

Министерство высшего и среднего специального образования
Республики Узбекистан

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 546.6:546.881

Бургутбоев Саидкарим Абдухат угли

**СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра

по специальности

5A320401 – химическая технология редких и рассеянных элементов

Научный руководитель:

к.т.н. Абдусаломов А.А.

Ташкент – 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	7
1.1 Состояние палладия в хлоридных растворах.....	7
1.2 Сырьевые источники металлов платиновой группы и их переработка .	10
1.2.1 Рудное сырье.....	10
1.2.2 Отработанные катализаторы нефтехимической промышленности .	13
1.3 Аффинаж МПГ	18
1.3.1 Классическая технология	18
1.3.2 Экстракционные методы	20
1.4 Ионообменные методы извлечения палладия и платины	28
1.4.1 Аниониты	29
1.4.2 Комплексообразующие иониты.....	36
1.4.2.1 Иониты с серосодержащими функциональными группами	38
1.4.2.2 Иониты с азотсеросодержащими функциональными группами...	40
1.4.2.3 Прочие комплексообразующие иониты.....	46
II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	49
2.1 Материалы и их подготовка	49
2.1.1 Используемые иониты	49
2.1.2 Получение растворов комплексных хлоридов палладия (II) и синтез тиомочевинных комплексов палладия (II).....	51
2.2 Условия проведения эксперимента.....	51
2.3 Методы анализа	56
III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	58
3.1 Равновесие сорбции.....	58
3.1.1 Влияние концентрации соляной кислоты.....	58
3.1.2 Влияние хлорида аммония	61
3.1.3 Влияние ионов цветных металлов и железа(III) на сорбцию металлов платиновой группы.....	66
3.1.4 Изотермы сорбции палладия(II) из хлоридных растворов в отсутствии ионов посторонних металлов.....	72
3.1.5 Влияние температуры на равновесия сорбции палладия(II)	75
ВЫВОДЫ.....	80
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	81

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. В процессе аффинажа металлов платиновой группы (МПГ) образуются большие объемы отработанных растворов, содержащих МПГ, в том числе, платину и палладий в количествах до нескольких сотен мг/л. Для извлечения МПГ из таких растворов обычно используют методы осаждения их в виде малорастворимых соединений, цементации или электролиза. При этом далеко не всегда достигается глубокое извлечение МПГ из растворов и, кроме того, образуются твердые продукты с низким содержанием МПГ, дальнейшая переработка которых с целью выделения целевых компонентов вызывает существенные затруднения. Представлялось, что лучшие результаты при извлечении МПГ из отработанных аффинажных растворов может обеспечить применение методов ионного обмена, тем более, что имеется большое число публикаций, в которых доказана высокая избирательность некоторых ионитов к МПГ. Тем не менее, в настоящее время при проведении аффинажа МПГ ионный обмен применяется достаточно редко. Связано это, с одной стороны, с тем, что подавляющее большинство работ, в которых рассматривается сорбция МПГ, направлено на выполнение аналитических задач (концентрирование МПГ и их последующее аналитическое определение) и выполнено при использовании экспериментальных образцов ионитов, а работы, посвященные применению ионного обмена для решения технологических проблем, выполнены, в основном, с использованием промышленных конденсационных ионитов, не проявляющих выраженную селективность к МПГ и уступающих по эксплуатационным свойствам полимеризационным ионитам. Имеются определенные проблемы и с выбором ионитов для извлечения платины и палладия из растворов, получаемых при переработке отработанных катализаторов нефтехимической промышленности по технологии, основанной на выщелачивании ценных компонентов путем гидрохлорирования.

Между тем, благодаря прогрессу в области синтеза ионообменных материалов, в настоящее время потребителям стали доступными промышленные полимеризационные ионообменные смолы с разнообразными функциональными группами. Имеются основания надеяться, что благодаря применению некоторых из таких ионитов окажется возможным решить задачи глубокого доизвлечения МПГ из отработанных аффинажных растворов и извлечения платины и палладия из дезактивированных катализаторов нефтехимии.

Цель работы. Изучение сорбции палладия(II) на промышленные полимеризационные иониты с различными функциональными группами из хлоридных растворов в отсутствие и присутствии ионов посторонних металлов, выявление наиболее избирательных ионитов, нахождение условий десорбции палладия из ионитов и оценка возможности применения ионитов для глубокого извлечения палладия из хлоридных растворов различного состава.

Научная новизна. Получены систематические данные о равновесии сорбции палладия(II) на промышленных полимеризационных ионитах с различными функциональными группами в широком диапазоне концентраций соляной кислоты и хлорида аммония в отсутствие и присутствии ионов цинка(II), меди(II), железа(III) и олова(IV).

Установлено, что наиболее высокой избирательностью к палладию(II) при сорбции из хлоридных растворов проявляет ионит с тиомочевинными функциональными группами. Присутствие в солянокислых растворах ионов посторонних металлов, в первую очередь, железа(III) и олова(IV) приводит к снижению сорбции МПГ на анионитах, и незначительно не сказывается на их сорбции на ионите с тиомочевинными функциональными группами. Хлорид алюминия не оказывает существенного влияния на анионообменную сорбцию палладия(II).

Установлено, что наиболее универсальным раствором для десорбции палладия из всех ионитов, кроме ионита с тиольными функциональными

группами, являются подкисленные растворы тиомочевины. Из ионита с тиольными функциональными группами растворами тиомочевины палладий десорбируется не полностью. Из сильноосновного анионита палладий может быть десорбирован раствором аммиака.

Показано, что скорость сорбции палладия(II) из 2 М раствора соляной кислоты как на сильноосновном анионите, так и на ионитах с тиомочевинными и тиольными функциональными группами макропористой структуры лимитируется, главным образом, внутренней диффузией. Скорость сорбции платиновых металлов на сильноосновном анионите выше, чем на комплексообразующих ионитах.

Практическая значимость. Выявлены наиболее избирательные к палладию иониты и показана принципиальная возможность глубокого ионообменного извлечения палладия из кислых маточных растворов после осаждения гексахлорплатината аммония и из маточных растворов после осаждения золота из отработанного электролита процесса электрорафинирования золота; палладия- из слабокислых маточных растворов после осаждения хлорпалладозаммина, платины- из растворов после выделения ее основных количеств цементацией железом и из ренийсодержащих растворов, получаемых при выщелачивании рения из платинорениевых катализаторов при достижении практически полной десорбции палладия и платины из ионитов подкисленным раствором тиомочевины, а также возможность замены анионита ВП-1п на сильноосновный анионит Purolite A 500 для извлечения платины и палладия из растворов после выщелачивания ценных компонентов из отработанных катализаторов нефтехимии.

Положения, выносимые на защиту.

– сравнительные данные о равновесии сорбции палладия(II) на ионитах с различными функциональными группами в широком интервале концентраций соляной кислоты и хлорида аммония в отсутствие и присутствии ионов цветных металлов и железа(III);

- наиболее вероятный механизм сорбции палладия(II) на ионите с тиомочевинными функциональными группами;
- результаты исследования кинетики сорбции палладия(II) на макропористых сильноосновном анионите и ионитах с тиомочевинными и тиольными функциональными группами;
- данные о десорбции палладия из анионитов и комплексообразующих ионитов с помощью различных реагентов;

I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

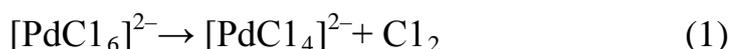
В технологии аффинажа МПГ, как правило, имеют дело с хлоридными растворами. Важнейшей особенностью всех МПГ является их выраженная склонность к образованию в хлоридных растворах отрицательно заряженных хлоридных комплексов.

Поскольку состояние ионов металлов в растворах определяет выбор технологии их извлечения и разделения, представлялось целесообразным прежде чем приступить к рассмотрению методов извлечения и разделения МПГ привести основные сведения об их формах существования в хлоридных растворах.

1.1 Состояние палладия в хлоридных растворах

Палладий в хлоридных растворах может находиться в степенях окисления +2 и +4.

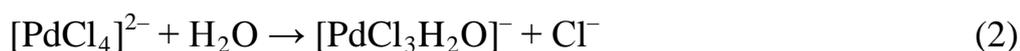
Хлоридные комплексы палладия(IV) устойчивы только в присутствии сильных окислителей, например, хлора [1]. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы $[\text{PdCl}_6]^{2-}/[\text{PdCl}_4]^{2-}$ равен 1,29 В [1]. Известно [2], что в водных растворах происходит внутримолекулярное восстановление палладия. При кипячении водных растворов гексахлорпалладатов последние разлагаются с выделением хлора и образованием тетрахлорпалладатов



Таким образом, в хлоридных растворах палладий обычно присутствует в виде хлоридных комплексов палладия(II), а также продуктов их аквакации и гидролиза. Наибольший практический интерес представляют комплексы типа $\text{M}_2[\text{PdCl}_4]^{2-}$, где М – NH_4^+ , Na^+ , K^+ . Тетрахлорпалладаты натрия, калия и аммония являются хорошо растворимыми, гигроскопичным соединениями,

выделяющимися в виде расплывающейся массы (натриевая соль) или кристаллизующимися в виде игл или призм (калиевая и аммонийная соли) коричневого, золотистого или зеленоватого цвета [3].

Хлоридные комплексы палладия(II) в водных растворах акватируются и гидролизуются легче, чем комплексы других МПГ. Данные о константах устойчивости хлоридных комплексов палладия(II) представлены в работе [4]. В разбавленных по хлорид-иону водных растворах (концентрация хлорид-иона менее 0,1 моль/л) при $\text{pH} < 1,0$ и концентрации палладия(II) $10^{-6} - 10^{-2}$ моль/л образуются плоскоквадратные комплексы типа $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_{4-n}\text{Cl}_n]^{2-n}$, где значение n определяется концентрацией хлорид-иона. При концентрации хлорид-иона выше 1,0 моль/л основной формой является $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. В области концентраций хлорид-ионов 0,1 – 0,5 моль/л сосуществуют комплексы $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$ и $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ [5-7]. С увеличением ионной силы растворов равновесие между этими комплексами смещается в сторону неакватированных форм хлоридных комплексов палладия:



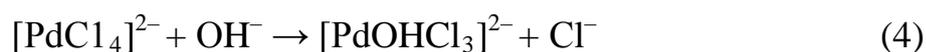
Устойчивость хлоридных комплексов палладия повышается с уменьшением диэлектрической постоянной среды [8], в частности, при переходе к воднодиоксановым средам [9].

Вульфсон и сотр. [10] на основании изучения магнитных свойств с использованием метода рэлеевского рассеяния света высказали предположение, что в растворах с концентрацией палладия более $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л ($\text{pH} = 0$ и концентрации хлорид-иона 1,1 моль/л), возможно, образуются октаэдрические кластеры $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ или $\text{Pd}_6\text{Cl}_{24}$, обладающие антиферромагнитными свойствами.

В работе [11] изучена кинетика реакций аквафикации хлоридных и аквахлоридных комплексов палладия(II) и определены константы скоростей аквафикации. Хлоридный комплекс палладия(II) аквафицируется с высокой скоростью по реакции (2), причем скорость замещения хлорид-иона в

комплексе палладия(II) выше скорости замещения хлорид-иона в аналогичном комплексе платины(II) в $\sim 1,5 \cdot 10^5$ раз. Скорость этой реакции (реакция 2) зависит от температуры и ионной силы раствора.

При подщелачивании водных растворов тетрахлорпалладата натрия образуются продукты, представляющие собой полиядерные комплексы, содержащие гидроксогруппы и молекулы воды, либо коллоидные частицы гидроксида палладия(II). Согласно данным [12], выделение малорастворимых продуктов гидролиза тетрахлорпалладата натрия начинается при pH 3 по реакции

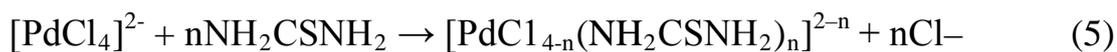


В растворах с pH 6-9 при 25°C ($\mu = 0,5 - 3,0$) возможно образование комплексов $[\text{PdOH}]^+$ и $[\text{Pd}_4(\text{OH})_4]^{4+}$. С ростом концентрации палладия уменьшается относительное содержание моноядерных и увеличивается содержание полиядерных соединений.

Поскольку хлоридные комплексы палладия(II) относятся к числу кинетически лабильных соединений, хлорид-ионы, входящие во внутреннюю координационную сферу палладия(II), легко и быстро замещаются на аммиак с образованием малорастворимой розовой соли Вокелена $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$, которая растворяется в избытке аммиака с переходом палладия в фазу раствора в виде координационно насыщенного аммиачного комплекса $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. При обработке раствора, содержащего тетрааммиакат палладия $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, дозированным количеством соляной кислоты палладий осаждается в виде малорастворимого в воде хлорпалладозаммина $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ (растворимость при 25°C составляет 0,041%) [13].

Характерной особенностью палладия(II) является его склонность к образованию устойчивых комплексов с серосодержащими лигандами, например, с тиомочевинной [3]. Тиомочевинные комплексы палладия(II) заметно более устойчивы, чем хлоридные, поэтому при введении тиомочевины в хлоридные растворы протекает реакция замещения хлорид-ионов, находящихся во внутренней координационной сфере палладия(II), на

молекулы тиомочевины, при этом связь осуществляется преимущественно через атом серы [14]



где n принимает значения от 1 до 4.

Соответствующая хлоридная соль положительно заряженного катиона $[\text{PdCl}_{4-n}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_n]\text{Cl}_{2-n}$ может быть выделена в виде кристаллов при добавлении соляной кислоты. При нагревании кристаллов тиомочевинных комплексов палладия они разлагаются с выделением металлического палладия с примесью серы [13].

1.2 Сырьевые источники металлов платиновой группы и их переработка

1.2.1 Рудное сырье

Важнейшим сырьем для получения платины является шлиховая платина. Зерна шлиховой платины представляют собой сплав МПГ с цветными металлами и железом. Встречающиеся в месторождениях сплавы платины, палладия, иридия, родия с медью, никелем и железом неоднородны по своему строению и химическому составу. В крупных зернах шлиховой платины могут содержаться включения горных пород, различных минералов: самородного золота, свинцовой дроби, серного колчедана и др. Шлиховую платину подразделяют на светлую и темную, содержащую большое количество железа. За счет железа последняя обладает магнитными свойствами. Содержание МПГ в шлиховой платине различается в различных ее фракциях.

Примерный состав шлиховой платины по МПГ приведен в табл. 1 (по данным [19]).

Примерный состав шлиховой платины

Наименование металлов	Содержание, масс. %
Платина	77±5
Иридий	2±0,5
Палладий	0,2±0,1
Родий	0,9±0,3
Рутений	0,03±0,02
Осмий	0,2±0,2
Золото	0,9±0,8
Всего благородных металлов	80±5

Содержание МПГ в сырье зависит не только от его происхождения, но и от вида, способа и качества предварительных операций обогащения. Наиболее существенной примесью в шлиховой платине является железо (13-15%) и медь (~3%), содержание остальных примесей не превышает 1%.

Кроме шлиховой платины сырьем для выделения платиновых металлов является природный осмистый иридий, который из МПГ в основном содержит иридий (от 20 до 40%), осмий (от 14 до 30%), рутений (от 3 до 20%), платину (от 4 до 20%), родий (от 2 до 6%) и палладий.

Наряду с собственно платиновыми рудами, содержащими шлиховую платину, осмистый иридий, а также палладиевую платину, железистую платину, изоферроплатину, платинистый палладий и др., важным сырьевым источником МПГ являются комплексные руды, а именно, медные и медно-никелевые сульфидные руды, при переработке которых платиновые металлы, проходя через пирометаллургические операции, концентрируются в черновом металле и поступают на электролитическое рафинирование никелевых и медных анодов. Причем в зависимости от условий проведения этих операции большее или меньшее количество платиновых металлов

может переходить в сбросные или оборотные продукты, что, в конце концов, приводит к безвозвратным их потерям. В никелевых и медных промышленных анодах, содержащих в качестве примесей сульфидные и оксидные фазы, платиновые металлы равномерно распределены в металлической фазе, образуя кристаллическую решетку замещения. Это приводит к образованию в решетке сплава микроучастков с более положительным равновесным потенциалом. Металлы в этих зонах не растворяются при потенциале работающего анода и остаются в виде нерастворимого осадка - анодного шлама.

Существующие схемы извлечения МПГ из анодных шламов построены на селективном растворении цветных металлов, содержащихся в шламах. Благородные металлы при этом остаются в нерастворенном осадке, который направляют на аффинажное производство. Например, метод сульфатизации основан на том, что сульфиды, оксиды и другие соединения цветных металлов при взаимодействии с концентрированной серной кислотой при температуре выше 150 °С образуют сульфаты, которые при последующем выщелачивании переходят в раствор. Благородные металлы должны концентрироваться в нерастворимом остатке. Твердый остаток, содержащий до 30 % палладия и платины, направляют на аффинаж. Эта схема имеет существенный недостаток - при температуре сульфатизации выше 200°С иридий, родий и рутений более, чем на 95 % переходят в раствор, который направляют в цех электролиза никеля. В процессе очистки электролита от железа благородные металлы теряются с отвальным железистым осадком.

На некоторых предприятиях обогащение шламов осуществляется с использованием пирометаллургических операций. Шлам никелевого электролиза смешивают со шламом медного электролиза, из которого предварительно был удален селен, и эту смесь подвергают окислительно-сульфатизирующему обжигу в печи с механическим перемешиванием. При этом сульфиды меди, никеля и железа переходят в форму сульфатов. Платина и палладий, а также большая часть иридия, родия и рутения, находятся в

огарке в виде свободных металлов. Огарок после обжига выщелачивают 0,5-1,0 М H_2SO_4 при 80-90°C. Сульфаты никеля, меди, железа переходят в раствор. Платина и палладий в растворах после выщелачивания практически отсутствуют. Выщелоченный огарок после сушки направляют на восстановительную плавку и отливку анодов. Плавку ведут в электропечи при 1700 °С. Потери благородных металлов в этом процессе незначительны, так как они коллектируются металлической фазой. Аноды, обогащенные платиновыми металлами, подвергают электролитическому растворению в серноокислом электролите. Продуктами электролиза являются: анодный шлам, катодная медная губка и никелевый раствор. Анодный шлам представляет собой богатый платиновый концентрат. Катодную медную губку растворяют в серной кислоте, в результате чего медь переходит в раствор, а остаток является другим концентратом платиновых металлов. Никелевый раствор выводят на операцию цементации перешедших в раствор родия и части рутения никелевым порошком при 90-100 °С. Осадок является также платиновым концентратом. В дальнейшем концентраты МПГ поступают на аффинаж.

1.2.2 Отработанные катализаторы нефтехимической промышленности

Одним из наиболее важных вторичных сырьевых источников МПГ являются отработанные катализаторы процессов нефтепереработки: это катализаторы на основе активного оксида алюминия с введенными в него палладием, платиной или платиной в сочетании с рением. При этом содержание палладия в катализаторах может достигать 2-4, платины и рения - по 0,3 масс. % каждого.

При эксплуатации катализаторов уменьшается поверхность и каталитическая активность носителя - оксида алюминия, и происходит укрупнение мелких кристаллов платины или палладия. Однако главную роль

в отравлении катализаторов играют отложение на их поверхности кокса [20-22]. Обычно кокс выжигают при температуре 550-700°C. Платинорениевые катализаторы во избежание потерь рения в виде летучего гептаоксида рекомендуется обжигать при температуре не выше 300-330°C.

Платина и палладий при окислительной регенерации катализаторов в той или иной степени переходит в форму оксидов. Что касается платины, то мнению одних авторов [23], окисление тонкодисперсной металлической платины начинается уже при температуре 100°C, по мнению других - при температуре 500°C и выше [23]. Все авторы сходятся в том, что окислению подвержены только малые кристаллиты палладия и платины (от 1 до 3 нм).

Обычно дезактивированные палладиевые, платиновые и платинорениевые катализаторы перерабатывают гидрометаллургическими методами.

Существует два принципиальных способа переработки дезактивированных катализаторов на основе оксида алюминия, первый из которых заключается в выщелачивании основы - оксида алюминия [24-26], второй - в избирательном выщелачивании из катализаторов ценных компонентов при минимальном растворении носителя [25-33].

При выщелачивании основы путем обработки катализаторов концентрированными растворами щелочей или кислот, обычно серной кислоты, платина и палладий концентрируется в твердом остатке, а алюминий переходит в фазу раствора. Если в состав катализаторов входит рений, он также оказывается в жидкой фазе. При избирательном выщелачивании из катализаторов ценных компонентов платина и палладий (а также рений) переходят в фазу раствора, основная часть носителя - оксида алюминия остается в твердой фазе. Платину и палладий (а также рений) извлекают из растворов с помощью методов осаждения в виде малорастворимых соединений, цементации, ионного обмена или жидкостной экстракции.

Например, по способу [24], отработанные платинорениевые катализаторы или спекают с едким натром и затем выщелачивают спек водой, или непосредственно обрабатывают раствором едкого натра в автоклаве. Щелочной раствор, содержащий рений и алюминий, отделяют от осадка, и из твердого остатка, представляющего собой концентрат платины, последнюю извлекают с помощью пиро- или гидрометаллургических методов. Так, по способу [34], твердый остаток для растворения основной массы содержащегося в нем оксида алюминия подвергают кислотной обработке в присутствии неорганического восстановителя (соединений меди(I)) с получением концентрата платиновых металлов. По другому варианту катализаторы обрабатывают концентрированным раствором серной кислоты [25, 29]. При этом, так же, как и при обработке катализаторов раствором едкого натра, растворяется основа - оксид алюминия. Если перерабатывают платинорениевые катализаторы, рений также переходит в раствор. Платина или палладий остаются в неразложившемся остатке.

Основным недостатком способов переработки катализаторов, основанных на растворении основы, являются заметные потери МПГ вследствие их частичного перехода в растворы вместе с оксидом алюминия.

Для сокращения потерь МПГ в растворы, используемые для растворения оксида алюминия, предлагается вводить добавки восстановителей. Так, в работе [35] при обработке отработанных катализаторов, содержащих платину, раствором едкого натра рекомендовано вводить в пульпу формальдегид, изопропиловый спирт и нитрат алюминия, а в работе [36] при обработке катализаторов раствором серной кислоты - соединения меди(I). Также описан способ [37], основанный на использовании в качестве восстановителя на этой стадии углеродсодержащего материала, например, активированного угля, каменного угля или древесных опилок. Однако полностью предотвратить потери МПГ при использовании указанных приемов не удастся, хотя существуют попытки компенсировать переход МПГ в раствор при выщелачивании введением более эффективных

восстановителей - алюминия или цинка в виде порошков или стружки с размером частиц 1-3 мм [38]. Кроме того, не устраняется и другой недостаток, свойственный процессам переработки катализаторов, основанных на растворении основы, а именно, относительно невысокая концентрация МПГ в твердом остатке вследствие неполного выщелачивания носителя - оксида алюминия, и, следовательно, сложность его переработки.

Представляется, что более перспективным является второй принципиальный способ, основанный на избирательном выщелачивании ценных компонентов при минимальном растворении основы. Этот способ основан на выщелачивании из катализаторов платиновых металлов растворами соляной кислоты в присутствии активного хлора.

Описано применение для выщелачивания МПГ из катализаторов растворов царской водки [30-32, 39-43], растворов соляной кислоты, через которые пропускают газообразный хлор (метод гидрохлорирования), растворов соляной кислоты с добавками пероксида водорода, персульфата натрия или хлорной кислоты [30-32]. Как было указано выше, растворы, содержащие МПГ, отделяют от неразложившейся основы, извлекают МПГ путем осаждения в виде малорастворимых соединений, восстановления до металлов цементацией или с помощью метода ионного обмена.

Если в состав катализаторов входит рений, он выщелачивается вместе с платиной. Извлечение рения и солянокислых растворов, содержащих платину, вызывает затруднения. В связи с этим в ряде работ [44, 45] предложено вначале избирательно выщелачивать из платинорениевых катализаторов рений разбавленными растворами кислот (серной, соляной или азотной) или соды с последующим извлечением его из растворов с применением, в основном, метода ионного обмена, а затем выщелачивать платину растворами соляной кислоты высокой концентрации в присутствии окислителей. К сожалению, в процессе выщелачивания рения вместе с ним в раствор переходит до 7-8 % содержащейся в катализаторах платины.

Общим недостатком способа, основанного на выщелачивании из катализаторов МПГ действием растворов соляной кислоты в сочетании с окислителями является, сложность отмывки осадков от ценных компонентов, а это ведет к потерям последних.

На Приокском заводе цветных металлов, г. Касимов Рязанской обл. (ПЗЦМ), дезактивированные катализаторы после их термической обработки и измельчения перерабатывают путем выщелачивания ценных компонентов растворами соляной кислоты в присутствии активного хлора (гидрохлорированием) с последующим извлечением платиновых металлов сорбцией непосредственно из пульпы на анионите ВП-1п без предварительного разделения жидкой и твердой фаз [46]. Сорбированные МПГ вначале пытались десорбировать из анионита растворами аммиака, позднее при десорбции платины растворы аммиака были заменены на подкисленные растворы тиомочевины. При переработке платинорениевых катализаторов вначале проводят избирательное выщелачивание рения разбавленным раствором соляной кислоты с одновременным извлечением рения сорбцией из пульпы на том же анионите (сорбционное выщелачивание), затем выщелачивание платины путем гидрохлорирования с последующим ее извлечением сорбцией из пульпы. Достоинством данной технологии является, прежде всего, устранение из процесса трудоемких операций фильтрации и промывки, что позволяет повысить извлечения целевых компонентов, сократить цикл переработки, снизить эксплуатационные затраты. При этом достигается более полное отделение ценных компонентов от компонентов, входящих в состав основы, десорбаты имеют значительно более высокую чистоту, благодаря чему сокращаются потери платиновых металлов и затраты при последующем проведении аффинажа.

К сожалению, анионит ВП-1п уже давно не производится. Это требует подыскания другого производимого в промышленных масштабах товарного ионита, не уступающего по своей избирательности к МПГ аниониту ВП-1п и способного заменить последний.

1.3 Аффинаж МПГ

1.3.1 Классическая технология

Классическая технология переработки концентратов МПГ большей частью базируются на использовании осадительных методов: селективной кристаллизации (осаждения) труднорастворимых комплексных солей индивидуальных элементов, которые затем отделяют фильтрацией и в дальнейшем доочищают путем перекристаллизации [47, 48]. Упрощенная технологическая схема такого процесса без рассмотрения извлечения малых платиноидов (рутения, родия, иридия и осмия), приведена на рис. 1.

Концентрат растворяют в царской водке, в результате золото, платина и палладий переходят в раствор. В кеке растворения остаются родий, рутений, иридий и серебро. Полученный раствор обрабатывают восстановителем (например, железом(II) либо спиртом для разрушения азотной кислоты и далее сахаром) для осаждения золота и восстановления иридия(IV) и палладия(IV). После этого из раствора выделяют платину в виде малорастворимого гексахлор-платината аммония по реакции 6:



из которого после повторного переосаждения получают губчатую платину.

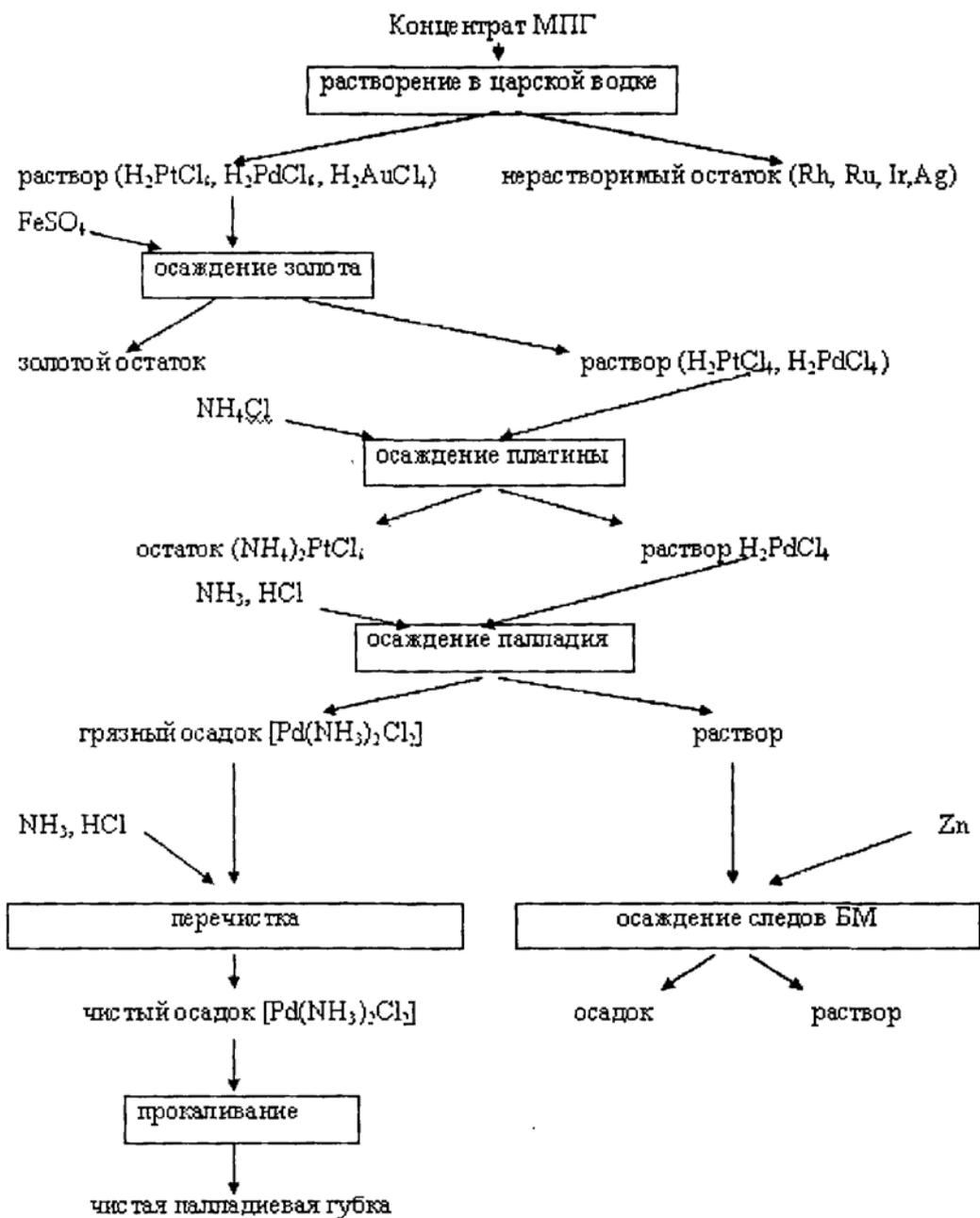
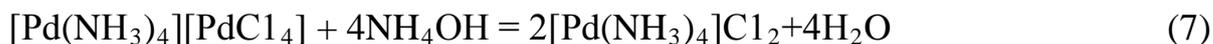


Рис. 1. Традиционная схема аффинажа МПГ

Палладий выделяют в виде хлоропалладозамина, путем последовательного добавления аммиака и соляной кислоты. Вначале выпадает осадок соли Вокелена $[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$, которая, растворяясь в избытке аммиака, образует тетрааминхлорид палладия:



После добавления в раствор соляной кислоты выпадает малорастворимый осадок хлоропалладозамина:



Для перечистки хлоропалладозамин растворяют в аммиаке и повторно осаждают соляной кислотой. Губчатый палладий получают прокаливанием хлоропалладозамина.

Одним из главных недостатков классической технологии, основанной на осаждении малорастворимых соединений платины и палладия, является образование больших объемов маточных и промывных растворов, содержащих МПГ в концентрациях до нескольких г/л. Во избежание потерь МПГ эти растворы должны быть подвергнуты дальнейшей переработке.

Для выделения оставшихся в маточных и промывных растворах МПГ обычно используют метод цементации электроотрицательными металлами - цинковой пылью, железным порошком, алюминием [25, 31] или, реже, метод электролиза - выделение МПГ на катоде [25, 49-52]. При этом образуются большие количества твердых продуктов с низким содержанием МПГ, переработка которых вызывает существенные затруднения.

1.3.2 Экстракционные методы

В последние годы за рубежом и в нашей стране наблюдается тенденция к применению при аффинаже МПГ экстракционных процессов [25]. Экстракционные методы обладают рядом преимуществ перед традиционными осадительными методами: уменьшается число трудоемких операций фильтрации, громоздкое осадительное оборудование заменяется более компактным экстракционным, облегчается автоматизация процесса и т.д.

Вообще, имеется большое число публикаций, посвященных изучению экстракции МПГ. Результаты исследований, проведенных до 1981 г.,

систематизированы в монографии [26], проведенных до 1990 г. - в монографии [25].

Учитывая направленность данной работы, далее будут кратко рассмотрены только вопросы, касающиеся экстракции палладия и платины.

В принципе, для экстракции палладия и платины могут быть использованы экстрагенты различных классов: нейтральные экстрагенты, анионообменные экстрагенты и экстрагенты, способные образовывать комплексные соединения с экстрагируемыми металлами.

Среди нейтральных экстрагентов наиболее широкое распространение в технологии МПГ получил трибутилфосфат (ТБФ), применяемый обычно в смеси с углеводородными разбавителями. Однако это универсальный экстрагент, не проявляющий заметную избирательность к платине и палладию и потому наряду с ними экстрагирующий из солянокислых растворов и другие металлы, находящиеся в форме хлоридных комплексов, в частности, железо(III), олово(IV), сурьму(V), причем хлоридные комплексы, например, олова (IV) экстрагируются ТБФ более эффективно, чем платина(IV). Поэтому, например, в работах [49, 53], предложено при переработке солянокислых растворов после разложения концентратов МПГ, содержащих заметные количества олова, гидрохлорированием вначале проводить экстракцию олова, подбирая количество ступеней экстракции и соотношение потоков водной и органической фазы таким образом, чтобы МПГ при этом еще оставались в водной фазе, и уже после удаления олова проводить их экстракцию. Из органической фазы платину реэкстрагируют водой.

Поскольку палладий и платина в хлоридных растворах находятся в виде анионных комплексов, для их извлечения могут быть использованы анионообменные экстрагенты: амины различной основности или соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАО). Они имеют более высокую емкость и селективность к палладию и платине по сравнению с ТБФ, однако реэкстракция из них МПГ сопряжена с существенными затруднениями.

Тем не менее, например, в работе [41] было предложено извлекать платину и палладий из растворов, получаемых после их выщелачивания из отработанных автомобильных катализаторов, экстракцией аминами или солями ЧАО.

В работе [54] приведены результаты, полученные при разработке экстракционной технологии аффинажа МПГ, основанной на применении анионообменных экстрагентов. В качестве экстрагента первоначально использовался раствор третичных аминов (торговое название Амберлайт LA-2) в растворителе «Солвессо-150». Было установлено, что хотя экстракция платины и палладия проходила весьма эффективно, при их реэкстракции даже концентрированным 12 М раствором соляной кислоты возникали существенные затруднения: реэкстракция палладия и, особенно, платины проходила неполностью. В связи с этим на основе коммерческого экстрагента Амберлайт ДФ-2 путем обработки его монохлороуксусной кислотой был синтезирован модифицированный экстрагент класса аминокарбоновых кислот с брутто-формулой R_2NCH_2COOH . Оказалось, что этот экстрагент по показателям экстракции палладия и платины практически идентичен исходному экстрагенту, а показатели реэкстракции при его использовании заметно улучшились: и палладий, и платина практически нацело переходили в реэкстракт [54]. В результате коллективной экстракции платины и палладия с помощью 10%-ного раствора модифицированного экстрагента в растворителе «Солвессо-150» получают насыщенную органическую фазу, содержащую эти металлы суммарно в количестве 15 г/л при степени их извлечения 99,5-99,9 %. Реэкстракцию проводят концентрированной соляной кислотой. Присутствие в реэкстракте примесей цветных металлов и железа, по мнению авторов, объясняется недостаточной чистотой используемой для реэкстракции кислоты. В частности, содержание железа в технической соляной кислоте составило 50-100 мг/дм³. Из цветных металлов соэкстрагируются только олово и сурьма. Эти элементы не реэкстрагируются соляной кислотой, однако осаждаются в виде

нерастворимых гидроксидов и оксихлоридов при водной промывке органической фазы и таким образом отделяются.

Экстрагенты, экстрагирующие металлы за счет образования с ними комплексных соединений, нашли применение для извлечения, главным образом, палладия. Высокую избирательность к палладию проявляют экстрагенты, содержащие оксимные группы: α - и β -гидроксиоксимы, серосодержащие экстрагенты: органические сульфиды (соединения с тиольными или меркаптогруппами), нефтяные сульфоксиды, а также экстрагенты, в состав функциональных групп которых входят одновременно атомы серы и азота [25, 26]. Благодаря применению таких экстрагентов удается отделить палладий от других МПГ и неблагородных металлов.

α -гидроксиоксимы хорошо экстрагируют палладий из растворов со сравнительно низкой концентрацией соляной кислоты и почти не экстрагируют платину [26]. Например, при экстракции экстрагентом этого класса LIX-63 коэффициенты разделения палладия и платины превышают 100. Из органической фазы палладий реэкстрагируют концентрированным раствором соляной кислоты.

Недостатком α -гидроксиоксимов является их высокая растворимость в концентрированных растворах соляной кислоты. β -гидроксиоксимы менее растворимы. Они также хорошо экстрагируют палладий из растворов с низкой кислотностью. Однако скорость экстракции палладия β -гидроксиоксимами весьма низка. В работе [55] предложено использовать для экстракции палладия(II) из солянокислых и азотнокислых растворов смеси алкилбензофеноноксима с три-*n*-октиламином, ТБФ и изооктиловым спиртом. Показано, что с помощью такого сложного экстрагента оказывается возможной экстракция палладия из растворов с кислотностью до 9 моль/л.

Более широкое распространение в технологии палладия нашли серосодержащие и сероазотсодержащие экстрагенты. Их применение обеспечивает извлечение палладия из растворов в широком диапазоне концентраций соляной кислоты. Так, в работе [56] для избирательного

извлечения палладия из солянокислых растворов (3-6 моль/л по соляной кислоте) в присутствии платины и других МПГ предложено использовать растворы диалкилсульфидов в углеводородном растворителе. Реэкстракция палладия осуществляется растворами аммиака. В работе [57], посвященной изучению экстракции палладия пара-метилфенилалкилсульфидом в зависимости от концентрации хлорид-иона, показано, что с помощью этого экстрагента можно эффективно извлекать палладий из растворов в широком интервале концентрации соляной кислоты и хлорида натрия.

Недостатком органических сульфидов как экстрагентов палладия является сравнительно низкая скорость установления равновесия. В этом отношении преимуществом перед сульфидами обладают экстрагенты, в состав функциональных групп которых входят одновременно атомы серы и азота. Так, в работе [58], посвященной изучению экстракции палладия из солянокислых растворов, содержащих платину, родий, медь, цинк и железо, с помощью N,N'-диметил-N,N'-диоктилтиодигликоламида, установлено, что по селективности к палладию этот экстрагент не уступает ди-н-гексилсульфида, а по скорости установления равновесия заметно превосходит последний.

В работе [59] показано, что с помощью ортозамещенных фенолов, содержащих одновременно атомы серы и азота в составе заместителей, в смеси с солями ЧАО, оказывается возможной экстракция палладия из щелочных растворов.

Карманниковым и сотр. [50, 60] предложено использовать для избирательной экстракции палладия из солянокислых растворов более дешевый и доступный экстрагент - нефтяные сульфоксиды в виде 10-40%-ных растворов в керосине. Применение этого экстрагента позволяет извлекать палладий из растворов соляной кислоты концентрации от 2 до 5 моль/л.

Товарных экстрагентов, проявляющих выраженную избирательность к платине, пока не выявлено.

Благодаря своим достоинствам, экстракционные процессы в настоящее время все более широко при аффинаже МПГ, вытесняя традиционную осадительную технологию.

В монографии Меретукова и Орлова [24] приведено описание трех реализованных на практике экстракционных процессов аффинажа МПГ: Оупним-процесса, Инко-процесса и МРР-процесса.

В любом случае первой стадией аффинажа является растворение концентрата МПГ в царской водке или в соляной кислоте при пропускании газообразного хлора (метод гидрохлорирования).

В Оупним-процессе [54] оставшийся концентрат «малых» платиноидов (рутений, родий, иридий и осмий) сплавляют с алюминием и некоторым количеством железа, и после удаления цветных металлов обработкой раствором соляной кислоты переводят МПГ в раствор гидрохлорированием и перерабатывают по отдельной ветке, в то время как в Инко-процессе раствор после растворения неразложившегося остатка, содержащего «малые» платиноиды, смешивают с раствором после разложения исходного концентрата. Далее, в Оупним-процессе головной раствор кипятят для удаления избытка соляной кислоты и разбавляют до концентрации свободного хлорида около 1 моль/л, после чего проводят восстановление золота и серебра диоксидом серы. Раствор снова кипятят в течение 1 ч, после чего проводят фильтрацию для отделения золота и серебра. После этого проводят коллективную экстракцию платины и палладия 10%-ным раствором модифицированного обработкой монохлоруксусной кислотой экстрагента Амберлайт LA-2 (брутто формула экстрагента – R_2NCH_2COOH) в растворителе «Солвессо-150». Реэкстрагируют платину и палладий концентрированной соляной кислотой. Далее проводят селективную экстракцию палладия из реэкстракта 50 %-ным раствором ди-н-гексилсульфида в «Солвессо-500», емкость раствора которого по палладию достигает 80 г/л. Реэкстракцию палладия проводят раствором аммиака. При этом содержание платины в палладиевом реэкстракте не превышало 0,0005%.

по отношению к палладию. Резкстракт обрабатывают раствором соляной кислоты и осаждают хлорпалладозамин, прокаливанием которого получают металлический палладий. Из рафината осаждают платину в виде гексахлорплатината аммония.

В Инко-процессе [61] переработку растворов ведут следующим образом. Вначале проводят двухступенчатую непрерывную противоточную экстракцию золота дибутилкарбитолом в стеклянных смесителях-отстойниках типа «Кор-нинг-Квикфит». Рафинат, содержащий менее 0,0001% золота, направляют на экстракцию палладия 25 %-ным раствором диоктилсульфида в растворителе «Эссо Изопар М». Так как время достижения равновесия при экстракции палладия велико (требуется несколько часов), процесс ведут в периодическом режиме в реакторе с механическим перемешиванием. Исходное соотношение фаз регулируют таким образом, чтобы содержание палладия в органической фазе достигало 52 г/дм², при этом в рафинате остается менее 0,0001% Pd. Насыщенную органическую фазу промывают соляной кислотой, затем палладий реэкстрагируют водным раствором аммиака. После извлечения палладия рафинат подкисляют до достижения концентрации HCl 5-6 моль/л и платину экстрагируют 60%-ным раствором ТБФ в разбавителе «Изопар-М» с добавлением 5% изодеканола. Экстракцию платины проводят в четырехступенчатой непрерывно действующей установке при соотношении фаз О:В = (5-10):1, насыщенную органическую фазу промывают два раза 5-6 М раствором HCl, затем также в две ступени проводят реэкстракцию платины водой. Последующее осаждение платины из реэкстракта хлористым аммонием позволяет получать металл чистотой 99,95 %.

В MRR-процессе [62, 63], так же, как в Инко-процессе, при переработке продуктивных растворов вначале проводят экстракцию золота дибутилкарбитолом. После извлечения золота палладий экстрагируют экстрагентом класса гидроксиоксимов LIX 64N. Так как скорость экстракции палладия этим экстрагентом невелика, в состав органической фазы вводят

«ускоряющую» добавку – органический амин. При умеренной кислотности исходного водного раствора вместе с палладием экстрагируется медь, которая удаляется при промывке органической фазы разбавленной кислотой. Реэкстрагируют палладий 6 М раствором HCl. После отгонки рутения и осмия платину из рафината экстрагируют три-н-октиламином (ТОА). Затем окисляют иридий до четырехвалентного состояния и извлекают его также экстракцией ТОА. На заключительной стадии аффинажа родий извлекают ионообменной сорбцией (ионит не указан).

Описание еще одного варианта экстракционной технологии приведено в патенте [56]. Вначале проводят отгонку рутения и осмия. Затем, так же, как в Инко-процессе и МРР-процессе, из раствора экстрагируют золото дибутилкарбитолом. После этого проводят последовательную экстракцию вначале палладия диалкилсульфидом и затем платины ТБФ после восстановления иридия до трехвалентного состояния, после чего иридий переводят в четырехвалентное состояние и извлекают экстракцией ТБФ. Родий из рафината осаждают в виде родиевой черни, обрабатывая раствор муравьиной кислотой или цинком.

Экстракционная схема аффинажа МПГ реализована на Приокском заводе цветных металлов (ПЗЦМ), г. Касимов. Технология была разработана и внедрена Карманниковым и сотр. ГИРЕДМЕТА при участии специалистов ПЗЦМ и базируется на патентах [64-68]. Не вдаваясь в детали этой технологии, отметим только, что экстракция палладия на ПЗЦМ проводится раствором нефтяных сульфоксидов в керосине. Реэкстракцию палладия во избежание образования при реэкстракции третьей фазы - осадков дихлорпалладозамина, осуществляют в две стадии, вначале раствором NaCl 200 г/л, затем раствором смеси NH_4Cl 80 г/л и Na_2CO_3 100 г/л. Экстрагент отмывают от соды водой и промывают раствором NH_4Cl . Реэкстракты палладиевого каскада поступают на операцию осаждения хлорпалладозамина и получение конечных продуктов - металлических порошков либо слитков. Платину экстрагируют ТБФ. Поскольку олово(IV),

присутствующее в растворах, экстрагируется ТБФ лучше, чем платина, перед экстракцией платины растворы очищают от олова экстракцией тем же экстрагентом и только после удаления олова проводят экстракцию платины. Реэкстракцию олова проводят солянокислым раствором (3-4 моль/л по соляной кислоте) хлорида железа(III) (60-80 г/л FeCl_3), затем ТБФ очищают от железа промывкой раствором 0,1 моль/л соляной кислоты или водой. Платину реэкстрагируют водой и выделяют из реэкстракта в виде гексахлорида аммония. Рафинат после извлечения платины обрабатывают хлоратом натрия для окисления иридия, после чего экстрагируют иридий(IV). Для извлечения МПГ из маточных и промывных растворов используют метод электролиза в проточном электролизере, основанный на применении трехмерных электродов (катодов) [49, 50-51].

Следует отметить, что несмотря на все достоинства экстракционных технологий, их применение не снимает проблему доизвлечения МПГ из маточных и промывных растворов. Так, практика показывает, что даже применение такого в целом мощного метода, как электролиз с использованием трехмерного электрода не позволяет снизить остаточную концентрацию МПГ в отработанных растворах ниже 50-100 мг/л. В связи с этим сбросные растворы аффинажного производства на ПЗЦМ в настоящее время упаривают до образования солей и оставляют на хранение до «лучших» времен.

1.4 Ионообменные методы извлечения палладия и платины

Ионообменные методы получили широкое распространение для извлечения, концентрирования и разделения МПГ.

Среди различных ионообменных материалов для извлечения и разделения МПГ наиболее широкое распространение получили аниониты и так называемые комплексообразующие иониты.

Катиониты, главным образом, сульфокатиониты находят применение только для отделения МПГ от примесей неблагородных металлов, находящихся в растворах в виде катионов, путем сорбции последних из слабокислых растворов [1, 69-72]. МПГ, находящиеся в растворах в виде комплексных анионов, при этом катионитами не задерживаются и остаются в растворах. Иногда катиониты применяются также при разделении МПГ, в частности, для отделения палладия от других МПГ.

1.4.1 Аниониты

Поскольку МПГ в растворах находятся, главным образом, в анионной форме, естественно, что для их извлечения и разделения наибольшее распространение получили анионообменные смолы.

Одной из первых работ, в которой приведены данные по сорбции платины и палладия из хлоридных растворах на синтетических анионообменных смолах, является работа Сасмана и Находа, которая была опубликована в 1949 г. и переведена на русский язык в 1951 г. [73]. В этой работе было показано, по емкости по гексахлорплатинат-иону конденсационные слабоосновные аниониты (аниониты, синтезированные на основе алифатических аминов, и анионит марки Эсмеральдин) на 20-40 % превосходят активные угли. Попытки авторов десорбировать из анионитов платину растворами аммиака оказались неудачными: даже горячим раствором аммиака десорбировалось не более 35 % поглощенной платины. Применение растворов соды дало еще худшие результаты. В связи с этим было предложено сжигать насыщенный платиной анионит, а золу растворять в царской водке. Емкость тех же анионитов по тетрахлорпалладат-иону в 1,5-2,0 раза ниже, чем по гексахлорплатинат-иону.

В дальнейшем было опубликовано много работ, посвященных изучению сорбции МПГ на анионитах и применению последних для

извлечения и разделения МПГ, главным образом, в аналитических целях, результаты которых систематизированы в монографиях [69-71, 74].

Для извлечения МПГ могут быть использованы как сильно-, так и слабоосновные аниониты.

Коркишем и Клаклом [75] проведены систематические исследования сорбции золота и МПГ из солянокислых растворов на сильноосновном анионите Дауэкс 1. Показано, что при повышении концентрации соляной кислоты от 1,2 до 12 моль/л сорбция всех МПГ на сильноосновном анионите снижается, при этом коэффициенты распределения платины(IV) и платины(II) во всем интервале концентраций соляной кислоты в среднем на порядок выше, чем палладия(II).

Аналогичные результаты были получены позднее в работе [76] при изучении сорбции МПГ на отечественном сильноосновном анионите АВ-17.

Показана возможность селективного выделения платины и палладия из солянокислых растворов, содержащих железо, медь и никель сорбцией на сильноосновных анионитах Permutit ES и Dowex 1 [69].

Существенные затруднение вызывает десорбция МПГ из сильноосновных анионитов. Описано применение для десорбции палладия из сильноосновного анионита Амберлайт IRA-400 9 М раствора соляной кислоты, 1 М раствора NaOH, растворов аммиака, для десорбции платины - растворов HNO₃, HClO₄, растворов смесей NaOH с NaCl [1, 69, 70-72, 74].

Если сравнивать сильно- и слабоосновные аниониты, то многие авторы считают, что по избирательности к МПГ аниониты различной основности не слишком различаются [72-78] и даже, более того, некоторые авторы высказывают мнение, что сильноосновные аниониты превосходят в этом отношении слабоосновные аниониты [79]. Так, Борбат и сотр. в работе [79], посвященной изучению сорбции палладия на анионитах на основе сополимера стирола и дивинилбензола Россион-5 (гелевый сильноосновный анионит с бензилтриметиламмониевыми функциональными группами) и Россион-10 (макропористый слабоосновный анионит с первичными,

вторичными и третичными аминогруппами) утверждают, что обменная емкость ионита Россион-5 по палладию в диапазоне pH от 0 до 6 вдвое выше емкости аниона Россион-10. При этом время полусорбции палладия на анионитах Россион-5 (гелевый) и Россион-10 (макропористый) составляет 0,5 и 2 ч соответственно, что достаточно странно, если учитывать различия в морфологии матрицы этих анионитов. Более того, как показали авторы [79], анионит Россион-5 обладает селективностью по отношению к палладию(II) при сорбции из слабых кислотных растворов (pH 3,2-4,1), в то время как анионит Россион-10 в этих условиях также поглощает медь(II). В то же время в работах [72-78] в результате опробования более чем 30 марок товарных анионитов отечественного производства было показано, что наиболее высоким сродством к МПГ (на примере платины(II), платины(IV) и родия(III)) обладают слабоосновные конденсационные аниониты типа АН-31 с полиэтиленполиаминными функциональными группами и макропористый сильноосновный анионит АВ-17-10П. К тому же аниониты АН-31 и АВ-17-10П обладают хорошими кинетическими характеристиками. Процесс сорбции платины на этих анионитах практически завершается за 1,0 ч. При этом относительная скорость обмена на пористом анионите АВ-17-10П выше, чем на гелевом анионите АН-31. Установлено, что при увеличении концентрации NH_4Cl в растворе сверх 0,06 моль/л сорбционная ёмкость обоих анионитов по платине снижается приблизительно в 2 раза, а при увеличении концентрации NH_4Cl сверх 0,36 моль/л - в 5 раз.

В то же время другие авторы отдают предпочтение слабоосновным анионитам. При этом и авторы [72-78], считающие, что по избирательности к МПГ сильноосновный анионит АВ-17-10П не уступает слабоосновному аниониту АН-31, при выборе ионита для доизвлечения МПГ из отработанных растворов аффинажа платины предпочтение отдали все же слабоосновному аниониту АН-31.

Действительно, если сильноосновные аниониты сорбируют МПГ из хлоридных растворов по чисто анионообменному (ониевому) механизму, то

слабоосновные аниониты, в состав функциональных групп которых входят электронодонорные атомы азота, особенно, аниониты, содержащие полиэтиленполиаминные или пиридинсодержащие функциональные группы - как по анионообменному механизму, так и за счет комплексообразования МПГ с функциональными группами ионитов, причем последнее относится к сорбции не только МПГ, но и других переходных металлов (меди, никеля, кобальта, цинка и др.) [80-81]. Естественно, процессы сорбции, протекающие по механизму комплексообразования ионов с функциональными группами ионитов, более избирательны, чем процессы, протекающие по чисто ионообменному механизму.

Систематические исследования сорбции МПГ на различных образцах товарных и экспериментальных слабоосновных анионообменных материалов, находящихся как в гранулированной форме, так и в виде волокон и тканей, проведены Кукушкиным Ю.Н., Симановой С.А. и сотр. [82-87]. Благодаря использованию современных физико-химических методов исследований: ИК-спектроскопии, включая снятие спектров в длинноволновой области, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения, авторам удалось установить основные закономерности сорбции МПГ на слабоосновных анионитах как с алифатическими, так и гетероциклическими (пиридиновыми) аминогруппами из хлоридных растворов, а именно, что из сильноокислых растворов МПГ сорбируются, в основном, по анионообменному (ониевому) механизму с образованием в фазе анионитов внешнесферных ассоциатов: протонированная функциональная группа анионита - отрицательно заряженный хлоридный комплекс металла, в то время как из нейтральных и слабоокислых растворов - за счет образования внутрисферных комплексов депротонированная функциональная группа анионита - ион металла, т.е. по механизму обмена лигандов с частичным замещением находящихся первоначально во внутренней координационной сфере металла хлорид-ионов на функциональную группу анионита. Реакции комплексообразования с

полимерными лигандами могут протекать через стадию акватации или путем непосредственного замещения ацидолигандов. Последнее особенно вероятно для плоскоквадратных комплексов Pd(II).

Существенное внимание в процитированных работах, а также в выполненных позднее работах [88, 89] уделено изучению кинетики сорбции МПГ. Установлено, что при сорбции МПГ на гранулированных слабоосновных анионитах процесс протекает, как правило, в смешаннодиффузионной области, т.е. лимитируется одновременно как внешней, так и внутренней диффузией, в то время как на волокнистых ионитах - преимущественно во внешнедиффузионной области. При переходе от кислых к нейтральным растворам скорость сорбции МПГ уменьшается. Хлоридные комплексы платины(II) сорбируются с несколько более высокой скоростью по сравнению с хлоридными комплексами платины(IV) [89].

К аналогичному выводу относительно механизма сорбции МПГ на слабоосновных анионитах позднее пришли Копылова и сотр. [90] при изучении сорбции хлоридных комплексов палладия(II) на макропористых слабоосновных анионитах АН-221, АН-511 и АН-541, полученных аминированием хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола этилендиамином, диэтилентриамином и полиэтиленполиамином соответственно. По их данным, на депротонированной форме сорбция Pd(II) осуществляется в результате вытеснения хлорид-ионов внутренней координационной сферы Pd(II) аминогруппами анионита с образованием аминоклорокомплексов Pd(II) разного состава, причем с увеличением длины аминокфрагмента возрастает число его возможных конформаций и, как следствие, увеличивается насыщенность первой координационной сферы палладия(II) аминогруппами полимера. На протонированных формах анионита сорбция ионов Pd(II) осуществляется преимущественно в результате анионного обмена противоионов, нейтрализующих заряд протонированных аминокгрупп анионита, на $[PdCl_4]^{2-}$. На частично протонированной форме (pH 2-8) сорбция палладия(II) происходит как за

счет ионного обмена, так и в результате координационного взаимодействия с депротонированными аминогруппами. В фазе анионитов возможно образование и полиядерных координационных центров.

О том же свидетельствуют, например, и результаты работ Анпилогова и сотр. [91, 92], в которых проведено сравнение сорбционных свойств экспериментального гранулированного ионита макропористой структуры с диэтилентриаминными функциональными группами и конденсационного анионита ЭДЭ-10П, содержащим полиэтиленполиаминные функциональные группы, по отношению к платине(IV) и палладию(II) в солянокислых растворах. Помимо данных о формах, в виде которых сорбированные МПГ могут находиться в фазе ионитов, авторами было зафиксировано, что скорость сорбции МПГ на пористом анионите при 20°C значительно выше, чем на гелевом анионите ЭДЭ-10П.

В работе [93] при исследовании сорбция МПГ на макропористом ионите, содержащем этилендиаминные функциональные группы, показано, что с ростом pH раствора до 3 емкость анионита увеличивается. Зафиксирована высокая скорость установления равновесия.

Мнение о различном механизме сорбции МПГ на слабоосновных анионитах из кислых и нейтральных хлоридных растворов разделяют и Мясоедова и сотр. [94-97], и оно является в настоящее время общепринятым.

Десорбция МПГ из насыщенных ими слабоосновных анионитов вызывает существенные затруднения. В связи с этим многие авторы предпочитают не пытаться десорбировать МПГ, а просто озолить насыщенные ими иониты [94-100] или разлагать иониты концентрированными растворами окислителей, в частности, азотной кислоты [77, 78] Такой подход вполне оправдан при решении задач концентрирования МПГ с целью их последующего аналитического определения, но, как представляется, не для технологии.

В патенте [101] предложено проводить десорбцию платину и палладия из макропористого слабоосновного анионита Amberlite IRA-96RF с

вторичными аминогруппами 7-12 М раствором соляной кислоты, содержащим 40-80 г/л FeCl_3 и 0,004-0,013 ммоль/л NaClO_3 . Вообще, эффективность этого способа вызывает сомнения. На ПЗЦМ при сорбционном извлечении МПГ из отработанных катализаторов на винилпиридиновом анионите ВП-1п было предложено десорбировать палладий растворами аммиака, а платину - подкисленными растворами тиомочевины [46]. Эти способы десорбции МПГ реализованы на ПЗЦМ и до настоящего времени используются в производственной практике.

Большая часть процитированных выше работ посвящена исследованию механизма сорбции МПГ на анионитах или направлена на решение аналитических задач. В то же время в ряде публикаций рассматривается возможность применения ионитов этого класса для решения технологических задач, а именно, для извлечения МПГ из отработанных растворов аффинажного производства.

Первой публикацией в этом направлении является, по-видимому, работа Казанцева и сотр. [98], в которой для извлечения МПГ из маточных растворов аффинажного производства были опробованы сильноосновные аниониты АВ-17 и АМП и конденсационные слабоосновные аниониты АН-2Ф, ЭДЭ-10П, АН-22 и АН-31. Показано преимущество слабоосновных анионитов над сильноосновными. При контакте солянокислого раствора (0,7 моль/л по HCl) раствора с анионитами АН-2Ф и ЭДЭ-10П извлекается до 90% МПГ из промывных вод, содержащих до 3,08 г/л по сумме МПГ, в т.ч. 2,4 г/л по платине(IV), 0,38 г/л по палладию и до 2 г/л неблагородных металлов (железа(III), меди, никеля, цинка и кобальта). Насыщенный МПГ анионит выгружали из колонны, высушивали при температуре 105-110°C, после этого сжигали при постепенном нагревании до температуры 600-700°C и выдержке при этой температуре в течении 2 ч. Оставшиеся в растворе МПГ доизвлекали цементацией путем обработки раствора цинковой пылью при расходе 20 г на 1 л раствора.

Как уже упоминалось, в работах [77, 78, 99], посвященных решению той же проблемы, для извлечения МПГ из отработанных аффинажных растворов предложено использовать слабоосновный конденсационный анионит АН-31. Эта технология была реализована, по крайней мере, в рамках опытного производства. По одному из вариантов, насыщенный МПГ ионит разлагали концентрированным раствором азотной кислоты при температуре 70-90°C [77, 78], по другому - озоляли с получением твердого концентрата МПГ. Полное извлечение МПГ из отработанных растворов при использовании анионита АН-31 не достигалось. Доизвлечение МПГ проводилось электролизом на проточном электролизере с объемнопористыми электродами. Волокнистые углеграфитовые катоды после выделения на них МПГ подвергались термической обработке при температуре 600 °С с получением концентрата МПГ с содержанием ценных компонентов 25-33 %.

Как видно из приведенных выше данных, применение конденсационных слабоосновных анионитов, к сожалению, не обеспечивает требуемой глубины извлечения МПГ из отработанных растворов аффинажного производства.

В работе [102] показана возможность глубокого извлечения палладия из солянокислого раствора с рН 0,5, содержащего преобладающие количества меди и никеля, на полимеризационном ионите Дайяион СК-40 с полиэтиленполиаминными функциональными группами. Данные о десорбции палладия в работе не приводятся.

1.4.2 Комплексообразующие иониты

Как следует из раздела 2.4.1, слабоосновные аниониты, в частности, содержащие полиэтиленполиаминные или пиридиновые группы, способны к

сорбции МПГ по механизму комплексообразования последних с функциональными группами анионитов. Поэтому слабоосновные аниониты в этом отношении также можно отнести к группе так называемых комплексообразующих или хелатообразующих ионитов, т.е. ионитов, способных связывать ионы металлов, находящиеся в растворах, в комплексные соединения с их функциональными группами.

Однако изначально слабоосновные аниониты были синтезированы в основном, для решения более общих задач химической технологии, в частности, проблем деионизации воды. Лишь в дальнейшем специальные исследования выявили их способность к специфической сорбции ионов металлов, в том числе, МПГ за счет связывания их в комплексы с функциональными группами, содержащими электронодонорные атомы азота.

В то же время позднее были целенаправленно синтезированы иониты со специфическими функциональными группами, предназначенные как раз для решения задач селективного извлечения ценных компонентов, в том числе, МПГ из растворов сложного состава. Поэтому представлялось целесообразным рассмотреть такие иониты отдельно. Тем более, что по своей избирательности к МПГ относительно ионов других металлов они, как правило, превосходят слабоосновные аниониты.

Обзор работ, посвященных применению комплексообразующих ионитов (включая слабоосновные аниониты) для извлечения и концентрирования МПГ, в основном, в аналитических целях, опубликованных до 2003 г., приведен в работе [104].

Из ионитов этого класса наибольшее распространение для концентрирования и разделения платиновых металлов получили сорбенты, содержащие серо- или одновременно серо- и азотсодержащие функциональные группы.

1.4.2.1 Иониты с серосодержащими функциональными группами

Среди ионитов, в состав функциональных групп которых входят электронодонорные атомы серы, описано применение сорбентов с тиольными группами (меркаптогруппами) и сорбентов, содержащих тиоэфирные группы [105-108].

В работах [109, 110] приведены данные о сорбции платины(II) и родия(III) из солянокислых растворов на ионите, полученном путем сополимеризации поливинилового спирта с акрилонитрилом с последующей обработкой сополимера 10%-м раствором сульфида натрия. Показано, что емкость этого ионита по МПГ практически не зависит от концентрации соляной кислоты (в диапазоне концентраций от 1 до 6 моль/л). При комнатной температуре платина(II) сорбируется с заметно более высокой скоростью, чем родий(III). При повышении температуры (до 98°C) наблюдается тенденция к выравниванию емкостных и кинетических характеристик ионита по отношению к платине(II) и родию(III). Насыщенный платиной ионит в дальнейшем предложено сжигать при температуре 800°C.

В работе [111] показано, что сетчатый полиоргсульфид - сополимер дивинилсульфида с малеиновым ангидридом, избирательно извлекает Pd(II) и Au(III) из соляно- и сернокислых растворов, содержащих большие количества неблагородных металлов. Сорбционная емкость по Pd(II) в 3 N растворе H₂SO₄ составляет 100 мг/г. Авторы предполагают, что процесс сорбции обусловлен донорно-акцепторным взаимодействием анионных комплексов Pd(II) с атомами серы функциональных групп ионита, однако состав образующихся комплексов не установлен.

В работе [112] была изучена сорбция хлорокомплексов МПГ на сополимере стирола с дивинилбензолом, содержащим меркаптогруппы. Плохая кинетика (равновесие сорбции МПГ устанавливается за 6-10 ч) свидетельствует, по мнению авторов, о том, что извлечение связано с

процессом комплексообразования. Уменьшение емкости сорбента при повышении концентрации в растворах соляной кислоты приписано подавлению гидролитических превращений исходных хлорокомплексов в растворе, способствующих реакциям замещения при образовании комплексов с меркаптогруппами полимерного лиганда. Из анализа ИК-спектров авторы предполагают, что при сорбции платины(II) из кислых и нейтральных сред в фазе сорбента образуются плоскоквадратные тиоплатохлорокомплексы типа $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{R-CH}_2\text{-SH})_2\text{Cl}_2]$, а при сорбции палладия(II) - полимерные комплексы с хлоридными мостиками типа $[\text{Pd}(\text{R-CH}_2\text{-SH})\text{Cl}_2]_2$.

В работе [113], посвященной изучению сорбции платины на гликолометилакрилатного геле, содержащем тиольные функциональные группы, показана высокая сорбционная селективность этого ионита к платине в растворах серной и соляной кислот в диапазоне концентраций от 1 до 3 моль/л. При этом коэффициент распределения платины может достигать 10^4 .

Авторами [114] предложен способ выделения и концентрирования следовых количеств платины и палладия на углеродном материале с привитыми сульфогидрильными группами.

В работе [115] показано, что для извлечения микроколичеств платиновых металлов может быть использован полимерный тиоэфир. При использовании 100 мкг сорбента из 50 мл раствора (3 М раствора HCl) за 2 ч можно полностью сорбировать хлорокомплексы Pt, Pd, Rh, Ru до их остаточной концентрации 1 мг/л. Предложена методика определения платиновых металлов в технологических растворах в присутствии Fe, Ni, Co, Cu [85].

Механизм сорбции хлорокомплексов палладия(II) на полимерном тиоэфире изучали в работах [103, 116]. Зафиксировано образование в фазе ионита 4-ех координированного комплекса палладия, во внутренней сфере которого находятся атомы хлора и серы. Установлено, что сорбционные свойства тио-эфира зависят от кислотности среды. Из кислых растворов (3 М

НС1) сорбируются платиновые металлы, золото, ртуть. Сорбция практически необратима, исключение составляет только палладий - 26 % палладия десорбируется при кипячении в 1 М НС1. Показано, что нагревание приводит к разрыву связи S-C и образованию полимерного меркаптида. Реакция с разрывом второй связи S-C с образованием неорганического сульфида, по мнению авторов, не идет.

В работе [113] изложена разработанная авторами методика определения МПГ с их предварительной сорбцией на политиоэфире.

Большинство авторов указывает, что поскольку сорбция МПГ на ионитах с серосодержащими функциональными группами протекает преимущественно с образованием прочных соединений с серой, это, как правило, затрудняет десорбцию МПГ.

Данные о применении ионитов с серосодержащими функциональными группами в технологии МПГ нами не были найдены.

1.4.2.2 Иониты с азотсеросодержащими функциональными группами

В отличие от серосодержащих сорбентов и слабоосновных анионитов в состав функциональных групп ионитов этого типа входят одновременно два типа электронодонорных атомов, которые могут играть роль координационных центров при сорбции МПГ. Этим предопределяется высокое сродство таких ионитов по отношению к МПГ. Как указано в обзоре [104], из ионитов данного класса для концентрирования МПГ применяют, главным образом, иониты с тиамидами и тиомочевинными функциональными группами, а также иониты, содержащие сульфидную серу и алифатический азот и некоторые другие.

Работы Симановой С.А., Кукушкина Ю.Н. и сотр. [104-106], посвященные изучению механизма сорбции МПГ на ионитах с

азотсеросодержащими функциональными группами, в частности, с тиоамидными группами (типа МТИЛОН-Т и МСПВС) показали, что в результате сорбции на этих ионитах платиновые металлы связываются и с атомами азота, и с атомами серой. При этом предполагается, что на первых стадиях сорбции, благодаря протонированию функциональных групп ионитов, сорбция МПГ вначале осуществляется по ионообменному механизму, но в дальнейшем протекают реакции замещения с образованием внутрисферных комплексов МПГ с функциональными группами ионитов, причем координация идет одновременно через атомы азота и серы. Эти воззрения позднее подтвердили результаты работ [117 – 118], посвященных изучению механизма сорбции МПГ ионообменными волокнами с различными функциональными группами. Было показано, что при сорбции платины(II) и платины(IV) на волокнах Глипан-1 с тиосемикарбазидными и Тиопан-2 с диэтилдитиокарбаминатными функциональными группами соответственно, как из нейтральных, так и из кислых растворов. В фазе ионитов образуются внутрисферные комплексы с участием макромолекулярных лигандов, т.е. сорбция идет по механизму комплексообразования. При этом платина(IV) восстанавливается до платины(II). Интересно, что если при сорбции платины на волокне Глипан-1 образуются комплексы, в которых полимерный лиганд координирован к металлу одновременно через атомы азота и серы, то сорбции на волокне Тиопан-2 - комплексы, в которых полимерный лиганд координирован к металлу только через атомы серы. Так же, как при сорбции на волокне Глипан-А с полиэтиленполиаминными функциональными группами, скорость сорбции платины на волокне Глипан-1 из солянокислых растворов заметно выше, чем из растворов хлорида натрия, а скорость сорбции платины(II) выше, чем платины(IV). Скорость сорбции платины(IV) на волокне Тиопан-2 крайне низка: при комнатной температуре этот ионит практически не сорбирует платину(IV). Повышение температуры приводит к ускорению процесса сорбции. Попытка десорбировать платину из волокна

Глипан-1 6 М раствором соляной кислоты оказалась неудачной: степень десорбции платины(II) из этого ионита не превысила 10 %, а платины(IV) - 4%. Авторы [104] вообще считают, что сорбция МПГ на сорбентах этого типа, как правило, необратима. Правда, при этом они высказывают мнение, что в определенных условиях азотсеросодержащие сорбенты могут вести себя подобно анионообменникам и взаимодействовать с МПГ только за счет ионного обмена, и в этом случае возможна десорбция металлов.

В работе [119] изучено взаимодействие платины(II) и платины(IV) с N-аллил-N'-пропилтиомочевинной, ковалентно закрепленной на поверхности кремнезема. Обнаружено, что равновесие устанавливается за малое время (до 10 мин.) и степень извлечения достигает - 98% в широком диапазоне кислотности (от 4 моль/л по соляной кислоте до pH 8). Путем изучения спектров и интенсивности люминисценции доказано, что при взаимодействии платины(II) и платины(IV) с N-аллил-N'-пропилтиомочевинными функциональными группами образуются тиомочевинные комплексы платины(II), т.е. при взаимодействии с N-аллил-N'-пропилтиомочевинной платина(IV) восстанавливается до платины(II).

Шмуклером [120] рассмотрена сорбция палладия на ионообменной смоле с тиомочевинными функциональными группами, и показано, что один тетрахлорпалладат ион взаимодействует с двумя тиомочевинными группами, причем взаимодействие идет в два этапа: вначале происходит обмен хлорид-ионов на тетрахлорпалладат ион, затем происходит образование комплексов через атомы серы.

Авторы [121] привели описание способа получения углеродного материала с азотсеросодержащими функциональными группами и данные по изучению сорбция платины(II) и палладия(II) на нем. Поглощение МПГ авторы объясняют комплексообразованием с привитыми функциональными группами и физической адсорбцией на поверхности материала. Ими было показано, что на полученном сорбенте при концентрации соляной кислоты

более 1 моль/л происходит селективное извлечение платины(II) и палладия(II) из растворов, содержащих катионы цветных металлов (никеля и меди).

В работе [122] исследована сорбция платины(IV) и палладия(II) на экспериментальном ионите Amberlite XAD-4, содержащем дифенилтиомочевинные функциональные группы. Показано, что при увеличении концентрации соляной кислоты до 6 моль/л происходит повышение степени извлечения платины и палладия, и при концентрации соляной кислоты более 4 моль/л степень извлечения составляет более 95%. Показана возможность десорбции МПГ раствором 1-3 моль/л соляной кислоты, содержащем 0,4 моль/л тиомочевины. При этом степень десорбции составила 95%. Выявлено отсутствие влияния ионов сопутствующих металлов: Ca(II), Mg(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II) и Al(III) - в 100-кратном избытке, Mn(II), Ni(II), Cd(II), и Bi(III) - в 500-кратном избытке.

Высокая избирательность ионитов с азотсеросодержащими функциональными группами к МПГ в присутствии больших количеств солей неблагородных металлов предопределила их широкое использование для концентрирования МПГ при анализе различных материалов [104, 105, 107, 109-112, 117]. Сорбционное концентрирование можно выполнять как в статических условиях путем перемешивания или встряхивания раствора с сорбентом, так и в динамических условиях путем пропускания раствора через слой сорбента в колонке или через фильтрующий слой: патрон и т. п. Выбор способа выполнения концентрирования зависит от свойств и вида сорбента и конкретных условий. Описано применение в качестве сорбентов экспериментальных образцов гранулированных синтетических полимерных материалов, волокон, тканей и силикагеля, модифицированного соответствующими азотсеросодержащими реагентами.

Если применению ионитов с азотсеросодержащими функциональными группами для концентрирования МПГ при анализе различных материалов посвящено большое число работ, то применению ионитов этого класса для решения технологических задач уделено значительно меньше внимания.

Существует лишь несколько публикаций, имеющих технологическую направленность.

Прежде всего, рассматривать возможность применения ионитов с азотсераосодержащими функциональными группами в производственной практике можно только в том случае, если такие иониты выпускаются в промышленных масштабах. Первые сведения о разработке метода синтеза ионообменной смолы с тиомочевинными (точнее, изотиомочевинными) функциональными группами относятся, по-видимому, к 1956 г. Парриш синтезировал такой ионит путем обработки хлорметилированного сополимера стирола с дивинилбензолом гелевой структуры тиомочевинной по [123]. Позднее, в 1967 г. Костер и Шмуклер [123] при изучении ионообменных свойств ионита с изотиомочевинными функциональными группами выявили его высокую избирательность к благородным металлам, в т.ч. к МПГ. В те же годы ионит с изотиомочевинными функциональными группами на основе сополимера стирола с 2 % дивинилбензолом гелевой структуры начал выпускаться в опытно-промышленных масштабах под коммерческим названием Srafion NMRR. Исследование свойств этого ионита показало, что его емкость по двухзарядным хлоридным комплексам МПГ заметно ниже, чем по однозарядному тетрахлораурат-иону. Способность этого ионита к сорбции МПГ сильно зависит от кислотности растворов, и, кроме того, МПГ настолько прочно связываются с функциональными группами ионита, что делает их десорбцию невозможной и приводит к необходимости сжигания ионита для выделения МПГ [84-72].

Позднее на основе коммерческого макропористого сополимера стирола с дивинилбензолом Amberlite XE-305 был синтезирован новый ионит с изотиомочевинными функциональными группами, маркированный как Monivex. Его избирательные свойства по отношению к МПГ при сорбции из хлоридных растворов были детально исследованы Варшавским и др. [124]. Было установлено, что хотя емкость этого ионита по МПГ и уменьшается с повышением кислотности растворов, он сохраняет способность к их сорбции

и из растворов соляной кислоты 6 моль/л. По сорбции к Monivex при сорбции из солянокислых растворов благородные металлы можно расположить в ряд: $Au \gg Pt > Pd \geq Ir \geq Ru > Rh$ (заряд металлов не всегда фиксировался). Ионит сохраняет способность к сорбции МПГ и в присутствии примесей ионов железа и цветных металлов и, таким образом, проявляет избирательность к МПГ. Платина(IV) и палладий(II) сорбируются на этом ионите с высокой скоростью. Разработан процесс десорбции МПГ из ионита Monivex 5%-ным раствором тиомочевины в 0,05 М растворе соляной кислоты. Время полудесорбции платины и палладия составляет ~ 7 мин. при 30 °С, а практически полная (95,3 %-ная) десорбция достигается за ~1 ч. В тоже время использование в качестве десорбирующего раствора концентрированной соляной кислоты позволяет добиться степени десорбции не более 43%. Интересно, что удовлетворительные результаты при десорбции МПГ из гелевого ионита с теми же функциональными группами Srafion NMRR раствором тиомочевины не достигались. Для выделения МПГ из элюатов предложено проводить подщелачивание последних и нагревание до кипения. При этом тиомочевинные комплексы разрушались, и МПГ осаждались в виде сульфидов. Изучена возможность многократного использования ионита из растворов различной кислотности (0,5 и 4 М соляной кислоты) при 30 и 50 °С. Было показано, что даже после проведения 50 циклов сорбции-десорбции емкость ионита Monivex по палладию остается постоянной, в то время как уже после 10 циклов емкость ионита по платине уменьшилась в ~2 раза (заряд платины не указан). По мнению авторов [124], из растворов с относительно низкой концентрацией соляной кислоты МПГ сорбируются на ионите Monivex за счет комплексообразования с его функциональными группами, из сильноокислых растворов - по анионообменному механизму.

Этими же авторами разработан процесс аффинажа МПГ на завершающей стадии переработки руды рифа Меренского (ЮАР) [125]. Сорбцию МПГ проводили на ионите Монивекс из солянокислого раствора (2

моль/л), содержащего ~ 8,8 г/л платины(IV), - 3,8 г/л палладия(II), а также в меньших концентрациях так называемые малые платиноиды. Наблюдалось глубокое извлечение платины и палладия в процессе сорбции. Содержание МПГ в растворах на выходе из колонны с ионитом составляет до 1,6 мг/л платины и до 0,16 мг/л палладия. После сорбции смолу промывали разбавленным (0,5 моль/л) раствором соляной кислоты и проводили десорбцию раствором, содержащим 0,05 моль/л соляной кислоты и 5% тиомочевины. Из злюатов МПГ осаждали в виде сульфидов. Сульфиды разлагали царсководочной смесью и проводили разделения МПГ экстракцией третичными аминами.

2.4.2.3 Прочие комплексообразующие иониты

В этом разделе будут упомянуты только те работы, в которых была рассмотрена возможность применения исключительно коммерческих комплексообразующих ионитов, имеющих функциональные группы отличные от рассмотренных выше ионитов.

В работе [126] изучена сорбция палладия (II) на комплексообразующем ионите Purolite S940 с аминотилфосфовыми функциональными группами в диапазоне pH 0-6. Показано, что с повышением pH до 2 степень извлечения палладия увеличивается, дальнейший рост pH раствора не приводит к повышению извлечения палладия.

Геффертом [127] предложен способ выделения МПГ из кислых растворов сорбцией на ионите, содержащем гидроксихинолиновые функциональные группы. Десорбцию МПГ проводят солянокислым раствором тиомочевины. По данным автора, способ позволяет извлекать платину и палладий из растворов с их низкой концентрацией в присутствии ионов железа, кобальта, никеля и меди.

В работе [103] проведено сравнение коммерческих ионитов с иминодикарбоксильными функциональными группами Lewatit TP-207 и Purolite S930 с ионитами с тиомочевинными функциональными группами Lewatit TP-214 и Purolite S920 применительно к извлечению МПГ из отработанного азотнокислого (не более 10 г/л азотной кислоты) электролита аффинажа серебра. Показано возможность использования ионита TP-207 до 20 циклов сорбции-десорбции, в то время как срок службы ионита Purolite S930 из-за постепенного накопления МПГ в следствии неполной десорбции ограничен более сильно. После сорбции содержание палладия и платины уменьшается с 0,2 до 0,025 г/л и с 0,02 до 0,01 г/л соответственно. Выявлено преимущество ионитов с тиомочевинными функциональными группами. Показано, что возможность использования ионита Purolite TP-214 в режиме сорбция-десорбция (состав элюирующего раствора не приведен), в то время как для ионита Purolite S920 десорбирующий агент не был найден.

Как следует из приведенных литературном обзоре данных, ионный обмен является весьма перспективным методом для глубокого извлечения МПГ из хлоридных растворов различного состава. Наиболее высокую избирательность к платине и палладию проявляют слабоосновные аниониты, содержащие полиэтиленполиаминные и гетероциклические аминогруппы, и иониты с серо- и азотсераосодержащими функциональные группы. Тем не менее, в настоящее время при проведении аффинажа ПМ ионный обмен применяется достаточно редко. Связано это, с одной стороны, с тем, что подавляющее большинство работ, в которых рассматривается сорбция МПГ, направлено на выполнение аналитических задач, а работы, посвященные применению ионного обмена для решения технологических проблем, выполнены (за исключением работ Варшавского и сотр. [124, 125]), в основном, с использованием стандартных конденсационных слабоосновных ионитов, уступающим по своим свойствам полимеризационным ионитам и не проявляющих выраженную селективность к МПГ. Между тем, благодаря прогрессу в области синтеза ионообменных материалов, в настоящее время

стали доступными полимеризационные ионообменные смолы с разнообразными функциональными группами. Так, ведущие компании, производящие ионообменные смолы, освоили выпуск полимеризационных ионитов с полиэтиленполиаминными, тиольными и тиомочевинными функциональными группами. Имеются основания надеяться, что благодаря применению некоторых из таких товарных ионитов окажется возможным решить задачу глубокого доизвлечения МПГ из отработанных аффинажных растворов и подобрать сорбент, способные заменить анионит ВП- 1п при извлечении платины и палладия из отработанных катализаторов нефтехимии.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Материалы и их подготовка

2.1.1 Используемые иониты

В работе исследовалась сорбция палладия(II) на различных товарных ионообменниках, производимых компаниями «Пьюролайт», Великобритания, «Ром энд Хас», США и «Карболит», Россия. Это сильноосновный анионит Purolite A500, анионит смешанной основности Purolite A100, содержащий преимущественно третичные аминогруппы и около 10 % групп ЧАО, слабоосновные аниониты с вторичными и первичными алифатическими аминогруппами Purolite A143, Purolite S984 и Purolite S985, полученные аминированием полимеров на стирольной или акрилатной матрице полиэтиленполиаминами с различной длиной цепи, хелатообразующие иониты Purolite S930 с иминодиацетеными группами, Purolite S920 с тиомочевинными, КС-10, Purolite S924 и Amberlite GT 73 с тиольными функциональными группами. Все иониты, кроме Purolite S985, имели макропористую структуру, Purolite S985 - гелевую. Основные сведения об опробованных ионитах приведены в табл. 1.

Подготовка сорбентов проводилась по стандартной методике [70, 128]. Для проведения опытов по изучению кинетики ионного обмена иониты рассеивались на фракции. Использовались фракции < 0,25 мм, 0,25-0,5 мм и 0,5-1,0 мм в воздушно-сухом состоянии.

В работе использовались реактивы квалификации хч и чда. Исходные растворы готовились растворением точно взятых навесок, рабочие растворы - разбавлением исходных растворов.

Концентрация растворенных веществ уточнялась с помощью аналитических методов.

Основные характеристики используемых сорбентов

Наименование сорбента	Матрица	Структура	Функциональные группы	Ёмкость, мг-экв/г		Удельный объем, мл/г
				По Na ⁺	по Cl ⁻	
аниониты						
Purolite A100 ¹	Стирольная	Пористый	-N(CH ₃) ₂ -N(CH ₃) ₃	0	4,8	3,7
Purolite A500	Стирольная	Пористый	-N(CH ₃) ₃	0	3,7	3,2
Purolite A143	Стирольная	Пористый	-NHC ₂ H ₄ NHC ₂ H ₄ NH ₂	0	4,0	2,5
Purolite S984	Акрилатная	Пористый	-NH(C ₂ H ₄ NH) _n C ₂ H ₄ NH ₂	0,1	7,0	2,6
Purolite S985	Акрилатная	Гелевая	-NH(C ₂ H ₄ NH) _n C ₂ H ₂ NH ₂	0	4,8	3,6
ВП-1п	Винилпиридиновая	Пористый		0	6,6	4,0
комплексообразующие иониты						
Purolite S920	Стирольная	Пористый	NH ₂ -S-C=NH	0	4,9	2,6
Purolite S930	Стирольная	Пористый	-N(CH ₂ COOH) ₂	4,8	2,4	2,6
КС-10	Стирольная	Пористый	-SH	4,0	0	3,1
Amberlite GT73	Стирольная	Пористый	-SH	3,2	0	2,7
Purolite S924	Стирольная	Пористый	-SH	4,6	0	2,4

¹ далее иониты компании Purolite будут обозначены как А500, А100, А143, S984, S985, S930, S920 и S924.

2.1.2 Получение растворов комплексных хлоридов палладия (II) и синтез тиомочевинных комплексов палладия (II)

Синтез всех используемых комплексных соединений металлов платиновой группы проводился по известным [13] методикам, приведенным ниже.

Получение $H_2[PdCl_4]$. Навеску металлического палладия растворяли при нагревании в царской водке, после чего трехкратным выпариванием раствора с концентрированной соляной кислотой удаляли избыток азотной кислоты. Остаток растворяли при нагревании в 1 моль/л растворе соляной кислотой и отфильтровывали.

Получение $[PdCl_{4-n}(NH_2CSNH_2)_n]Cl_{2-n}$. К раствору комплексного хлорида палладия(II) добавлялось расчетное количество раствора тиомочевины. Выделившиеся кристаллы отфильтровывали и промывали спиртом.

2.2 Условия проведения эксперимента

Эксперименты по изучению сорбции и десорбции палладия(II) изучались как в статических, так и в динамических условиях.

При проведении экспериментов в статических условиях навески влажного сорбента по 0,1 г (в пересчете на массу сухого образца) помещались в колбы на 50 мл и заливались 20 мл раствора. Концентрация палладия(II), примесей и соляной кислоты в растворах задавалась заранее, содержимое колб периодически 3-5 раз в сутки перемешивалось. Перед приведением в контакт с ионитом и после установления равновесия растворы анализировались. Далее в ряде экспериментов сорбент отделялся проанализированных растворов, промывался водой и заливался

десорбирующим раствором, после чего определялась концентрация ценного компонента в десорбате.

Предварительные опыты показывали, что равновесие в системах устанавливается за 5-7 суток.

Значения емкости сорбента рассчитывалось по уравнениям:

$$E = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}, \quad (9)$$

$$, \quad (10)$$

где E – емкость сорбента, ммоль/г (мг/г);

$E_{об}$ – емкость сорбента, ммоль/мл (мг/мл);

C_0 и C_p – соответственно начальная и равновесные концентрации сорбируемого компонента, ммоль/л (мг/л);

V – объем раствора, мл;

m – навеска сорбента, г;

$U_{уд}$ – удельный объём ионита, мл/г.

Значения коэффициентов распределения рассчитывались по уравнению:

$$D = E/V \cdot C_p, \quad (11)$$

где V – удельный объём ионита, мл/г.

При изучении десорбции навески сорбентов после насыщения отделялись от растворов, промывались подкисленной (0,3 моль/л HCl) водой, отжимались между листами фильтровальной бумаги, переносились в сухие колбы и заливались десорбирующими растворами. По истечении 5 сут. проводился анализ растворов.

При изучении влияния температуры колбы, содержащие растворы в смеси с ионитами, помещались в термостат, снабженный перемешивающим устройством, при фиксированной температуре выдерживались в нем при перемешивании каждые сутки в течение не менее 8 ч. По прошествии указанного времени растворы отделялись от ионитов, после чего на следующий день снова приводились в контакт с теми же навесками ионитов

при той же температуре при термостатировании и перемешивании. Общее время контактирования ионитов с растворами при изучении равновесия сорбции составляло не менее 56 ч. Предварительные опыты показали, что этого времени более чем достаточно для установления равновесия - концентрация МПГ в растворах, находящихся в контакте с любым из опробованных ионитов при более продолжительном времени контакта не изменяется.

При изучении кинетики сорбции МПГ по методу ограниченного объема навеска влажного сорбента по 0,1 г (в пересчете на массу сухого образца) помещалась в стакан емкостью 150 мл и заливалась 100 мл раствора. Раствор с сорбентом перемешивался при помощи лопастной мешалки. В экспериментах варьировались зернение ионитов, скорость вращения мешалки в пределах от 60 до 500 об/мин и температура (20, 30, 40 и 50°C). Через определенные промежутки времени для анализа из раствора отбирались пробы по 0,1-1 мл, суммарный объем которых не превышал 5 % от общего объема раствора. Отсчет времени начинался с момента приведения ионита в контакт с раствором. Из данных о влиянии зернения ионитов и интенсивности перемешивания на кинетику сорбции, а также по характеру зависимостей F от \sqrt{t} , $-\lg(1-F)$ от t , Vt от t и значениям критерия Bi_0 определялась стадия, лимитирующая скорость процесса.

Степень достижения равновесия в конкретный момент времени t определялась из следующего уравнения:

$$F_{(t)} = E_t/E_{\text{равн}}, \quad (12)$$

где $F_{(t)}$ – степень достижения равновесия;

E_t – емкость в данный момент времени, ммоль/мл (ммоль/г);

$E_{\text{равн}}$ – равновесная емкость, ммоль/мл (ммоль/г).

Так как скорость сорбции МПГ во всех изученных системах лимитируется, в основном, внутренней диффузией, то для расчета эффективных коэффициентов диффузии было использовано уравнение Бойда-Адамсона- Майерса [129]:

$$F = \frac{E_t}{E_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D \cdot \pi^2 \cdot n^2 \cdot t}{r_0^2}\right), \quad (13)$$

где F – степень достижения равновесия, равная отношению емкости сорбента в момент времени $t(E_t)$ и емкости сорбента при достижении равновесия (E_∞);

D – эффективный коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$;

n – количество слоев шарообразных частиц;

r_0 – средний радиус частиц набухшего сорбента (см), рассчитанный по уравнению:

$$r_0 = 0,435 \cdot (r_{\max} + r_{\min}) \quad (14)$$

где r_{\max} – максимальный радиус частиц ионита в набухшем состоянии, см;

r_{\min} – минимальный радиус частиц ионита в набухшем состоянии, см.

Несмотря на то, что это уравнение предложено для вычисления коэффициентов диффузии в условиях обновляющегося раствора (метод тонкого слоя), его использование в данном случае оправдано тем, что значения параметра $\omega' = C \cdot V / C' \cdot V' \cdot K_U$ (где C и C' концентрация сорбируемого компонента в ионите и растворе, V и V' объем ионита и объем контактирующего с ним раствора соответственно, а K_U – коэффициент распределения ценного компонента) составляют в зависимости от ионита 0,005 – 0,01, т. е. близки к нулю [130].

Зависимости значений F от величины Bt табулированы в [131]. Таким образом, при расчете значений эффективных коэффициентов диффузии в зерне ионита для каждого экспериментально найденного значения степени достижения равновесия F_t по таблице может быть найдено значение безразмерно параметра времени Bt , и построена зависимость Bt от t , по тангенсу угла наклона определена величина B , а из нее – значение эффективных коэффициентов диффузии по уравнению:

$$\bar{D} = \frac{Bt \cdot r^2}{t \cdot \pi^2} \quad (15)$$

где r – средний радиус зерен набухшего ионита.

Значения эффективной энергии активации сорбционных процессов (E_a , кДж/моль) рассчитывались на основании температурной зависимости эффективных коэффициентов диффузии (D , см²/с) по уравнению Аррениуса.

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}, \quad (16)$$

Значения критерия Био оценивались из зависимостей функции $-\lg(1-F)$ от времени [132], которые в условиях внутридиффузионной кинетики при достаточно больших значениях времени переходят в прямые, отсекающие на оси ординат отрезки $\lg B_1$. По величине этих отрезков из табл. [133] находились значения критерия Био.

Изучение кинетики десорбции из предварительно насыщенных до определенной емкости ионитов проводилось с использованием раствора тиомочевины в 0,3 М HCl. Иониты после сорбции промывались 3 М раствором HCl, после чего заливались десорбирующим раствором объемом 100 мл. Далее изучение кинетики десорбции проводилась по тому же методу, что и кинетика сорбции, т.е. методу ограниченного объема [129].

Опыты в динамических условиях проводились с использованием одинаковых колонок, каждая из которых была заполнена 8 мл соответствующего ионита товарного зернения при соотношении высоты слоя ионита к диаметру колонки 9:1, а также в колонках объёмом 3 мл. После стадии сорбции иониты отмывались от исходного раствора подкисленной водой (раствором соляной кислоты 0,3 моль/л), и проводилась десорбция. Скорость пропускания растворов при сорбции поддерживалась равной 1,0-1,5, при десорбции - 0,7-1,0 уд. об./ч. При проведении десорбции раствором аммиака после стадии сорбции иониты промывались дистиллированной водой.

Пробы раствора отбирались на выходе колонки и анализировались по соответствующим методикам, приведённым ниже.

2.3 Методы анализа

Концентрация палладия в растворах определялась фотоколориметрическим методом, основанным на измерении интенсивности окраски соединений, образующихся при взаимодействии палладия(II) с хлоридом олова (II) [1].

Методика заключалась в следующем. К аликвоте раствора палладия в колбу емкостью 10 мл добавлялось 4 мл смеси кислот (2,4 моль/л по HCl и 2,3 моль/л по HClO₄). Затем добавлялся 1 мл 0,5 М раствора SnCl в 1 М HCl. Смесь разбавлялась до метки, выдерживалась 30 мин, после чего измерялась оптическая плотность раствора при 635 нм на фотоколориметре КФК-2МП.

Измерение оптической плотности проводилось в кювете с толщиной слоя 1 см.

При определении палладия в аммиачных десорбатах аммиак предварительно отгонялся, дальнейшее определение производилось по вышеприведенной методике.

При определении палладия(II) в тиомочевинных десорбатах использовался фотоколориметрический тиомочевинный метод [1]. Аликвота раствора помещалась в колбу вместимостью 10 мл, в нее добавлялось 0,5 мл раствора тиомочевины 90 г/л. Раствор разбавлялся до метки водой, перемешивался и оставлялся на 10 мин. Оптическую плотность измерялась при 315 нм.

Погрешность определения палладия в растворах не превышала 2-5 % (в зависимости от концентрации), предел обнаружения -0,5 мг/л.

Для определения концентрации рения в растворе применялся фотоколориметрический метод с использованием роданида аммония [134]. Из анализируемого раствора в мерную колбу на 25 мл отбиралась аликвота с содержанием рения до 0,2 мг, к ней добавлялось несколько миллилитров воды (для избежания образования осадка), далее прибавлялось 4 мл

концентрированной соляной кислоты, затем 2 мл 6 М роданида аммония и 20%-ный раствор хлорида олова (II) сначала до обесцвечивания раствора, а затем ещё 0,2 мл. Раствор доводили до метки водой, и через 10 минут измеряли оптическую плотность при длине волны 400 нм.

Концентрацию железа в растворах определяли фотоколориметрически с сульфосалициловой кислотой при длине волны 430 нм [135].

Концентрацию макрокомпонентов (алюминия, цинка, меди и железа) в головных растворах определяли по известным методикам [135].

Электронные спектры поглощения растворов снимали на спектрофотометре СФ-2000 и СФ-46 в кварцевых кюветах с толщиной слоя 1 см.

Определение содержания серы в ионитах и комплексных соединениях МПГ проводили по следующей методике [136]: навеску ионита сжигали со смесью Эшка (смесь двух частей MgO и одной части Na₂CO₃). При этом образуются растворимые сульфаты магния и натрия. Их растворяли в горячей воде и затем добавляли хлорид бария. По количеству осадка BaSO₄ рассчитывали количество серы в образце.

Значения рН и окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) растворов определялись потенциометрически на иономере И-120.

Удельная поверхность высушенных образцов ионитов оценивалась с помощью метода низкотемпературной адсорбции аргона [137], суммарный объемы пор - по поглощению изооктана [138], средний радиус пор - из соотношения [139]:

$$r = \frac{2 \cdot V}{S} \quad (17)$$

где V – суммарный объем пор, м³·г⁻¹,

S – удельная поверхность, м²·г⁻¹.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Равновесие сорбции

3.1.1 Влияние концентрации соляной кислоты

Процесс аффинажа МПГ включает стадии перевода МПГ в раствор путем обработки концентратов раствором соляной кислоты при продувке хлором (метод гидрохлорирования) или, реже, царской водкой, и, как правило, последующего выделения МПГ в виде малорастворимых соединений: платины в виде гексахлорплатинат аммония, палладия - в виде хлорпалладозамина. Осаждение МПГ количественным не бывает. Заметная их часть (в концентрациях до нескольких сотен мг/л) остается в маточных растворах.

В зависимости от состава концентратов остаточная концентрация соляной кислоты в растворах после разложения концентратов может меняться в достаточно широких пределах. Поэтому на первом этапе работы представлялось важным исследовать влияние концентрации соляной кислоты на сорбцию палладия(II) ионитами различной природы. Во всех экспериментах исходные концентрации палладия(II) поддерживались равными 0,5 ммоль/л. Полученные данные приведены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что с повышением концентрации соляной кислоты коэффициенты распределения палладия(II) на всех опробованных ионитах уменьшаются, но на ионитах разной природы при сорбции палладия в разной степени. В наименьшей степени влияет изменение концентрации соляной кислоты на сорбцию палладия(II) на ионите с тиомочевинными функциональными группами (S920). Этот ионит, вообще, обладают наиболее

высокой избирательностью к палладию(II) среди всех опробованных ионитов во всем диапазоне изменения концентрации соляной кислоты.

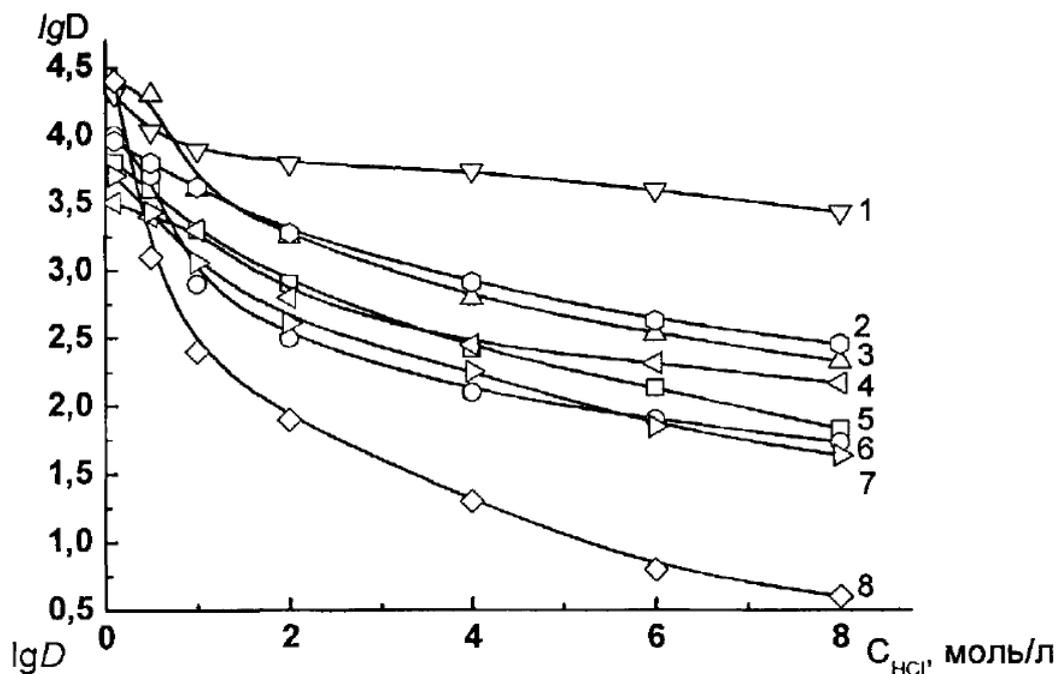


Рис. 2. Зависимость сорбции Pd(II) от концентрации соляной кислоты на ионитах S920 (1), S924 (2), S984 (3), A143 (4), A500(5), S985(6), A100 (7), S930 (8) из раствора.

Коэффициенты распределения палладия(II) на этом ионите достигают $\sim 10^4$. Вслед за ним по избирательности к палладию(II) располагается ионит с тиольными группами S924. Аниониты с полиэтиленполиаминными функциональными группами S984, S985 и A143 (первые два синтезированы на акрилатной матрице, последний - на полистирольной матрице), немногим уступают по своей избирательности к палладию(II) по сравнению с ионитом S924.

Интересно, что ионит с иминодикарбоксильными функциональными группами S930 заметно уступает по своей способности к сорбции палладия(II) из сильнокислых растворов всем другим опробованным ионитам. В связи с этим этот ионит в дальнейшем был исключен из рассмотрения.

Палладий (II) образует устойчивые хлоридные комплексы уже при низких концентрациях хлорид-иона, вследствие чего по закону действующих масс по мере повышения концентрации хлорид-иона конкуренция с его стороны сказывается все сильнее, и сорбция МПГ на анионитах типа Purolite A500 и Purolite A100, которые могут сорбировать находящиеся в виде анионных комплексов МПГ только по анионообменному (ониевому) механизму должна уменьшаться. Различия в анионообменной сорбции хлорокомплексов палладия(II), вероятно, обусловлены различным строением и пространственной конфигурацией этих ионов и количеством содержащихся в них связанных лигандов. Ионы $[PdCl_4]^{2-}$ имеют форму плоского квадрата.

Что же касается комплексообразующих ионитов S920 и S924, то на них МПГ сорбируются, по-видимому, главным образом, за счет образования ковалентных связей с их тиомочевинными и тиольными функциональными группами соответственно, причем, как показано в работе [140], сорбция хлоридных комплексов палладия(II) и платины(II) на ионите с тиомочевинными группами может идти в две стадии, первая из которых заключается в обмене хлорид-ионов, находящихся в фазе ионита, на хлоридные комплексы МПГ.

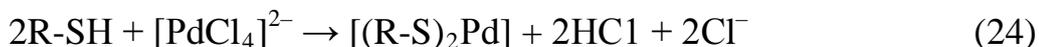
В принципе, нельзя исключить, что сорбция палладия(II) на ионите с тиомочевинными функциональными группами проходит в одну стадию



Сорбция же палладия(II) на ионите S924 с тиольными функциональными группами может идти только за счет реакции обмена лигандов, например



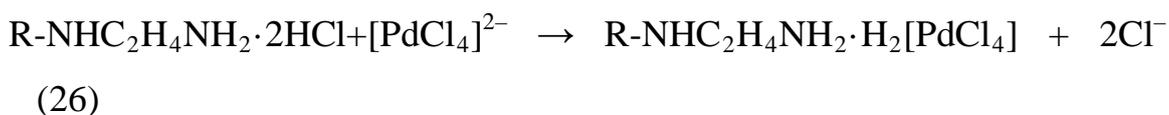
или, скорее



И в этом случае хлорид-ион конкурирует с функциональными группами ионитов в реакциях обмена лигандов.

Следует, однако, учитывать, что, по мнению авторов [124, 140], на ионитах с тиомочевинными функциональными группами из сильнокислых растворов, в которых тиомочевинные группы протонируются, сорбция МПГ может протекать и по чисто анионообменному механизму.

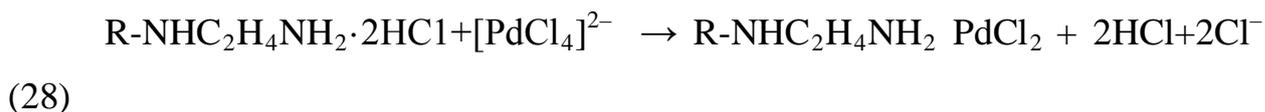
Аниониты с полиэтиленполиаминными функциональными группами (S984, A143 и S985) по-видимому, способны к сорбции МПГ как по чисто анионообменному механизму (в сильнокислых растворах, в которых их функциональные группы полностью протонированы), так и, хотя бы частично, за счет образования ковалентных связей (в умеренно кислых растворах) [90], например



и



или



3.1.2 Влияние хлорида аммония

Так как в процессе аффинажа МПГ при переработки растворов, получаемых после разложения концентратов, соляную кислоту частично нейтрализуют аммиаком, или вводят хлорид аммония для достижения более высокой степени осаждения гексахлорплатината аммония, в маточных растворах после выделения основных количеств палладия обычно в значительных концентрациях присутствует хлорид аммония. Таким образом, хлорид-ион в реальных растворах может присутствовать частично в составе соляной кислоты, частично в составе хлорида аммония.

Представлялось важным исследовать влияние концентрации хлорида аммония на сорбцию палладия(II) ионитами различной природы.

Во всех экспериментах концентрация соляной кислоты в растворах поддерживались равной 0,5 моль/л, а исходные концентрации палладия(II) - 0,5 ммоль/л. Полученные данные приведены на рис. 3.

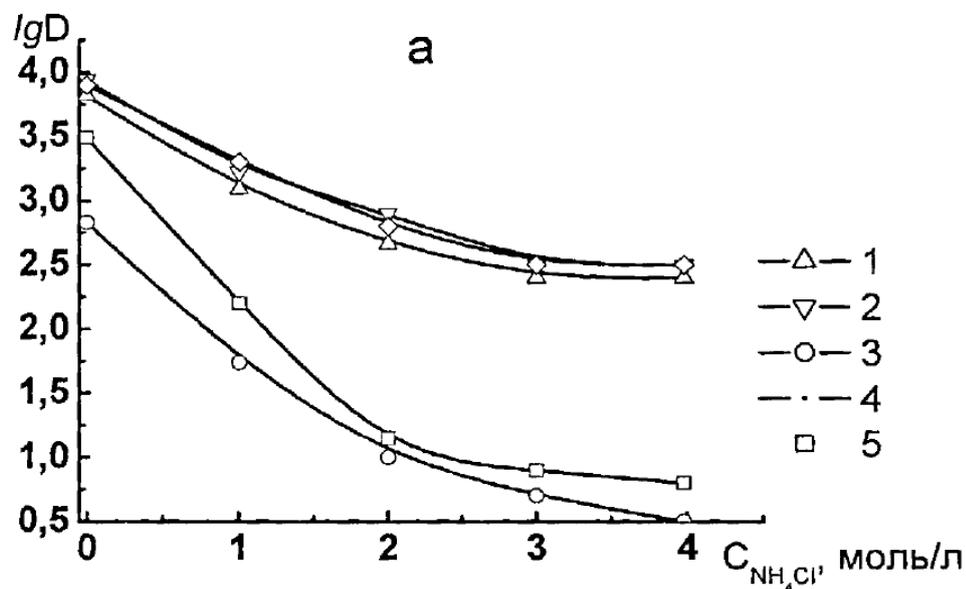


Рис. 3. Зависимость сорбции от концентрации хлорида аммония в присутствии 0,5 моль/л соляной кислоты палладия (II) на ионитах S920 (1), S924 (2), S984 (3), A500 (5), A100 (5)

Из рис. 3 видно, что в присутствии хлорида аммония коэффициенты распределения палладия(II) при сорбции на анионитах A500 и A100 снижаются в большей степени, чем из чисто солянокислых растворов при равной концентрации хлорид-иона, что, по-видимому, объясняется склонностью хлоридных комплексов палладия(II) к образованию в растворах ионных пар с ионом аммония. В то же время замена соляной кислоты на хлорид аммония заметно меньше отражается на изменении коэффициентов распределения палладия(II) при сорбции на комплексообразующих ионитах с тиомочевинными и тиольными функциональными группами, а также на анионите S984 с полиэтиленполиаминными функциональными группами. По-видимому, при сорбции палладия(II) на анионите S984 из растворов

хлорида аммония с концентрацией по соляной кислоте 0,5 моль/л взаимодействие его с функциональными группами анионита, может, хотя бы частично, происходить за счет образования ковалентных связей.

На основании полученных ранее данных была сделана попытка оценить значения стехиометрических коэффициентов уравнений реакций обмена комплексных анионов МПГ на хлорид-ионы по тангенсу угла наклона зависимостей логарифмов коэффициентов распределения палладия от логарифма концентрации хлорид-иона. Результаты обработки экспериментальных данных приведены на рис. 4-5 и в табл. 3-4.

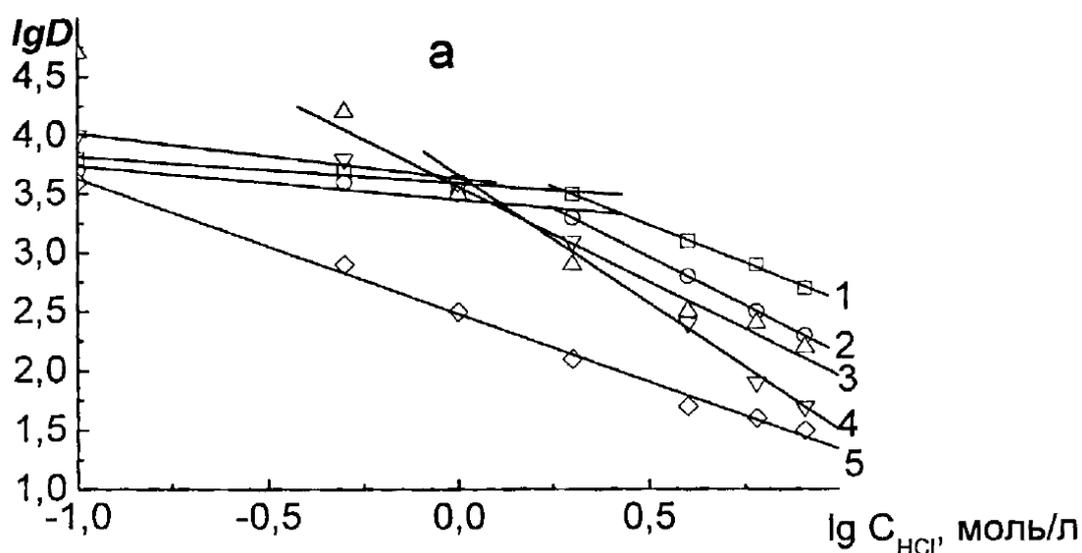


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения от концентрации соляной кислоты (в логарифмической шкале) палладия(II) на ионитах S920 (1), S924 (2), S984 (3), A500 (4), A100(5).

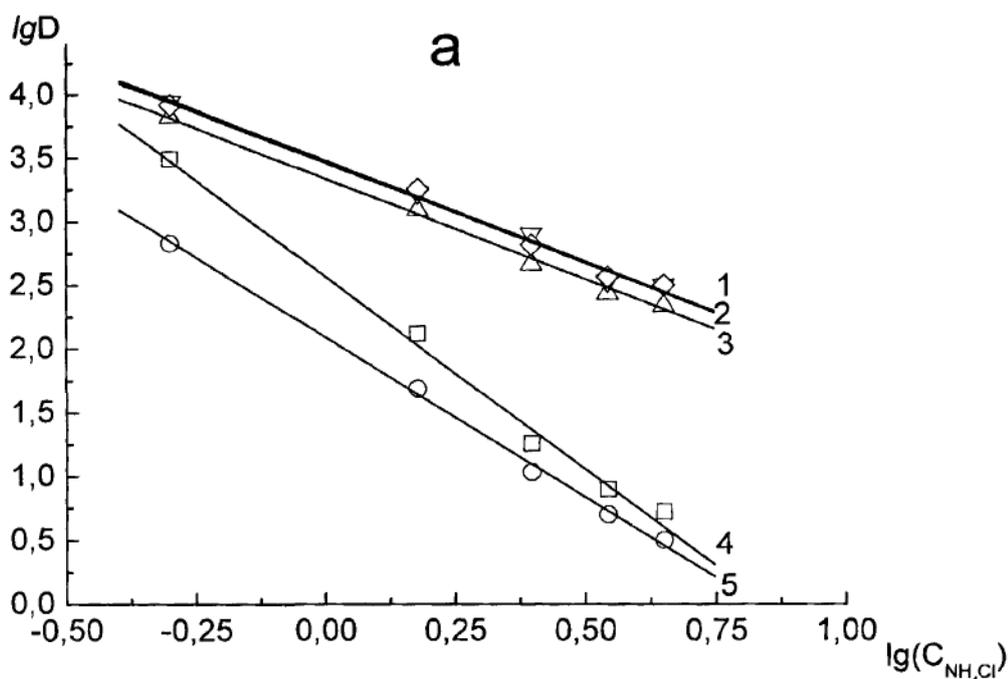


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения от концентрации хлорида аммония (в логарифмической шкале) палладия(II) на ионитах S924 (1), S920 (2), S984 (3), A500 (4), A100 (5).

Как видно из приведенных данных, оказалось, что такие графики близки к линейным при сорбции палладия(II) на всех ионитах из растворов хлорида аммония и при сорбции палладия(II) из растворов соляной кислоты. Зависимости коэффициентов распределения палладия(II) при сорбции на некоторых ионитах от концентрации соляной кислоты в логарифмических координатах можно разбить на два прямолинейных участка с различными угловыми коэффициентами.

Таблица 3

Значения тангенсов углов наклона зависимостей коэффициентов распределения палладия(II) от концентрации соляной кислоты (в логарифмической шкале)

Ионит	тангенс угла наклона	
	1 участок	2 участок
S920	-0.23 ± 0.04	-1.31 ± 0.04
S924	-0.28 ± 0.08	-1.67 ± 0.01

S984	-1.6 ± 0.1	–
A500	-0.38 ± 0.09	-2.2 ± 0.1
A100	-1.15 ± 0.04	–

Таблица 4

Значения тангенсов углов наклона зависимостей коэффициентов распределения палладия(II) от концентрации хлорида аммония (логарифмической шкале)

Ионит	тангенс угла наклона
A500	$-3,0 \pm 0,3$
A100	$-2,5 \pm 0,1$
S984	$-1,6 \pm 0,1$
S920	$-1,6 \pm 0,1$
S924	$-1,6 \pm 0,1$

Из данных табл. 3-4 видно, что значения тангенсов углов наклона графиков не являются целочисленными величинами и, по-видимому, далеки от реальных стехиометрических коэффициентов обменных реакций. Действительно, по значению тангенса угла наклона зависимости $\lg D_{\text{иона}}$ от $\lg C_{\text{противоиона}}$ можно оценить стехиометрический множитель обменной реакции только в том случае, если константа равновесия реакции не зависит от концентрации раствора и от степени заполнения ионита предпочтительно сорбируемым ионом. Можно предполагать, что основной причиной неприменимости данного метода для расчета стехиометрических коэффициентов обменных реакций является непостоянство величин концентрационных констант равновесий, что, в общем, является типичным для ионообменных процессов [140].

В целом же, из рис. 2-5 видно, что в широком интервале концентраций соляной кислоты и хлорида аммония коэффициенты распределения

палладия(II) наиболее высоких значений достигают при сорбции на ионите с тиомочевинными функциональными группами S920 [142].

3.1.3 Влияние ионов цветных металлов и железа(III) на сорбцию металлов платиновой группы

В реальных производственных растворах, образующихся в процессе аффинажа МПГ, обычно присутствуют ионы цветных металлов, в частности, меди, цинка, олова(IV) и железа(III). Характерной особенностью этих металлов является их способность к образованию анионных комплексов с хлорид-ионом, которые могут конкурировать при сорбции с хлоридными комплексами платины и палладия. Доля металлов, находящихся в виде анионных хлоридных комплексов, повышается при увеличении концентрации хлорид-иона. Следовательно, при увеличении концентрации хлорид-иона должны возрастать сорбция этих металлов и влияние их на сорбцию МПГ [140]. Для оценки влияния ионов посторонних металлов на сорбцию МПГ были сняты зависимости сорбции палладия(II) на ионитах от концентрации соляной кислоты в присутствии ионов меди(II), цинка(II), олова (IV) и железа (III). Исходная концентрация каждого из металлов поддерживалась равной 0,1 моль/л, а палладия(II) - 0,5 ммоль/л, т.е. при соотношении концентраций посторонних металлов к концентрации МПГ в мольной шкале, равного 200:1. Полученные данные приведены на рис. 6–10.

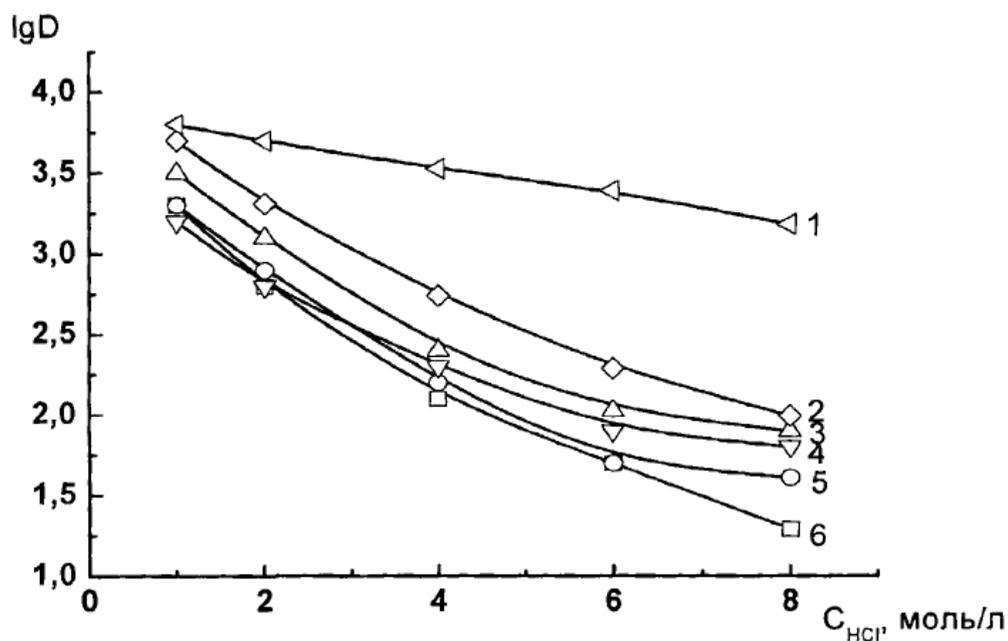


Рис. 6. Влияние концентрации соляной кислоты в присутствии 0,1 моль/л меди(II) на сорбцию палладия(II) на ионитах S920 (1), S924 (2), S984 (3), A143 (4), A500 (5), A100 (6)

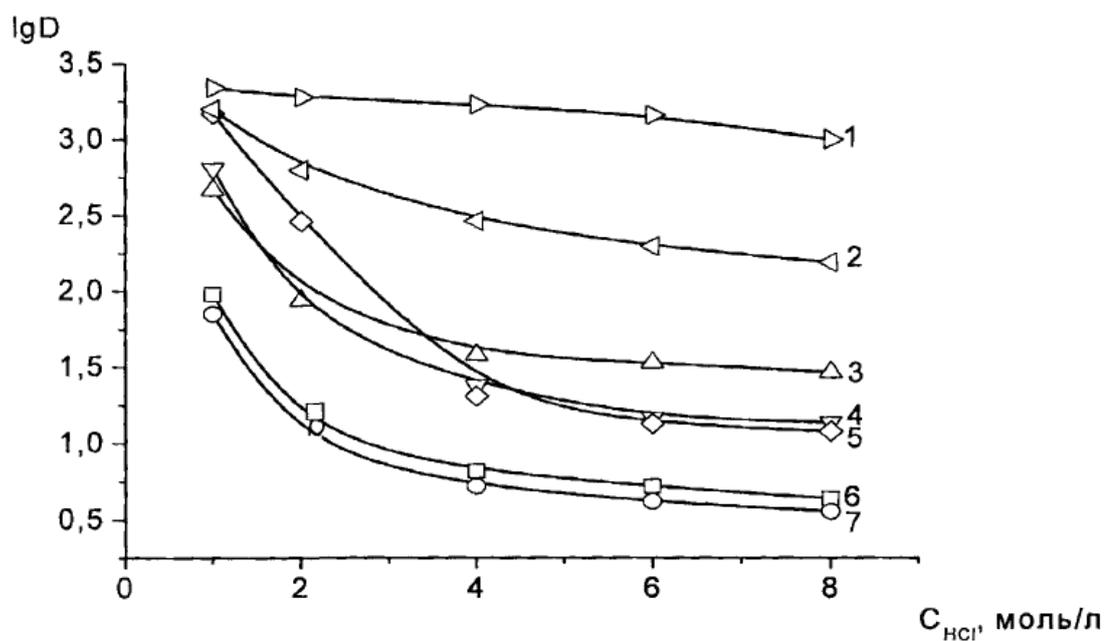


Рис. 7. Влияние концентрации соляной кислоты в присутствии 0,1 моль/л цинка на сорбцию палладия(II) на ионитах: S920 (1), S924 (2), S984 (3), S985 (4), A143 (5), A100 (6), A500 (7)

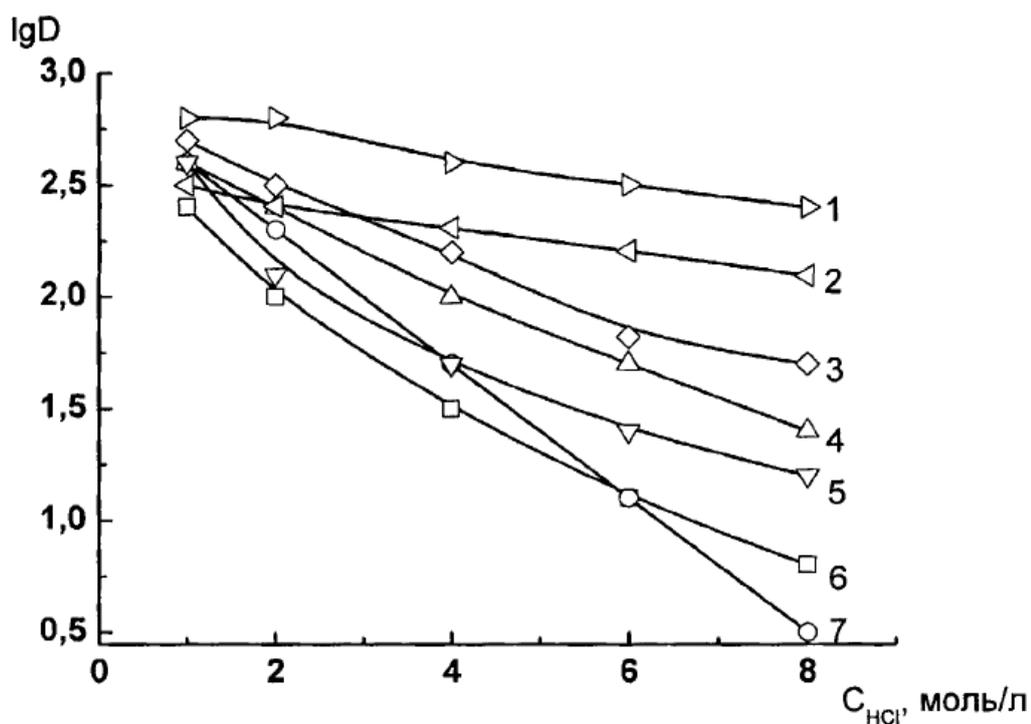


Рис. 8. Влияние концентрации соляной кислоты в присутствии 0,1 моль/л железа(III) на сорбцию палладия(II) на ионитах S920 (1), S924 (2), A143 (3), S984 (4), S985 (5), A100 (6), A500 (7)

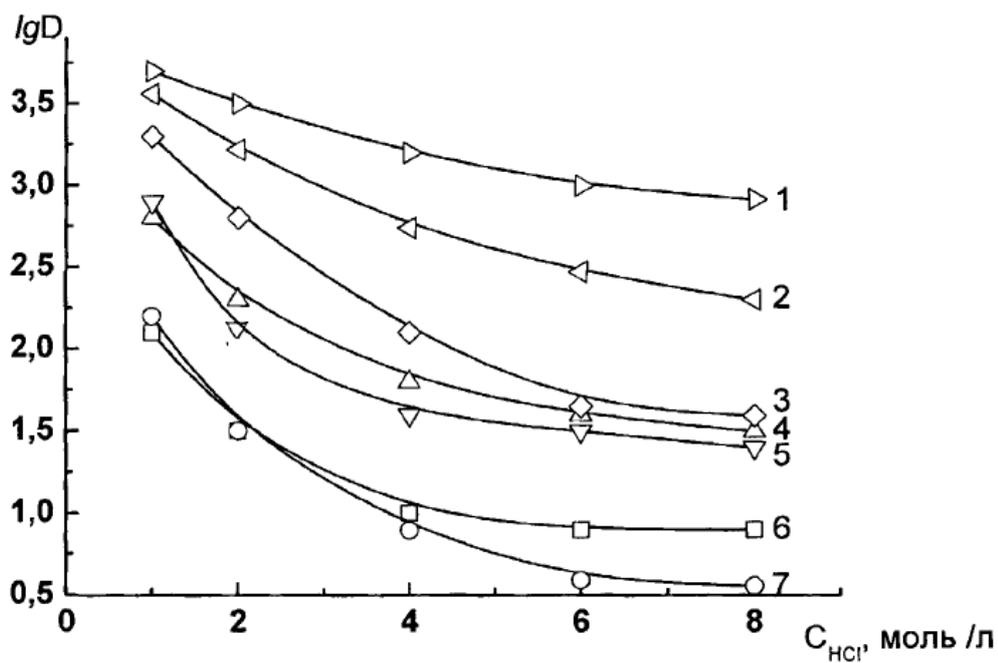


Рис. 9. Влияние концентрации соляной кислоты в присутствии 0,1 моль/л олова(IV) на сорбцию палладия(II) на ионитах S920 (1), S924 (2), A143 (3), S984 (4), S985 (5), A100 (6), A500 (7)

Из сравнения рис. 2-4 и рис. 6-9 видно, что присутствие в солянокислых растворах цинка(II), меди(II), железа(III) и олова(IV) в 200-кратном избытке по отношению к МПГ лишь в незначительной степени влияет на сорбцию палладия(II) на комплексообразующих ионитах S920 и S924. Что касается сорбции МПГ на анионитах, то, если присутствие в растворах цинка(II) и меди(II) приводит к незначительному уменьшению сорбции на них МПГ, то в присутствии железа(III) и олова(IV) коэффициенты распределения палладия(II) на анионитах заметно уменьшаются по сравнению с растворами с той же концентрацией соляной кислоты, но в отсутствии ионов посторонних элементов, что особенно заметно при высоких концентрациях соляной кислоты. В большей степени железо(III) и олово(IV) влияет на сорбцию МПГ на анионитах A500 и A100, в меньшей степени - на анионите S984.

Далее было изучено влияние концентрации соляной кислоты на сорбцию палладия(II) при одновременном присутствии в растворах цинка(II), меди(II), железа(III) и олова(IV), каждый из которых был взят в 200-кратном избытке по отношению к МПГ. Полученные данные представлены на рис. 10.

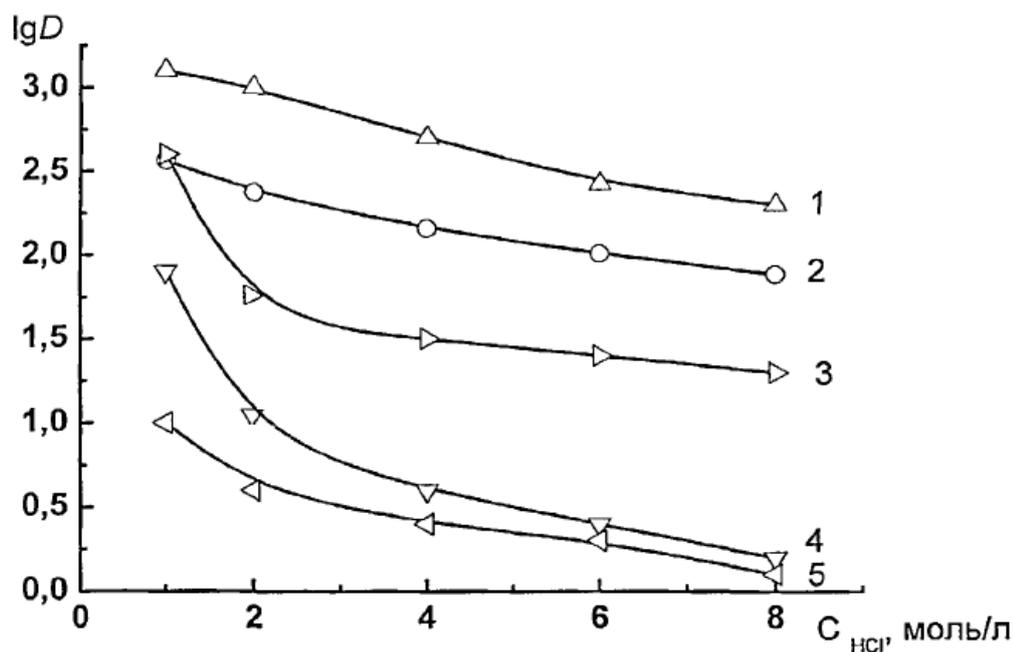


Рис. 10. Зависимость сорбции Pd(II) от концентрации соляной кислоты в присутствии Cu(II), Zn(II), Fe(III), Sn(IV) по 0,1 моль/л каждого на ионитах: S920 (1), S924 (2), S984 (3), A500 (4), A100 (5).

Из рис.6-10 данных следует, что применение сильноосновного анионита A500 и анионита с третичными аминогруппами A100 для сорбции МПГ из растворов сложного состава с относительно высокой концентрацией соляной кислоты вообще не может обеспечить их эффективного извлечения. Наиболее перспективными ионитами для извлечения палладия(II) из таких растворов являются комплексообразующие иониты с тиомочевинными (S920) или тиольными (S924) группами. Кроме того, сравнительно мало чувствительны к присутствию в растворах ионов цветных металлов и железа(III) при сорбции рассмотренных здесь МПГ слабоосновные аниониты с полиэтиленполиаминными функциональными группами (S984, S985).

Так как наибольшее влияние ионов сопутствующих цветных металлов и железа(III) на сорбцию МПГ проявляется при высокой концентрации соляной кислоты, то решено было рассмотреть влияния каждого из этих металлов при постоянной концентрации соляной кислоты, равной 6 моль/л (рис. 11-13).

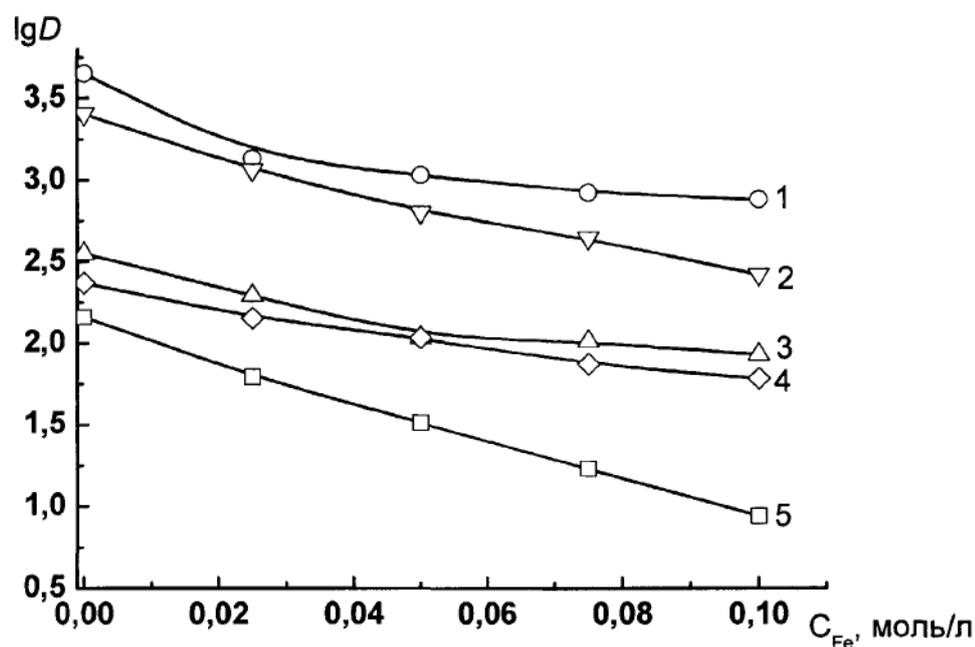


Рис. 11. Влияние железа(III) на сорбцию палладия(II) на ионитах S920 (1), S924 (2), S984 (3), A143 (4), A500 (5) из 6 М раствора соляной кислоты

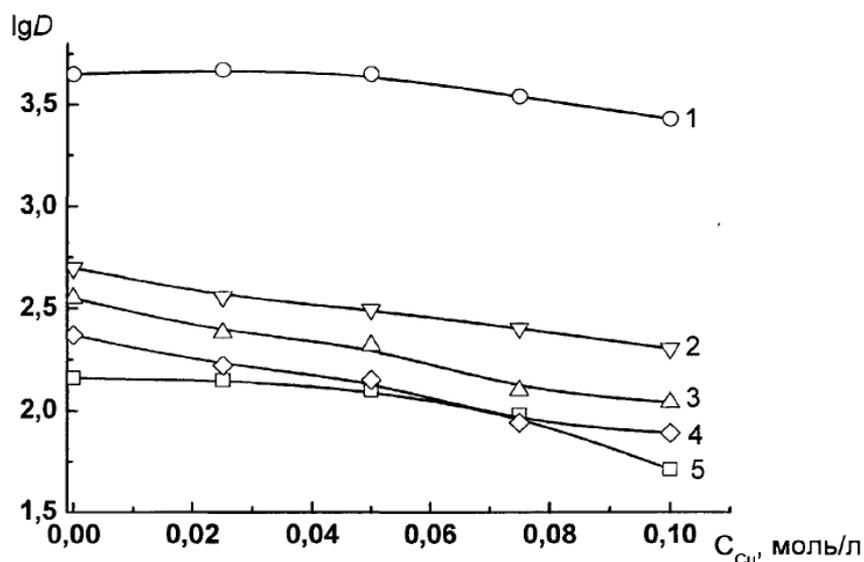


Рис. 12. Влияние меди(II) на сорбцию палладия(II) на ионитах S920 (1), S924 (2), S984 (3), A143 (4), A500 (5) из 6 М раствора соляной кислоты

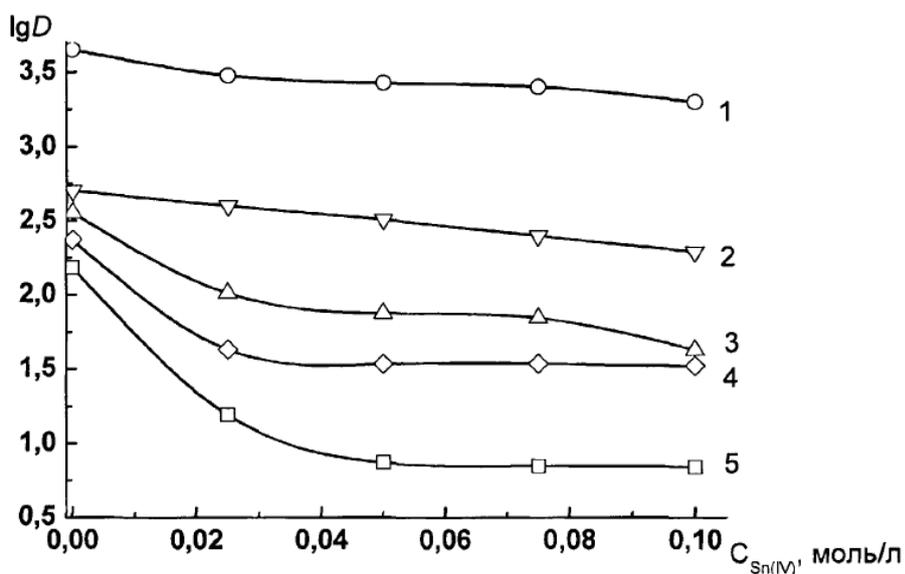


Рис. 13. Влияние олова(IV) на сорбцию палладия(II) на ионитах S920 (1), S924 (2), S984 (3), A143 (4), A500 (5) из 6 М раствора соляной кислоты

Приведенные на рис. 11-13 зависимости еще более наглядно подтверждают ранее выявленные тенденции. В наибольшей степени

отрицательное влияние ионов цветных металлов и железа(III), особенно олова(IV) и железа(III), сказывается на сорбции МПГ из солянокислых растворов на анионитах, в первую очередь, на сильноосновном анионите А500 и анионите с третичными аминогруппами А100. Это и понятно, поскольку МПГ сорбируются на последних по чисто анионообменному (ониевому) механизму, и ионы цветных металлов и железа(III), находящиеся в растворах с высокой концентрацией соляной кислоты в виде отрицательно заряженных хлоридных комплексов, конкурируют с хлоридными комплексами МПГ и вытесняют их из анионитов. Аниониты, как известно [70, 74, 128, 129] имеют высокое сродство к хлоридным комплексам олова(IV) и железа(III), поэтому ионы именно этих металлов оказывают наиболее выраженное отрицательное влияние на анионообменную сорбцию МПГ. Коэффициенты распределения меди в хлоридных растворах при сорбции на анионитах невелики, в связи с этим присутствие в растворах меди в меньшей степени подавляет сорбцию МПГ на анионитах. В наименьшей степени сказывается присутствие в растворах ионов цветных металлов и железа(III) на сорбции палладия(II) на ионите S920 с тиомочевинными функциональными группами, на котором палладий(II) сорбируется, как представляется, скорее всего, по механизму комплексообразования с тиомочевинными группами, т.е. по реакциям обмена лигандов.

3.1.4 Изотермы сорбции палладия(II) из хлоридных растворов в отсутствии ионов посторонних металлов

Данные о влиянии соляной кислоты, хлорида аммония и ионов цветных металлов и железа(III) на сорбцию МПГ на ионитах с различными функциональными группами, приведенные в разделах 3.1.1-3.1.3, получены при приведении ионитов в контакт с растворами с постоянной исходной концентрацией палладия(II). Понятно, что значения емкости ионитов при

прочих равных условиях зависят от концентрации сорбируемых компонентов. В связи с этим были сняты изотермы сорбции палладия(II), т.е. зависимости емкость ионитов от равновесной концентрации сорбируемых ионов на, в целом, мало избирательном к ним ионите - сильноосновном анионите А500, ионите, проявляющем высокую избирательность к палладию(II) - ионите с тиомочевинными функциональными группами S920 и на ионите, проявляющем высокую избирательность к палладию(II), хотя и уступающем в этом отношении иониту S920 - ионите с тиольными функциональными группами S924. На этом этапе исследований сорбция проводилась из простых по составу растворов: на фоне 2 М соляной кислоты или смеси 2 моль/л соляной кислоты и 0,5-1,0 моль/л хлорида аммония в отсутствии ионов других металлов. Полученные в этом разделе результаты представлены на рис.14-15.

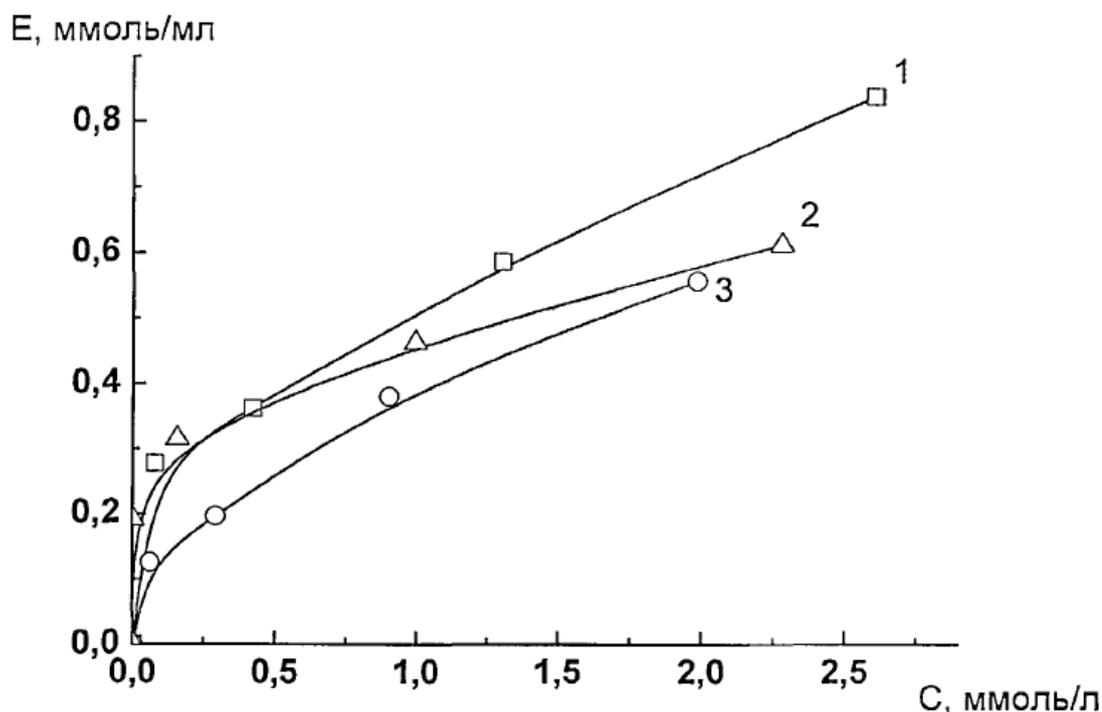


Рис. 14. Изотермы сорбции палладия(II) на ионитах S920 (1), А500 (2), S924 (3) из 2 М раствора соляной кислоты.

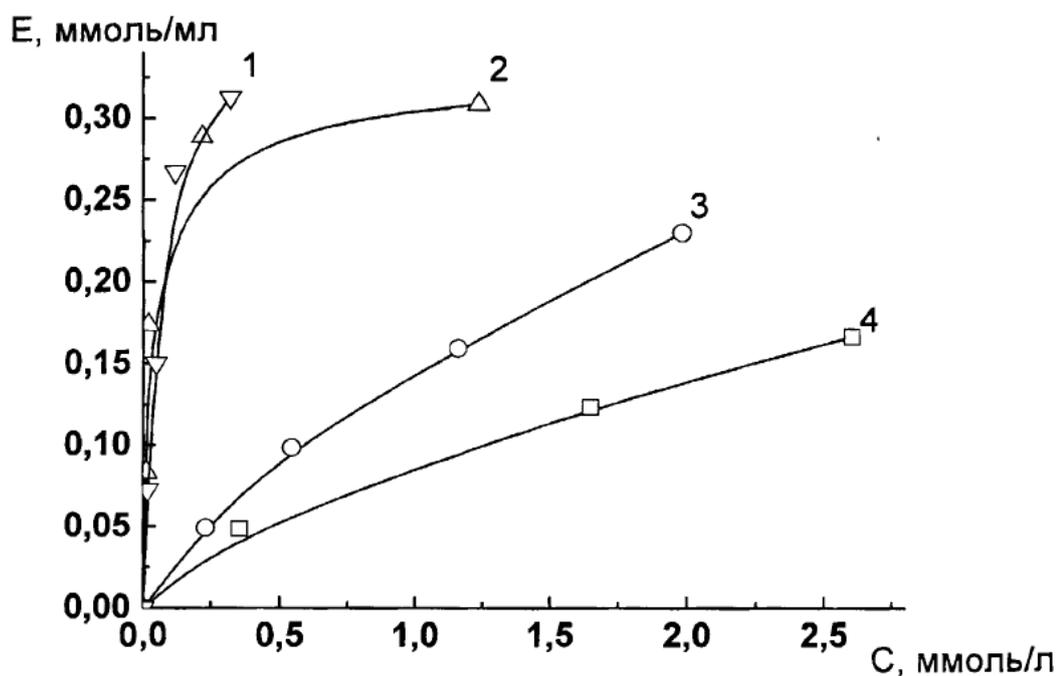


Рис. 15. Изотермы сорбции палладия(II) на ионитах S920 (1), S924 (2), A500 (3), S984 (4) из растворов состава, моль/л: 2 соляной кислоты, 1 хлорида аммония

Из полученных данных видно, что при сорбции из растворов простого состава со сравнительно невысокой концентрацией соляной кислоты иониты S920 и S924 каких-либо преимуществ при сорбции палладия(II) перед сильноосновным анионом A500 не проявляют.

Из этого можно сделать заключение, что при извлечении МПГ из растворов простого состава с относительно невысокой концентрацией соляной кислоты более разумным является использование сильноосновных анионитов, как обладающих в этих условиях вполне удовлетворительными емкостными характеристиками и, к тому же, имеющих сравнительно низкую стоимость, а не комплексообразующих ионитов.

В то же время при введении в растворы хлорида аммония картина существенно меняется: начинает явно сказываться преимущество ионитов S920 и S924 перед анионом A500 при сорбции палладия(II).

3.1.5 Влияние температуры на равновесия сорбции палладия(II)

Вообще, считается [129, 132], что температура обычно не оказывает существенного влияния на равновесие ионного обмена. Поэтому, как правило, ионообменные разделения проводят при комнатной температуре. Тем не менее, представлялось полезным иметь информацию о том, как может сказаться изменение температуры на процесс сорбции МПГ из солянокислых растворов на ионитах различной природы: сильноосновном анионите А500, хелатообразующих ионитах S920 с тиомочевинными и S924 с тиольными функциональными группами.

Зависимость сорбции МПГ от температуры изучалось путем снятия изотерм сорбции палладия(II) из 2 М растворов соляной кислоты с переменной концентрацией МПГ при температурах 20, 35 и 50 °С или 20, 30, 40 и 50 °С. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 16-18.

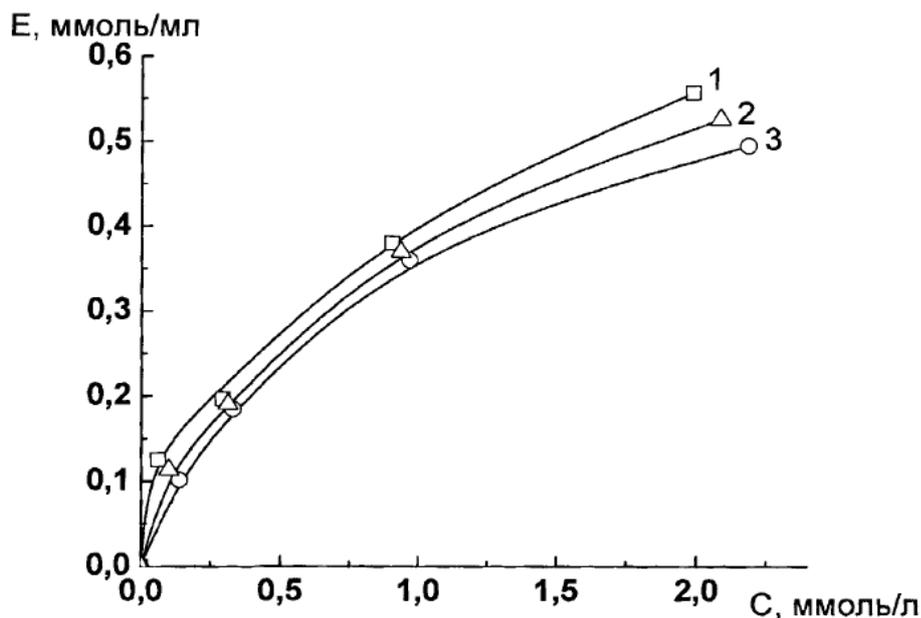


Рис. 16. Изотермы сорбции палладия(II) на ионите А500 из 2М раствора соляной кислоты при 20 (1), 35 (2) и 50 °С (3).

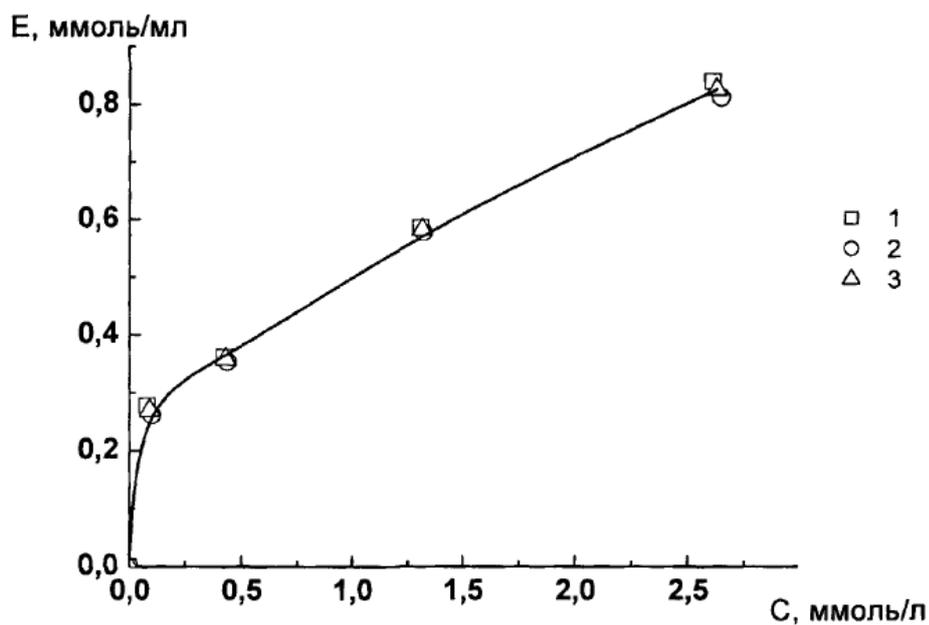


Рис. 17. Изотермы сорбции палладия(II) на ионите S920 из 2М раствора соляной кислоты при 20 (1), 35 (2) и 50 °С (3).

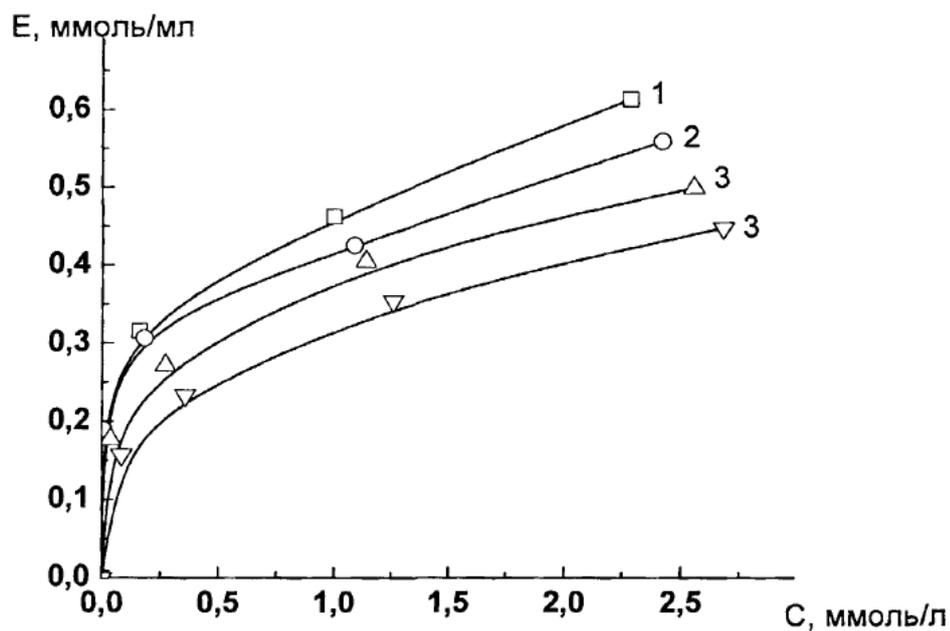


Рис. 18. Изотермы сорбции палладия(II) на ионите S924 из 2М раствора соляной кислоты при 20 (1), 30 (2), 40 (3) и 50 °С (4).

Из полученных данных следует, что при сорбции палладия(II) на сильноосновном анионите А500 повышение температуры приводит к уменьшению емкости анионита по МПГ, хотя эти изменения не слишком

велики. Таким образом, сорбция хлоридных комплексов МПГ на сильноосновном анионите является экзотермическим процессом.

Вообще, для чисто анионообменных процессов характерно явление уменьшения сорбции предпочтительнее сорбируемого аниона при повышении температуры [129, 132]. Связано это с природой селективности анионного обмена. Действительно, аниониты предпочтительно сорбируют большие по размеру и потому слабее гидратированные анионы относительно меньших по размеру и более сильно гидратированных анионов. При замещении находящегося первоначально в анионите аниона, способного к более сильной гидратации, на анион, слабее гидратированный, вытесняемый из фазы анионита ион в фазе раствора гидратируется более полно, чем он был гидратирован, находясь в фазе анионита, а гидратация ионов сопровождается выделением тепла. В то же время затраты энергии на частичную дегидратацию входящих в анионит ионов, которые гидратированы слабее, чем вытесняемые ионы, меньше, чем выигрыш в энергии при гидратации вытесняемых ионов. Поэтому обычно процесс анионообменной сорбции, не осложненный каким-либо побочными явлениями, является экзотермическим.

Хлоридные комплексы МПГ могут сорбироваться на сильноосновном анионите только по чисто анионообменному (ониевому) механизму в ходе их замещения на хлорид-ион, первоначально находящийся в фазе анионита. Комплексные анионы $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ хотя и имеют в 2 раза более высокий заряд, чем хлорид-ион, вследствие своего большого радиуса слабее гидратированы, чем хлорид-ион, поэтому вышеприведенные рассуждения справедливы и для данных систем. При переходе хлорид-иона из фазы анионита в фазу раствора он дополнительно гидратируется с выделением тепла, которое компенсирует затраты энергии на частичную дегидратацию входящих в анионит комплексных анионов МПГ, которые гидратированы слабее, чем хлорид-ион.

В тоже время повышение температуры практически не сказывается на сорбции палладия(II) на ионите с тиомочевинными группами S920. Что

касается ионита с тиольными функциональными группами S924, то с повышением температуры сорбция на нем палладия(II) уменьшается.

Вызвано это, по-видимому, с более сложным механизмом сорбции МПГ на комплексообразующих ионитах, связанном, как предполагается, с реакцией обмена лигандов, т. е. вытеснением из внутренней координационной сферы ионов МПГ хлорид-ионов и замена их на связанные с матрицей ионитов фиксированные лиганды – тиомочевинные (изотиомочевинные) или тиольные группы. При этом энергетика этих процессов будет определяться соотношением между значениями энергии, выделяющейся при образовании новых комплексов МПГ с фиксированными на ионитах лигандами, и, с другой стороны, энергии, которую необходимо затратить на отрыв от ионов МПГ хлорид-ионов, первоначально находящихся в их внутренней координационной сфере. Если по абсолютной величине энергия, которую необходимо затратить на разрыв связей центрального атома металла с хлорид-ионами, выше энергии, выделяющейся при образовании комплексов металла с функциональными группами ионита, то процесс сорбции будет эндотермическим (сорбция будет возрастать при повышении температуры), если наоборот, то экзотермическим (сорбция будет возрастать при повышении температуры). Если значения энергии, выделяемой при образовании новых комплексов в фазе ионита, и значения энергии, поглощаемой при отрыве хлорид-ионов от центральных ионов металлов, будут примерно равны, сорбция МПГ на ионите не будет зависеть от температуры. В первом случае (при положительном значении энтальпии) и в третьем случае (нулевой энтальпией) движущей силой процесса избирательной сорбции МПГ на ионитах может быть только повышение энтропии.

Действительно, константы равновесия реакций, в том числе, протекающих при сорбции, связаны с термодинамическими функциями, описывающими эти реакции:

$$-RT\ln K_{\text{равн.}} = \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (29)$$

Понятно, что, если ΔH положительна, процесс может идти самопроизвольно только за счет большой по величине положительной ΔS .

Действительно, если вспомнить уравнения реакций (18-28), предложенных выше для описания сорбции ПМГ на комплексообразующих ионитах, например,



то процесс сорбции, связанный с реакциями обмена лигандов, идет с увеличением числа присутствующих в растворе свободных частиц, а при этом снижается упорядоченность системы, и, соответственно, повышается энтропия. То есть неблагоприятный энтальпийный фактор компенсируется повышением энтропии.

ВЫВОДЫ

1. В результате исследования равновесия сорбции палладия(II) на анионитах различной основности и комплексообразующих ионитов с тиольными, тиомочевинными и иминодикарбоксильными функциональными группами из хлоридных растворов установлено, что в широком диапазоне концентрации хлорид-иона наиболее высокую избирательностью к палладию(II) проявляет ионит с тиомочевинными функциональными группами.

2. Показано, что присутствие в солянокислых растворах ионов цинка(II), меди(II), железа(III) и олова(IV), в первую очередь, железа(III) и олова(IV) приводит к снижению сорбции палладия(II) на анионитах, но практически не сказывается на их сорбции на ионите с тиомочевинными функциональными группами. Хлорид алюминия не оказывает заметного влияния на анионообменную сорбцию палладия(II).

3. Установлено, что из всех опробованных ионитов, палладий практически полностью десорбируется подкисленным раствором тиомочевины. Из сильноосновного анионита палладий может быть десорбирован раствором аммиака.

6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гинзбург С.И., Езерская Н. А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972. 616 с.
2. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М: Высшая школа, 1985. 455 с.
3. Г. Брауэр, О. Глемзер, Г.-Л. Грубе и др. Руководство по неорганическому синтезу: в 6 т. Т. 5: Пер. с нем. /Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. 360 с.
4. Шукарев С.А., Лобанова О.А., Иванова М.А., Кононова М.А. Спектрофотометрическое исследование комплексных хлоридов палладия (II) в водных растворах //Вестник ЛГУ, сер.физ.-хим. 1961. №10. С. 152-157.
5. Шленская В.И., Бирюков А.А. Спектрофотометрическое исследование хлоридных и бромидных комплексов палладия (II) в ультрафиолетовой области //Журн.неорг.химии. 1996. Т.11, №9. С.54-59.
6. Фасман А.В., Кутбков Г.Г., Сокольский Д.В. Реакционная способность комплексных соединений палладия в водных растворах //Журн.неорг.химии. 1965. Т. 10, №6. С.1338-1343.
7. Кравцов В.И., Мартынова Л.Б. Потенциометрическое исследование устойчивости хлоридных комплексов палладия (II) с помощью системы $[PtCl_6]^{2-}7[PtCl_4]^{2-}$ //Журн. прикл. химии. 1970. Т.43, №16. С.858-860.
8. Голодов В.А., Фасман А.Б., Воздвиженский В.Ф. и др. Исследование физико-химических свойств ацидокомплексов палладия(II) в воднооксано-вых средах//Журн.неорг.химии. 1968. Т.13, Вып.12. С.3306-3310.
9. Горемыкин В.И., Автократова Т.Д. Хлориды гидразиновых соединений рутения //Изв АН СССР, ОХН. 1947. №5. С.427-434.
10. Вульфсон С.Г., Глебов А.Н., Нагайцева Н.Г. и др. Состав, свойства, строение хлоридов палладия(II) в водных растворах //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. №11. С. 2473-2477.

11. Варгафтик М.Я., Игошин В.А., Сыркин Я.К. Кинетика акватации тетрахло- и тетрабромпалладат-анионов //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. №6. С. 1426-1428.
12. Гринберг А.А., Гельфман М.И., Киселева Н.В. К вопросу о константах нестойкости галогенидных комплексов палладия //Журн. неорг. химии. 1967. Т. 12. №4. С.1171-1175.
13. Черняев И.И., Бабаева А.В., Головня В.А. и др. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. М.: Наука, 1964. 340 с.
14. Воробьев-Десятовский Н.В., Кукушкин Ю.Н., Сибирская В.В. Соединения тиомочевины и ее комплексов с солями металлов //Коорд. химия. 1985. Т.11, №10. С.1299-1328.
15. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. 5-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1979. 480 с.
16. Гринберг А.А., Кукушкин Ю.Н. Кинетика гидролиза некоторых комплексных соединений двухвалентной платины //Журн. неорг. химии. 1957, Т. 2, Вып.Ю. С. 2360-2367.
17. Николаева Н.М., Птицын Б.В., Пастухова Е.Д. Гидролиз хлорплатината калия//Журн. неорг. химии. 1965. Т. 10, Вып.5, С.1058-1061.
18. Гринберг А.А., Сератор М., Гельфман М.И. Взаимодействие изомерных диамминов платины(II) с тиомочевинной //Журн. неорг. химии. 1968. Т.13, Вып. 12. С.3289-3298.
19. Душин И. М., Воронков М. П., Шипулин Н.В. и др. Аффинаж платиновых металлов. М.-Л: Главная редакция литературы по цветной металлургии, 1937. 271 с.
20. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. М.: Химия, 1979. 344 с.
21. Черный И.Р. Производство сырья для нефтехимических синтезов. М.: Химия, 1983.336 с
22. Козлов Н.В. Катализаторы риформинга. Минск: Наука и техника, 1976. 150 с.

23. Масагутов Р. М., Морозов Б.Ф., Кутепов Б.И. Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии. М.: Химия, 1987. 144 с.
24. Pat. 143361 DDR, МКИ СО IG 47/00. Verfahren zur Gewinnung von Rheniumverbindungen aus rheniumhaltigen Lösungen //R.Hering, K.Becker, H.Neubauer. 1980.
25. Меретуков М.А., Орлов А.М. Metallurgiya blagorodnykh metallorv (zarubezhnyy opyt). М.: Metallurgiya, 1990. 416 с.
26. Ягодин Г.А., Каган С.З., Тарасов В.В. и др. Основы жидкостной экстракции /Под ред. Г.А.Ягодина. М.: Химия, 1981. 400 с.
27. Пат. 2140999 РФ, МКИ С01В 11/00. Способ переработки катализаторов, содержащих металлы платиновой группы //В.А.Ковтун, Ю.Н.Силаев, В.Е.Бару и др. Б.И. №31. 1999.
28. Пат. 2124572 РФ, МКИ С01В 11/00. Способ извлечения платины из дезактивированных алюмоплатиновых катализаторов //И.А.Апраксин, А.И.Луговской, С.А.Логинов и др. Б.И. № 1. 1999.
29. Pat. 2156109 BDR, МКИ С01В 11/00. Verfahren zur Gewinnung von Platinum und Rhenium //H.Kluksdahl, J.Hopkins. 1977.
30. Пат. 2089636 РФ, МКИ С01В 11/00. Способ извлечения платиновых металлов из вторичного сырья на минеральной основе //П.Н.Комозин, Г.В.Мясоедов, Н.И.Щербинина и др. Б.И. № 25. 1997.
31. Горбатенко В.П., Туряков Н.В., Назаров Ю.П. и др. Селективное извлечение платины и палладия из дезактивированных катализаторов на основе оксида алюминия //Сб. «Гиредмет». М.: Изд. ЦИНАО, 2001. С.137-143.
32. Пат. 216362 РФ, МКИ С01В 3/24. Способ извлечения драгоценных металлов из отработанных катализаторов //Н.С.Алеев, У.М.Джемилев, Ю.С.Дальнова и др. Б.И. № 21. 1998.
33. Pat. 3578395 USA, МКИ СО IG 47/00. Process of rhenium recovery //C.Wiley. 1972.

34. Пат. 2140999 РФ, МПК⁶ C22B11/00. Способ переработки отработанных катализаторов, содержащих металлы платиновой группы //В.А.Ковтун, Ю.Н.Силаев, В.Е.Бару и др. Б.И. № 31. 1998.
35. Пат. 2124572 РФ, МПК⁶ C22B11/00. Способ извлечения платины из дезактивированных алюмо- платиновых катализаторов //И.А.Апраксин, А.И.Луговской, С.А.Логинов и др. Б.И. № 1. 1999.
36. Пат. 2138568 РФ, МПК⁶ C22B11/00. Способ переработки отработанных катализаторов, содержащих металлы платиновой группы //С.Е.Годжиев, В.А.Ковтун, В.М.Парецкий и др. Б.И. № 27. 1999.
37. Пат. 2100072 РФ, Способ извлечения платины и рения из отработанных платинорениевых катализаторов //В.Ф.Борбат, Л.Н.Адеева. 1996.
38. Пат. 2111791 РФ. Способ извлечения платины из отработанных платиносодержащих катализаторов на основе оксида алюминия //С.Э.Спиридонов, В.Л.Байбурский, И.В.Фадеева и др. Б.И. № . 1997.
39. Бугихин Е.П., Кузнецов А.Ю., Чекмарёв А.М. и др. Переработка отработанных катализаторов в смешанных растворителях //Цветная металлургия. №2. 1999. С.26-29.
40. Пат. 3488144 США, МПК C22 B 11/04. Recovery of copper contaminated platinum group catalyst metal salts//Herbert Sargent, Garden Grove. 1976.
41. Lakshmanan V.I., Ryder J. Recovery of precious metals from automotive catalysts //Precious and rare metal technologies. 1989. P.381-393.
42. Пат. 5542957 США, МПК⁶ C22B3/46. Recovery of platinum group ' metals and rhenium from materials using halogen reagents //Han, N. Kenneth, Meng et. al. 1996
43. Пат. 2103395 РФ, МПК⁶ C22B11/00. Способ извлечения платины из отработанных катализаторов //Е.П.Бучихин, А.Ю.Кузнецов, А.М.Чекмарев, и др.Бюл. № 3. 1998.

44. Пат. 3578398 США, МПК⁷ C01G 47/00. Synthetic crystalline zeolite and preparation thereof //E.E Jenkins, N J.Elmer, 1977.
45. Нехорошев Н. Е., Кулакова А. А., Калинин А. В. Извлечение платины и рения из катализаторов типа КР /Тез. докл. XIV Всесоюз. Черняевско- го совещания. Новосибирск: 1989. Т.3. С. 86.
46. Клеандров В.Т., Гельман Г.Е., Блохин А.А. и др. Сорбция из пульпы как эффективный метод извлечения палладия, платины и рения из отработанных катализаторов на основе оксида алюминия //Теоретические аспекты использования сорбционных и хроматографических процессов в металлургии и химической технологии. Тезисы докладов международной конференции. Екатеринбург. 31 октября-2 ноября 2006 г. Екатеринбург. 2006. С. 58.
47. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В. Металлургия благородных металлов. М.: Металлургия, 1972. 368 с.
48. Кожуховская Г.А., Рыбаченко Г.М., Старков А.К. и др. Влияние температурного градиента на состав продуктов кристаллизации аммонийных солей хлорокомплексов платины(IV) и родия(III). //Журн. неорг. химии. 2008. Т.53, № 1. С.60-64.
49. Игумнов М.С., Карманников В.П, Юрасова О.В. Электрохимическое выделение платиновых металлов из маточных растворов и рафинатов //Цв.металлы. 2001. №4. С.46-49.
50. Игумнов М.С., Карманников В.П, Юрасова О.В. Влияние органических компонентов на электрохимическое выделение платиновых металлов//В сб.: "Тез. докл. III межд. конф. "БРМ-2000"". Донецк. 2000. С.278.
51. Игумнов М.С., Юрасова О.В. Выделение платиновых металлов с использованием трёхмерных электродов и органических добавок //В сб.: "Тез. докл. X Кольского семинара по э/х редких металлов". Апатиты, 2000. С.36.
52. Игумнов М.С., Карманников В.П., Юрасова О.В. Электрохимическое извлечение платиновых металлов из промышленных растворов //В сб.:

"Тез. докл. XVII Межд. Черняевского совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов", М., 2001. С.240.

53. Карманников В.П., Юрасова О.В., Игумнов М.С. Экстракция платиновых металлов и сопутствующих примесей из хлоридных растворов сложного состава трибутилфосфатом // Там же. С.245.

54. Меретуков М.А. Процессы жидкостной экстракции в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1985. 221 с.

55. Буслаева Т.М., Сычёва Е.В., Кравченко В.В. и др. Экстракция палладия(II) из растворов смесями реагентов // Цветная металлургия. №3. 2000. С.63-66.

56. Пат. 4390366 США . C01G7/00. Process for the extraction of precious metals from solutions thereof//Lea et. al.1983.

57. Yang Li, Zhang Zhengxi, Gao Xuhui и др. Extraction of palladium(II) with p-methylphenylalkylsulfide from aqueous chloride media //Chin.J.Chem.Eng. 2005. V.13, №3. С.334-337.

58. Narita Iirogazu, Tonaka Mikiya, Morisaku Kazuko Rapid separation of palladium(II) from platinum(IV) in hydrochloric acid solution with thiodiglycolamide //Chemistry Letters. 2004. V33, №9, P. 1144-1145.

59. Голоунин А.В., Пашков Г.Л., Захарова О.В. Экстрагенты металлов из водных щелочных растворов //Цветная металлургия. №6. 2000. С. 10-13.

60. Пат. 2130429 РФ. МПК⁶ C22B3/34. Способ извлечения палладия из солянокислого раствора //В.П.Карманников, А.В.Елютин, Т.В.Федулова и др. 1999.

61. Flett D.S. Solvent extraction in hydrometallurgy //Hydromet.: Res., Dev. and Plant. Pract. Proc. 3rd Int. Symp. Hydromet. 112 AIME Annu. Meet., Atlanta, Ga. 6-10 March, 1983. Warrendale, Pa. s.a. P.39-64.

62. Reavill L.R. A new platinum metals recovery //Platinum metals review. 1984. V.28, № 1.P. 2-6.

63. Hochreiter R.C., Kennedy D.C., Muir W. and ather Platinum in south Africa //Inst, of mining and metall.1985. V.85, № 6. P.165-183.
64. 2121517 РФ. МПК⁶ C22B3/26. Способ извлечения и разделения платины и палладия//В .П. Карманников, М.А.Клименко, А.В.Елютин и др БИ. 10. 1998.
65. Пат. 2164554 РФ. МПК⁷ C25C1/20. Способ выделения благородных металлов из раствора //В.П.Карманников, М.С.Игумнов, А.Н.Драенков и др. БИ. 8 2001.
66. Пат. 2161130 РФ. МПК⁷ C22B11/00. Способ извлечения и разделения металлов платиновой группы //В.П.Карманников, М.С.Игумнов, М.А.Клименко и др. БИ.13 2000.
67. Пат. 2156818 РФ. МПК⁷ C22B11/00. Способ получения металлов платиновой группы из раствора содержащего олово //В.П.Карманников, М.А.Клименко, Т.В.Федулова и др. БИ. 5 2000.
68. Пат. 2200131 РФ. МПК⁷ C01G55/00. Способ экстракции палладия //В.П.Карманников, В.И.Букин, О.В.Юрасова, М.А.Клименко . 2003.
69. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. М.: Мир, 1969. 297 с.
70. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии: в 2-х частях. М.: Мир. 1985. 545 с.
71. Лебедев К.Б., Казанцев Е.И., Розманов В.М. и др. Иониты в цветной металлургии /Под ред. К.Б.Лебедева. М.: Металлургия, 1975. 351 с.
72. Гроховский С.В. Технология переработки радиоактивных шлихов и отходов производства, содержащих металлы платиновой группы. Автореф. дис. канд. тех. наук. Екатеринбург. 2002. 23 с.
73. Сасман С., Наход Ф. Концентрирование и извлечение металлов путем ионного обмена //Ионный обмен. Сборник статей //Под ред. Ф. Находа. М.: ИЛ, 1951. С. 245-269.
74. Самуэльсон О. Ионообменные процессы в аналитической химии. Л.: Химия, 1966. 416 с.

75. Korlcisch J., Klakl H. Anion exchange behaviour of the platinum metals and gold in hydrochloric acid-organic solvent media //Talanta. 1968. V. 15, № 3. P. 339-346.

76. Скороходов В.И., Горяева О.Ю., Набойченко С.С. Сорбционное поведение металлов в хлоридных растворах //Цветные металлы. 2004. № 5. С. 38-41.

77. Смирнов А.Л., Зонов А.Л., Оносов В.Н., и др. Переработка маточных растворов аффинажного производства платины с извлечением благородных металлов //VII международная конференция по производству и эксплуатации изделий из сплавов благородных металлов: Расширенная программа с аннотациями докладов. Екатеринбург, 1999. С.28-29.

78. Богданов В.И., Горбатова Л.Д., Гроховский С.В. и др. Новые процессы в аффинаже металлов платиновой группы //Цветные металлы. 2001. №9-10. С.33-37

79. Борбат В.Ф., Адеева Л.Н., Шиндлер А.А. Изучение кинетики сорбции палладия на анионитах "Россион-5" и "Россион-10". Вестник Омского университета. 2004. № 4. С.43-45.

80. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир. 1971. 279 с.

81. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. 336 с.

82. Кукушкин Ю.Н., Парамонова В.И., Симанова С.А., Копалкин Ю.А., Попик В.П., Мельгунова Л.Г., Гурьянова Г.П. О сорбции хлорокомплексов платиновых металлов из солянокислых растворов ионитами, содержащими пиридиновую или аммонийную ионогенные группировки //Журн.прикл.химии. 1974. Т.47. Вып.3. С.554-559.

83. Кукушкин Ю.Н., Симанова С.А., Калалова Л.В., Мельгунова Л.Г., Радова З., Калал Я., Швец Ф. Сорбция платиновых металлов сополимерами глицидилметакрилатэтилендиметакрилата с этилендиамином и диэтиламинам //Журн. прикл. химии. 1979. Т.52, Вып.7. С. 1488-1493.

84. Кукушкин Ю.Н., Симанова С.А., Калалова Л.В., Радова З., Мельгунова Л.Г., Пак В.Н., Коновалов Л.В., Калал Я. О механизме сорбции платиновых металлов сополимерами глицидилметакрилатэтилендиметакрилата с этилендиамином и диэтиламином //Журн. прикл. химии. 1979. Т.52, Вып. 10. С. 2207-2212.

85. Симанова С.А., Кукушкин Ю.Н. Комплексообразование платиновых металлов при сорбции гранулированными ионитами и хелатообразующими сорбентами //Изв.вузов. Хим. и технол. 1985. Т. 28. С.3-15.

86. Симанова С.А., Кукушкин Ю.Н. Сорбционное выделение и разделение платиновых металлов на комплексообразующих волокнистых материалах //Изв.вузов.Хим. и технол. 1986. Т. 29. С.3-14.

87. Симанова С.А., Бурмистрова Н.М., Бажанова И.С., Тевлина А.С., Коновалов Л.В. Комплексообразование платины, иридия и осмия при сорбции высоконабухающими сорбентами с гетероциклическими атомами азота //Журн.прик.хим. 1998. Т.71, Вып.4. С.573-579.

88. Симанова С.А., Кузнецова Т.В., Беляев А.Е., Князьков О.В, Коновалов Л.В. Комплексообразование платины(II) и платины(IV) в процессе сорбции тетрахлорплатинат-ионов азотсодержащим волокнистым сорбентов Гли- пан-А //ЖПХ. 1999. Т. 72, № 4. С. 580-586.

89. Кузнецова Т. В. Реакции комплексообразования платины и иридия с азот-, серо- и фосфорсодержащими полимерными лигандами. Автореф. дис. канд. хим. наук. СПб. 2004. 18 с.

90. Копылова В.Д., Погодина Т.Б., Ключев Н.В. Сорбция палладия (II) низкоосновными анионитами //Журн. физ. хим. 1990. Т.64, №3. С.724-728,.

91. Анпилогова Г.Р., Афзалетдинова Н.Г., Хисимутдинов Р.А. и др. Изучение физико-химических характеристик и сорбционных свойств анионитов сетчатой структуры по отношению к Pt(IV) и Pd(II) в солянокислых растворах //Журн. прикл. химии. 1998. Т.71, Вып.8. С. 1286-1291.

92. Анпилогова Г.Р., Афзалетдинова Н.Г., Муринов Ю.И. Кинетика сорбции платины (IV) и палладия (II) из солянокислых растворов

анионитами сетчатой структуры //Журн. прикл. химии. 1998. Т.71, №11. С. 1286-1291.

93. Nastasovi A., Javanovi S., Jakovlevi D and ather Noble metals binding on macroporous poly(GMA-co-EGDMA)modified with ethylendiamine //J.Serb.Chem.Soc. 2004. V.69, №6. P.455-460.

94. Мясоедова Г.В., Савин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М. Наука, 1984. 173 с.

95. Мясоедова Г.В., Малофеева Г.И. Сорбционные методы концентрирования платиновых металлов //Журн. анал. хим. 1979. Т.34, Вып. 8. С. 1626-1638.

96. Мясоедова Г.В., Савин С.Б. Новые хелатные сорбенты и применение их в аналитической химии //Журн. анал. хим. 1982. Т.37, Вып. 3.С. 449-453.

97. Щербинин Н.И., Мясоедова Г.В., Колобов С.С. и др. Волокнистые сорбенты для концентрирования платиновых металлов //Журн. анал. хим. 1995 . Т.50, Вып. 7.С. 795-798.

98. Казанцев Е.И., Абаполов Е.М., Прокофьев Е.М. Ионообменный фильтр для извлечения ионов некоторых ценных элементов //Цветная металлургия. 1969. №1. С. 19-21.

99. Федечкин С.А., Гроховский С.В., Лавров А.А. и др. Сорбционное извлечение благородных металлов из отработанных растворов на ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов» //Тез. докл. Межд конф. Теоретические аспекты использования сорбционных и хроматографических процессов в металлургии и химической технологии. Екатеринбург, 31 октября -2 ноября 2006 г. Екатеринбург. 2006. С. 66.

100. Худайбергенов У., Юлдашева К.Т., Тажибаев Д. Исследование сорбции платины, иридия, золота и рения с помощью их радионуклидов анионитом Purolite A-100. Узб. хим. ж. 2004. V.33, № 1. С.80-83.

101. Пат. DE10121952 ФРГ. МПК C22B3/20. Removing platinum and/or palladium from an aqueous nitric acid solution comprises contacting the solution

with a weakly basic ion exchanger, and eluting the charged ion exchanger with concentrated aqueous hydrochloric acid //S.Martin, G.Matthias, M.Horsty et.al. 2002.

102. Итагаки Т., Усэсаки Х. Разделение с помощью высокомолекулярных комплексов //Кагаку когаку. 1983. Т. 17, № 4. С.219-220.

103. Крашенина С.В., Сабурбаева Л.Ю., Суханова О.М. Применение новых видов ионитов в гидрометаллургии цветных металлов //Цветные металлы. 1997. № 10. С. 42-43.

104. Мясоедова Г. В. и Малофеева Г И. Сорбционные методы /Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей /Под ред. Ю.А.Золотова, Г.М.Варшала, В.М.Иванова //М.: Едиториал УРСС:2003. С. 171-193.

105. Казакова И.И., Петрухин О.М., Антипова-Каратаева И.И., и др. Спектроскопическое исследование механизма сорбции Pd(II) полимерным тиоэфиром //Корд. хим. 1982. Т.8, Вып.11. С. 1510-1516.

106. Анпилогова Г.Р., Кондратьева Е.В., Афзалетдинова И.Г., и др. Изучение закономерностей сорбции палладия (II) полиметиленсульфидом из азотнокислых растворов //Журн. неорг. хим. 1996. Т.41. Вып.3. С. 447-452.

107. Ширяева О.А., Колошина Л.Н., Владимирская И.Н. и др. Атомно-абсорбционное определение платиновых металлов после их сорбционного концентрирования на полимерном тиоэфире //Журн. анал. химии. 1982. Т.37, Вып.2. С. 3281-3284.

108. Малофеева Г.И., Петрухин О.М.,Муринов Ю.И. и др. Гетероцепные полимеры - комплексообразующие сорбенты нового типа //Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 1988. Т.31, Вып.5. С.3-14.

109. Симанова С.А., Бобрицкая Л.С., Кукушкин Ю.Н., Калонтаров И.Я. Применение модифицированного поливинилспиртового волокна для разделения платины и родия в "богатых" продуктах //Журн. прикл. хим. 1981. Т. 54, №3. С. 514-517.

110. Симанова С.А., Бобрицкая Л.С., Кукушкин Ю.Н., Калантаров И.Я. О механизме сорбции платиновых металлов модифицированными ПВС волокнами //ЖПХ. 1981. Т.54, № 4. С.764-771.

111. Голентовская И.П., Кириллов А.И., Пожидаев Ю.Н. и др. Изучение сорбции благородных металлов сополимером дивинилсульфида и малеино-вого ангидрида //Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1982. Т.25, Вып. 10. С.1217-1220.

112. Симанова С.А., Федотова Г.П., Коновалов Л.В., Мельгунова Л.Г. Комплексообразование платиновых металлов в процессе сорбции полимерами стирольного типа с меркаптогруппами //Журн. прикл. химии. 1989. Т.62, Вып. 12. с.2692-2696.

113. Slovak Z., Dockal B., Slovalcova S. Analytical behaviour of hydrophilic glicolmethacrylate gels with thiol group //Analytica Chimica Acta. 1979. V.III. P.243-249.

114. Zhang Jin, Li Huizhi Определение Au, Pt, Pd и Tl атомно-эмиссионной спектрометрией после разделения и концентрирования на углеродном порошке с сульфогидрильной группой //Rare Metal mater, and Eng. 2005. V.34, №6. P.1015.

115. Ширяева О.А., Колошина Л.Н., Владимирская И.Н. и др. Атомно-абсорбционное определение платиновых металлов после их сорбционного концентрирования на полимерном тиоэфире //Журн. анал. химии. 1982. Т.37, Вып.2. С. 3281-3284.

116. Петрухин О.М., Малофеева Г.И., Нефедов В.И. и др. Сорбция платиновых металлов полимерным тиоэфиром //Журн. анал. химии. 1983. Т.38, Вып.2. С. 250-255.

117. Симанова С.А., Кузнецова Т.В., Беляев А.Е., Князьков О.В., Коновалов Л.В. Комплексообразование платины(II) в процессе сорбции тетра-хлорплатинат(II)-иона волокнистым сорбентом на основе полиакрилонитрила, модифицированного тиосемикарбазидом //ЖПХ. 1999. Т. 72, № 8. С. 1276-1281.

118. Симанова С.А., Кузнецова Т.В., Демидов В.Н., Князьков О.В., Коновалов Л.В. Комплексообразование платины в процессе сорбции гексахлор- платинат(IV)-иона азотсераосодержащими волокнистыми сорбентами на основе полиарилонитрила (на основе Тиопан) //ЖПХ. 2001. Т. 74, № 9. С. 1401-1406

119. Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В. Люминесцентное определение платины М-аллил-М'-пропилтиомочевиной, в том числе ковалентно закрепленной на поверхности силикагеля //Вестник КрасГУ. 2005. №7. С.47-51.

120. Schmuckler G. Complexation in ion exchange resins //Essays in memory of Anders Ringbom.Oxford:Pergamon Press. 1977. 578 p.

121. Kasani H., Everson R.C., Bruinsma O.S.L. Selective adsorption of platinum from mixed solutions containing base metals using chemically modified activated carbons //Separ. Sci. and Technol. 2005. V.40, №1-3. P.507-523.

122. Fan Zhefeng Determination of platinum and palladium in environmental materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometric after sorption on amberlite XAD-4 loaded with diphenylthiourea //Chemistry magazine. V.6, № 4. P.23.

123. Koster G., Schmuckler G. Separation of noble metals from base metals by means of a new chelating resin //Analytica Chimica Acta. 1967. V. 38. P. 179— 184.

124. Warshawsky A.,Fieberg M.B., Mihalik P. et.al. The separation of platinum group metals in chloride media by isothiuronium resins //Separation and purification methods. 1980. V.9, № 2. P. 209-265.

125. Warshawsky A. Integrated ion exchange and liquid-liquid extraction process for the separation of PGM//Hydromet. 1983. P.517-527.

126. Paduraru C., Bilba D., Sarghie I., Tofan L. A sorption study of Pd(II) on aminomethylphosphonic purolite resin S-940 //J.Serb.Chem.Soc. 2005. V.70, №10. P.1205-1212.

127. Пат. 5256187 США. МПК C22B 3/00, C22B 3/36, C22B 003/24. Separation of precious metals by an ion exchange process /. D. GefVert. 1993.
128. Риман В., Уолтон Г. Ионообменная хроматография в аналитической химии. М.: Наука, 1973. 375 с.
129. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. М.: ИЛ, 1962. 491 с.
130. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969. 336 с.
131. Reichenberg D. Properties of ion exchange resins in relation to their structure. III. Kinetics of exchange //Am. Chem. Soc. 1953. V.75. P.589-597.
132. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. М.: Химия, 1970. 336 с.
133. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высш. школа, 1967. 436 с.
134. Борисова. Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. М.: Наука, 1974. 319 с.
135. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1969. Ч. 2. 1206 с.
136. Райхцаум А.Г. Химические лаборатории по исследованию углей. М.: Недра, 1971. с.266.
137. ГОСТ 23401-90. Порошки металлические. Катализаторы и носители. Определение удельной поверхности. М.: Изд-во стандартов, 1991. 11с.
138. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.И. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
139. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 408 с.
140. Даймонд Р.М, Уитней Д.К. Селективность ионитов в разбавленных и концентрированных водных растворов/ Ионный обмен //под ред. Я.Маринского. М.: Мир, 1968. С. 174-280.

141. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1968. Т.3. 592 с .

142. Блохин А.А., Абовский Н.Д., Мурашкин Ю.В., Михайленко М.А., Никитин Н.В. Сорбция палладия(II) и платины(IV) из хлоридных растворов на ионитах различного типа //Сорбционные и хроматографические процессы. Специальный выпуск. 2004. Т.4. С. 40-49.