

ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РОДИЯ В КИСЛЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

© Н. В. Белоусова¹, О. В. Белоусов^{1,2}, Р. В. Борисов^{1,2*}, Н. В. Гризан^{1,2}

¹ Сибирский федеральный университет, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, д. 79

² Институт химии и химической технологии СО РАН — обособленное подразделение
ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50/24

* E-mail: roma_boris@list.ru; ov_bel@icct.ru

Поступила в Редакцию 1 октября 2018 г.

После доработки 11 июня 2019 г.

Принята к публикации 26 июня 2019 г.

Исследовано растворение металлического родия в растворах хлороводородной кислоты в гидротермальных автоклавных условиях. Изучено влияние различных факторов на глубину перевода родия(0) в раствор. Установлено, что количественное растворение родия(0) достигается в смеси хлороводородной и бромоводородной кислот в присутствии диоксида марганца при 200°C в автоклавах. Полученные результаты могут быть использованы как для аналитического определения родия, так и в технологии переработки родийсодержащего сырья и синтезе комплексных соединений родия.

Ключевые слова: родий; растворение; гидротермальные условия

DOI: 10.1134/S0044461819080073

Хорошо известно, что металлы платиновой группы, в особенности родий и иридий, в обычных условиях химически весьма устойчивы к действию различных минеральных кислот и щелочей. При этом следует отметить, что смеси кислот способны частично растворять благородные металлы в дисперсном состоянии [1, 2]. Разработка эффективных методов перевода объектов, содержащих родий, в удобные для дальнейших операций комплексные формы чрезвычайно актуальна в химическом анализе, аффинажном производстве для получения прекурсоров с целью последующего использования, например, при создании различных каталитических систем или в ювелирной промышленности. Наиболее широко для растворения металлического родия используют методы его сплавления с пероксидными соединениями, пиросульфатами щелочных металлов с дальнейшим растворением сульфатов родия в воде или кислотах

[3, 4]. На аффинажных предприятиях применяют методы хлорирования платиновых металлов в различных модификациях, например, в присутствии галогенидов щелочных металлов. Для приготовления особо чистых растворов платиновых металлов применяют электролитические методы их растворения под действием постоянного или переменного тока в растворах минеральных кислот [4–6]. Так, специалистами АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов» разработана и внедрена эффективная технология получения родиевой хлористоводородной кислоты, которая предусматривает электрохлорирование порошка родия в растворе HCl [5, 6].

На наш взгляд, для растворения металлов платиновой группы перспективно применение гидрометаллургических технологий. Так, показано [7], что в открытой системе при 65°C наилучший результат (85.6%) по растворению родия из отрабо-

танных катализаторов достигнут при использовании хлороводородной кислоты с добавками пероксида водорода. Однако здесь необходимо учитывать вероятность нахождения родия в состоянии, отличном от компактного, с чем как раз и может быть связана легкость его перевода в раствор. В нашей предыдущей работе [8] отмечено, что в мелкодисперсном состоянии растворяется даже иридий, но, правда, в автоклавных условиях, при температурах, близких к 200°C. При этом, несмотря на жесткие окислительные условия, данный процесс протекает крайне медленно.

Достаточно часто процессы с участием металлов платиновой группы отличаются кинетической заторможенностью. Повышение температуры является одним из наиболее распространенных приемов интенсификации химических реакций, а использование закрытых реакторов (автоклавов) приводит к существенному улучшению показателей как с экологической, так и с экономической точки зрения. В связи с этим интерес к гидromеталлургическим автоклавным процессам чрезвычайно высок; в качестве примера выделим лишь некоторые работы, посвященные данной проблематике [8–11].

Большое влияние на процессы растворения оказывает выбор окислительной среды. В работах [12, 13] показана эффективность автоклавного разложения образцов хлорированием в смесях хлороводородной кислоты и перманганата калия. В [14] авторами детально исследованы процессы растворения платиновых концентратов и показано, что трехкомпонентная реакционная смесь, состоящая из HCl, H₂O₂ и MnO₂, существенно улучшает показатели вскрытия упорных концентратов сложного состава.

Таким образом, определение оптимальных условий (температура, выбор окислителя, продолжительность) количественного растворения металлического родия в гидротермальных условиях представляет практический интерес как для разработки аналитических методов его определения, так и для совершенствования процессов выщелачивания родия из промпродуктов аффинажного производства.

Цель настоящего исследования заключалась в установлении возможности количественного растворения металлического родия в автоклавных условиях при повышенных температурах.

Экспериментальная часть

В данной работе использовали: воду дистиллированную; HCl — ос.ч. 20-4; H₂O₂ (ГОСТ 177–88); MnO₂ — ч.д.а.; HBr — х.ч.; NaClO₃ — х.ч.; компакт-

ный родий, полученный отжигом в атмосфере аргона родиевой черни по методике, описанной в работе [15]; аффинированный родий (ГОСТ 12342–2015; коммерческий продукт ОАО «Красцветмет»); пластинку родиевую толщиной 0.15 мм (доля родия не менее 99.9 мас%).

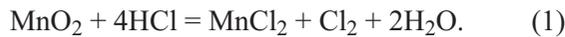
Концентрацию родия в растворах определяли атомно-абсорбционным методом (спектрометр AAnalyst-400, Perkin Elmer, США). Размеры частиц и морфологию определяли методом сканирующей электронной микроскопии на приборе ТМ-3000 (Hitachi, Япония). Для компактного порошка родия, который был использован в настоящей работе, согласно электронно-микроскопическим данным, характерна сферическая форма частиц диаметром 0.9–1.2 мкм. Усредненный размер частиц аффинированного родия составляет 100 мкм. Рассчитанная удельная площадь родиевой пластинки (0.001 м²·г⁻¹) примерно в 5 и 500 раз меньше удельной поверхности аффинированного (0.005 м²·г⁻¹) и компактного (отожженного) (0.5 м²·г⁻¹) родия соответственно.

Эксперименты по растворению родия осуществляли в кварцевых автоклавах объемом от 20 до 30 см³, конструкция которых описана в работах [8, 10]. В кварцевый автоклав помещали металлический родий (в виде порошка или пластинки) в количестве от 10 до 100 мг, загружали окислитель, заливали 10 мл кислоты (хлороводородная или смесь хлороводородной и бромоводородной кислот). Кварцевый реактор закрывали фторопластовой крышкой, фиксировали в титановом кожухе [8]. Автоклав нагревали в термостате до заданной температуры при постоянном перемешивании в вертикальной плоскости. Конструкция автоклавов позволяет проводить эксперименты с разделением фаз, когда твердые реагенты помещаются в стаканчик, закрепленный в верхней части автоклава, а в кварцевый реактор заливаются жидкие реагенты. В данном случае смешение фаз осуществляли путем включения перемешивания после прогрева системы до требуемой температуры.

Отметим важную специфическую особенность используемых реакторов, а именно возможность визуального контроля за протекающим процессом. В ходе растворения наблюдали изменение окраски раствора от бесцветной (бледно-желтой) до темно-красной (красно-коричневой). После истечения заданного времени автоклав доставали, охлаждали. Осадок отделяли от раствора, многократно промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ион, высушивали до постоянной массы и взвешивали. Определяли химический состав раствора.

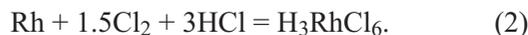
Обсуждение результатов

Ввод хлора в автоклав можно осуществлять непосредственно в молекулярном (газообразном) состоянии, однако удобнее его вводить опосредованно, когда он выделяется в результате химической реакции, например, при взаимодействии диоксида марганца с хлороводородной кислотой:



В солянокислых растворах процесс окисления металлического родия хлором термодинамически разрешен, однако вследствие кинетических затруднений в области умеренных температур он практически не протекает даже в случае родиевой черни. Авторы работы [14], детально изучая процесс пробоподготовки платиновых концентратов, в том числе и содержащих родий, показали возможность их вскрытия при температуре 180°C. Однако следует отметить, что эти концентраты обладают большой удельной поверхностью (не менее 10 м²·г⁻¹), существенно более высокой, чем у порошка отожженного родия (0.5 м²·г⁻¹) — самого дисперсного из образцов, используемых в настоящей работе. При этом концентраты являются материалами сложного химического состава (твердые растворы металлов платиновой группы друг с другом и цветными металлами), обладающими существенными неоднородностями как структурного, так и химического характера, что в свою очередь может приводить к эффектам внутреннего электролиза, благоприятно влияющего на показатели растворения.

Хорошо известно, что скорость растворения зависит от величины площади поверхности твердой фазы. В нашем случае даже для материала с относительно высокой поверхностью (0.5 м²·г⁻¹) при температуре 180°C не наблюдали растворения в растворах, содержащих хлороводородную кислоту и диоксид марганца. Повышение температуры до 190°C приводит к заметному вскрытию отожженного порошка родия. Схематично этот процесс можно описать уравнением



В этих условиях растворяется 80–85% отожженного родиевого порошка в течение 5 ч.

Дальнейшее увеличение температуры до 200°C превышает достигнутые показатели вскрытия уже

Однако и в этом случае, несмотря на высокое значение окислительно-восстановительного потенциала после опыта (+1050 мВ относительно хлоридсере-

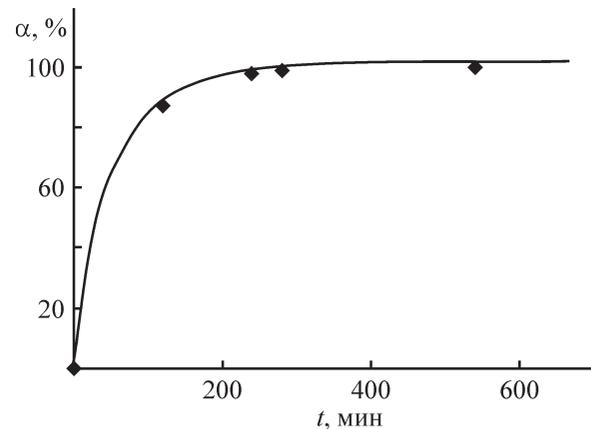


Рис. 1. Зависимость степени вскрытия отожженного Rh-порошка в 6 М HCl + MnO₂ от времени при температуре 200°C.

через 2 ч, а близкие к количественному растворению результаты получены через 4 ч (рис. 1). Растворение (близкое к количественному) аффинированного родия при данной температуре происходит за время более 10 ч.

В случае с родиевой пластинкой следует ожидать ухудшения степени растворения. Действительно, при температуре 200°C через 8 ч в раствор перешло всего лишь 4% родия.

В работе [14] авторы показали, что добавление к смеси диоксида марганца и хлороводородной кислоты пероксида водорода (~10% от общего количества реакционной смеси) приводит к более эффективному вскрытию концентратов благородных металлов. По мнению авторов, это связано с образованием в этом случае в качестве промежуточного продукта атомарного хлора, более реакционноспособного, чем молекулярный хлор. Введение в систему пероксида водорода (5 об%) не привело к заметному увеличению степени растворения пластинки.

Использование альтернативных диоксиду марганца окислителей может привести к улучшению показателей растворения металлического родия. В качестве такого окислителя был рассмотрен хлорат натрия, имеющий в кислых средах более высокий окислительно-восстановительный потенциал, чем диоксид марганца. Процесс вскрытия родия можно представить следующим образом:



брюного электрода), повысить степень растворения родиевой пластинки не удалось.

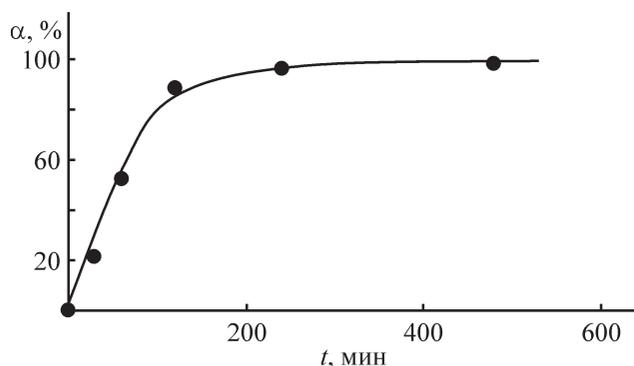


Рис. 2. Зависимость степени растворения родиевой пластинки в смеси 5.4 М HCl + 0.6 М HBr + MnO₂ от времени при температуре 200°C.

В работе [16] отмечено, что бромид-ионы ускоряют растворение благородных металлов в водных растворах. И действительно, ситуация изменяется при использовании в качестве реакционной среды смеси 6 М HCl + 6 М HBr в соотношении 9:1 с добавлением диоксида марганца в полуторакратном избытке от стехиометрии. Уже через 1 ч при 200°C растворяется 60% родиевой пластинки после приведения их в контакт. При этом значение окислительно-восстановительного потенциала после опытов относительно хлоридсеребряного электрода составляет +750 мВ. Однако следует ожидать, что при термостатировании в автоклавных условиях при высокой температуре (200°C) реализуются более высокие значения окислительно-восстановительного потенциала, чем измеряемые при комнатной температуре. Родиевая пластинка эффективно растворяется в смеси хлороводородной и бромоводородной кислот с использованием в качестве окислителя диоксида марганца, и через 2 ч около 90% родиевой пластинки переходит в жидкую фазу (рис. 2). В рассматриваемых условиях аффинированный родий количественно растворяется за 2 ч.

По сравнению с хлором элементарный бром имеет более высокую растворимость в хлороводородной кислоте, и как следствие реализуется возможность создания более высокой концентрации галогенидов в реакционной среде [17]. Бромид-ион взаимодействует с молекулярным хлором по реакции



Летучесть брома существенно ниже летучести хлора, что в свою очередь приводит к меньшему давлению насыщенных паров в автоклаве.

Увеличение содержания HBr в 3 раза за счет изменения соотношения хлороводородной и бромоводородной кислот привело к уменьшению значения

окислительно-восстановительного потенциала после проведения эксперимента на 100 мВ, что составило +650 мВ относительно хлоридсеребряного электрода. Кроме того, зафиксировано снижение скорости растворения родиевой пластинки: за 4 ч растворилось около 90% образца, в то время как при соотношении 9:1 за такое же время растворилось >98%. При этом количества родия и диоксида марганца оставляли прежними.

Выводы

В настоящей работе показана возможность и определены параметры (температура, время, влияние добавок окислителей) количественного растворения металлического родия как в виде компактных порошков, так и в виде пластинки в гидротермальных автоклавных условиях. Установлено, что аффинированный родий и родиевую пластинку можно растворить (более чем на 98%) в смеси 6 М хлороводородной и бромоводородной кислот (9:1) с добавлением диоксида марганца при 200°C в течение 2 и 4 ч соответственно. Отожженная родиевая чернь растворяется при 200°C в растворе 6 М хлороводородной кислоты с добавлением диоксида марганца в течение 4 ч.

Благодарности

Работа частично выполнена с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Выражаем благодарность заведующему лабораторией рентгеновских и спектральных методов анализа к.т.н. А. М. Жижаеву за проведение инструментальных исследований.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Белоусова Наталья Викторовна, зав. кафедрой металлургии цветных металлов СФУ, проф., д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1355-7399>

Белоусов Олег Владиславович, старший научный сотрудник, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7778-5393>

Борисов Роман Владимирович, научный сотрудник, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6137-0975>

Гризан Наталья Васильевна, инженер, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7469-0081>

Список литературы

- [1] *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 // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2016. V. 307. N 3. P. 2181-2186. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4381-1>
- [2] *Park J. C.* Purification and recovery of rhodium metal by the formation of intermetallic compounds // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2008. V. 29. N 9. P. 1787–1789. DOI: <https://doi.org/10.5012/bkcs.2008.29.9.1787>
- [3] *Saguru C., Ndlovu S., Moropeng D.* A review of recent studies into hydrometallurgical methods for recovering PGMs from used catalytic converters // *Hydrometallurgy.* 2018. V. 182. P. 44–56. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.10.012>
- [4] *Upadhyay A., Lee J.-C., Kim E., Kim M. S., Kim B. Su., Kumar V.* Leaching of platinum group metals (PGMs) from spent automotive catalyst using electro-generated chlorine in HCl solution // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2013. V. 88. P. 1991–1999. DOI: <https://doi.org/10.1002/jctb.4057>
- [5] *Воинов В. Н., Коник К. П., Кузас Е. А., Лобко С. В.* Показатели технологии электрохлорирования порошка родия // *Цвет. мет.* 2016. № 9. С. 57–62. DOI: <https://doi.org/10.17580/tsm.2016.09.08>
- [6] *Лобко С. В., Кузас Е. А., Набойченко С. С., Воинов В. Н.* Электрохлорирование вторичного сырья, содержащего благородные металлы, с использованием объемного токоподвода // *Цвет. мет.* 2017. № 3. С. 45–49. DOI: <https://doi.org/10.17580/tsm.2017.03.07>
- [7] *Narjanto S., Cao Y., Shibayama A., Shibayama A., Naitoh I., Nanami T., Kasahara K., Fujita T.* Leaching of Pt, Pd and Rh from automotive catalyst residue in various chloride based solutions // *Materials Transactions.* 2006. V. 47. N 1. P. 129–135. DOI: <https://doi.org/10.2320/matertrans.47.129>
- [8] *Борисов Р. В., Белоусов О. В., Дорохова Л. И., Жижаев А. М.* Особенности растворения высокодисперсных порошков иридия в кислых средах. // *Журн. Сиб. федерал. ун-та. Химия.* 2017. Т. 10. № 3. С. 325–332. DOI: <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0029>
- [9] *Jha M. K., Lee J. C., Kim M. S., Jeong J., Kim B. S., Kumar V.* Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: A review // *Hydrometallurgy.* 2013. V. 133. P. 23–32. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.11.012>
- [10] *Белоусов О. В., Белоусова Н. В., Рюмин А. И., Борисов Р. В.* Обогащение платино-палладиевого концентрата в гидротермальных условиях // *ЖПХ.* 2015. Т. 88. № 6. С. 984–987 [*Belousov O. V., Belousova N. V., Ryumin A. I., Borisov R. V.* Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. N 6. P. 1078–1081. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427215060300>].
- [11] *Mahmoud M. H. H.* Leaching platinum-group metals in a sulfuric acid/chloride solution // *J. Miner. Met. Mater. Soc.* 2003. V. 55 N 4. P. 37-40. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11837-003-0086-y>
- [12] *Белоусов О. В., Дорохова Л. И., Чмышикова Т. И., Жижаев А. М.* Автоклавное вскрытие геологических проб золотосодержащих руд // *Цвет. мет.* 2005. № 3. С. 13–15.
- [13] *Беляев В. Н., Владимирская И. Н., Колонина Л. Н., Ковалев Г. Г., Кузнецов Л. Б., Ширяева О. А.* Вскрытие платиносодержащих материалов хлорированием в замкнутых системах // *ЖАХ.* 1985. Т. 40. № 1. С. 135–140.
- [14] *Гильберт Э. Н., Шабанова Л. Н., Коваленко Н. Л., Бухбиндер Г. Н., Солдатенко Г. Г., Кабаева В. А.* // Унифицированный химико-атомно-эмиссионный метод определения благородных и цветных металлов в промышленных материалах // *ЖАХ.* 1991. Т. 46. № 7. С. 1391–1402.
- [15] *Борисов Р. В., Белоусов О. В., Иртыго Л. А.* Термостимулированные превращения высокодисперсных порошков металлов платиновой группы в атмосфере аргона // *ЖФХ.* 2014. Т. 88. № 10. С. 1542–1548. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0044453714100082> [*Borisov R. V., Belousov O. V., Irtygo L. A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. N 10. P. 1732–1738. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024414100069>].
- [16] *Pesic B., Sargent R. H.* Reaction mechanism of gold dissolution with bromine // *Metallurgical and Materials Transactions B.* 1993. V. 24. N 3. P. 419–431. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02666424>
- [17] *Lee J., Ilyas S.* Gold Metallurgy and the Environment. 2018. Boca Raton: CRC Press. Ch. 6. P. 147. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781315150475>