059.
57. Das, S., Goh, K. N., Ting, Y. P. Bioleaching of platinum group metals (Pt, Pd, Rh) from spent automotive catalytic converters using genetically modified

bacteria. — Sixteenth international waste management and landfill symposium. — Sardinia. — 2017.

58. Bahaloo-Horeh N., Mousavi S. M. A novel green strategy for biorecovery of valuable elements along with enrichment of rare earth elements from activated spent automotive catalysts using fungal metabolites. — *Journal of Hazardous Materials*. — 2022. — N 430. — pp 1-12.
59. Malekian H., Salehi M., Biria D. Investigation of platinum recovery from a spent refinery catalyst with a hybrid of oxalic acid produced by *Aspergillus niger* and mineral acids. — *Waste Management*. — 2019. — N 85. — pp. 264- 271.
60. Motaghed, M., Mousavi, S. M., Rastegar, S. O., & Shojaosadati, S. A. Platinum and rhenium extraction from a spent refinery catalyst using *Bacillus megaterium* as a cyanogenic bacterium: Statistical modeling and process optimization. — *Bioresource technology*. — 2014. — N 171. — pp. 401-409.
61. Лидин, Р. А., Молочко, В. А., Андреева, Л. Л. Реакции неорганических веществ: Справочник / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева. — 2. — Москва: Дрофа, 2021. — 637 с.
62. Li M., Li B., Chen J., Liu K. A study of AVR sediment leaching with copper-bearing cyanide effluent and electrowinning recovery of copper. — *Minerals Engineering*. — 2021. — N 170. — pp. 1-8.
63. Wang H., Dowd P. A., Xu C. Modelling pyrite oxidation in a refractory gold ore stockpile to estimate the gold recovery via direct cyanide leaching—A case study. — *Minerals Engineering*. — 2021. — N 173. — pp. 1- 14.
64. Duru N., Nesbitt C. Remediation of reduced sulfur species effects on gold and silver recovery during cyanide leaching. — *Hydrometallurgy*. — 2021. — N 205. — pp. 1-10.

65. Ilyas S., Kim H. Recovery of Platinum-Group Metals from an Unconventional Source of Catalytic Converter Using Pressure Cyanide Leaching and Ionic Liquid Extraction. — JOM. — 2022. — N 74. — pp. 1020-1026.
66. Wang J., Faraji F., Ramsay J., Ghahreman A. A review of bio cyanidation as a sustainable route for gold recovery from primary and secondary low-grade resources. — Journal of Cleaner Production. — 2021. — N 296. — pp. 1-18.
67. Pourhossein F. Mousavi SM., Beolchini F., Martire ML. Novel green hybrid acidic-cyanide bioleaching applied for high recovery of precious and critical metals from spent light emitting diode lamps. — Journal of Cleaner Production. — 2021. — N 298. — pp. 1-14.
68. Zhang Y., Liu S, Xiea H., Zengb X., Lib J. Current status on leaching precious metals from waste printed. — Procedia Environmental Sciences. — 2012. — N 16. — pp. 560 – 568.
69. Sheng P.P., Etsell T.H. Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia. — Waste Management & Research. — 2007. — N 25. — pp. 380-383.
70. Charles J. B., Potts G. J., Potts P.J. Evaluation of a Rapid Technique for the Determination of Precious. — Analyst. — 1991. — N 116. — pp. 773-779.
71. Liu G., Wu Y., Tang A., Li B. Recovery of scattered and precious metals from copper anode slime by hydrometallurgy: A review. — Hydrometallurgy. — 2020. — N 197. — pp. 1-17.
72. Srikanth S.S., Mahapatra R.P., Rao R.B. Extraction of nano-metals with judicious combination of microwave heating and acid leaching process from E-waste. — Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy. — 2021. — N 55. — pp. 236-247.

73. Mahapatra, R.P., Srikant, S.S., Rao, R.B. Recovery of basic valuable metals and alloys from E-waste using microwave heating followed by leaching and cementation process. — *Sādhanā*. — 2019. — N 44. — pp. 1-10.
74. Choi J.W., Bediako J.K., Kang J.H., Lim C.R. In-situ microwave-assisted leaching and selective separation of Au(III) from waste printed circuit boards in biphasic aqua regia-ionic liquid systems. — *Separation and Purification Technology*. — 2021. — 255. — pp. 1-8.
75. Кубракова И.В. Микроволновое излучение в аналитической химии: возможности и перспективы использования. — *Успехи химии*. — 2002. — № 4. — С. 327-340.
76. Fraser K.S., Walton R.H. Wells J.A. Processing of refractory gold ores. — *Minerals Engineering*. — 1991. — N 4. — pp. 1029-1041.
77. King J.A., Knight D.A. Autoclave operations at Porgera // *Hydrometallurgy*. — 1992.- V. 29. Issues 1–3.- pp. 493–511.
78. Gok O., Anderson C. G., Cicekli G., Cocen E. L. Leaching kinetics of copper from chalcopyrite concentrate in nitrous-sulfuric acid. — *Physicochem*. — 2014. — N 1. — pp. 399-413.
79. Adams M. D. Summary of gold plants and processes. — *Gold Ore Processing*. Elsevier. — 2016. — N 54. — pp. 961-984.
80. Bobozoda S., Boboev I.R., Strizhko L.S. Gold and copper recovery from flotation concentrates of Tarror deposit by autoclave leaching. — *Journal of Mining Science*. — 2017. — N 2. — pp. 352–357.
81. Liu W., Hu X., Jie R., Zhang D., Chen L., Yang T. Comparison on the methods of removing impurity metals from copper powder of waste printed circuit boards. — *Journal of Cleaner Production*. — 2022. — N 349. — pp. 1 - 8.

82. Roux J. O., du Toit M., Shklaz D. Novel redesign of a pressure leach autoclave by a South African platinum producer. — *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. — 2009. — N 11. pp. 677- 683.
83. Нафта́ль М.Н., Выдыш А.В., Тимошенко Э.М., Рылев Е.А., Петров А.В. Особенности и тенденции развития автоклавной гидрометаллургии тяжелых цветных и драгоценных металлов на рубеже XXI столетия. — *Цветные металлы*. — 2007. — № 7. — С. 53-60.
84. Шнейдер Б.В., Малютина Т.М., Алексеева Т.Ю., Карпов Ю.А. Сравнительная оценка высокотемпературного сплавления и автоклавного растворения технологических концентратов при гравиметрическом определении палладия. — *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. — 2013. — № 3. — С. 7-11.
85. Набойченко С. С., Шнеерсон Я. М., Калашникова М. И., Чугаев Л. В. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов / Набойченко С. С., Шнеерсон Я. М., Калашникова М. И., Чугаев Л. В. — 3. — 2009: Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ — 281 с.
86. Ilyas S., Kim H., Srivastava R. R. Recycling of Automobile Discarded Ceramic Converters for Pt-Group Metals' Recovery Through Pressure CN-Leaching. — *REWAS 2022: Developing Tomorrow's Technical Cycles*. — 2022. — N 1. —pp. 755-761.
87. Balaji R., Prabhakaran D., Thirumarimurugan M. A novel approach to epoxy coating removal from Waste Printed Circuit Boards by solvent stripping using NaOH under autoclaving condition. — *Cleaner Materials*. — 2021. — N 1. — pp. 1-7.
88. Ding Y., Zhang S., Liu B., Zheng H., Chang C. C., Ekberg C. Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A review. — *Resources, Conservation and Recycling*. — 2019. — N 141. pp. 284–298.

89. Islam A., Ahmed T., Awual M.R., Rahman A., Sultana M., Abd Aziz A., Hasan M. Advances in sustainable approaches to recover metals from e-waste-A review. — J. Clean. Product. — 2020. — N 244. pp. 1-59.
90. Salman K., Yen-Peng T. Recycling pathways for platinum group metals from spent automotive catalyst: A review on conventional approaches and bio-processes. — Resources, Conservation and Recycling. — 2021. — N 170. — pp. 1-17.
91. Padamata S.K., Yasinskiy A.S., Polyakov P.V., Pavlov E.A., Varyukhin, D.Y. Recovery of noble metals from spent catalysts: A review. — Metall. Mater. Trans. B. — 2020. — N 5. — pp. 2413–2435.
92. Oraby E.A., Li H., Eksteen J.J. An alkaline glycine-based leach process of base and precious metals from powdered waste printed circuit boards. — Waste Biomass Valoriz. — 2020. — N 8. — pp. 3897–3909.
93. Batnasan A., Haga K., Shibayama A. Recovery of precious and base metals from waste printed circuit boards using a sequential leaching procedure. — JOM. — 2018. — N 2. — pp. 124–128.
94. Miller J.D., Wan R.Y., Díaz X. Preg-Robbing Gold Ores. — Gold Ore Processing. — Amsterdam:The Netherlands: Elsevier, 2016. — pp. 885–907.
95. Livingstone S. E. Chemistry of ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium and platinum. Khimiya ruteniya, rodiya, palladiya, osmiya, iridiya, platiny / Livingstone S. E: Moscow: Mir, 1978 — 366 с.
96. Буслаева Т.М., Симанова С.А. Состояние платиновых металлов в солянокислых и хлоридных водных растворах. Палладий, платина, родий, иридий. — Координационная химия. — 1999. — №3. — С. 165-176.
97. Serrano López S. S. Esteban V. RC. Thermodynamic study of Iridium in HCl: The effect of concentration. — Advanced Materials Research. — 2014. — N 976. — pp. 179-183.

98. Гинзбург, С. И., Езерская, Н. А., Прокофьева, И. В. Аналитическая химия платиновых металлов / С. И. Гинзбург, Н. А. Езерская, И. В. Прокофьева Москва: Наука, 1972 — 614 с.
99. Lee J., Kim Y. Chemical dissolution of iridium powder using alkali fusion followed by high-temperature leaching. — *Materials Transactions*. — 2011. — N 11. — pp. 2067-2070.
100. Kobayashi Y., Yamada S., Nagai T. New Dissolution Process of Iridium to Hydrochloric Acid. — *Rare Metal Technology*. — 2019. — pp. 197-200.
101. Atia T. A., Wouters W., Monforte G., Spooren J. Microwave chloride leaching of valuable elements from spent automotive catalysts: Understanding the role of hydrogen peroxide. — *Resources, Conservation and Recycling*. — 2021. — N 166. — pp. 1-10.
102. Белоусов О. В., Белоусова Н. В., Борисов Р. В., Рюмин А. И. Извлечение примесных элементов из концентратов металлов платиновой группы в гидротермальных условиях. — *Цветные металлы*. — 2021. — №6. — С. 23–30.
103. Belousov O.V., Ryumin A.I., Belousova N.V., Borisov R.V., Grizan N.V., Lobanova O.N. Leaching of impurities from poor intermediate products of refining production in autoclave conditions. — *Russian Journal of Applied Chemistry*. — 2020. — N 7. — pp. 1054–1058.
104. Xingxiang F., Yunan Y., Lin T., Yongjia L. Kinetics research on rhenium of the waste platinum-rhenium catalyst under pressure oxygen leaching. — *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. — 2018. — N 2. — pp. 1-11.
105. Mohanty U.S., Kalliomäki T., Seisko S., Peng C. Lundström M. Dissolution of copper and nickel from nickel-rich anode slimes under oxidized pressure

- leaching. — Mineral Processing and Extractive Metallurgy. — 2019. — N 4. — pp. 378-387.
106. Yang Y., Gao W., Xu B., Li Q., Jiang T. Study on oxygen pressure thiosulfate leaching of gold without the catalysis of copper and ammonia. — Hydrometallurgy. — 2019. — N 187. — pp. 71–80.
107. Ubaldini S. Leaching kinetics of valuable metals. — Metals. — 2021. — N 1. — pp. 173.
108. Dorfling C., Akdogan G., Bradshaw S.M., Eksteen J.J. Estimation of Rh, Ru, and Ir leaching kinetics during the sulfuric acid pressure leaching of Ni–Cu matte as a function of temperature, pressure, and acid concentration. — Hydrometallurgy. — 2013. — N 138. — pp. 21-32.
109. Shyam T., Ajit A., Jangid R. Optimized rhodium dissolution process using aqua regia. — Advanced Journal of Chemistry-Section A. — 2019. — N. 2. — pp. 159-164.
110. Hodgson A. P. J., Jarvis K. E., Grimes R. W., Marsden O. J. Development of an iridium dissolution method for the evaluation of potential radiological device materials. — Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. — 2016. — N 3. — pp. 2181-2186.
111. Hodgson A. P. J., Jarvis K. E., Grimes R. W., Marsden O. J. Development of an iridium dissolution method for the evaluation of potential radiological device materials. — Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. — 2017. — N 2. — pp. 1193-1199.
112. Белоусова, Н. В., Белоусов, О. В., Борисов, Р. В., Гризан, Н. В. Особенности растворения металлического родия в кислых окислительных средах в гидротермальных условиях. — Журнал прикладной химии. — 2019. — №. 8. — С. 1010-1014.

113. Upadhyay A., Lee J.-C., Kim E. Leaching of platinum group metals (PGMs) from spent automotive catalyst using electro-generated chlorine in HCl solution. — *Journal of chemical technology and biotechnology*. — 2013. — N 88. — pp. 1991–1999.
114. Воинов В. Н., Коник К. П., Кузас Е. А., Лобко С. В. Показатели технологии электрохлорирования порошка родия. — *Цветные металлы*. — 2016. — № 9. — С. 57–62.
115. Лобко С. В., Кузас Е. А., Набойченко С. С., Воинов В. Н. Электрохлорирование вторичного сырья, содержащего благородные металлы, с использованием объёмного токоподвода. — *Цветные металлы*. — 2017. — № 3. — С. 45–49.
116. Карпов А. Г., Шубенкина Н. Н., Шнайдер А. Проблемы эксплуатации автоклавов и выбор конструкционных материалов для изготовления оборудования автоклавных производств. — *Экспозиция Нефть Газ*. — 2012. — №. 2 . — С. 5-7.
117. Michael O. B., Lesley H. C., Kenneth K.A., Oganbule C. Corrosion behavior of titanium alloys in acidic and saline media: role of alloy design, passivation integrity, and electrolyte modification. — *Corrosion Reviews*. — 2020. — N 1. — pp. 25–47.
118. Sasikumar, Y., Indira, K., Rajendran, N. Surface Modification Methods for Titanium and Its Alloys and Their Corrosion Behavior in Biological Environment: A Review. — *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*. — 2019. — N 5. — pp. 1-25.
119. Jamesh, M., Kumar, S., Sankara Narayanan, T.S.N. Effect of Thermal Oxidation on Corrosion Resistance of Commercially Pure Titanium in Acid Medium. — *Journal of Materials Engineering and Performance*. — 2012. — N 21. — pp. 900–906.
120. Meng, K., Guo, K., Yu, Q., Miao, D., Yao, C. Effect of annealing temperature on the microstructure and corrosion behavior of Ti-6Al-3Nb-2Zr-1Mo alloy in

- hydrochloric acid solution. — Corrosion Science. — 2021. — N 183. — pp. 1- 10.
121. Zhou, L., Yuan, T., Tang, J., He, J., & Li, R. Mechanical and corrosion behavior of titanium alloys additively manufactured by selective laser melting – A comparison between nearly β titanium, α titanium and $\alpha + \beta$ titanium. — Optics & Laser Technology. — 2019. — N 119. — pp. 1-12.
 122. Zhang, Y., Davenport, A. J., Burke, B., Vyas, N., Addison, O. The effect of Zr addition on the corrosion of Ti in acidic and reactive oxygen species (ROS)-containing environments. — ACS Biomaterials Science & Engineering. — 2018. — N 3. — pp. 1103-1111.
 123. Томашов, Н. Д. Титан и коррозионные сплавы на его основе / Н. Д. Томашов. — Москва: Металлургия, 1985 — 80 с.
 124. Зиновьев В. А., Калашникова М. И., Лисаков Ю. Н., Пелих Ю. М. Испытания новых коррозионностойких материалов и сплавов для автоклавных процессов. — Цветные металлы. — 2015. — №7. — С. 68- 73.
 125. Craig B. D., Anderson D. S. Handbook of Corrosion / Craig B. D., Anderson D. S. — 2. — ASM International Materials Park, 1995 — pp. 998.
 126. Jamesh M., Kumar S., Sankara Narayanan T.S.N. Effect of Thermal Oxidation on Corrosion Resistance of Commercially Pure Titanium in Acid Medium. — Journal of materials engineering and performance. — 2012. — N 6. — pp. 900–906.
 127. Aniołek K., Kupka M., Barylski A., Dercz G. Mechanical and tribological properties of oxide layers obtained on titanium in the thermal oxidation process. — Applied Surface Science. — 2015. — N 357. — pp. 1419-1426.
 128. Schutz R.W., Covington L.R. Effect of oxide films on the corrosion resistance of titanium. — Corrosion. — 1981. — N 10. pp. 585–591.

129. Андреева, В. В. Коррозионная стойкость титана в агрессивных растворах/ В. В. Андреева. — Москва: ИТЭИ АН СССР, 1956 — 140 с.
130. Рускол, Ю.С. Титановые конструкционные сплавы в химических производствах: справочное издание / Ю.С. Рускол. — Москва: Химия, 1989 — 288 с.
131. Vaughan J., Alfantazi A. Corrosion of titanium and its alloys in sulfuric acid in the presence of chlorides. — Journal of the Electrochemical society. — 2006. — N 153. — pp. B6–B12.
132. Grauman J. S., Say T. Titanium for Hydrometallurgical Extraction Equipment. — Advanced Materials & Processes. — 2000. — N 3. — pp. 25- 29.
133. Bishop C. R. Corrosion tests at elevated temperatures and pressures. — Corrosion. — 1963. — N 9. pp. 308t-314t.
134. Рускол Ю.С. Титановые конструкционные сплавы в химических производствах: справочник. / Ю.С. Рускол— Москва: Химия. 1989 — 287 с.
135. Ashworth M. A., Davenport A. J., Ward R. M., Hamilton H. G. C. Microstructure and corrosion of Pd-modified Ti alloys produced by powder metallurgy. — Corrosion science. — 2010. — N 7. — pp.2413-2421.
136. Jamesh M., Kumar S., Sankara Narayanan T.S.N. Effect of Thermal Oxidation on Corrosion Resistance of Commercially Pure Titanium in Acid Medium. — Journal of materials engineering and performance. — 2012. — N 6. — pp. 900– 906.
137. Bloyce A., Qi P.Y., Dong H., Bell T. Surface Modification of Titanium Alloys for Combined Improvements in Corrosion and Wear Resistance. — Surface and Coatings Technology. — 1998. — N 2-3. — pp. 125– 132.

138. Brossia C. S., Cragolino G. A. Effect of palladium on the corrosion behavior of titanium. — Corrosion science. — 2004. — N 7. — pp. 1693-1711.
139. Wang Z. B., Hu H. X., Zheng Y. G., Ke W., Qiao Y. X. Comparison of the corrosion behavior of pure titanium and its alloys in fluoride-containing sulfuric acid. — Corrosion Science. — 2016. — N 103. — pp. 50-65.
140. Handzlik P., Fitzner K. Corrosion resistance of Ti and Ti-Pd alloy in phosphate buffered saline solutions with and without H₂O₂ addition. — Transactions of Nonferrous Metals Society of China. — 2013. — N 3. — pp. 866- 875.
141. Prando D., Brenna A., Diamanti M. V., Beretta S., Bolzoni F. Corrosion of titanium: Part 2: Effects of surface treatments. — Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials. — 2018. —N 1. — pp. 3-13.
142. Wang X. L., Zhou Q., Yang K., Zou C. H., Wang L. Performance of surface on ultrafine grained Ti-0.2 Pd in simulated body fluid. — Applied Surface Science. — 2018. — N 434. pp. 957-966.
143. Sasikumar Y., Indira K., Rajendran N. Surface Modification Methods for Titanium and Its Alloys and Their Corrosion Behavior in Biological Environment: A Review. — Journal of Bio-and Tribo-Corrosion. — 2019. — N 36. — pp. 1-25.
144. Stern M., Wissenberg H. The influence of noble metal alloy additions on the electrochemical and corrosion behavior of titanium. — Journal of the Electrochemical Society. — 1959. — N 9. pp. 759-764.
145. Томашев Н.Д. Альтовский Р.М. Чернова Г.П. Пассивность и защита металлов от коррозии титана и его сплавов / Н.Д. Томашев, Р.М. Альтовский, Г.П. Чернова // Журнал электрохимического общества. — 1961. — №2. — С. 113-119.

146. Van der Lingen E., Sandenbergh R. F. The cathodic modification behaviour of ruthenium additions to titanium in hydrochloric acid. — Corrosion science. — 2001. — N 3. — pp. 577-590.
147. Bodunrin M. O., Chown L. H., van der Merwe J. W., Alaneme K. K., Oganbule C. Corrosion behavior of titanium alloys in acidic and saline media: role of alloy design, passivation integrity, and electrolyte modification. — Corrosion Reviews. — 2020. — N 1. — pp. 25-47.
148. Кингстон, Г. М., Джесси, Л. Б. Пробоподготовка в микроволновых печах / Г. М. Кингстон, Л. Б. Джесси. — Москва: Мир, 1991 — 336 с.
149. ГОСТ 10007-80 Фторопласт-4. Технические условия. – Введен 01.07.1981
150. Lupton, D., Schiffmann, W., Schreiber, F., Heitz, E. Corrosion behaviour of tantalum and possible substitute materials under extreme conditions. — Metallic Corrosion. 8 th International Congress on Metallic Corrosion. — 1981. — N 2. — pp. 1441-1446.
151. Kieffer R., Bach H., Stempkowski I. Korrosionsuntersuchungen an Niob-Tantal-Legierungen. — Materials and Corrosion. — 1967. — N 9. — pp. 782- 784.
152. Robin A. Corrosion behavior of niobium, tantalum and their alloys in boiling sulfuric acid solutions. — International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. — 1997. — N 5-6. — pp. 317-323
153. Robin A. Corrosion behaviour of tantalum in sodium hydroxide solutions. — Journal of applied electrochemistry. — 2003. — N 1. — pp. 37–42.
154. Борисов Р.В., Белоусов О.В., Иртюго Л.А. Термостимулированные превращения высокодисперсных порошков металлов платиновой группы в атмосфере аргона. — Журнал физической химии. — 2014. — №10. — С. 1542–1548.

155. Борисов Р. В., Белоусов О. В., Дорохова Л. И., Жижаяев А. М. Особенности растворения высокодисперсных порошков иридия в кислых средах. — Журнал Сибирского федерального университета. Химия. — 2017. — №10. — С. 325–332.
156. GOST 9.908-85 Unified system of protection against corrosion and aging. Metals and alloys. Methods for Determination of Corrosion and Corrosion Resistance Indicators - introduced on 01.01. 1987
157. Akolzin A.P. Control of corrosion of metal of boilers / Akolzin A.P. — М.: Energoatomizdat. — 1994 — 240 p.
158. Akimenko A. A., Belousov O.V., Borisov R.V., Grabchak E.F. Study of chemical stability of titanium in model hydrochloric acid solutions of refining production. // Tsvetnye Metally. – 2021. – №9. – pp. 46-52.
159. Абиев, Р. Ш., Бибик, Е. Е. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная / Р. Ш. Абиев, Е. Е. Бибик. — С-Пб: АНО НПО «Профессионал», 2004 — 838 с.
160. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Неорганическая химия в реакциях / Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. — 3. — Москва: Химия, 2007 — 480 с.
161. Belousova N. V., Belousov O. V., Borisov R. V., Akimenko A. A. Autoclave dissolution of platinum metals in hydrochloric acid oxidizing media. // Russian journal of non-ferrous metals. – 2021. – №65. – pp. 668-674.
162. Park J. Y., Levenspiel O. The crackling core model for the reaction of solid particles. — Chemical Engineering Science. — 1975. — N 10. — pp. 1207- 1214.
163. Levenspiel O. Chemical reaction engineering/ Levenspiel O — 2. — N.Y.: John Wiley & Sons, 1972 — 684 с.

164. Hidalgo T., Kuharb L., Beinlich A., Putnisa A. Kinetics and mineralogical analysis of copper dissolution from a bornite/chalcopyrite composite sample in ferric-chloride and methanesulfonic-acid solutions. — Hydrometallurgy. — 2019. — N 188. — P. 140–156.
165. Li M., Wei Ch., Qiu Sh., Zhou X., Li C., Deng Zh. Kinetics of vanadium dissolution from black shale in pressure acid leaching. — Hydrometallurgy. — 2010. — N 104. — P. 193–200.
166. Ju Zh.-J., Wang Ch.-Y., Yin F. Dissolution kinetics of vanadium from black shale by activated sulfuric acid leaching in atmosphere pressure. — International Journal of Mineral Processing. — 2015. — N 138. — P. 1–5.