

На правах рукописи



Акименко Алексей Андреевич

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

2.6.7. Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Красноярск – 2024

Работа выполнена в Институте химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

Научный руководитель: **Белоусов Олег Владиславович**
доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Мамяченков Сергей Владимирович**
доктор технических наук,
ФГАОУ ВО «УРФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», заведующий кафедрой металлургии цветных металлов

Задесенец Андрей Владимирович
кандидат химических наук,
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, старший научный сотрудник лаборатории химии редких платиновых металлов

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет», г. Москва

Защита состоится «14» мая 2024 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета 24.1.228.04, созданного на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24, конференц-зал ИХХТ СО РАН (e-mail: dissovet@icct.ru). С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИХХТ СО РАН, <http://www.icct.ru>.

Автореферат разослан «__» __марта__ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.228.04,
доктор химических наук



Бурмакина Галина Вениаминовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Благородные металлы уникальны по своим физико-химическим характеристикам, благодаря чему спрос на металлы платиновой группы постоянно растёт, при этом доступность первичных источников (концентратов, шламов) неуклонно снижается. Явно прослеживается тенденция к обеднению сырья и усложнению методов его переработки. В связи с этим возникает необходимость разработки более эффективных методов извлечения металлов.

Важно подчеркнуть, что существующие технологии получения аффинированных металлов платиновой группы многостадийны, длительны по времени, энергозатратны, а применение опасных реагентов приводит к повышенным требованиям как в плане промышленной, так и экологической безопасности.

Хорошо известно, что характерной особенностью металлов платиновой группы является кинетическая заторможенность протекания многих химических процессов с их участием. Одним из основных способов интенсификации химических реакций является повышение температуры. Возможности увеличения температур в открытых системах ограничены температурой кипения растворителя и для водных растворов, как правило, не превышают 100°C. Этих значений недостаточно для заметного увеличения скоростей процессов растворения упорных металлов платиновой группы, прежде всего, таких как родий и иридий. Переход к более высоким температурам реализуется в автоклавах; при этом снимаются кинетические ограничения, характерные для реакций с участием благородных металлов. Тем не менее, несмотря на все преимущества, процессы автоклавного вскрытия не распространены в аффинажной отрасли страны. Одна из причин этого заключается в высоких требованиях к коррозионной устойчивости материалов.

В настоящее время наиболее распространёнными конструкционными материалами в аффинажной промышленности России являются титан и его сплавы. Однако 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.

Степень разработанности темы. Исследования методов растворения таких инертных металлов как родий и иридий, а также материалов на их основе, носят довольно ограниченный характер. Большинство работ направлено на создание и изучение свойств различных спеков родия и иридия с веществами, содержащими щелочные и щёлочноземельные металлы. Подобные методы перевода в раствор упорных материалов давно применяются в аффинажной отрасли. На сегодняшний день существует небольшое количество работ, посвященных одностадийному, экологически безопасному растворению упорных металлов. Практическое применение подобных методов в аффинажной отрасли затруднительно из-за высоких требований к

коррозионной устойчивости материала для аппаратов. Исследований устойчивости титана в условиях, необходимых для растворения материалов на основе родия и иридия, до сих пор не проводилось.

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 (давления кислорода, концентрации соляной кислоты, температуры, наличия 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 (давления кислорода, концентрации соляной кислоты, температуры, наличия дополнительных окислителей).
3. Разработать технологические приемы автоклавного вскрытия промпродуктов аффинажного производства в титановом оборудовании.

Методы исследований. Эксперименты в закрытых системах проводили в лабораторных кварцевых автоклавах. Нагрев системы осуществляли в воздушном термостате. Укрупнённые опыты проводили в титановом автоклаве компании NEL вместимостью 1л. Элементный состав растворов определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии, атомной эмиссионной спектрометрии, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Микроструктурные особенности и элементный состав титановых образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе TM3000 с системой микроанализа.

На защиту выносятся:

- Границы устойчивости титана в солянокислых средах при влиянии различных факторов (температуры, концентрации HCl, P(O₂), наличия 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.

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. 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.

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.

Личный вклад автора в настоящую работу состоит в систематизации литературных данных по теме диссертации, непосредственном участии в проведении основного объема описанных в работе экспериментальных исследований, анализе, обработке и интерпретации полученных данных, в подготовке публикаций.

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

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 114 страницах машинописного текста, содержит 45 рисунков, 20 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), обсуждения результатов (гл. 3), выводов и списка цитируемой литературы (166 наименований).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи диссертации, показана научная новизна и практическая значимость результатов.

Первая глава состоит из пяти разделов. В первом разделе описана сырьевая база и области применения благородных металлов, систематизированы основные источники их получения. Во втором разделе кратко рассматривается классификация сырья для аффинажных заводов, в общих чертах описывается схема получения концентратов платины и палладия, наиболее значимого на данный момент источника металлов платиновой группы, кратко рассмотрены особенности данного вида сырья. В третьем разделе описаны основные методы растворения материалов, содержащих драгоценные металлы (руд, концентратов, вторичного сырья), рассмотрены их преимущества и недостатки. Четвертый раздел посвящен конструкционным материалам, подходящим для изготовления аффинажного оборудования. Рассмотрены их преимущества и недостатки. Основные выводы первой главы представлены в пятом разделе.

Во второй главе дано описание методик экспериментов, используемого оборудования и реактивов, физико-химических методов исследования.

В третьей главе приведены результаты исследований и их обсуждение. Основная цель работы заключалась в определении условий растворения благородных металлов (Pt, Rh, Ir) и промпродуктов аффинажного производства при повышенных температурах и давлении в солянокислых средах с использованием титанового автоклавного оборудования. Полученные экспериментальные данные по растворению благородных металлов в автоклавных окислительных условиях дополняют опубликованные ранее в литературе.

В литературных источниках не было найдено информации о коррозионной устойчивости титана в подобных условиях. При поиске оптимальных условий проведения процесса растворения было выявлено влияние парциального давления кислорода в системе, концентрации соляной кислоты, температуры проведения процесса и присутствия благородных металлов на коррозионную устойчивость титана.

Чтобы оценить допустимые параметры проведения процессов в титановом автоклавном оборудовании, были исследованы факторы, влияющие на коррозионную устойчивость титана во время процесса растворения упорных материалов.

Факторы, влияющие на коррозионную устойчивость титана в автоклавных условиях

Парциальное давление кислорода. Во время проведения экспериментов в лабораторном кварцевом автоклаве выявили зависимость коррозионной устойчивости металла от парциального давления кислорода в системе (рисунок 1). 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, в основной своей массе является рутилом (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.

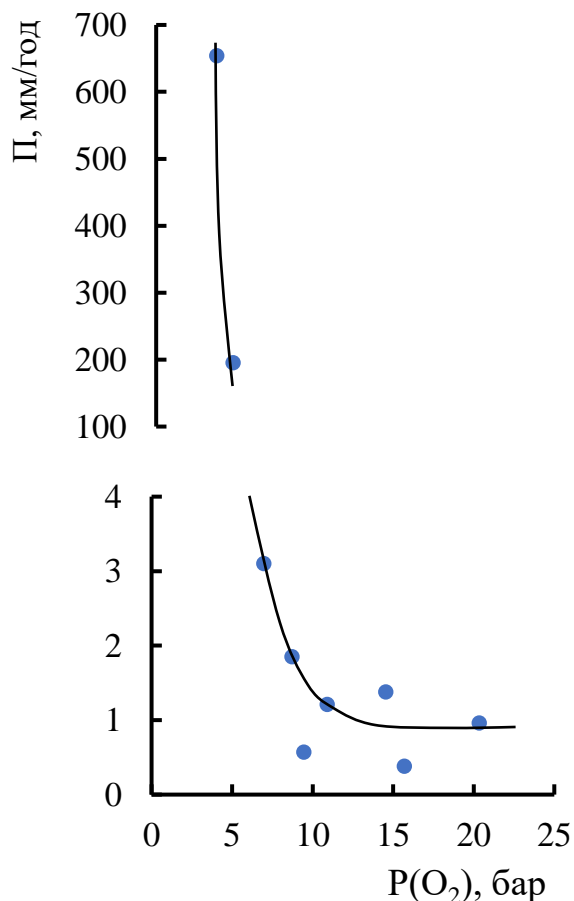


Рисунок 1 – Зависимость скорости коррозии титана от давления кислорода: $t = 160^\circ\text{C}$, $C_{\text{HCl}} = 3 \text{ M}$

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.

Концентрация соляной кислоты. Установлено, что максимально допустимая концентрация соляной кислоты, при которой скорость коррозии не превышает значение 0,1 мм/год, составляет 3 М при температуре системы 110°C . При понижении концентрации соляной кислоты до 1 М температуру можно повышать до 160°C (рисунок 2).

Присутствие солей благородных металлов (платина, золото, палладий, родий) или их смеси (модельный раствор аффинажного производства) с концентрацией каждого металла до 5 г/дм^3 в среде 3 М соляной кислоты значительно повышает коррозионную

устойчивость титана как при температуре 120°C, так и при температуре 160°C в отсутствии избыточного давления кислорода.

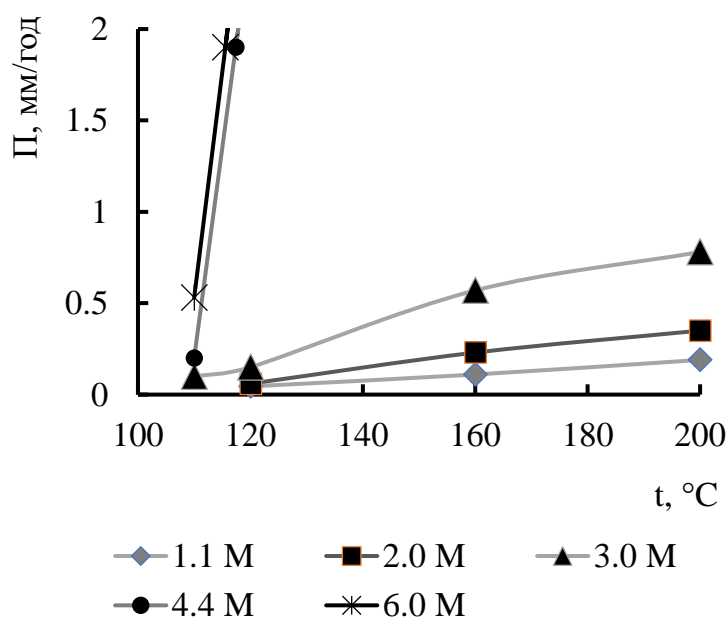


Рисунок 2 – Зависимость скорости коррозии титана при давлении кислорода более 10 бар от концентрации соляной кислоты и температуры

При этом добавление металлов платиновой группы в автоклавную систему, содержащую кислород, парциальное давление которого составляет 10 бар, не вызывает существенного снижения скорости коррозии титана (рисунок 3).

При 160°C было 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 относительно хлорсеребряного электрода составило 0,90 В, в отличие от других случаев, где оно находилось в диапазоне 0,40-0,50В.

После лабораторных испытаний в кварцевом автоклаве проведены исследования в титановом оборудовании. Существенные отличия лабораторного титанового автоклава от кварцевого заключались в использовании газообразного кислорода для создания избыточного парциального давления кислорода. Стоит отметить, что и гидродинамический режим в описанных выше аппаратах различался. Если перемешивание в кварцевом автоклаве осуществлялось за счет вращения реактора вокруг своей оси, то в титановом оборудовании использовались турбина Раштона, газозахватный импеллер и полый вал.

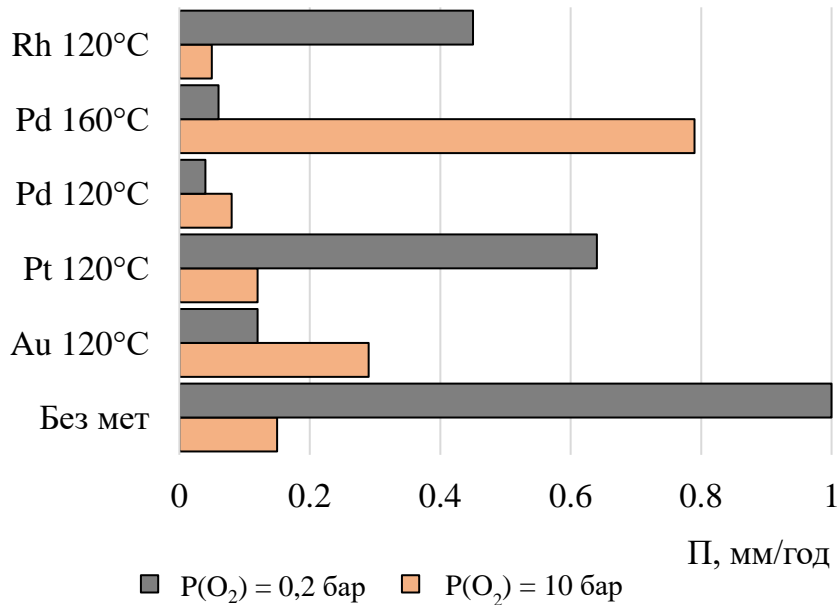


Рисунок 3 – Зависимость скорости коррозии титана в среде соляной кислоты 3М от присутствия благородных металлов

Исследование коррозионной устойчивости титанового оборудования показало, что максимально допустимая температура проведения процессов в среде соляной кислоты 3М, в присутствии концентрированной азотной кислоты (1 об. %) и газообразного кислорода, при которой скорость коррозии титана остается на уровне 0,1 мм/год, составляет 160°C (рисунок 4).

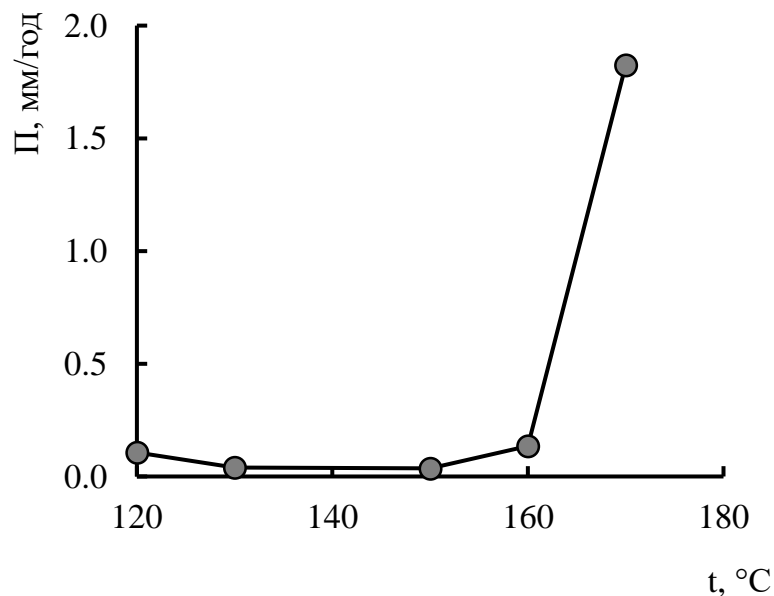
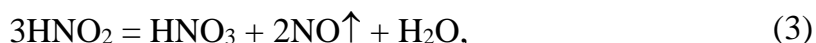


Рисунок 4 – Зависимость скорости коррозии титана в среде соляной кислоты 3М от температуры в присутствии 1об. % азотной кислоты

При повышении температуры до 170°C наблюдается увеличение скорости коррозии титана более чем на порядок. Этот факт может быть обусловлен влиянием на процесс оксидов азота, являющихся сильными окислителями. Механизм разложения азотной кислоты и повторного ее образования при взаимодействии с кислородом подробно описан в монографии Набойченко С.С. «Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов» и в общем виде может быть представлен уравнениями (1-4):



Резкое снижение коррозионной стойкости, вероятно, связано с изменением механизмов разложения азотной кислоты при повышенных температурах и парциальном давлении кислорода 10 бар в закрытой системе.

Важно отметить, что в присутствии сплава Rh-Ir, при температуре 170°C, скорость коррозии титана составила 0,08 мм/год. Возможно, это связано с взаимодействием продуктов разложения азотной кислоты в первую очередь с порошкообразным материалом, имеющим на несколько порядков большую площадь поверхности по сравнению с площадью поверхности деталей автоклавного оборудования.

Несмотря на то, что в диапазоне температур 190 – 200°C не зафиксировано существенное увеличение скорости коррозии титана в растворе, дальнейшее повышение температуры признано опасным из-за появления признаков коррозии титановых частей автоклава, контактирующих с газовой фазой. Коррозия титана в области крышки автоклава оказалась значительной (рисунок 5). Состояние титановых частей аппарата, представленное на фотографии, совпадает с состоянием титановой пластинки после испытаний коррозионной устойчивости титана в кварцевом автоклаве. Ускорение коррозионных процессов титановых частей, контактирующих с газовой фазой, может быть объяснено избыточным содержанием кислорода. Общеизвестно, что избыточное количество кислорода, контактирующего с поверхностью титана, оказывает сильное влияние на окислительные процессы и формирование оксидных пленок. При избытке кислорода, в сильных окислительных условиях, возможно образование оксидов титана вида TiO_2 , который осыпается с металлической поверхности. Можно предположить, что в исследуемых условиях окисления, в среде соляной кислоты образуются кислорододефицитные оксиды титана сложного состава, которые обладают высокой адгезией к титановой поверхности и препятствуют дальнейшему его взаимодействию с солянокислой средой.

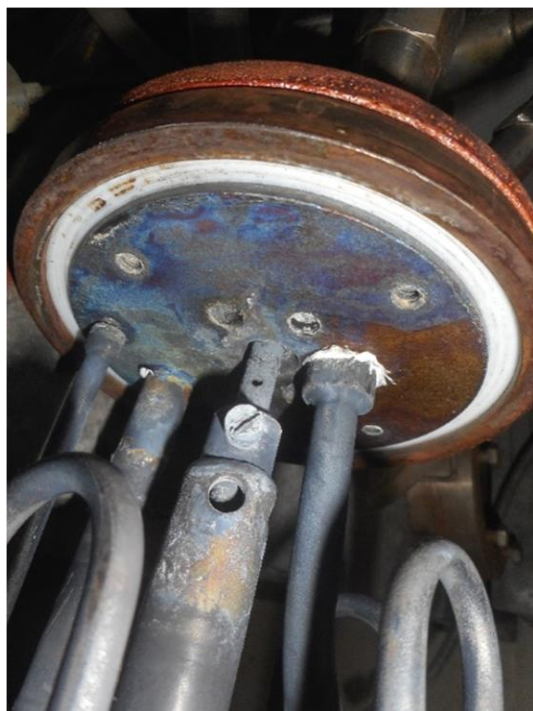


Рисунок 5– Фотография состояния крышки титанового автоклава после проведения опыта по коррозии титана в среде 1М соляной кислоты при температуре 200°C

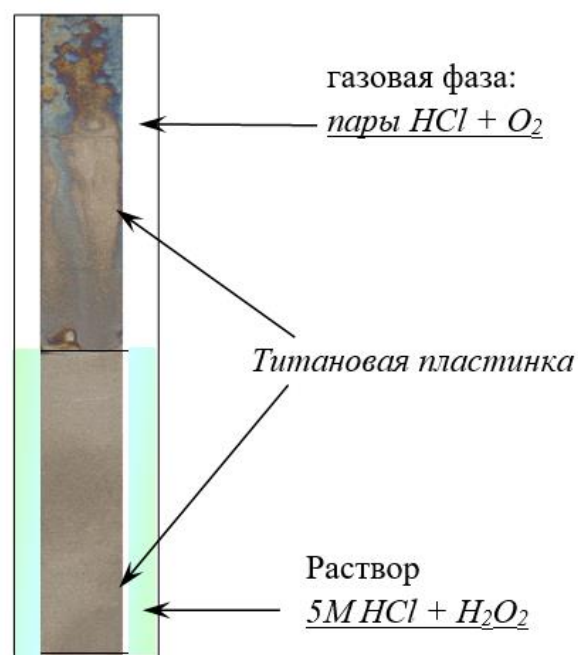


Рисунок 6– Фотография состояния титановой пластинки после опытов по травлению титана в кварцевом автоклаве без перемешивания в среде 5М HCl

В ходе исследований получена кривая устойчивости титана в отсутствии ионов благородных металлов в изучаемых диапазонах концентрации соляной кислоты и температуры (рисунок 7).

При рассмотрении рисунка 7 стоит отметить, что титан считается устойчивым в изучаемых условиях, если скорость коррозии не превышает 0,1 мм/год. На основании приведенных ранее данных можно говорить о том, что при концентрации соляной кислоты 3М максимально допустимая температура составляет 160°C. Определить температуру, при которой скорость коррозии титана значительно превышает норматив (0,1 мм/год) для более низких концентраций соляной кислоты, не удалось. Можно утверждать, что максимально допустимая температура системы для сред с концентрациями соляной кислоты 1 и 2 М превышает 200°C.

После определения влияния различных факторов на устойчивость титана в соляной кислоте необходимо было изучить влияние этих же факторов на параметры растворения родия и иридия и материалов на их основе.

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 (5-7).

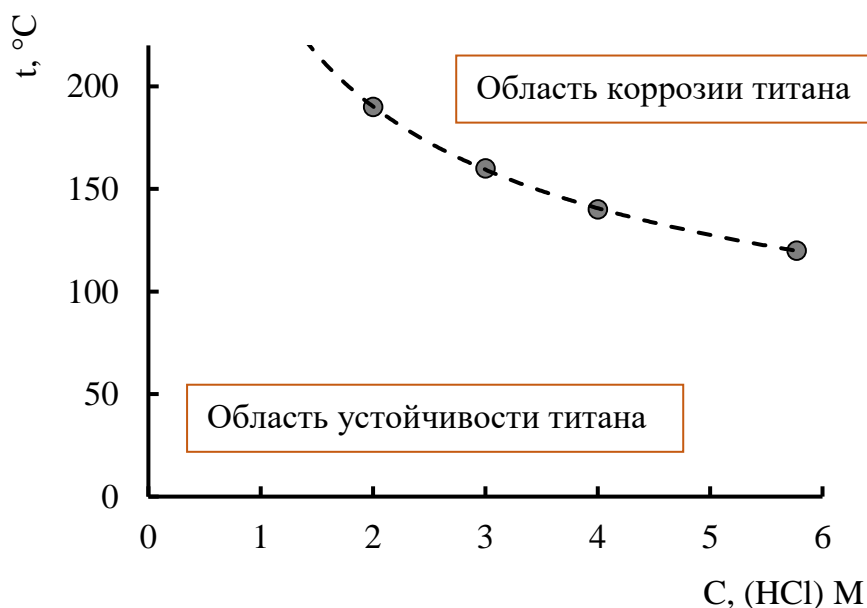
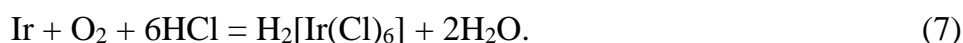
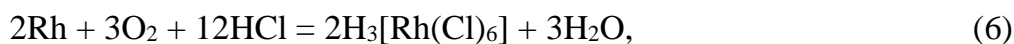
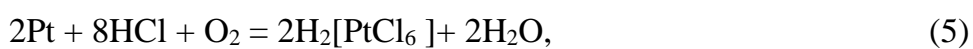


Рисунок 7 – Кривая устойчивости титана в условиях интенсивного массопереноса и $P(\text{O}_2) = 10$ бар от концентрации соляной кислоты и температуры



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

Как показали кинетические исследования, реакционная способность благородного металла определяется его степенью дисперсности: у черной она наибольшая, далее идут порошки и губка, а наименее активны компактные материалы.

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, рассчитали удельную площадь поверхности аффинированных порошков – $0,005 \text{ м}^2/\text{г}$.

Растворение платины в автоклавных условиях

В большинстве случаев платина легко растворяется даже в открытых системах, однако для растворения компактного металла в смеси соляной и азотной кислот требуются повышенные температуры. На основании данных, полученных в результате

серии экспериментов (рисунок 8), можно говорить о том, что в кварцевом автоклаве платиновая пластинка заметно растворяется уже при температуре 100°C в среде 6М НСl. При увеличении температуры до 130°C платиновая пластинка растворяется количественно за 120 минут.

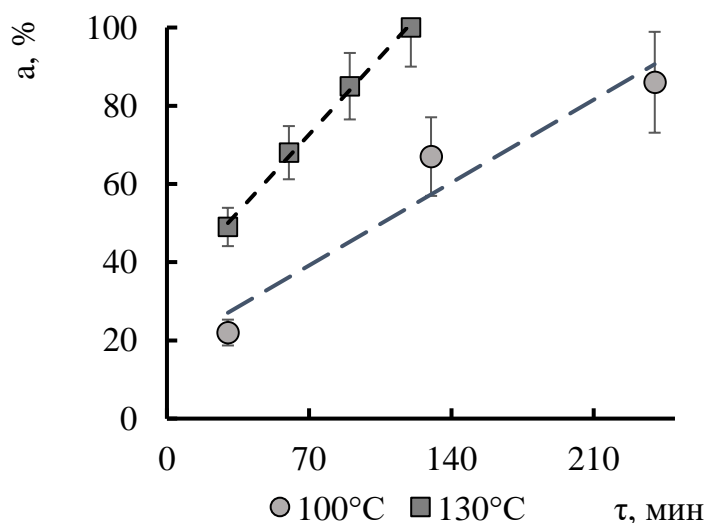


Рисунок 8 – Кинетические кривые растворения платиновой пластинки

Автоклавное растворение иридия

На рисунке 9 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. Из приведенных в рисунке 10 данных видно, что для растворения компактного материала необходима температура не менее 210°C. При этом продолжительность растворения превышает 50 часов.

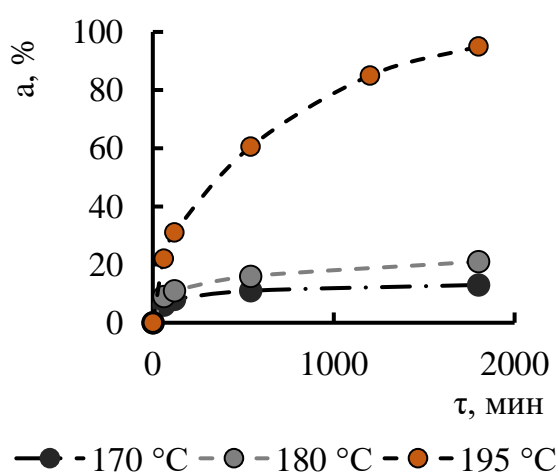


Рисунок 9 – Кинетические кривые растворения иридиевой черни

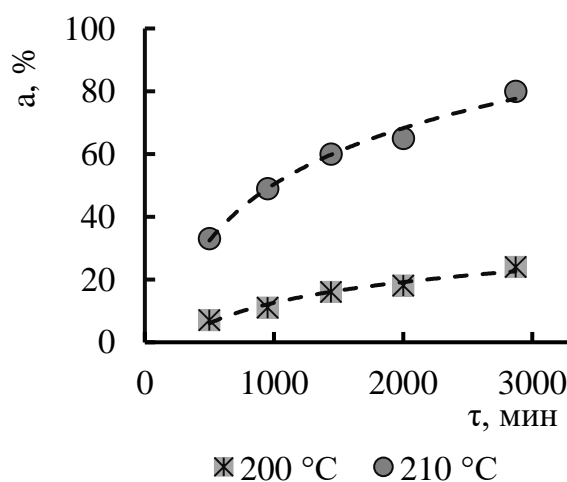


Рисунок 10 – Кинетические кривые растворения компактного Ir в 6М НСl, P(O₂) > 10 бар

Зависимость скорости растворения металла в ряду дисперсности чернь → порошок → губка → компактный металл представлена на рисунке 11. 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.

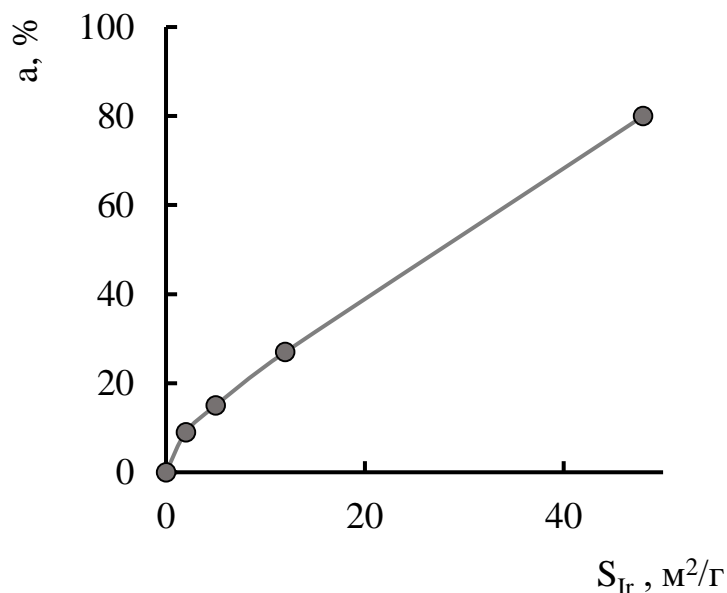


Рисунок 11 – Зависимость степени растворения Ir(0) от дисперсности: 240 мин, 180°C, 6М HCl

Растворение родия в автоклавных условиях

Сравнивая результаты опытов по растворению родиевой черни (рисунки 12, 13) с параметрами растворения иридиевой черни, можно отметить, что для количественного растворения родиевой черни требуется сопоставимая температура $t = 190^\circ\text{C}$, но значительно меньше времени. 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, вне зависимости от дисперсности материала. При увеличении дисперсности материала необходимая для растворения температура снижается.

Изучение кинетических кривых растворения родия и иридия в автоклавных условиях показало, что процессы растворения протекают в кинетическом режиме, где лимитирующей стадией является скорость межфазного взаимодействия, и хорошо описываются уравнением Октава Левеншпиля в соответствии с представлениями модели сжимающегося ядра:

$$k_c \tau = 1 - (1 - x)^{1/3} \quad (8)$$

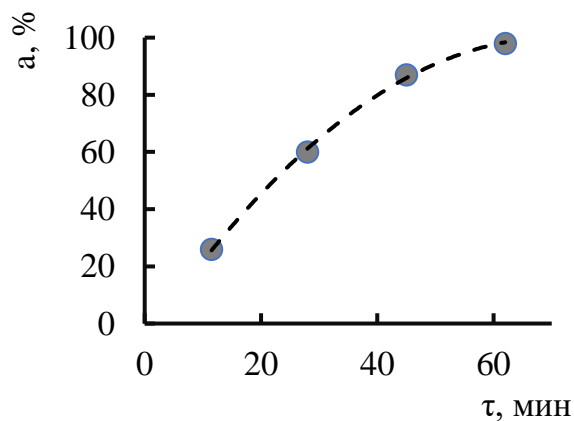
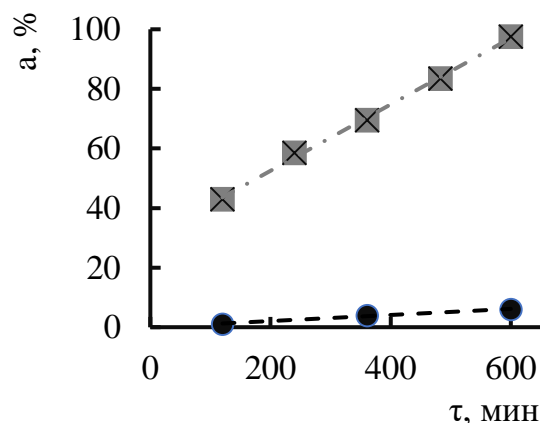


Рисунок 12 – Кинетическая кривая растворения родиевой черни в среде 6М HCl, $t = 190^{\circ}\text{C}$

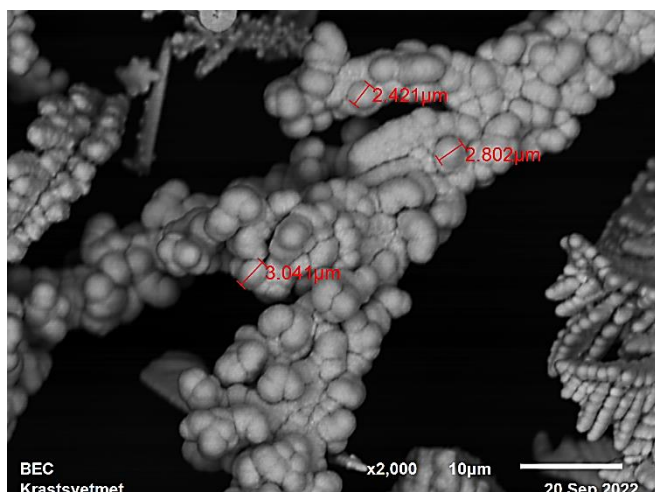


● 200 °C ✕ 210 °C

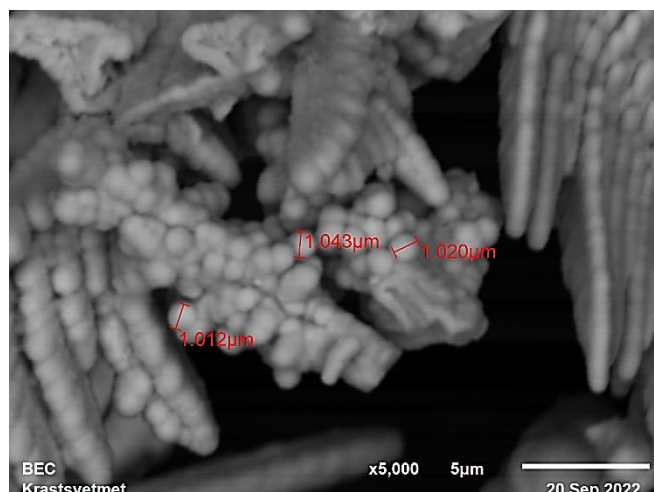
Рисунок 13 – Кинетические кривые перевода в раствор родиевой пластинки (6М HCl, $P(\text{O}_2) > 10$ бар)

Определение параметров растворения материала аффинажного производства «Rh чернь»

После изучения параметров растворения аффинированных металлов в лабораторных кварцевых автоклавах перешли к испытаниям по растворению упорных материалов аффинажного производства в титановом реакторе. В качестве первого объекта исследований был выбран промежуточный продукт аффинажного производства с номенклатурой «Rh чернь». Микрофотографии материала представлены на рисунке 14. Установленная методом газовой адсорбции удельная поверхность составила $2,8 \text{ м}^2/\text{г}$.



а)



б)

Рисунок 14– Микрофотографии (РЭМ) порошка с номенклатурой «Rh чернь» а) увеличение $\times 2000$, б) увеличение $\times 5000$

В условиях проведения процесса, количественного растворения порошка родиевой черни удалось добиться за два часа. Кинетические кривые растворения родиевой черни в титановом автоклаве показаны на рисунке 15.

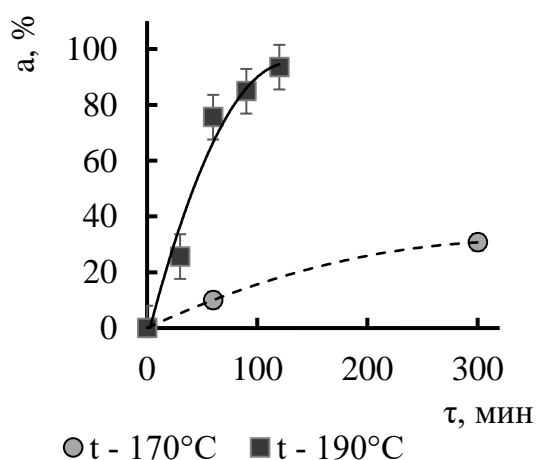


Рисунок 15 – Кинетические кривые растворения материала «Rh чернь» в титановом автоклавном оборудовании. Среда HCl = 3M, избыточное давление кислорода 10 бар; 1 об.%HNO₃

Из представленных данных следует, что при увеличении температуры на 20°C скорость растворения материала возрастает примерно в 2,5 раза. Учитывая полученную величину, удалось оценить энергию активации растворения материала «Rh чернь»: $E_a = 79$ кДж/моль.

Для сравнения были проведены эксперименты по растворению материала «Rh чернь» без добавления азотной кислоты. В таблице 1 представлены результаты параллельных экспериментов.

Таблица 1– Условия проведения и результаты опытов по растворению материала «Rhчернь» в титановом автоклавном оборудовании (без HNO₃)

Параметр	опыт 1	опыт 2
t, °C	190	
τ, ч	2	
P(O ₂)	10	
α, %	98	92
П(Ti), мм/год	0,39	0,85

Результаты экспериментов показали, что наличие азотной кислоты в системе не оказывает существенного влияния на процесс растворения материала, но существенно влияет на коррозионную устойчивость титана во время процесса растворения.

При статистической обработке полученных результатов были рассчитаны среднее квадратичное отклонение и коэффициент вариации протекающего процесса: $\sigma = 4,2$, $C_v = 4,5$ %, что говорит о хорошей воспроизводимости полученных результатов.

Определение параметров растворения сплава Rh–Ir в титановом оборудовании

В качестве еще одного образца для исследований был взят упорный промежуточный продукт аффинажного производства с номенклатурой «сплав Rh- Ir». Перед проведением опытов по растворению в титановом автоклавном оборудовании,

проанализировали материал, определив его элементный состав, удельную площадь поверхности. На рисунке 16 представлено распределение частиц материала по крупности.

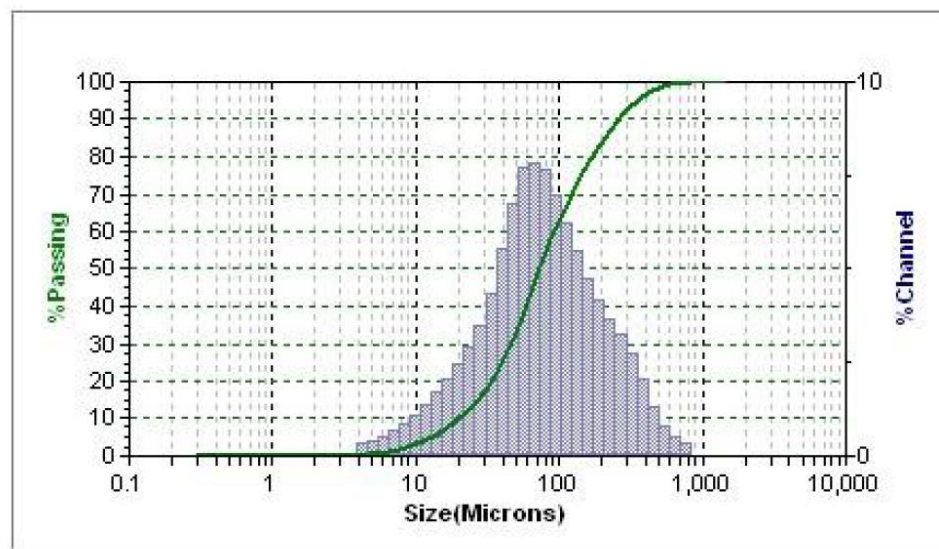


Рисунок 16 – Фракционный состав сплава Rh – Ir

Согласно данным РФА и РЭМ, основными фазами исследуемого материала являются биметаллический сплав Rh-Ir и, вероятно, полимеризованный, трехвалентный оксихлорид родия.

На рисунке 17 показана микрофотография исследуемого материала, а в таблице 2 представлены его характеристики. Как установлено, исследуемый биметаллический материал имеет губчатую структуру с частицами неправильной формы, средний размер которых составляет 113 мкм.

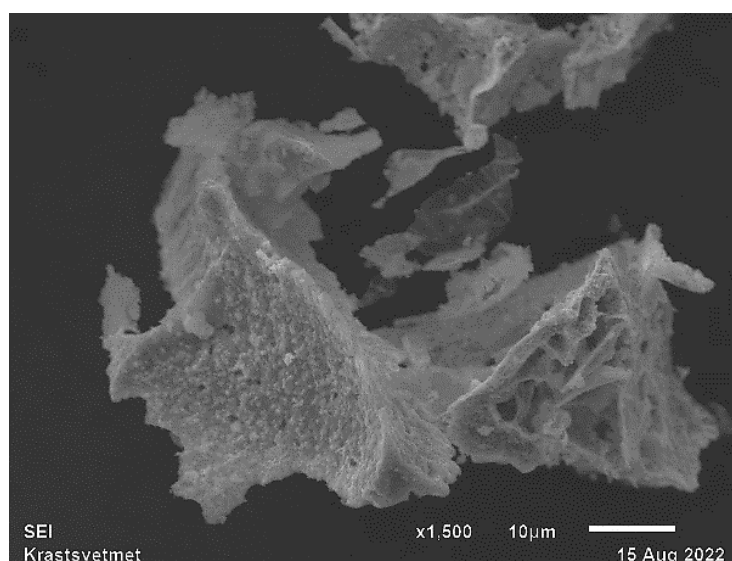


Рисунок 17 – Микрофотография материала «Сплав Rh- Ir»

Таблица 2 – Характеристика сплава Rh-Ir

Элементный состав, масс %		S поверхности, м ² /г	Средний размер агломератов, мкм
Rh	Ir		
90	10	1,1	113

Перед началом экспериментов по автоклавному вскрытию материала провели опыт в открытой системе, используя для этого метод хлорирования в соляной кислоте, широко распространенный в аффинажной отрасли. Параметры процесса представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Условия проведения и результаты опыта по растворению сплава Rh – Ir методом хлорирования

V _{HCl} , мл	C _{HCl} , М	t, °С	τ, мин	Т:Ж	C _{Rh} , мг/л	Извлечение, %
100	8	65	960	1:10	53	0,053

На основании данных таблицы можно говорить о том, что условия проведения процесса превосходили стандартные условия хлорирования материалов по продолжительности процесса и концентрации соляной кислоты, в то же время «сплав Rh-Ir» оказался инертным. Ни родий, ни иридий не перешли в раствор соляной кислоты в значительных количествах, что позволяет говорить об инертности материала в условиях вскрытия в открытых системах.

После определения удельной поверхности, фракционного и элементного состава 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 4).

Таблица 4 – Условия проведения и результаты опытов по растворению сплава Rh – Ir в автоклавных условиях

V _{HCl} , мл	C _{HCl} , М	t, °С	τ, мин	C _{Rh} , мг/л	Извлечение, %
500	3	170	240	1700	17
500	2	190	240	1000	10

Сравнивая результаты экспериментов автоклавного вскрытия с результатами экспериментов вскрытия методом хлорирования в открытой системе, можно говорить о том, что концентрации соляной кислоты 3М при температуре 170°С, в присутствии азотной кислоты, достаточно для принципиального растворения сплава Rh-Ir. На протяжении 40 часов выщелачивания сплава в автоклавных условиях удалось добиться перехода в раствор ≈38% родия и ≈25% иридия. Кинетические кривые растворения материала представлены на рисунке 18.

По увеличению скорости протекания реакции при повышении температуры с 170°С до 190°С оценили энергию активации процесса растворения металлических родия

и иридия, содержащихся в данном материале: $E_a \approx 80$ и ≈ 87 кДж/моль, соответственно. Полученное значение сопоставимо с значением энергии активации растворения родия из материала «Rh чернь» (79 кДж/моль).

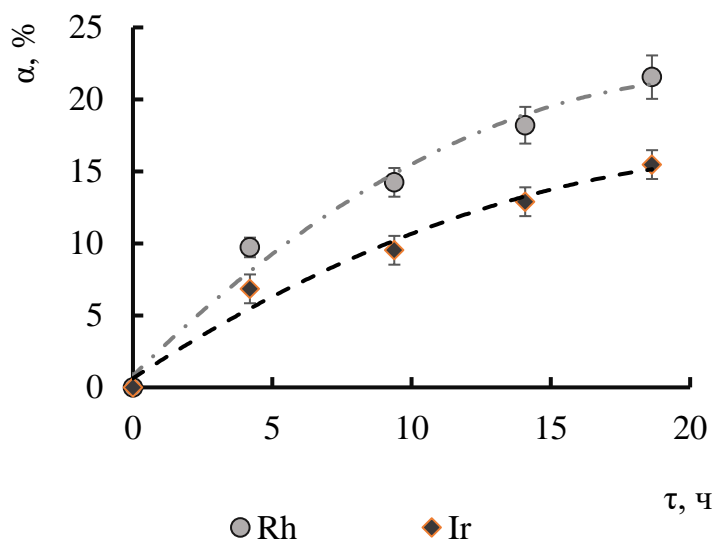


Рисунок 18 – Кинетические кривые растворения материала «сплав Rh - Ir» в титановом автоклавном оборудовании. Среда – 3М HCl, избыточное давление кислорода – 10 бар, 1% об. HNO₃, t = 170 °C

Впоследствии процесс выщелачивания благородных металлов из материала «Сплав Rh-Ir» был воспроизведён при температуре 190°C без добавления азотной кислоты. После этого нерастворенный остаток спекли с перекисью бария и растворили в царской водке. На основании определения концентраций Rh и Ir в пробе определили, что при выщелачивании в раствор перешло около 90% родия и 98% иридия. Однако в этом случае стоит отметить понижение коррозионной устойчивости титана более чем на порядок.

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 (6М HCl, t = 130°C и P(O₂)= 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(O₂)= 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. 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.– № 62.– pp. 668-674.
2. 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.
3. Акименко А.А., Белоусов О.В., Борисов Р.В. Сравнение химической стойкости титана, тантала и платины в солянокислых окислительных средах в автоклаве // Вестник ВГУИТ. – 2023. – № 4. – С. 122-128.

Тезисы докладов:

4. Акименко А.А., Белоусов О.В., Борисов Р.В., Вязовой О.Н. Грабчак Э.Ф., Гризан Н.В. Исследование коррозионной устойчивости титана в солянокислых растворах аффинажного производства //XXII международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов – Москва, 2019. – С. 63.
5. Акименко А.А. Исследование процессов травления титана и тантала в растворах соляной кислоты // Сборник трудов конференции молодых ученых КНЦ СО РАН, секция «Химия». Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН. – Красноярск, 2019. – 57с.
6. Акименко А.А. Исследование коррозионной устойчивости титана и тантала в солянокислых растворах аффинажного производства // Сборник трудов конференции молодых ученых КНЦ СО РАН, секция «Химия». Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН. – Красноярск, 2020. – 54 с.

7. Акименко А.А., Белоусов О.В., Борисов Р.В. Растворение металлических родия и иридия в автоклавных условиях // XIV Международная конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» – Красноярск, 2021.– С.58.
8. Акименко А.А. Исследование коррозионной устойчивости титана и тантала в солянокислых растворах аффинажного производства // Междисциплинарная конференция молодых учёных ФИЦ КНЦ СО РАН – Красноярск. –2021. – С. 114.
9. Белоусов О.В. Борисов Р.В. Белоусова Н.В. Акименко А.А. Dissolution of iridium(0) metallic powders in hydrochloric acid media // Сборник докладов XV международной конференции «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» - Красноярск, 2022. – С.29.
10. Акименко А.А., Белоусов О.В., Борисов Р.В. Пшеничная А.С. Изучение процессов растворения сплава Rh–Ir в титановом автоклаве // XXIII международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов – Новосибирск, 2022. – С.88.
11. Акименко А.А. Растворение упорного сплава Rh-Ir в титановом автоклаве // Конференция молодых ученых КНЦ СО РАН, секция «Химия». Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН. – Красноярск, 2022.