

РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В АВТОКЛАВЕ

Борисов Р.В.^{1,2}, Белоусов О.В.^{1,2}, Белоусова Н.В.¹, Акименко А.А.¹

¹ФГБНУ Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», Институт химии химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», Россия, Красноярск

[e-mail: roma_boris@list.ru](mailto:roma_boris@list.ru)

Платиновые металлы (МПП) находят широкое практическое применение в высокотехнологичных областях и позволяют решать ряд экономических и экологических задач. В обычных условиях платиновые металлы термодинамически стабильны и устойчивы к действию минеральных кислот и щелочей. С другой стороны особенностью МПП и их соединений является кинетическая заторможенность процессов с их участием. Постоянный рост потребления благородных металлов требует решения задач их высокоэффективного извлечения из первичных руд и концентратов [1, 2], вторичного сырья, которое представлено главным образом отработанными катализаторами и электронным ломом [3, 4]. Переработку осуществляют с использованием пиро- и гидрометаллургических способов. Современные гидрометаллургические технологии переработки благородных металлов, наиболее предпочтительны, ввиду большей экологичностью по сравнению с пирометаллургическими процессами [5]. Наиболее эффективно перевод металлов платиновой группы в раствор можно осуществлять при повышенных температурах и давлениях, что позволяет снять кинетические затруднения [6]. Для этого используют автоклавы, применение которых не приводит к потерям

и загрязнению примесями ценных металлов, позволяет интенсифицировать процессы растворения и снизить экологическую нагрузку на окружающую среду [7]. К сожалению, несмотря на бурное развитие автоклавных технологий, работы по исследованию растворения чистых металлов в автоклавных условиях немногочисленны. При этом установление механизма и факторов, влияющих на процесс растворения металлов, позволит разработать и оптимизировать существующие схемы переработки платиносодержащего сырья.

Цель настоящей работы - установление параметров растворения металлических платины, родия и иридия в растворах хлороводородной кислоты с добавками пероксида водорода в закрытых системах при повышенных температурах.

Экспериментальная часть

В настоящей работе использовали: воду дистиллированную (ГОСТ Р 58144-2018); HCl – «ос.ч. 20-4» (ГОСТ 14261-77); H₂O₂ (ГОСТ 177-88); родиевую чернь, синтезированную по методике [8]; аффинированный родий (ГОСТ 12342-2015); иридиевую чернь, синтезированную по методике [9]; аффинированный иридий (ГОСТ 12338-2020); пластину родиевую толщиной 0,15 мм (доля родия

не менее 99,9 масс. %); пластину платины (ТСО 11082-2018 — 11085-2018) толщиной 0,10 мм (доля платины не менее 99,9 масс. %). Электронно-микроскопический анализ проводили на сканирующем электронном микроскопе ТМ4000 (Hitachi, Япония) с системой микроанализа Quantax 70 (Bruker, Германия) и на микроскопе S5500 (Hitachi, Япония). Удельную поверхность черной определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора ASAP-2420 (Micromeritics, USA) при 77К.

Удельные поверхности материалов, согласно измерениям методом газовой адсорбции (для черной), электронной микроскопии (для аффинированных материалов) и рассчитанные из геометрических размеров (для пластинок) приведены в таблице 1.

Эксперименты по растворению проводили в кварцевых автоклавах объемом от 20 до 30 см³, конструкция которых описана в работах [9, 10]. Конструкция автоклавов позволяет проводить эксперименты с разделением фаз, когда твердая фаза помещается в стаканчик, закрепленный в верхней части автоклава, а в кварцевый реактор заливаются жидкие реагенты. Что позволяет при-

водить фазы в контакт при достижении заданной температуры. В кварцевый автоклав помещали материал в количестве 100 мг, заливали 10 мл соляной кислоты с концентрацией 6 моль/л, вводили 0.5 мл пероксида водорода. Кварцевый реактор закрывали фторопластовой крышкой, фиксировали в титановом кожухе и нагревали в термостате до заданной температуры при постоянном перемешивании. Наблюдали изменение окраски раствора, связанное с переходом в раствор металлов. По истечении заданного времени автоклав доставали, охлаждали. Раствор отделяли от осадка фильтрованием. Концентрации металлов в растворах определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии AAnalyst-400 (PerkinElmer, США) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой ICP-MS 7500a (Agilent, США). Формы нахождения хлорокомплексов МПГ в растворах определяли спектрофотометрически на спектрофотометре Avaspec 2048L в диапазоне длин волн 190 – 700 нм.

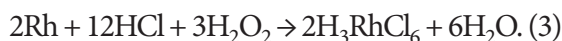
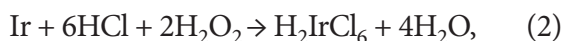
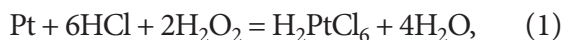
Результаты и обсуждение

Процессы окисления МПГ в растворах соляной кислоты в присутствии пероксида водорода термодинамически

Таблица 1 – Характеристики используемых материалов

Материал	Удельная поверхность, м ² /г	Диаметр частиц, мкм
Rh чернь	5	0.1
Rh аффинированный	0.005	100
Rh пластина	0.001	-
Ir чернь	2	0.15
Ir нанокристаллический	25	0.01
Ir аффинированный	0.003	80
Pt пластина	0.001	-

разрешены и схематично соответствующие реакции можно представить следующими уравнениями:



В таблице 2 приведены данные по растворимости материалов в различных условиях за максимальное время. Установлено, что при 190°C количественное растворение родиевой черни достигается за 60 минут. При такой температуре родиевая пластинка инертна, и за 240 мин в раствор переходит менее 1% родия. Увеличение температуры до 200°C позволяет растворить до 6% родия за

600 мин, а при 210°C достигается практически полный переход в раствор. Отметим, что аффинированный родий растворяется количественно при 200°C примерно за 240 минут. Платиновая пластинка - наименее инертный из изучаемых в работе металлов, растворяется даже при 100°C в растворе 6М соляной кислоты с добавкой пероксида водорода за 240 минут в раствор перешло около 86% платины (рис. 1). При увеличении температуры до 130°C для количественного растворения достаточно около 120 минут.

На рис. 2 приведены кинетические зависимости перехода аффинированного иридия в раствор. Для его заметного растворения требуется температура 210°C и продолжительное время (более 50 часов). Процесс растворения метал-

Таблица 2 – Некоторые количественные данные по растворимости материалов в 6М HCl с добавками H₂O₂

Материал	T, °C	t, мин	Доля перевода в раствор α, %
Pt пластина	130	120	100
Pt пластина	100	240	86
Rh пластина	200	600	6
Rh пластина	210	600	98
Rh аффинированный	200	240	100
Rh аффинированный	190	60	100
Ir аффинированный	200	2800	20
Ir аффинированный	210	2800	50
Ir чернь	190	300	10
Ir чернь	200	300	15
Ir чернь	210	300	30
Ir нанокристаллический	190	200	25
Ir нанокристаллический	200	200	45
Ir нанокристаллический	210	200	80

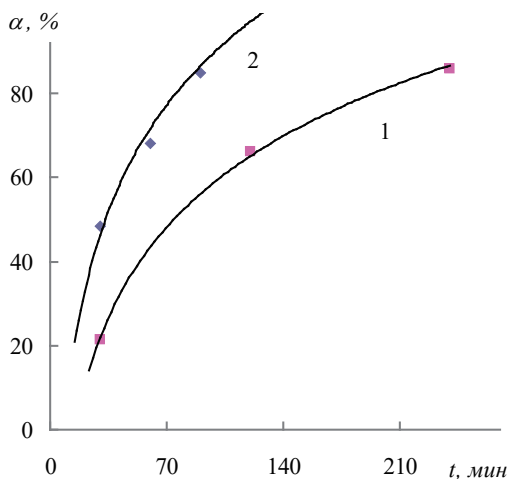


Рисунок 1 – Зависимость степени растворения платиновой пластинки в среде 6М HCl + H₂O₂ 5 об. % от времени при 1 – 100°C, 2 – 130°C.

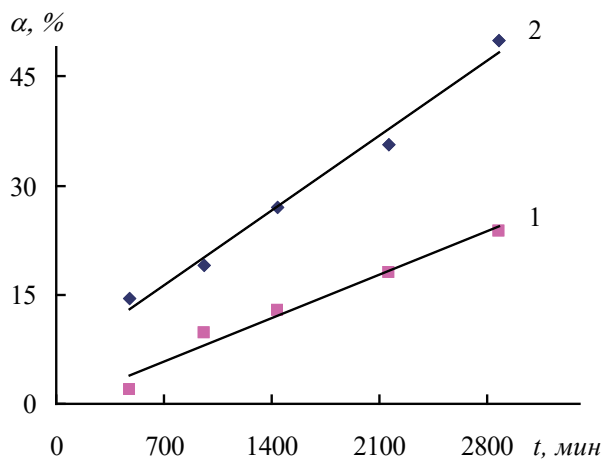


Рисунок 2 – Зависимость степени растворения аффинированного иридия в среде 6М HCl + H₂O₂ 5 об. % от времени при 1 – 200°C, 2 – 210°C.

лического иридия в виде черней, в отличие от аффинированного порошка, заметно протекает при температуре 190°C.

Для сферических частиц был проведён анализ кинетических данных по растворению с использованием модели сжимающегося ядра [11]. Установлено, что процессы растворения аффинированных порошков и черней лучше всего описываются уравнением для кинетического режима. Рассчитаны энергии активации растворения иридия(0) с различными структурными характеристиками в солянокислых растворах в присутствии пероксида водорода, которые составили для аффинированного порошка 145 кДж/моль, для черни и нанокристаллического 108 и 88 кДж/моль, соответственно.

Выводы

Таким образом, установлены количественные параметры растворения металлических платины, родия и иридия

с различными структурными характеристиками. Решена задача экологически безопасного перевода металлического иридия в удобные комплексные формы при аффинажном производстве и анализе. Анализ кинетических данных с использованием модели сжимающегося ядра показал, порошки родия и иридия, в широком диапазоне размеров частиц, растворяются в автоклавных условиях в кинетическом режиме. Проведена оценка энергии активации растворения порошков иридия(0) различной дисперсности, которая показала закономерное уменьшение значений E_a с уменьшением размеров частиц.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект FWES-2021-0014) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН

Список литературы

- 1 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. No.78. P.93–113. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.04.015>
- 2 Sahu P., Jena M. S., Mandre N. R., Venugopal R. Platinum group elements mineralogy, beneficiation, and extraction practices - An overview. *Mineral Processing And Extractive Metallurgy Review*. 2020. P.1-14. <https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1795848>
- 3 Padamata S.K., Yasinskiy A.S., Polyakov P.V., Pavlov E.A., Varyukhin, D.Y. Recovery of noble metals from spent catalysts: A review. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2020. Vol.51. No. 5. P. 2413-2435. <https://doi.org/10.1007/s11663-020-01913-w>
- 4 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. Vol. 141. P. 284-298. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.10.041>
- 5 Liu G., Wu Y., Tang A., Li B. Recovery of scattered and precious metals from copper anode slime by hydrometallurgy: A review. *Hydrometallurgy*. 2020. Vol.197. P.105460. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105460>
- 6 Zaytsev P.V., Fomenko I.V., Chugaev L.V., Shneerson Ya.M. Pressure oxidation of double refractory raw materials in the presence of limestone. *Tsvetnye Metally*. 2015. No. 8. P. 41–49. <https://doi.org/10.17580/tsm.2015.08.05>
- 7 Belousov O. V., Belousova N. V., Borisov R. V., Ryumin A. I. Extraction of trace elements from platinum group metal concentrates in hydrothermal conditions. *Tsvetnye Metally*. 2021. No. 6. P. 23-30. <https://doi.org/10.17580/tsm.2021.06.03>
- 8 Borisov R.V., Belousov O.V., Irtyugo L.A. Thermostimulated transformations of highly disperse powders of platinum group metals in an argon atmosphere. *Russ. J. of Phys. Chem. A*. 2014. Vol. 88. No. 10. P. 1732-1738. <https://doi.org/10.1134/S0036024414100069>
- 9 Belousova N.V., Belousov O.V., Borisov R.V. Dissolution of metallic iridium powders in hydrochloric acid oxidizing media. *Tsvetnye Metally*. 2022. №8:40-45. <https://doi.org/10.17580/tsm.2022.08.05>
- 10 Belousova N. V., Belousov O. V., Borisov R. V., Grizan N. V. Specific Features of Dissolution of Metallic Rhodium in Acid Oxidative Media under Hydrothermal Conditions. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2019. Vol. 92. No.8. P.1102-1106. <https://doi.org/10.1134/S107042721908007X>
- 11 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. V. 188. P. 140-156. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.06.009>

DISSOLUTION OF PLATINUM GROUP METALS IN AN AUTOCLAVE

Borisov R.V.^{1,2}, Belousov O.V.^{1,2}, Belousova N.V.², Akimenko A.A.¹

¹ Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center SB RAS», Krasnoyarsk, Russia

² Siberian Federal University, Russia, Krasnoyarsk

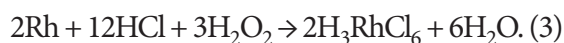
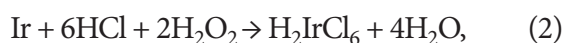
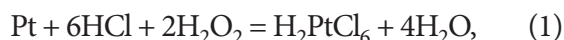
roma_boris@list.ru

Platinum metals (PGMs) find wide practical application in high-tech areas and allow solving a number of economic and environmental problems. Under normal conditions, platinum metals are thermodynamically stable and resistant to the action of mineral acids and alkalis. On the other hand, a feature of PGMs and their compounds is the kinetic inhibition of processes involving them. The constant growth in the consumption of precious metals requires solving the problems of their highly efficient extraction from primary ores and concentrates, secondary raw materials, which are mainly represented by spent catalysts and electronic scrap. Processing is carried out using pyro- and hydrometallurgical methods. Modern hydrometallurgical technologies for the processing of precious metals are most preferable due to their greater environmental friendliness compared to pyrometallurgical processes. The most efficient transfer of platinum group metals into solution can be carried out at elevated temperatures and pressures, which makes it possible to remove kinetic difficulties. To do this, autoclaves are used, the use of which does not lead to losses and contamination with impurities of valuable metals, makes it possible to intensify the processes of dissolution and reduce the environmental burden on the environment. Unfortunately, despite the rapid development of autoclave technologies, there are few studies on the dissolution of pure metals under autoclave conditions. At the same time, the

establishment of the mechanism and factors influencing the process of dissolution of metals will make it possible to develop and optimize existing schemes for processing platinum-containing raw materials.

The purpose of this work is to establish the parameters of dissolution of metallic platinum, rhodium, and iridium in hydrochloric acid solutions with hydrogen peroxide additives in closed systems at elevated temperatures.

PGM oxidation processes in hydrochloric acid solutions in the presence of hydrogen peroxide are thermodynamically allowed and the corresponding reactions can be schematically represented by the following equations:



The data on the solubility of materials under various conditions for the maximum time are given in the table.

A platinum plate is the least inert of the metals studied in the work; it dissolves even at 100°C in a solution of 6 M hydrochloric acid with the addition of hydrogen peroxide in 240 minutes, about 86% of platinum passed into the solution (Fig. 1). When the temperature is increased to 130°C, about 120 minutes are sufficient for quantitative dissolution. On fig. 2 shows the kinetic

dependences of the transition of refined iridium into solution. For its noticeable dissolution requires a temperature of 210°C and a long time (more than 50 hours). The process of dissolution of metallic iridium in the form of black, in contrast to the refined powder, proceeds noticeably at a temperature of 190°C.

For spherical particles, the dissolution kinetic data were analyzed using the contracting core model. It has been established that the processes of dissolution of refined powders and blacks are best described by the equation for the kinetic regime. The activation energies of the dissolution of iridium(0) with different structural characteristics in hydrochloric acid solutions in the presence of hydrogen peroxide were calculated, which amounted to 145 kJ/mol for the refined powder, 108 and

88 kJ/mol for the black and nanocrystalline powder, respectively.

Thus, the quantitative parameters of the dissolution of metallic platinum, rhodium, and iridium with different structural characteristics have been established. The problem of environmentally safe conversion of metallic iridium into convenient complex forms in refining and analysis has been solved. An analysis of the kinetic data using the shrinking core model showed that rhodium and iridium powders, in a wide range of particle sizes, dissolve under autoclave conditions in the kinetic regime. The activation energy of the dissolution of iridium(0) powders of various fineness was estimated, which showed a regular decrease in the values of E_a with decreasing particle sizes.

Table – Some quantitative data on the solubility of materials in 6M HCl with additions of H₂O₂

Materials	Specific surface, m ² /g	T, °C	time, min	Percentage of transfer to solution
Pt plate	0.001	130	120	100
		100	240	86
Rh plate	0.001	200	600	6
		210	600	98
Rh refined	0.005	200	240	100
		190	60	100
Ir refined	0.003	200	2800	20
		210	2800	50
		190	300	10
Ir black	2	200	300	15
		210	300	30
		190	200	25
Ir nanocrystalline	25	200	200	45
		210	200	80

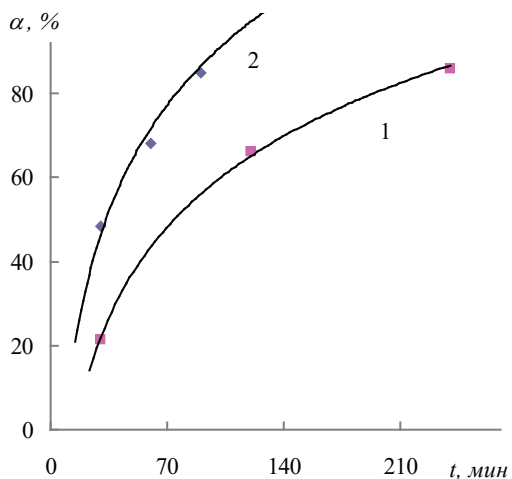


Figure 1 – Dependence of the degree of dissolution of a platinum plate in a medium of 6M HCl + H₂O₂ 5 vol. % of time at: 1 – 100°C, 2 – 130°C.

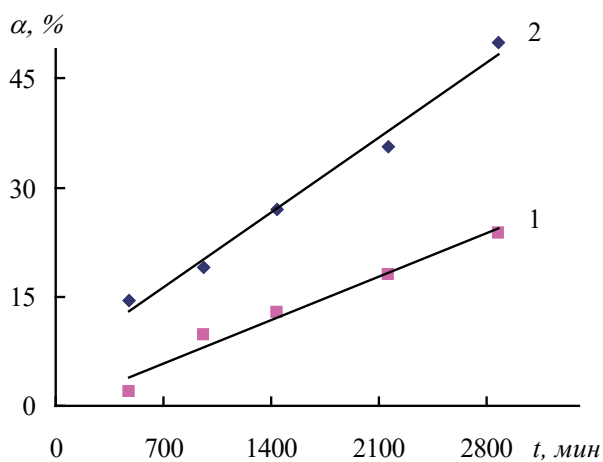


Figure 2 – Dependence of the degree of dissolution of refined iridium in the medium 6M HCl + H₂O₂ 5 vol. % of time at: 1 - 200°C, 2 - 210°C

The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (project FWES-2021-0014) using

the equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of the FRC KSC SB RAS.