

На правах рукописи

МЕЛЬНИКОВ Алексей Михайлович

**ИЗУЧЕНИЕ ИОНООБМЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ И КИНЕТИКИ
СОРБЦИИ ИОНОВ ПЛАТИНЫ (II, IV) И РОДИЯ (III) В ХЛОРИДНЫХ И
СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ С ЦЕЛЬЮ ИХ РАЗДЕЛЕНИЯ
И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ**

02.00.04 – физическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Красноярск – 2013

Работа выполнена на кафедре аналитической и органической химии Института цветных металлов и материаловедения Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Сибирский Федеральный университет».

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Кононова Ольга Николаевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Пожидаев Юрий Николаевич,
Иркутский государственный технический университет, профессор кафедры химии
(г. Иркутск)

доктор химических наук, профессор
Корчевин Николай Алексеевич,
Иркутский государственный университет путей сообщения, заведующий кафедрой химии
(г. Иркутск)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский государственный технологический университет»

Защита диссертации состоится 18 декабря 2013 г. в 10 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.074.03 при Иркутском государственном университете по адресу: Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ, ауд. 430.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Иркутского государственного университета, с авторефератом диссертации – на сайте ВАК Министерства образования и науки РФ: www.vak.ed.gov.ru и ИГУ <http://www.isu.ru>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписью составителя, заверенные печатью организации, просим направлять на имя ученого секретаря диссертационного совета по адресу: 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1, ИГУ, химический факультет.

Автореферат разослан 18 ноября 2013 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
д-р хим. наук, профессор

Л.Б. Белых

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В связи с ежегодным ростом объёма переработки бедных или упорных руд, содержащих металлы платиновой группы (МПП), возникает потребность в активном использовании вторичного сырья: отработанных автомобильных катализаторов и катализаторов химических производств, радиоэлектронного лома, шлаков и других отходов (платиновой лабораторной посуды, проволоки, контактов). Сопутствующие благородным металлам ионы цветных металлов и железа в этом сырье могут оказывать мешающее влияние на извлечение МПП.

Как правило, во вторичном сырье платиновые металлы содержатся в очень малых количествах, поэтому эффективным методом для их извлечения является сорбционный, отличающийся высокой технологичностью, лёгкостью автоматизации и экологической безопасностью. Сорбционное извлечение МПП обычно осуществляется из растворов, полученных путём разложения материалов, содержащих благородные металлы (растворение в кислотах, хлорирование, плавление). Данные растворы содержат различные по устойчивости и химической инертности комплексы платиновых металлов. Кроме того, растворы МПП подвержены влиянию процессов аквации и гидролиза. Сорбция металлов из таких растворов осложнена и многие ценные компоненты могут быть потеряны, поэтому важна высокая селективность сорбентов. Обычно для извлечения МПП из различных растворов используют N-, S-содержащие аниониты.

В экспериментальных работах А.А. Блохина, В.Ф. Борбата, С.А. Симановой, Г.В. Мясоедовой и др. исследованы закономерности сорбции платины и палладия из солянокислых сред на анионитах, а также выявлено влияние ряда факторов (физическая и химическая структура, основность сорбентов) на селективность сорбции и возможность десорбции. Однако извлечение Rh исследовано в меньшей степени, чем Pt, а их совместное извлечение практически не исследовано. Кроме того, при работе с продуктами переработки вторичного сырья нередко приходится сталкиваться с сульфатными растворами, в которых МПП существуют в виде сульфатных комплексов, более кинетически инертных и трудносорбируемых по сравнению с соответствующими хлорокомплексами, что особенно характерно для родия. Сорбционное извлечение МПП из таких растворов затруднено, что вызывает необходимость активации этих систем. Для этой цели используют добавки хлорида натрия, либо автоклавное хлорирование, а также введение в сульфатные системы хлороводородной кислоты. В последнем случае активация сульфатных растворов осуществляется без дополнительных затрат. Вследствие этого в настоящее время большой интерес представляет извлечение платины и родия из сульфатно-хлоридных растворов. Одновременно практический интерес представляют не только свежеприготовленные, но и выдержанные растворы платиновых металлов, поскольку они, как правило, используются в производственных условиях. В таких растворах происходит процесс так

называемого “старения”, то есть образование кинетически инертных аквахлоро- и аквагидроксохлорокомплексов МПГ.

Для успешного внедрения ионитов в производство также важно знание их кинетических свойств, поскольку достаточная скорость протекания процесса позволит успешно внедрить разработанные методики.

Нередко после сорбции ионообменные смолы сжигают для извлечения из них платиновых металлов, что исключает возможность их повторного использования. Поэтому в данной работе проведено исследование по десорбции благородных металлов.

Исходя из вышесказанного, исследование совместного извлечения платины и родия из хлоридных и сульфатно-хлоридных систем представляет научный интерес и практическую значимость как с точки зрения физической химии (изучение равновесий и кинетики сорбции платины и родия), так и с точки зрения аналитической химии (концентрирование и разделение Pt и Rh, а также их отделение от сопутствующих ионов цветных металлов и Fe (III)).

Цель работы. Исследование на ряде анионитов сорбционного концентрирования платины (II, IV) и родия (III) при индивидуальном и совместном присутствии из свежеприготовленных и выдержанных хлоридных и сульфатно-хлоридных растворов, а также их разделения и отделения от ионов ряда цветных металлов и железа (III).

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- выбор селективных анионитов для исследования сорбционного концентрирования платины и родия при индивидуальном и совместном присутствии из хлоридных и сульфатно-хлоридных растворов (свежеприготовленных и выдержанных);
- изучение ионообменных равновесий и кинетики сорбции Pt и Rh в указанных системах;
- установление характера взаимодействия извлекаемых ионов благородных металлов с функциональными группами сорбентов;
- разработка методики разделения сконцентрированных на анионитах ионов благородных металлов и отделение их от ионов цветных металлов и железа (III).

Научная новизна. Экспериментально доказана высокая эффективность свежеприготовленных и выдержанных сульфатно-хлоридных растворов при совместном сорбционном извлечении из них платины и родия анионитами Purolite S 985 и A 500, а также AM-2Б.

Методами ИК- и КР-спектроскопии установлено, что ионный обмен комплексов платиновых металлов на анионитах Purolite S 985 и AM-2Б сопровождается дополнительным комплексообразованием с функциональными группами сорбентов. При этом на анионите Purolite A 500 сорбция протекает по анионообменному механизму.

Показана более высокая скорость сорбции комплексов платины по сравнению с ионами родия. Установлено, что скорость сорбции на всех исследуемых анионитах определяется стадией внутренней диффузии.

Выявлено, что на извлечение платиновых металлов на анионитах Purolite S 985 и А 500, а также АМ-2Б не оказывают мешающее влияние 10-кратные избытки Ni (II), Cu (II), Co (II), Zn (II). 3-кратный избыток ионов Fe (III) снижает извлечение благородных металлов.

Для разделения ионов платины и родия и их отделения от ионов ряда цветных металлов и железа (III) разработана схема, основанная на сорбции металлов на указанных анионитах и последующем селективном элюировании с применением комбинирования десорбентов.

Практическая значимость работы. Показана эффективность сорбционного извлечения платины и родия как индивидуально, так и при совместном присутствии из свежеприготовленных и выдержанных хлоридных и сульфатно-хлоридных растворов на анионитах Purolite S 985 и А 500, а также АМ-2Б. Установлены условия разделения ионов платины и родия в присутствии ионов некоторых цветных металлов и железа (III) путём совместного сорбционного концентрирования с последующим селективным элюированием в динамическом режиме. Установленные закономерности позволяют реализовать научный подход к извлечению и концентрированию платины и родия при утилизации вторичных источников благородных металлов.

На защиту выносятся следующие положения:

- результаты исследования сорбционного концентрирования комплексных ионов платины и родия при их извлечении из индивидуальных и смешанных хлоридных и сульфатно-хлоридных растворов (свежеприготовленных и выдержанных) анионитами Purolite S 985 и А 500, а также АМ-2Б;
- результаты исследования ионообменных равновесий и кинетики сорбции в указанных системах;
- данные о характере взаимодействия между сорбируемыми комплексами платины и родия и функциональными группами анионитов;
- результаты исследования влияния ионов цветных металлов и железа (III) на извлечение ионов платины и родия, а также условий их разделения после совместного извлечения путём десорбции в динамических условиях.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на ряде международных и всероссийских конференций: “Ломоносов” (Москва, апрель 2009 г, 2011 г), “Химия и химическая технология в XXI веке” (Томск, май 2009-2011 г), “Актуальные проблемы химической науки, практики и образования” (Курск, май 2009 г, 2011 г), “Цветные металлы-2010” (Красноярск, сентябрь 2010 г), “XIX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов” (Новосибирск, октябрь 2010 г), “XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии” (Волгоград, сентябрь 2011 г), “Иониты-2011” (Воронеж, октябрь 2011 г), “Химическая технология-2012” (Москва, март 2012 г), “Аналитика Сибири и Дальнего Востока” (Красноярск, октябрь 2012 г), “Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции” (Санкт-Петербург, июнь 2013) и др.

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 32 работах, в том числе в 10 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, а также в 2 патентах РФ и в научной работе, победившей во “Всероссийском конкурсе научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области химических наук и наук о материалах” (Казань, август 2012 г).

Структура и объём работы.

Диссертационная работа состоит из 5 глав, выводов, списка литературы (151 ссылка). Работа изложена на 165 страницах, содержит 36 рисунков и 32 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Обзор литературы

Представлена общая характеристика первичных и вторичных источников платины и родия. Описаны физико-химическая характеристика и ионные состояния платиновых металлов в различных растворах (хлоридных, сульфатных, сульфатно-хлоридных и тиомочевинных). Рассмотрены основные закономерности сорбционного извлечения МПГ, факторы, влияющие на селективность ионного обмена, кинетика сорбции и её механизмы в зависимости от стадии, лимитирующей скорость процесса. Систематизированы физические методы исследований состояния ионов металлов в анионитах, необходимые для выявления механизмов протекающих при этом процессов.

На основании проведенного в литературном обзоре анализа установлено, что равновесие и кинетика совместного сорбционного концентрирования платины (II, IV) и родия (III) из хлоридных и сульфатно-хлоридных сред, сорбция указанных металлов из выдержанных растворов, а также их разделение в указанных системах остаются практически не исследованными, в связи с чем сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

2. Экспериментальная часть

Для сорбции ионов платины и родия из хлоридных и сульфатно-хлоридных растворов были выбраны аниониты, содержащие в своей структуре функциональные группы различного состава (табл. 1).

Таблица 1 – Физико-химические характеристики исследуемых ионитов

Марка анионита	Тип	Сополимер	Физическая структура	Функциональные группы	СОЕ по СГ-иону, ммоль/г
Purolite S 985	Слабоосновный	Ак-ДВБ	МП	Полиаминные	2,1
Purolite A 500	Сильноосновный	Ст-ДВБ	МП	ЧАО	1,1
Purolite A 530	Сильноосновный	Ст-ДВБ	МП	ЧАО	1,3
АМ-2Б	Смешанной основности	Ст-ДВБ	МП	ЧАО (25%), ТАГ (75%)	3,2
АН-251	Слабоосновный	ВП-ДВБ	МП	АПК, ТАГ	5,0
АВ-17-8	Сильноосновный	Ст-ДВБ	Г	ЧАО	3,4

Примечание: Ак – акрил, ВП – винилпиридин, МП – макропористый, Г – гелевый, ЧАО – четвертичное аммониевое основание, ТАГ – третичные аминогруппы, АПК – азот пиридинового кольца, СОЕ – статическая обменная ёмкость.

В качестве объектов исследования нами были выбраны следующие системы: “анионит – Pt (II, IV) / Rh (III) – HCl / (HCl – H₂SO₄) – H₂O” и “анионит – Pt (II, IV) – Rh (III) – HCl / (HCl – H₂SO₄) – H₂O”.

Исходные растворы платины и родия готовили по стандартным методикам. При сорбционном концентрировании исходные концентрации по Pt и Rh в контактирующих растворах составляли 0,25, 0,5 и 5,0 ммоль/л. Концентрации хлороводородной кислоты в хлоридных растворах составили 0,01 – 2,0 моль/л, в сульфатно-хлоридных системах концентрации HCl и H₂SO₄ составили 0,01, 0,5 и 2,0 моль/л при их молярном соотношении 1:1. Для выдерживания из исходных рабочих растворов готовили растворы с концентрациями по Pt и Rh, равными 0,25 ммоль/л, а по HCl и H₂SO₄ – 0,01 моль/л. Растворы выдерживали в течение трёх месяцев. Выбор концентраций и кислотности среды был обусловлен приближением эксперимента к условиям, имеющим место при переработке вторичных источников МПГ.

Концентрации комплексов благородных металлов в равновесных растворах определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре “Spekol 1300” с SnCl₂·2H₂O.

Для подтверждения ионных состояний платиновых металлов в исследуемых растворах снимали их электронные спектры поглощения в интервале длин волн 190 – 700 нм на спектрофотометре “CARY 100 Scan”.

Сорбцию платиновых металлов проводили в статических условиях при соотношении твёрдой и жидкой фаз 1:100 при (20±1) °С. Изотермы сорбции были получены методом вариации молярного отношения. Для всех систем рассчитывали обменную ёмкость сорбентов (*OE*, ммоль/г), процент извлечения (*R*, %), коэффициенты распределения (*D*, л/г), коэффициенты разделения (*S*) металлов, а также кажущиеся константы сорбционного равновесия ($K'_{1,2}$, л/ммоль) и свободную энергию Гиббса (ΔG , кДж/моль).

Для изучения кинетических свойств ионитов использовали метод “ограниченного объёма”, варьируя время перемешивания от 0,5 мин до 24 ч.

Для установления типа кинетики сорбции использовали следующие формальные критерии:

для гелевой диффузионной кинетики – критерии моделей Бойда–Адамса ($Vt = f(t)$) и Шмуклера ($1 - 3 \cdot (1 - F)^{2/3} + 2 \cdot (1 - F) = f(t)$);

для плёночной диффузионной кинетики – критерии модели Бойда–Адамса ($-\lg(1 - F) = f(t)$);

для химической кинетики – критерии модели Фроста–Пирсона ($\lg Z = f(t)$),

где $Z = \frac{Q_t(Q_0 - 2Q_\infty) + Q_0Q_\infty}{Q_0(Q_\infty - Q_t)}$, где Q_0 – исходное количество раствора, взятое в каждом эксперименте, ммоль).

По построенным зависимостям $F = f(t)$ при степени обмена, равной 0,5, рассчитывали время полуобмена ($t_{1/2}$) процесса сорбции, и с его учётом были рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии (D_r , см²/с).

Сорбцию металлов в динамических условиях осуществляли в колонках ($\emptyset = 1,0$ см, $h = 20$ см) с высотой поглощающего слоя 3,0 см и скоростью пропускания исходных растворов 1,5 мл/мин.

Десорбцию исследуемых металлов после их извлечения на анионитах осуществляли растворами NH_4SCN , KNO_3 , HCl , а также тиомочевины в H_2SO_4 .

Инфракрасные спектры анионитов снимали с помощью ИК-фурье-спектрометра Vector 22 Bruker. Каждый спектр получали в результате 100 сканирований в интервале 400 – 4000 см⁻¹. Рамановские спектры анионитов снимали с помощью Раман-фурье-спектрометра RFS 100/S Bruker. Спектры получали в результате 300 сканирований в интервале 100 – 3500 см⁻¹.

3. Исследование сорбционного концентрирования платины (II, IV) и родия (III) из хлоридных и сульфатно-хлоридных растворов

Хлоридные растворы платины и родия имеют сложный состав, зависящий как от кислотности среды, так и от исходных концентраций платиновых металлов. Для таких систем характерны различные превращения комплексов: аквагидратация, гидролиз, полимеризация, изомеризация. Например, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ преобладает в сильноокислых растворах ($C(\text{HCl}) \geq 3$ моль/л). При разбавлении растворов возникают комплексы платины (II), которые сосуществуют в разных пропорциях с хлорокомплексами платины (IV). Степень окисления родия в хлоридных растворах независимо от среды всегда остаётся +3. Так, в растворах с $C(\text{HCl}) \geq 6$ моль/л, преобладают комплексы $[\text{RhCl}_6]^{3-}$. С ростом pH в растворах образуются аквахлорокомплексы Rh (III), а также имеет место *цис*- и *транс*-изомеризация комплексов. В сульфатно-хлоридных средах, согласно литературе, платиновые металлы существуют только в хлоридных формах.

На основании анализа электронных спектров поглощения свежеприготовленных хлоридных растворов было установлено, что в них платиновые металлы присутствуют преимущественно в виде хлорокомплексов платины (II) и платины (IV) и гексахлорокомплексов родия (III). В сульфатно-хлоридных растворах, как и описано в литературе, ионные состояния МПГ в целом совпадали с хлоридными системами, то есть сульфатные комплексы отсутствовали. При этом с выдерживанием в растворах образуются аква- и гидроксокомплексы благородных металлов: $[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^0$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$, $[\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{2-}$, $[\text{Rh}(\text{OH})_3\text{Cl}_3]^{3-}$, $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ и другие.

Для сравнения сорбционных свойств выбранных анионитов было изучено извлечение ионов платины и родия из индивидуальных свежеприготовленных хлоридных растворов при концентрациях HCl 0,01 – 2,0 моль/л.

По полученным данным исследуемые аниониты были расположены в следующие ряды сорбируемости:

для платины (II, IV): Purolite S 985 ($R_{Pt} \leq 99\%$) > Purolite A 500 ($R_{Pt} = 98\%$) > АМ-2Б ($R_{Pt} \leq 98\%$) > АВ-17-8 ($R_{Pt} \leq 97\%$) > АН-251 ($R_{Pt} \leq 95\%$) > Purolite A 530 ($R_{Pt} \leq 90\%$);

для родия (III): Purolite S 985 ($R_{Rh} \leq 91\%$) > АМ-2Б ($R_{Rh} \leq 85\%$) > Purolite A 500 ($R_{Rh} \leq 82\%$) > АН-251 ($R_{Rh} \leq 62\%$) > Purolite A 530 ($R_{Rh} \leq 48\%$) > АВ-17-8 ($R_{Rh} \leq 47\%$).

На основании представленных рядов сорбируемости для дальнейших исследований были выбраны сорбенты, проявляющие наилучшие сорбционные свойства по отношению к ионам обоих металлов: Purolite S 985, Purolite A 500, и АМ-2Б, а также средняя концентрация по HCl, равная 0,5 моль/л.

Для исследования сульфатно-хлоридных систем так же, как и в случае с хлоридными, была выбрана концентрация по HCl 0,5 моль/л. При этом количества добавляемой 0,5 М H₂SO₄ варьировали в различных соотношениях (1:1, 1:2, 1:4, 5:1). На основании полученных данных была подтверждена высокая эффективность сульфатно-хлоридных систем, которая практически не уступает эффективности хлоридных растворов. Увеличение содержания серной кислоты в контактирующих растворах вызывает некоторое снижение извлечения Pt и Rh (вероятно, ввиду увеличения конкурирующего влияния двухзарядных сульфат-ионов), поэтому нами было выбрано молярное соотношение HCl и H₂SO₄, равное 1:1.

Поскольку важными источниками МПГ является вторичное сырьё (в частности, отработанные платино-родиевые катализаторы), в котором платина и родий находятся при совместном присутствии, представляло интерес изучение их совместной сорбции. Исследование проводили из сильноокислых хлоридных и сульфатно-хлоридных сред (2,0 моль/л), позволяющих приблизить условия экспериментов к производственным, а также из слабоокислых сред (0,01 моль/л), дающих возможность наблюдать влияние процесса “старения” растворов на сорбционное извлечение МПГ. Результаты представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что все исследуемые аниониты извлекают платину из свежеприготовленных хлоридных растворов на уровне не менее 89 %. Более низкое извлечение Rh может быть связано с большим сродством сорбентов к ионам Pt, что приводит к снижению обменной ёмкости сорбентов по хлоридным комплексам Rh. Также более низкое извлечение родия на фоне платины можно объяснить большей кинетической инертностью его хлоридных комплексов, особенно в слабоокислых средах. Увеличение коэффициентов распределения и степени извлечения платиновых металлов на исследуемых анионитах с уменьшением кислотности среды может быть связано с уменьшающейся конкуренцией между комплексными анионами родия и платины и хлорид- и сульфат-ионами в процессе ионного обмена по мере увеличения pH среды. Для бифункционального анионита АМ-2Б и комплексообразующего анионита Purolite S 985 увеличение сорбционных характеристик с уменьшением кислотности раствора также может происходить ввиду депротонирования атомов азота их функциональных групп, приводящего к росту комплексообразующей способности таких сорбентов. При переходе от

хлоридных к сульфатно-хлоридным системам сорбционные параметры несколько ухудшаются. В этом случае в растворах присутствуют дополнительные двухзарядные SO_4^{2-} -ионы, которые оказывают на извлечение Pt и Rh более выраженное конкурирующее влияние по сравнению с Cl^- -ионами.

Таблица 2 – Сорбционные свойства исследуемых анионитов при совместном извлечении комплексов платины и родия из свежеприготовленных и выдержанных растворов ($C(\text{Pt}, \text{Rh})=0,25$ ммоль/л, молярное соотношение кислот – 1:1, $n=3$, $P=0,95$)

Марка сорбента	Параметры сорбции	Свежеприготовленные растворы				Выдержанные растворы	
		Pt в присутствии Rh		Rh в присутствии Pt		Pt	Rh
		$C(\text{к-т})$, моль/л		$C(\text{к-т})$, моль/л		$C(\text{к-т})=0,01$ моль/л	
		2,0	0,01	2,0	0,01		
Хлоридные растворы							
Purolite S 985	D	1554±52	3348±167	835±33	1289±64	857±34	409±16
	R , %	94±3	97±2	89±3	93±3	89±3	80±3
Purolite A 500	D	802±32	5486±219	162±6	271±11	741±30	150±6
	R , %	89±3	98±2	61±2	73±2	88±3	60±2
АМ-2Б	D	818±33	7071±283	146±6	355±14	698±28	212±8
	R , %	89±3	98±2	59±2	78±3	87±3	69±2
Сульфатно-хлоридные растворы							
Purolite S 985	D	818±33	4692±188	447±18	1615±65	905±36	373±15
	R , %	90±3	98±3	82±3	94±3	90±3	78±3
Purolite A 500	D	494±20	1102±44	103±4	236±9	440±18	96±4
	R , %	83±3	92±3	51±2	70±2	81±3	49±2
АМ-2Б	D	421±17	1035±41	125±5	488±24	412±16	108±5
	R , %	81±3	91±3	56±2	83±3	81±3	52±2

Данные по сорбции платиновых металлов из “старых” растворов, представленные в табл. 2, указывают на некоторое снижение сорбционных параметров при выдерживании растворов в течение 3-х месяцев для всех анионитов, что может быть связано с процессами гидратации и аквафикации хлорокомплексов МПГ, приводящими к образованию трудносорбируемых комплексов. Однако в целом извлечение Pt и Rh остаётся на высоком уровне, что позволяет продолжить детальное исследование таких систем.

Таблица 3 – Коэффициенты разделения платины и родия в хлоридных (1) и сульфатно-хлоридных (2) растворах ($C(\text{Pt}, \text{Rh})=0,25$ ммоль/л, молярное соотношение кислот – 1:1)

Марка сорбента	Коэффициенты разделения					
	$C(\text{к-т})$ в свежеприготовленных растворах				$C(\text{к-т})$ в выдержанных растворах	
	1		2		1	2
	2,0 М	0,01 М	2,0 М	0,01 М	0,01 М	0,01 М
Purolite S 985	1,86	2,60	1,83	2,91	2,10	2,43
Purolite A 500	4,95	20,24	4,80	4,67	4,94	4,58
АМ-2Б	5,60	19,92	3,37	2,12	3,29	3,81

Рассчитанные нами коэффициенты разделения платины и родия в исследуемых растворах для всех анионитов превышают единицу (табл. 3), что свидетельствует о возможности их разделения в указанных системах. При этом

наибольшие значения коэффициентов разделения наблюдаются при сорбции Pt и Rh из слабокислых свежеприготовленных растворов.

На рис. 1а и 1б представлены изотермы сорбции платины и родия из свежеприготовленных индивидуальных и смешанных хлоридных и сульфатно-хлоридных растворов на примере анионита Purolite A 500. Для других анионитов они имеют аналогичный вид. Изотермы сорбции платины на анионитах AM-2Б и Purolite A 500 и S 985 во всех исследуемых системах имеют выпуклый вид, позволяющий отнести их к лэнгмюровскому типу, что подтверждают близкие к единице значения коэффициентов детерминации их линейных форм (рис. 1в). Такой вид кривых сорбции свидетельствует о достаточной селективности сорбентов по отношению к комплексным анионам Pt в изучаемых системах (рис. 1а). Изотермы сорбции родия, как правило, носят S-образный характер, свидетельствующий об увеличении селективности по мере протекания сорбционного процесса (рис. 1б), что характерно и для индивидуальных, и для смешанных систем.

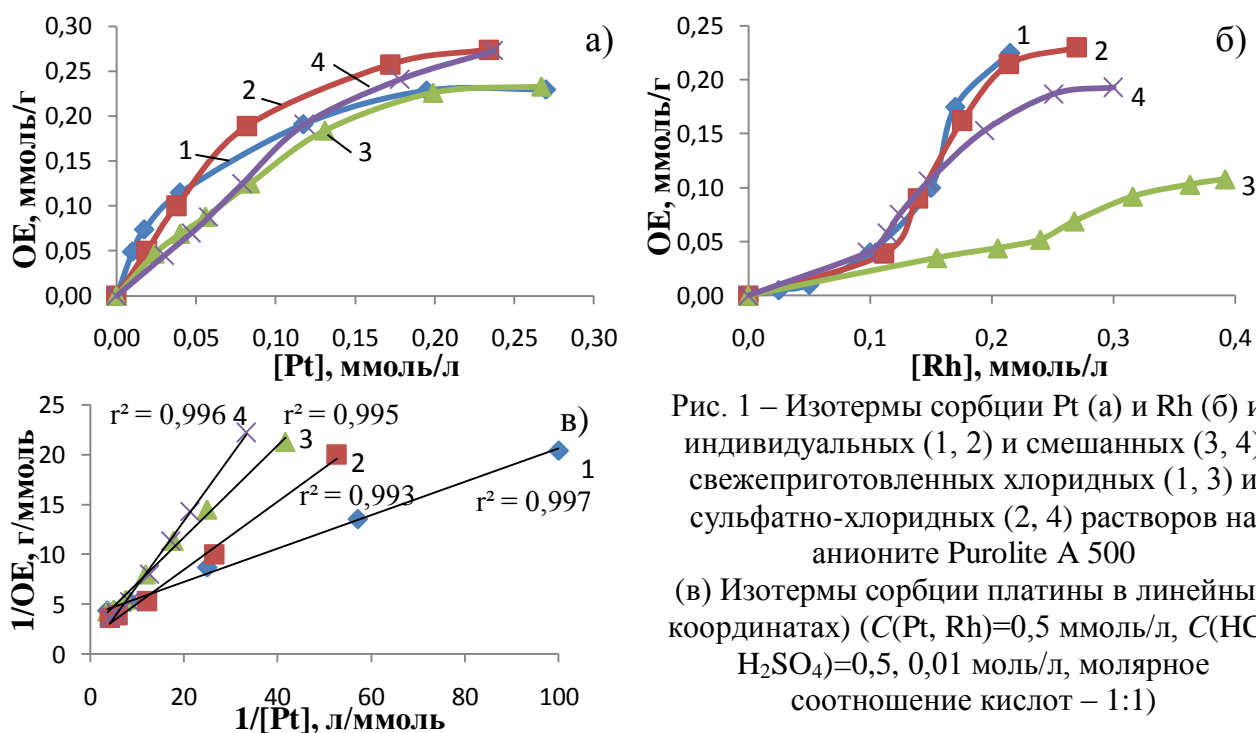


Рис. 1 – Изотермы сорбции Pt (а) и Rh (б) из индивидуальных (1, 2) и смешанных (3, 4) свежеприготовленных хлоридных (1, 3) и сульфатно-хлоридных (2, 4) растворов на анионите Purolite A 500
(в) Изотермы сорбции платины в линейных координатах ($C(\text{Pt}, \text{Rh})=0,5$ ммоль/л, $C(\text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4)=0,5, 0,01$ моль/л, молярное соотношение кислот – 1:1)

Таблица 4 – Кажущиеся константы сорбционного равновесия и значения стандартной энергии Гиббса (кДж/моль) ионного обмена для сорбции Pt и Rh из индивидуальных растворов ($C(\text{Pt}, \text{Rh})=0,5$ ммоль/л, $C(\text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4)=0,5$ моль/л, молярное соотношение кислот – 1:1)

Марка анионита	Хлоридные растворы				Сульфатно-хлоридные растворы			
	Pt		Rh		Pt		Rh	
	$K'_{1,2}$	ΔG^0	$K'_{1,2}$	ΔG^0	$K'_{1,2}$	ΔG^0	$K'_{1,2}$	ΔG^0
Purolite S 985	19,48	-7,23	2,83	-2,53	11,21	-6,34	4,04	-3,40
Purolite A 500	30,70	-8,34	1,99	-1,68	6,45	-4,53	3,86	-3,29
AM-2Б	14,86	-6,57	1,74	-1,35	4,32	-3,56	3,77	-3,23

Таблица 5 – Кажущиеся константы сорбционного равновесия и значения стандартной энергии Гиббса (кДж/моль) ионного обмена для совместной сорбции Pt и Rh ($C(\text{Pt}, \text{Rh})=0,25$ ммоль/л, молярное соотношение кислот – 1:1)

Марка анионита	Свежеприготовленные растворы								Выдержанные растворы			
	$C(\text{к-г})=2,0$ моль/л				$C(\text{к-г})=0,01$ моль/л				$C(\text{к-г})=0,01$ моль/л			
	Pt		Rh		Pt		Rh		Pt		Rh	
	$K'_{1,2}$	ΔG^0	$K'_{1,2}$	ΔG^0	$K'_{1,2}$	ΔG^0	$K'_{1,2}$	ΔG^0	$K'_{1,2}$	ΔG^0	$K'_{1,2}$	ΔG^0
Хлоридные растворы												
Purolite S 985	3,56	-3,09	2,49	-2,22	7,90	-5,03	5,55	-4,17	2,62	-2,35	1,62	-1,17
Purolite A 500	3,14	-2,79	1,16	-0,36	6,24	-4,46	1,57	-1,10	2,07	-1,77	1,09	-0,21
AM-2Б	2,71	-2,43	1,14	-0,32	6,29	-4,48	1,90	-1,56	1,85	-1,50	1,06	-0,14
Сульфатно-хлоридные растворы												
Purolite S 985	4,87	-3,85	1,68	-1,26	7,78	-5,00	2,88	-2,58	3,56	-3,09	1,24	-0,52
Purolite A 500	2,74	-2,45	1,08	-0,19	7,46	-4,89	1,62	-1,17	2,01	-1,70	1,05	-0,12
AM-2Б	2,52	-2,25	1,22	-0,48	7,21	-4,81	2,17	-1,89	2,23	-1,95	1,15	-0,34

Рассчитанные нами значения кажущихся констант ионообменного равновесия, свидетельствуют о достаточно высоком сродстве анионитов к хлорокомплексам платины и родия при извлечении их из исследуемых систем (табл. 4 и 5). Снижение кислотности контактирующих растворов увеличивает степень сродства сорбентов к извлекаемым комплексам платиновых металлов. Отрицательные значения стандартной энергии Гиббса (табл. 4 и 5) указывают на термодинамическую устойчивость исследуемых систем и избирательность исследуемых анионитов по отношению к хлоридам благородных металлов.

Для установления механизма сорбционного концентрирования платины и родия на выбранных анионитах были сняты их ИК-спектры и рамановские спектры в исходной хлоридной форме и после насыщения из растворов платиновых металлов.

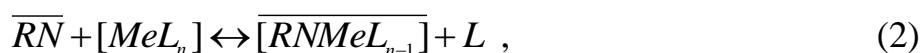
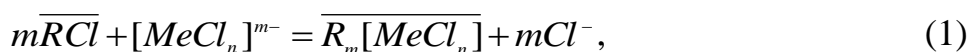
Из сравнения ИК-спектров анионита AM-2Б в исходной хлоридной форме и после насыщения ионами платиновых металлов из сильноокислых хлоридных растворов ($C(\text{HCl})=2,0$ моль/л) видно, что в них появляются пики при 461 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям связи $\text{Me}-\text{Cl}$, что свидетельствует о присутствии в фазе сорбента комплексных анионов родия и платины, сорбированных путём анионного обмена. После сорбции платиновых металлов из слабоокислых растворов ($C(\text{HCl})=0,01$ моль/л) в ИК-спектрах данного сорбента появляются нескольких интенсивных слитых полос в области $2660 - 2460 \text{ см}^{-1}$, что является следствием связи $\text{N} \rightarrow \text{Me}$ и указывает на то, что в таких условиях помимо ионного обмена сорбция протекает путём дополнительного комплексообразования ввиду протонирования атомов азота функциональных аминогрупп. Методом рамановской спектроскопией были получены похожие данные по механизму сорбции платины и родия.

При насыщении анионита Purolite S 985 платиной и родием из сильнокислых растворов наблюдаются изменения интенсивностей в областях $380 - 300 \text{ см}^{-1}$ и $340 - 270 \text{ см}^{-1}$ соответственно, что указывает на анионный обмен (колебания связей Me-Cl в комплексах металлов). При снижении кислотности растворов в спектрах КР наблюдаются изменения пиков в области $1650 - 1550 \text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к колебаниям связи N→Me при комплексообразовании благородных металлов по атому азота

В КР-спектрах анионита Purolite A 500 после сорбции платины и родия появляются полосы поглощения в области $350 - 310 \text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям связи Me-Cl в хлорокомплексах металлов. При этом колебания, указывающие на комплексообразование, отсутствуют. Таким образом, сорбционное извлечение комплексов металлов на данном анионите осуществляется посредством анионного обмена, не зависимо от кислотности растворов.

Следует отметить, что подобные закономерности наблюдаются и в ИК-спектрах анионитов Purolite S 985 и A 500, насыщенных хлоридными комплексами платиновых металлов.

Таким образом, на основании данных ИК- и КР-спектроскопии был установлен смешанный механизм сорбции хлоридных комплексов платины и родия как из индивидуальных, так и из смешанных растворов, на анионитах Purolite S 985 и AM-2Б, сочетающий анионный обмен (уравнение 1) и комплексообразование (уравнение 2). В случае анионита Purolite A 500 был установлен ионообменный механизм сорбции хлоридных комплексов платины и родия, протекающий, согласно уравнению (1), без осложнения дополнительным комплексообразованием металла с функциональными группами сорбентов:



где Me=Pt (Rh), L=Cl⁻, n=4, 6 (для Pt) и 6 (для Rh), m=2 (для Pt) и 3 (для Rh).

4. Исследование кинетики сорбции платины (II, IV) и родия (III) из хлоридных и сульфатно-хлоридных растворов

Для успешного внедрения сорбентов в производство необходимо знание их кинетических характеристик. При этом важно установить стадию, лимитирующую процесс сорбционного концентрирования. Для этих целей использовали вышеуказанные модели. На рис. 2 представлены зависимости критерия Бойда-Адамса от времени для смешанных сульфатно-хлоридных растворов Pt и Rh на примере анионита Purolite A 500. Для других систем и анионитов они имеют аналогичный вид. Анализ построенных кинетических зависимостей критериев позволяет сделать вывод о внутридиффузионном лимитировании сорбционного процесса в случае извлечения платины и родия из указанных растворов на всех исследуемых анионитах. На основании установленного типа кинетики были рассчитаны кинетические параметры,

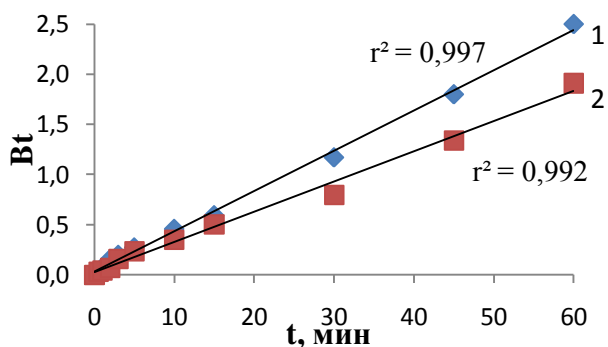


Рис. 2 – Зависимости критерия модели Бойда-Адамса от времени для сорбции Pt (1) и Rh (2) из смешанных свежеприготовленных сульфатно-хлоридных растворов на анионите Purolite S 985 ($C(\text{Pt}, \text{Rh})=0,25$ ммоль/л, $C(\text{HCl})=0,01$ моль/л)

приведённые в табл. 6. Из них следует, что процесс концентрирования протекает со скоростью порядка 10^{-5} ммоль/Г·с. При этом значения эффективных коэффициентов диффузии при сорбции МПГ имеют порядок 10^{-8} см²/с, характерный для внутридиффузионной кинетики и согласующийся с литературными данными для селективных анионитов. Следует отметить, что в случае извлечения платины время полуобмена наступает быстрее, чем для родия. При переходе от хлоридных к сульфатно-хлоридным системам происходит

некоторое снижение скорости сорбционного извлечения платиновых металлов. Это может быть вызвано влиянием присутствующих в них сульфат-ионов. Выдерживание растворов также снижает скорости извлечения платиновых металлов по сравнению со свежеприготовленными растворами. Таким образом, кинетические параметры согласуются с нашим представлением о селективности процесса.

Таблица 6 – Кинетические параметры для сорбции Pt и Rh из смешанных растворов ($C(\text{Pt}, \text{Rh})=0,25$ ммоль/л, молярное соотношение кислот – 1:1)

Марка анионита, (радиус (r), мм)	Кинетические параметры	C(к-г) в свежеприготовленных растворах				C(к-г) в выдержанных растворах	
		Pt		Rh		Pt	Rh
		2,0 М	0,01 М	2,0 М	0,01 М	0,01 М	0,01 М
Хлоридные растворы							
Purolite S 985 (r=0,25)	$D_r \cdot 10^8$, см ² /с	4,2	5,6	3,5	4,2	2,6	1,9
	$t_{1/2}$, с	382	282	460	379	601	854
	$v \cdot 10^5$, ммоль/Г·с	3,4	4,1	2,9	3,1	2,5	2,2
Purolite A 500 (r=0,25)	$D_r \cdot 10^8$, см ² /с	2,0	2,7	1,5	2,0	1,2	1,1
	$t_{1/2}$, с	781	583	1060	792	1298	1523
	$v \cdot 10^5$, ммоль/Г·с	2,0	2,5	2,0	2,3	1,8	1,4
AM-2Б (r=0,4)	$D_r \cdot 10^8$, см ² /с	5,6	9,4	4,2	6,2	3,8	2,7
	$t_{1/2}$, с	739	431	972	653	1082	1481
	$v \cdot 10^5$, ммоль/Г·с	2,1	2,7	1,8	2,6	2,0	1,7
Сульфатно-хлоридные растворы							
Purolite S 985 (r=0,25)	$D_r \cdot 10^8$, см ² /с	3,1	4,3	2,7	3,3	2,3	1,4
	$t_{1/2}$, с	517	365	580	475	696	1136
	$v \cdot 10^5$, ммоль/Г·с	2,6	4,8	2,4	2,6	2,4	1,6
Purolite A 500 (r=0,25)	$D_r \cdot 10^8$, см ² /с	1,8	2,5	1,4	1,9	1,1	1,0
	$t_{1/2}$, с	896	631	1128	828	1400	1585
	$v \cdot 10^5$, ммоль/Г·с	1,8	3,6	1,7	2,2	1,7	1,3
AM-2Б (r=0,4)	$D_r \cdot 10^8$, см ² /с	4,7	8,7	3,8	5,7	3,5	2,7
	$t_{1/2}$, с	870	465	1059	718	1168	1520
	$v \cdot 10^5$, ммоль/Г·с	2,2	3,6	1,9	2,4	1,9	1,2

5. Разработка методики разделения комплексных ионов Pt (II, IV) и Rh (III) и их отделения от сопутствующих ионов цветных металлов и Fe (III)

Извлечение платиновых металлов из растворов переработки содержащего их сырья проводится, как правило, в динамическом режиме. Для установления оптимальных условий проведения эксперимента в динамике было изучено влияние высоты слоя сорбента (1,5, 3,0 и 4,5 см) и скорости пропускания исходных растворов МПГ (1,5, 3,0 и 4,5 мл/мин). В результате, в качестве оптимальных были выбраны следующие условия: $h=3,0$ см, $v_{пр}=1,5$ мл/мин.

Следует отметить, что высокая селективность исследуемых анионитов приводит к тому, что в изучаемых динамических условиях разделения комплексных хлоридов платины (II, IV) и родия (III) не происходит, поскольку оба иона сорбируются одновременно. Это характерно как для хлоридных, так и для сульфатно-хлоридных свежеприготовленных и выдержанных растворов. Таким образом, для успешного разделения МПГ требуется их селективное элюирование. Для этих целей была изучена десорбция комплексов платины и родия после их совместного извлечения на анионитах АМ-2Б, Purolite A 500 и S 985. В качестве десорбентов нами были взяты растворы 2 М KNO_3 , 2 М NH_4SCN и 2 М HCl , а также 1 М раствор тиомочевины в 2 М растворе H_2SO_4 . Выбор десорбентов обусловлен наличием в их составе ионов, обладающих высоким сродством к сорбированным на анионитах ионам МПГ.

Было установлено, что для десорбции платины после её извлечения из исследуемых хлоридных и сульфатно-хлоридных растворов пригоден любой из выбранных реагентов. Для извлечения ионов родия после их сорбции наибольшую десорбирующую способность обнаруживают 2 М раствор HCl . Итак, разделения ионов платиновых металлов, сорбированных на анионитах, можно достичь сочетанием указанных десорбентов, достигая при этом их полного разделения (табл. 7).

Таблица 7 – Результаты по разделению Pt и Rh из свежеприготовленных (а) и выдержанных (б) хлоридных (1) и сульфатно-хлоридных (2) растворов в динамических условиях ($C(Pt, Rh)=0,25$ ммоль/л)

Марка анионита	C(к-т), моль/л	Объёмы десорбентов для полного извлечения ионов металлов, мл							
		десорбция платины				десорбция родия			
		2М NH_4SCN		2 М KNO_3		2М HCl		1М Thio в 2М H_2SO_4	
		1	2	1	2	1	2	1	2
Purolite S 985	(а) 2,0	150	155	165	170	160	165	295	295
	(а) 0,01	160	160	175	180	170	170	320	320
	(б) 0,01	210	210	220	225	210	210	345	350
Purolite A 500	(а) 2,0	120	125	140	140	140	145	275	280
	(а) 0,01	140	140	160	160	150	155	300	305
	(б) 0,01	190	190	205	210	185	190	330	330
АМ-2Б	(а) 2,0	140	140	150	155	150	155	280	285
	(а) 0,01	145	145	170	170	160	160	305	305
	(б) 0,01	200	205	210	210	200	200	335	335

Различия в объемах десорбентов, требуемых для элюирования платиновых металлов, соответствуют выявленной ранее селективности анионитов к ионам МПГ функциональных аминогрупп по сравнению с ЧАО. Кроме того, при десорбции Pt и Rh из всех исследуемых анионитов наблюдается увеличение требуемых для этого объемом десорбентов при снижении кислотности исходных растворов платиновых металлов, а также при их “старении”, что может быть следствием большей кинетической инертности комплексов платины и родия в таких растворах.

Разработанная методика апробирована на модельных растворах, содержащих различные количества платиновых металлов. Результаты представлены в табл. 8 для сильноокислых сред. Для прочих систем были получены аналогичные результаты. Из представленных данных видно, что при высоком содержании платины и родия увеличивается ошибка, то есть растут потери указанных металлов при десорбции. Для их устранения требуется увеличение объемов десорбентов на их извлечение.

Таблица 8 – Извлечение платины (II, IV) и родия (III) после сорбции из сильноокислых хлоридных растворов при помощи 2 М NH₄SCN и 2 М HCl ($n=5$, $P=0,95$)

Извлечение платины					Извлечение родия				
Введено при сорбции, мг	Найдено после сорбции, мг	Найдено после десорбции, мг	$S_r \cdot 10^3$	ε , %	Введено при сорбции, мг	Найдено после сорбции, мг	Найдено после десорбции, мг	$S_r \cdot 10^3$	ε , %
Purolite S 985									
0,100	0,099±0,001	0,098±0,001	0,8	-1	0,100	0,099±0,001	0,098±0,001	0,8	-1
0,250	0,246±0,002	0,242±0,002	0,7	-2	0,250	0,228±0,003	0,210±0,002	0,8	-8
0,500	0,472±0,003	0,446±0,004	0,7	-6	0,500	0,384±0,004	0,337±0,003	0,7	-12
1,000	0,907±0,007	0,548±0,005	0,7	-40	1,000	0,397±0,004	0,338±0,003	0,7	-15
Purolite A 500									
0,100	0,099±0,001	0,098±0,001	0,8	-1	0,100	0,099±0,001	0,098±0,001	0,8	-1
0,250	0,244±0,002	0,238±0,002	0,7	-2	0,250	0,168±0,002	0,156±0,002	1,0	-7
0,500	0,453±0,003	0,444±0,003	0,5	-2	0,500	0,184±0,003	0,166±0,002	1,0	-10
1,000	0,896±0,007	0,573±0,005	0,7	-36	1,000	0,188±0,002	0,170±0,002	0,9	-10
AM-2Б									
0,100	0,099±0,001	0,097±0,001	0,8	-2	0,100	0,099±0,001	0,098±0,001	0,8	-1
0,250	0,244±0,002	0,238±0,002	0,7	-2	0,250	0,159±0,002	0,151±0,002	1,1	-5
0,500	0,448±0,004	0,440±0,004	0,7	-2	0,500	0,174±0,002	0,161±0,002	1,0	-7
1,000	0,890±0,006	0,570±0,005	0,7	-36	1,000	0,176±0,002	0,162±0,002	1,0	-8

Как указывалось ранее, в растворах переработки первичного и вторичного сырья, содержащего платиновые металлы, нередко содержатся ионы цветных металлов и железа (III). Их присутствие может оказывать мешающее влияние на извлечение благородных металлов, ввиду чего для дальнейшего использования растворов МПГ, полученных после их разделения, необходимо также отделение их от сопутствующих ионов.

Таблица 9 – Влияние посторонних ионов на сорбцию Pt и Rh из сильноокислых хлоридных растворов ($m(\text{Pt})=0,488$ мг, $m(\text{Rh})=0,257$ мг, $n=5$, $P=0,95$)

Me	Избыток	Извлечено Pt без посторонних ионов, мг	Извлечено Pt с посторонними ионами, мг	ε , %	Извлечено Rh без посторонних ионов, мг	Извлечено Rh с посторонними ионами, мг	ε , %
Purolite S 985							
Ni	10	0,458±0,003	0,448±0,004	-2	0,230±0,005	0,228±0,005	-1
Co	10		0,452±0,007	-1		0,227±0,007	-1
Cu	10		0,451±0,006	-2		0,229±0,004	0
Zn	10		0,453±0,004	-1		0,227±0,003	-1
Fe	3		0,380±0,005	-17		0,193±0,002	-16
Purolite A 500							
Ni	10	0,441±0,004	0,438±0,004	-1	0,159±0,004	0,157±0,003	-1
Co	10		0,435±0,008	-1		0,156±0,002	-2
Cu	10		0,438±0,007	-1		0,158±0,004	-1
Zn	10		0,437±0,006	-1		0,157±0,005	-1
Fe	3		0,365±0,004	-17		0,129±0,003	-19
AM-2Б							
Ni	10	0,444±0,004	0,441±0,008	-1	0,155±0,003	0,153±0,002	-1
Co	10		0,443±0,004	0		0,153±0,002	-1
Cu	10		0,441±0,005	-1		0,155±0,003	0
Zn	10		0,443±0,006	0		0,154±0,002	-1
Fe	3		0,371±0,004	-16		0,124±0,003	-20

Результаты по исследованию влияния посторонних ионов на сорбцию платины и родия в статических условиях приведены в табл. 9 для сильноокислых хлоридных сред. Для других систем были получены аналогичные результаты. В результате нами было установлено, что ионы Ni (II), Cu (II), Co (II) и Zn (II) в 10-кратных избытках не оказывают влияния на извлечение ионов благородных металлов из хлоридных и сульфатно-хлоридных растворов на исследуемых анионитах (табл. 9). В отличие от цветных металлов присутствие ионов Fe (III) оказывает существенное мешающее влияние на сорбцию платины и родия в 3-кратном избытке (табл. 9). На это указывает увеличение значений относительной погрешности при извлечении МПГ из таких растворов.

В динамических условиях также присутствие посторонних ионов цветных металлов не оказывало влияния на сорбцию Pt и Rh. Такое поведение сорбентов может быть связано с большей их избирательностью по отношению к более устойчивым хлоридным комплексам платины (II, IV), родия (III) и железа (III), поэтому сорбционные центры анионитов занимают комплексные хлориды этих металлов. Подобное поведение анионитов позволило отделить ионы платиновых металлов от ионов цветных металлов на стадии сорбции. Дальнейшее разделение Pt, Rh и Fe проводили их десорбцией с анионитов. Пропусканием 0,01 М HCl аниониты отмывали от железа. Далее пропусканием 2 М раствора NH₄SCN или 2 М раствора KNO₃ из сорбентов полностью извлекались ионы платины. После промывки анионитов водой оставшийся в них родий элюировали 2 М раствором HCl или 1 М раствором Thio в 2М H₂SO₄. Аниониты после десорбции можно использовать для повторной сорбции

благородных металлов. Следует отметить, что на полную десорбцию ионов платины после их сорбции из свежеприготовленных растворов расходуется до 160 мл 2 М NH_4SCN и до 180 мл раствора KNO_3 . При элюировании родия используется до 170 мл 2 М HCl и до 320 мл 1 М Thio в 2 М H_2SO_4 (табл. 7).

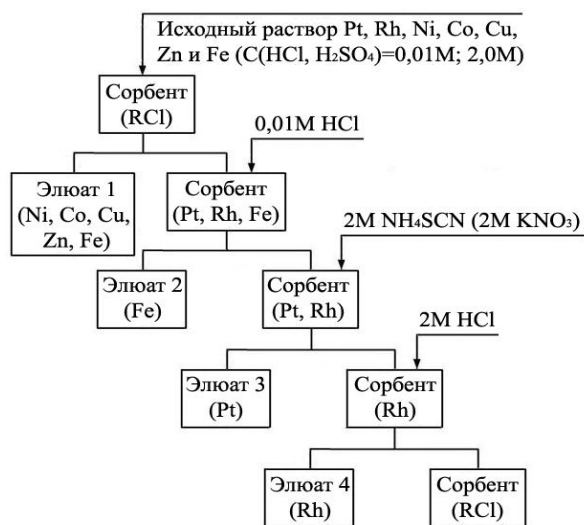


Рис. 3 – Схема разделения платины, родия, цветных металлов и железа после их извлечения на исследуемых анионитах ($C(\text{Pt, Rh})=0,25$ ммоль/л, $C(\text{Ni})=8,30$ ммоль/л, $C(\text{Cu})=7,66$ ммоль/л, $C(\text{Co})=8,30$ ммоль/л, $C(\text{Zn})=7,54$ ммоль/л, $C(\text{Fe})=2,63$ ммоль/л)

Для полного извлечения платиновых металлов из анионитов после их сорбции из выдержанных растворов требуется увеличение объёмов десорбентов. Очевидно, что применение 2 М HCl для элюирования родия является более выгодным как с точки зрения меньших затрат, так и ввиду меньшего времени пропускания элюента благодаря меньшему его количеству. Кроме того, не требуется регенерация анионитов (сорбенты переходят в хлоридную форму). Общая схема разделения указанных ионов металлов на исследуемых анионитах представлена на рис. 3.

Таким образом, аниониты Purolite S 985 и А 500, а также АМ-2Б могут быть рекомендованы для извлечения ионов платины и родия в присутствии ионов

ряда цветных металлов из хлоридных и сульфатно-хлоридных растворов, а для их последующего разделения и отделения от ионов железа (III) необходимо селективное элюирование с применением комбинирования десорбентов.

ВЫВОДЫ

1. На основании исследования сорбционных свойств анионитов с различными функциональными группами в индивидуальных хлоридных и сульфатно-хлоридных растворах были выбраны аниониты Purolite S 985, АМ-2Б и Purolite А 500, проявившие высокое сродство к хлорокомплексам благородных металлов.

2. Экспериментально обоснована не менее высокая эффективность использования сульфатно-хлоридных растворов при извлечении комплексных ионов платиновых металлов из сульфатных сред в сравнении с хлоридными системами.

3. На основании значений кажущихся констант сорбционного равновесия установлено более высокое сродство исследуемых сорбентов по отношению к комплексным ионам платины, чем к ионам родия, которое увеличивается при снижении кислотности контактирующих растворов. Выявлено, что выдерживание растворов в течение трёх месяцев приводит к некоторому снижению селективности анионитов по отношению к благородным металлам.

4. Методами КР- и ИК-спектроскопии установлено, что ионный обмен комплексных ионов платиновых металлов на анионитах Purolite S 985 и АМ-2Б сопровождается дополнительным комплексообразованием с функциональными группами сорбентов. В случае анионита Purolite А 500 сорбция протекает по анионообменному механизму.

5. Показана более высокая скорость сорбции комплексов платины (II, IV) по сравнению с ионами родия (III). При этом скорости процесса снижаются при выдерживании растворов. Установлено, что скорость сорбции на всех анионитах определяется стадией внутренней диффузии. Величины эффективных коэффициентов диффузии имеют порядок 10^{-8} см²/с.

6. Выявлено, что разделение платины и родия можно осуществить селективным элюированием посредством комбинирования различных десорбентов (растворы тиоцианата аммония, хлороводородной кислоты, нитрата калия, тиомочевины в среде серной кислоты). Разработана и апробирована на модельных растворах методика извлечения и разделения платины и родия.

7. В результате исследования мешающего влияния посторонних ионов на сорбционное концентрирование платины и родия установлено, что извлечению платиновых металлов не мешают 10-кратные избытки Ni (II), Cu (II), Co (II), Zn (II). 3-кратный избыток ионов Fe (III) снижает извлечение благородных металлов.

8. Разработана методика и предложена схема разделения платины, родия и сопутствующих ионов ряда цветных металлов и железа (III) в хлоридных и сульфатно-хлоридных растворах путём их сорбционного концентрирования на исследуемых анионитах и последующей селективной десорбции.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Kononova O.N., Leyman T.A., **Melnikov A.M.**, Kashirin D.M., Tselukovskaya M.M. Ion exchange recovery of platinum from chloride solutions // Hydrometallurgy. – 2010. – Vol. 100. – P. 161–167.

2. Kononova O.N., Goncharova E.L., **Melnikov A.M.** et al. Ion Exchange Recovery of Rhodium (III) from Chloride Solutions by Selective Anion Exchangers // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2010. – Vol. 28:3. – P. 388–402.

3. Кононова О.Н., Глебова А.С., **Мельников А.М.**, Каширин Д.М., Кононцев С.Г. Сорбционное извлечение родия (III) из хлоридных и хлоридно-сульфатных растворов // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83, Вып. 10. – С. 1628–1634.

4. Kononova O.N., **Melnikov A.M.**, Borisova T.V., Krylov A.S. Simultaneous ion exchange recovery of platinum and rhodium from chloride solutions // Hydrometallurgy. – 2011. – Vol. 105. – P. 341–349.

5. Kononova O.N., Mikhaylova N.V., **Melnikov A.M.**, Kononov Y.S. Ion exchange recovery of zinc from chloride and chloride–sulfate solutions // Desalination. – 2011. – Vol. 274. – P. 150–155.

6. **Melnikov A.M.**, Kononova O.N. Kinetics of Simultaneous Recovery of Platinum (II,IV) and Rhodium (III) from Sulfate-Chloride Solutions on some Anion Exchangers // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 3. – 2011. – № 4. – P. 207–215.

7. Kononova O.N., **Melnikov A.M.**, Borisova T.V. Simultaneous sorption recovery of platinum and rhodium from sulfate–chloride solutions // Hydrometallurgy. – 2012. – Vol. 117–118. – P. 101–107.

8. **Мельников А.М.**, Кононова О.Н., Павленко Н.И., Крылов А.С. Ионнообменные равновесия при совместном извлечении платины (II, IV) и родия (III) из солянокислых растворов // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86, № 6. – С. 1129–1135.

9. **Мельников А.М.**, Кононова О.Н., Озерова Т.А., Лукьяненко А.С. Сорбционное извлечение платины (II, IV) из хлоридных и сульфатно-хлоридных растворов // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, Вып. 10. – С. 1625–1632.

10. **Kononova O.N., Melnikov A.M., Demitrichenko D.S.** Simultaneous Ion Exchange Recovery and Subsequent Separation of Platinum(II, IV), Rhodium(III) and Nickel(II) from Chloride and Sulfate-Chloride Solutions // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2013. – Vol. 31:3. – P. 306–319.

11. Кононова О.Н., **Мельников А.М.**, Борисова Т.В. Способ разделения платины (II, IV) и родия (III) в солянокислых водных растворах // Патент России № 2439175. №2010150624/02; заявл. 09.12.2010; опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1. 7 с.

12. Кононова О.Н., **Мельников А.М.** Способ извлечения и разделения платины и родия в сульфатных растворах // Патент России № 2479651. №2012101022/02; заявл. 11.01.2012; опубл. 20.04.2013, Бюл. № 11. 6 с.

13. **Мельников А.М.** Изучение кинетики сорбционного концентрирования платины (II, IV) из хлоридно-сульфатных растворов // Материалы докладов XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов-2009”. – М., 2009. – С. 36.

14. **Мельников А.М.**, Каширин Д.М. Кинетика сорбции платины (II, IV) из сульфатно-хлоридных растворов отработанных катализаторов // X Юбилейная всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов “Химия и химическая технология в XXI веке”: тезисы докладов конференции. – Томск, 2009. – С. 40.

15. **Мельников А.М.**, Каширин Д.М., Кононова О.Н. Кинетика сорбционного концентрирования платины (II, IV) из сульфатно-хлоридных растворов отработанных катализаторов некоторыми анионитами // Актуальные проблемы химической науки, практики и образования: сборник статей Международной научно-практической конференции. Ч. 1. – Курск, 2009. – С. 146–149.

16. **Мельников А.М.**, Борисова Т.В., Каширин Д.М. Равновесие и кинетика сорбционного извлечения платины (II, IV) и родия (III) при совместном присутствии из хлоридных и сульфатно-хлоридных растворов отработанных катализаторов // XI Всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов “Химия и химическая технология в XXI веке”: тезисы докладов конференции. – Томск, 2010. – С. 104–105.

17. Каширин Д.М., **Мельников А.М.**, Кононова О.Н. Сорбционное извлечение платины (II, IV) и родия (III) из хлоридных растворов отработанных катализаторов // Цветные металлы-2010: сборник докладов второго международного конгресса. – Красноярск, 2010. – С. 782–790.

18. **Мельников А.М.**, Кононова О.Н., Каширин Д.М. Кинетика сорбции платины (II, IV) из выдержанных сульфатно-хлоридных растворов отработанных катализаторов // Сборник тезисов докладов XIX Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов Ч. 1. – Новосибирск, 2010. – С. 115.

19. **Мельников А.М.**, Борисова Т.В., Каширин Д.М., Кононцев С.Г. Сорбционное концентрирование и кинетика сорбции платины (II, IV) и родия (III) при совместном присутствии из хлоридных и сульфатно-хлоридных растворов отработанных катализаторов // Молодежь и наука: Сборник материалов VI-й Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых [Электронный ресурс]. Красноярск: Сибирский Федеральный университет, 2011.

20. **Мельников А.М.** Ионнообменные равновесия при совместном извлечении Pt (II, IV) и Rh (III) из солянокислых сред анионитами / Материалы Международного молодежного научного форума “Ломоносов-2011” [Электронный ресурс]. М.: МАКС Пресс, 2011.

21. Обвёрткин И.В., Мельников А.М. Статика и динамика сорбционного извлечения платины (II, IV) из солянокислых растворов // Материалы XLIX Международной научной студенческой конференции “Студент и научно-технический прогресс”: Химия. – Новосибирск, 2011. – С. 155.

22. Мельников А.М., Обвёрткин И.В. Сорбционное извлечение Pt (II, IV) из хлоридных растворов на селективных анионитах // Материалы XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием “Химия и химическая технология в XXI веке”. Т. 1. – Томск, 2011. – С. 291–293.

23. Мельников А.М., Кононова О.Н., Обвёрткин И.В. Физико-химические основы сорбционного извлечения платины и родия при совместном присутствии некоторыми анионитами из сульфатно-хлоридных растворов // Актуальные проблемы химической науки, практики и образования: сборник статей II Международной конференции, посвящённой международному году химии. – Курск, 2011. – С. 133–136.

24. Мельников А.М., Кононова О.Н., Демитриченко Д.С., Борисова Т.В. Сорбционное извлечение и последующее разделение платины (II, IV), родия (III) и никеля (II) из хлоридных и сульфатно-хлоридных растворов отработанных катализаторов // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т. 3: тезисы докладов – Волгоград, 2011. – С. 260.

25. Кононова О.Н., Мельников А.М., Леконцева М.В. Сорбционное концентрирование кобальта (II) из хлоридных растворов на селективных анионитах // Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ-2011): сборник материалов XIII Международной конференции. – Воронеж, 2011. – С. 367–370.

26. Мельников А.М., Кононова О.Н. Сорбционное извлечение и разделение платины (II, IV) и родия (III) из хлоридных растворов в статических и динамических условиях // Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ-2011): сборник материалов XIII Международной конференции. – Воронеж, 2011. – С. 371–373.

27. Мельников А.М., Кононова О.Н. Сорбционное извлечение Pt и Rh из выдержанных хлоридных и сульфатно-хлоридных растворов на некоторых анионитах и их последующее разделение путём десорбции // Химическая технология 2012 (Сборник тезисов докладов). Т. 4. – М., 2012. – С. 172–174.

28. Дуба Е.В., Мельников А.М. Ионообменное извлечение ионов железа (III) из солянокислых растворов // Менделеев-2012. Т. 1 Аналитическая химия. Тезисы докладов. – СПб., 2012. – С. 172–174.

29. Дуба Е.В., Мельников А.М. Сорбционное концентрирование ионов платины (II, IV) и железа (III) при совместном присутствии и отделение ионов платины (II, IV) от ионов железа (III) // Материалы XIX Молодежной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов”. – М., 2012. – С. 22.

30. Мельников А.М. Равновесия и кинетика сорбции комплексов платины (II, IV) и родия (III) при совместном присутствии из хлоридных и сульфатно-хлоридных систем некоторыми анионитами // Всероссийский конкурс научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области химических наук и наук о материалах: сборник аннотаций научных работ финалистов конкурса. Ч. 1. – Казань, 2012. – С. 21–22.

31. Мельников А.М., Кононова О.Н. Сорбционное извлечение и последующее разделение Pt(II, IV), Rh(III) и Fe(III) из сульфатно-хлоридных и хлоридных сред // Аналитика Сибири и Дальнего Востока: материалы IX науч. конф. – Красноярск, 2012. – С. 159.

32. Мельников А.М., Кондратьева Н.С., Глебова А.С., Дуба Е.В., Землянская А.И., Кононова О.Н. Сорбционная переработка отработанных катализаторов с использованием селективных ионитов // Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции. Материалы 2-й научной конференции. Ч. 2. – СПб., 2013. – С. 67–69.