

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«МИСИС»
(НИТУ МИСИС)

На правах рукописи

Горбачева Валентина Дмитриевна

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ
ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ ИЗ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ
РАСТВОРОВ АФФИНАЖА**

Специальность 2.6.2 – «Металлургия чёрных, цветных и редких металлов»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, доцент
Сельницын Роман Сергеевич

Москва – 2026

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| Содержание | 2 |
| Введение | 5 |
| Глава 1. Современная практика извлечения платины и палладия из различного сырья ... | 10 |
| 1.1 Общие сведения о платине и палладии. Физические и химические свойства. | |
| Маркетинговые исследования производства | 10 |
| 1.2 Современное состояние сырья и технологии переработки платиновых металлов... | 16 |
| 1.3 Ионное состояние платины и палладия в солянокислых растворах..... | 22 |
| 1.4 Ионное состояние платины и палладия в азотнокислых растворах | 23 |
| 1.5 Гидрометаллургические методы извлечения платины и палладия | 24 |
| 1.5.1 Осадительные методы | 24 |
| 1.5.2 Экстракционные методы | 28 |
| 1.5.3 Сорбционные методы | 30 |
| 1.6 Практика переработки платинусодержащего сырья отечественными и зарубежными аффинажными предприятиями | 36 |
| Выводы по главе 1 | 41 |
| Глава 2. Объекты и методы исследования | 42 |
| 2.1 Характеристики объектов и материалов исследования | 42 |
| 2.2 Получение модельных солянокислых и азотнокислых растворов платины и палладия | 44 |
| 2.3 Исследование сорбционных характеристик ионитов..... | 44 |
| 2.4 Статистические методы обработки экспериментальных данных | 49 |
| 2.4.1 Общий алгоритм проведения статистического теста | 49 |
| 2.4.2 Тестирование нормальности распределения | 49 |
| 2.4.3 Метод наименьших квадратов | 50 |
| 2.5 Приборы и оборудование. Условия проведения эксперимента | 51 |
| 2.6 Методики исследований | 52 |
| 2.6.1 Методика перевода смолы в стандартную форму | 52 |
| 2.6.2 Методы анализа..... | 53 |
| Выводы по главе 2 | 54 |
| Глава 3. Экспериментальная часть. выделение платиновых металлов из растворов методами сульфидного осаждения, цементации, гидролиза | 55 |
| 3.1 Выделение платиновых металлов в виде малорастворимых сульфидных соединений | 55 |
| 3.1.1 Осаждение платины и палладия сульфидом натрия..... | 55 |

| | |
|---|-----|
| 3.1.2 Осаждение платины и палладия тиосульфатом натрия | 59 |
| 3.1.3 Осаждение платины и палладия ронгалитом и тиомочевиной..... | 65 |
| 3.2 Выделение платиновых металлов при использовании металлов-восстановителей.. | 73 |
| 3.2.1 Осаждение платины и палладия цементацией цинком | 73 |
| 3.2.2 Осаждение платины и палладия цементацией алюминием | 75 |
| 3.3 Осаждение платиновых металлов гидролизом..... | 77 |
| 3.4 Получение платино-палладиевого концентраты путём выщелачивания сульфидных и гидроксидных осадков с предварительным прокаливанием | 82 |
| Выводы по главе 3 | 88 |
| Глава 4. Разработка сорбционной технологии извлечения платины и палладия из растворов ионообменными смолами..... | 90 |
| 4.1 Извлечение платины и палладия из модельных солянокислых растворов..... | 90 |
| 4.2 Извлечение платины и палладия из модельных азотнокислых растворов | 94 |
| 4.3 Кинетические характеристики сорбции платиновых металлов из модельных растворов на ионите Seplite D194..... | 99 |
| 4.4 Исследование сорбции платины и палладия на Seplite D194 из реального солянокислого раствора..... | 108 |
| 4.5 Исследование сорбции платины и палладия на Seplite D194 из реального азотнокислого раствора | 112 |
| 4.6 Исследование десорбции платины и палладия с насыщенного ионита Seplite D194. | 116 |
| Выводы по главе 4 | 120 |
| Глава 5. Опытно-промышленные испытания и внедрение технологии извлечения платины и палладия из низкоконцентрированных растворов аффинажа | 122 |
| 5.1 Проведение и результаты опытно-промышленных испытаний (ОПИ) сорбционной технологии извлечения платины и палладия из низкоконцентрированных растворов аффинажа | 122 |
| 5.2 Материальный баланс | 129 |
| 5.3 Аппаратурная схема технологического оборудования..... | 133 |
| 5.5 Экономический эффект технологии извлечения платины и палладия из низкоконцентрированных растворов аффинажа..... | 134 |
| Выводы по главе 5 | 137 |
| Общие выводы | 138 |
| Список использованных источников..... | 141 |
| Приложение А..... | 152 |
| Приложение Б | 158 |
| Приложение В | 163 |
| Приложение Г | 164 |

| | |
|--------------------|-----|
| Приложение Д | 166 |
| Приложение Е | 167 |
| Приложение Ж | 169 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Увеличение объёмов производства благородных металлов в российских отраслях промышленности, а также бурное развитие новых современных областей науки и техники вызвало резкое увеличение потребления платиновых металлов (ПМ)¹, что послужило росту цен на платиноиды и использованию в производстве бедного сырья.

Согласно стратегии развития металлургической промышленности РФ на период до 2030 г, принятой распоряжением Правительства РФ от 28 декабря 2022 г. № 4260-р², предлагаются изменения в производстве и потреблении металлов, средствам управления и автоматизации, которые требуют разработки новых технологий и процессов. В том числе необходимо решить ряд научно-технических задач по переработке отходов металлургического производства с получением полезной товарной продукции.

Вовлечение в переработку низкоконцентрированного вторичного сырья приводит к решению ряда таких технологических проблем, как снижение экологических рисков, капитальных и энергетических затрат, увеличению показателя извлечения ценных компонентов [1], созданию безотходных производств. Однако имеется трудность создания эффективной технологии извлечения ПМ, которая определяется не только сложным многокомпонентным характером солянокислых и азотнокислых производственных растворов, но и низкой концентрацией платиновых металлов на фоне высоких содержаний цветных металлов.

На аффинажном участке АО «Московский завод по обработке специальных сплавов», входящем в состав оборонно-промышленного комплекса, образуется ряд промпродуктов и отходов, содержащих платину, палладий, золото и серебро.

Одним из таких продуктов являются низкоконцентрированные платинусодержащие солянокислые и азотнокислые растворы, которые в соответствии с Распоряжением Правительства РФ от 17 августа 1998 г. № 972 «Об утверждении Порядка работы организаций, осуществляющих аффинаж драгоценных металлов, и перечня организаций, имеющих право осуществлять аффинаж драгоценных металлов»³ и Приказом Министерства финансов РФ от 09.12.2016 № 231н (ред. от 22.06.2020) «Об утверждении Инструкции о порядке учёта и хранения драгоценных металлов,

¹ ПМ – платиновые металлы (в данной работе применительно только к платине и палладию).

² Распоряжение Правительства РФ от 28 декабря 2022 г. № 4260-р «Об утверждении Стратегии развития металлургической промышленности РФ на период до 2030 г». – URL: Распоряжение Правительства РФ от 28 декабря 2022 г. № 4260-р Об утверждении Стратегии развития металлургической промышленности РФ на период до 2030 г. | Документы ленты ПРАЙМ: ГАРАНТ.РУ (garant.ru). – Дата обращения: 19.04.2024 г.

³ Распоряжение Правительства РФ от 17 августа 1998 г. № 972 «Об утверждении Порядка работы организаций, осуществляющих аффинаж драгоценных металлов, и перечня организаций, имеющих право осуществлять аффинаж драгоценных металлов». – URL: Распоряжение Правительства РФ от 17 августа 1998 г. № 972 Об утверждении Порядка работы организаций, осуществляющих аффинаж драгоценных металлов, и перечня организаций, имеющих право осуществлять аффинаж драгоценных металлов | Документы ленты ПРАЙМ: ГАРАНТ.РУ (garant.ru). – Дата обращения: 07.11.2024 г.

драгоценных камней, продукции из них и ведения отчетности при их производстве, использовании и обращении»⁴ подлежат учёту и хранению, поскольку содержат в своём химическом составе металлы платиновой группы (МПГ).

Получение платины и палладия из таких растворов обычно происходит путём осаждения МПГ в виде малорастворимых соединений, цементации или электролиза [2], однако данные методы не позволяют обеспечить эффективность переработки низкоконцентрированных растворов аффинажа ввиду отсутствия возможности селективного выделения платины, неполного извлечения ПМ, большого объёма энерго- и ресурсозатрат при переработке полученных твёрдых продуктов, что подтверждается исследователями предприятий ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов», ПАО «ГМК «Норильский никель», АО «Щелковский завод вторичных драгоценных металлов», ОАО «Красцветмет».

Применение ионообменной сорбции на аффинажном производстве показало высокий результат. Благодаря развитию химической промышленности рынок сорбентов в настоящее время представлен широким спектром ионообменных смол, однако отсутствие производства некоторых видов сорбентов (как например, ионита ВП-1П), введения ограничительных политических и экономических мер, требует изучения физико-химических и технологических свойств, технологической реализации новых аналоговых сорбционных материалов на российском рынке таких производителей, как ПАО «Уралхимпласт» (Россия), ООО ПО «ТОКЕМ» (Россия), ООО ГП «Смолы» (Россия), Sunresin (Китай), Lanlang Corp (Китай) и др.

Принимая во внимание современные требования металлургической промышленности, разработка технологии безотходных производств, направленная на энерго- и ресурсосбережения, повышение эффективности извлечения платины и палладия из низкоконцентрированного сырья, является актуальной задачей.

Цель работы. Разработка энерго- и ресурсосберегающей технологии извлечения платины и палладия из низкоконцентрированных солянокислых и азотнокислых растворов аффинажа [3].

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- обобщить и систематизировать результаты исследований по извлечению ПМ из аффинажных растворов осадительными, экстракционными и сорбционными методами;

⁴ Приказ Министерства финансов РФ от 09.12.2016 № 231н (ред. от 22.06.2020) «Об утверждении Инструкции о порядке учёта и хранения драгоценных металлов, драгоценных камней, продукции из них и ведения отчетности при их производстве, использовании и обращении». – URL: Приказ Минфина России от 09.12.2016 N 231н (ред. от 22.06.2020) Об утверждении Инструкции о порядке учета и хранения драгоценных металлов, драгоценных камней, продукции из них и ведения отчетности при их производстве, использовании и обращении (КонсультантПлюс). – Дата обращения: 07.11.2024 г.

– исследовать возможность избирательного извлечения платины и палладия из маточных растворов аффинажа методами осаждения, цементации, гидролиза;

– выявить наиболее эффективные ионообменные смолы гелевой и макропористой структуры AB-17-8, TOKEM-800, TOKEM-320, Seplite D194, Seplite LSC724, SepliteLSC720, Seplite LSC668, Seplite MA9400, обладающие наибольшей избирательностью и ёмкостью к платиновым металлам в кислой среде (концентрация соляной кислоты составляет не более 6,31 ммоль/дм³, азотной кислоты – не более 3,16 ммоль/дм³), а также установить сорбционные характеристики: изучить равновесие системы, кинетику и динамику процесса сорбции ионов платины и палладия из модельных и реальных (производственных) растворах аффинажа;

– определить условия десорбции платины и палладия из ионита Seplite D194, позволяющие наиболее полно (не менее 90 %) и избирательно десорбировать ПМ;

– разработать принципиальную технологическую схему переработки низкоконцентрированных платинусодержащих растворов с получением конечной продукции — платины и палладия аффинированных в порошке, соответствующих ГОСТ 31290-2018, ГОСТ 31291-2018;

– провести опытно-промышленные испытания разработанной технологии для подтверждения полученных результатов о целесообразности применения предложенной технологической схемы в условиях аффинажного производства АО «МЗСС».

Научная новизна.

1. Обнаружено увеличение извлечения платины и палладия в процессе осаждения платиновых металлов из низкоконцентрированных солянокислых и азотнокислых растворов аффинажа раствором ронгалита и тиомочевины, что обусловлено образованием комплексных соединений: [Pt(SCN₂H₄)₃(HOCH₂)₃], [Pt(SCN₂H₄)₃HOCH₂], [Pd(SCN₂H₄)₃HOCH₂], [Pt(SCN₂H₄)₄(OSO₃)₂], [Pd(SCN₂H₄)₃OSO₃], определены условия их существования, кристаллографические и термодинамические характеристики, установлена структура этих соединений.

2. Установлено, что высокой избирательностью к платине и палладию при сорбции из низкоконцентрированных солянокислых и азотнокислых растворов аффинажа обладает слабоосновный анионит макропористой стирол-дивинилбензольной матрицы Seplite D194. Определено, что максимальная обменная ёмкость ионита D194 составляет ПДОЕ = 7,14 ммоль/дм³ для платины и ПДОЕ = 5,19 ммоль/дм³ для палладия реального солянокислого раствора; ПДОЕ = 18,67 ммоль/дм³ для платины и ПДОЕ = 8,527 ммоль/дм³ для палладия реального азотнокислого раствора.

3. По результатам кинетических исследований сорбции платины и палладия из солянокислых и азотнокислых растворов определено, что скорость сорбции на анионите Seplite D194 лимитируется плёночной диффузией. Установлены значения коэффициентов диффузии для

платины и палладия, равные $n \cdot (10^{-4} - 10^{-5}) \text{ см}^2/\text{с}$, энергии активации 47-81 кДж/моль и критерия Био 0,003-0,04, характеризующие внешнедиффузионный характер сорбции.

Практическая значимость работы.

1. Разработана технология извлечения платины и палладия из низкоконцентрированных платинусодержащих растворов аффинажа сорбцией с применением в качестве сорбента слабоосновного анионита на макропористой стирол-дивинилбензольной матрице Seplite D194, включающая сорбцию платины и палладия, промывку 5 % раствором соляной/азотной кислоты, десорбцию палладия 2 М раствором соляной/азотной кислоты, десорбцию платины 0,11 % раствором тиомочевины и 6 М раствором соляной/азотной кислоты с последующим выделением платины и палладия из элюатов цементацией медным скрапом. На базе АО «Московский завод по обработке специальных сплавов» введена в действие технологическая инструкция № ТИ 001-2023 от 16.02.2023 г. «Технологическая инструкция по извлечению платины и палладия из маточных растворов». Аттестованной лабораторией по контролю производства АО «МЗСС» подтверждено, что полученные платина аффинированная марки Пла-2 и палладий аффинированный марки Пда-2 соответствуют ГОСТ 31290-2018, ГОСТ 31291-2018.

2. Разработанная технология переработки низкоконцентрированных платинусодержащих растворов аффинажа прошла успешную апробацию на металлургическом предприятии АО «МЗСС» и обеспечила сквозное извлечение платины и палладия на уровне 90-95 % и 88-94 % соответственно, что подтверждено актом об испытании и внедрении технологии.

Положения, выносимые на защиту.

- Исследования поведения извлечения платины и палладия из низкоконцентрированных платинусодержащих солянокислых и азотнокислых растворов аффинажа осаждением сульфидов, гидролизом и цементацией.
- Результаты исследований сорбции платины и палладия на сильноосновных и слабоосновных анионитах, хелатирующих смолах производителей ООО «ПО «ТОКЕМ» (Россия) и Sunresin (Китай) в статических и динамических условиях.
- Анализ исследования сорбции и десорбции платины и палладия на слабоосновном анионите макропористой стирол-дивинилбензольной матрице Seplite D194.
- Кинетические исследования сорбции платины и палладия из солянокислого и азотнокислого растворов на макропористом слабоосновном анионите Seplite D194.
- Принципиальные технологические схемы сорбционного извлечения платины и палладия из низкоконцентрированных платинусодержащих солянокислых и азотнокислых растворов аффинажа.

- Результаты и статистическая обработка опытно-промышленных испытаний предлагаемой технологии переработки солянокислых и азотнокислых растворов на АО «МЗСС».

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов применением современных методов исследования (атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП), рентгеноспектрального анализа, рентгенофазового анализа, инфракрасной спектрометрии), взаимно подтверждающих полученных данных, использованием приборов, прошедших государственную проверку.

Апробация работы. Положения и результаты работы доложены и обсуждены:

- XV Международной научно-практической конференции «Наука, образование, инновации: актуальные вопросы и современные аспекты» (г. Пенза, Российская Федерация, 2022 г.);
- LXXIII Международная научно-практическая конференция «World science: problems and innovations» (г. Пенза, Российская Федерация, 2023 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 работ, включая 3 научные статьи в журналах, рекомендованных ВАК, RSCI (3 из которых входят в базу данных Scopus) и 2 в сборниках тезисов докладов, зарегистрировано 1 ноу-хау и получено 4 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ. Всего – 10 научных работ.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и 7 приложений. Работа изложена на 169 страницах машинописного текста, содержит 63 таблицы, 56 рисунков и 136 библиографических источника.

Автор выражает глубокую благодарность руководству и, в частности, коллективу аффинажного производства АО «МЗСС» за помощь в подготовке и проведении опытно-промышленных испытаний; техническому директору компании «Purolite», An Ecolab Company, к.х.н., Михайленко М.А. за предоставленные образцы ионообменных смол; д.х.н., профессору кафедры физической химии МГУ им. М.В. Ломоносова Успенской И.А., к.х.н., Данилову Д.Н., к.э.н., доценту кафедры государственного и муниципального управления Института высшей школы менеджмента СПбГУ Гиленко Е.В. за неоценимую помощь в подготовке диссертационной работы.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННАЯ ПРАКТИКА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ ИЗ РАЗЛИЧНОГО СЫРЬЯ

1.1 Общие сведения о платине и палладии. Физические и химические свойства.

Маркетинговые исследования производства

Благородные металлы являются уникальными химическими элементами, сочетающими в себе общность следующих важных свойств: коррозионная стойкость, пластичность, термостойкость, электро- и теплопроводность, тугоплавкость и др. Такими и другими физическими и химическими свойствами обладают не только металлы, но и их материалы и соединения: порошки, катализаторы, сплавы, оксидные плёнки и др.

Золото, серебро и металлы платиновой группы играют незаменимую роль в ракето- и приборостроении, электронике, химии, нефтеперерабатывающей отрасли, электротехнике и т.д. [4].

Общие сведения, физические и химические свойства, а также области потребления платины и палладия приведены в таблицах 1 и 2 [5], [6], [7].

В зависимости от конкретного месторождения минерально-сырьевая база платины и палладия выражена большим разнообразием минералов, относительно химического состава. Главным образом, месторождения делят на два основных типа: эндогенные магматические месторождения и экзогенные россыпные месторождения. Основная группа платиноносных руд в России сосредоточена в местах Норильского района и Кольского полуострова. Характеристика минерально-сырьевой базы платины и палладия представлена в таблице 3 [7], [8], [9].

В таблицах 4 и 5 представлены маркетинговые исследования производства, где обозначены объёмы добычи платины, палладия и доли мирового производства стран-лидеров, а также компании-лидеры по добыче платины, палладия и динамика цен. Отчётливо ясно, что Россия занимает одну из ведущих ролей по добыче и производству этих металлов [10-17].

Таблица 1 – Свойства и структура потребления платины и её соединений

| Металл | Валентность | Атомная масса, г | Температура, °C | | Плотность, кг/м ³ | Химические свойства | Примечание (особые свойства) |
|---|---------------------------------------|------------------|-----------------|---------|------------------------------|---|---|
| | | | плавления | кипения | | | |
| Pt | II, IV | 195,084 | 1768,3 | 3825 | 21,09 - 21,45 | Большая химическая устойчивость, реагирует с царской водкой, медленно растворяется в концентрированной серной кислоте, тугоплавкий и труднолетучий металл | Способность абсорбировать газы, особенно водород и кислород |
| Область потребления | Распределение по областям потребления | | | | Примечание | | |
| | В России, % | В мире, % | | | | | |
| 1.Системы нейтрализации выхлопных газов | | 45,6 | | 40,3 | | Автомобильная промышленность – это основная сфера применения платины. Более 30 % металла используется для производства нейтрализаторов выхлопных газов дизельных автомобилей. | |
| 2.Ювелирные изделия | | 30,2 | | 34,5 | | Ювелирная промышленность является второй по значимости отраслью применения платины. В России используют сплав платины 950 пробы ПлИ-5, содержащий 5 % Ir. | |
| 3.Химические катализаторы процессов | | 7,8 | | 5,6 | | Главной областью применения платины в качестве катализатора является производство азотной кислоты | |
| 4.Производство стекла | | 3,3 | | 2,2 | | Платина применяется для производства стекловолокна и оптического стекла | |
| 5.Электроника | | 3,0 | | 2,0 | | Платина позволяет изготавливать контакты высокоточных приборов | |
| 6.Другие области использования | | 10,1 | | 15,4 | | Инвестиции, медицинская промышленность, риформинг нефти, производство ароматических веществ | |

Таблица 2 – Свойства и структура потребления палладия и его соединений

| Металл | Валентность | Атомная масса, г | Температура, °C | | Плотность, кг/м ³ | Химические свойства | Примечание (особые свойства) |
|--------------------------------|-------------|------------------|--|---------|---|---|--|
| | | | плавле-ния | кипения | | | |
| Pd | II, IV | 106,4 | 1552 | 3980 | 12,02 | Химически менее стоек, чем пластина; вступает в реакцию с горячей серной и концентрированной азотной кислотах; самый лёгкий и легко-плавкий металл из всех МПГ [17] | Обладает наибольшей способностью к абсорбции, уникальным [17] свойством проницаемости к водороду |
| Область потребления | | | Распределение по областям потребления, % | | Примечание | | |
| 1.Автомобильная промышленность | | | 82 | | Применяется в качестве катализатора в нейтрализаторах выхлопных газов | | |
| 2.Химическая промышленность | | | 6 | | Используется в качестве катализатора органического синтеза, а также в фармацевтической промышленности для изготовления лекарственных препаратов на основе соединений Pd | | |
| 3.Медицина | | | 6 | | Применяется в стоматологии при производстве зубных протезов, а также при изготовлении деталей кардиостимуляторов | | |
| 4.Электроника | | | 2 | | Используется преимущественно в производстве конденсаторов и системных платах | | |
| 5.Ювелирная промышленность | | | 2 | | Используется в ювелирных сплавах, в частности, при производстве золото-палладиевых и серебряно-палладиевых сплавов. | | |
| 6.Другие области использования | | | 2 | | Инвестиции, водородная энергетика; производство биотоплива, сенсоров и датчиков для автономных автомобилей | | |

Таблица 3 – Характеристика минерально-сырьевой базы (МСБ) платины и палладия

| Страна | Характеристика МСБ платины и палладия | | | |
|----------|---------------------------------------|--|--|------------------------------|
| | Запасы, млн кг | Месторождения | Минералы | Содержание Pt/Pd в руде, г/т |
| ЮАР | 140/80 | Бушвельдский комплекс: - риф Меренского; - риф UG-2; - Платриф | FeS ₂ , CuFeS ₂ , Fe ₄ Ni ₄ (Co,Ni,Fe) ₀₋₁ S ₈ (Pt,Pd,Ni)S, PtS, RuS ₂ , PtAs ₂ , (Pt,Pd) ₃ (As,Sb,Te), PtFe, Pd ₃ Pb ₂ , PdHg, Pd(Te,Bi) | 2,46-3,24 / 1,37-2,04 |
| Россия | 20/88 | Норильский промышленный район: - Октябрьский рудник; - Комсомольский рудник; - Заполярный рудник; - рудники Маяк и Скалистый Урал и Кольский п-ов | Fe ₄ Ni ₄ (Co,Ni,Fe) ₀₋₁ S ₈ , Pt, (Pt,Fe), PtAs ₂ , (Rh, Pt)AsS, PtS, PtSb ₂ , Pd ₂ Sn, Pd ₃ Pb ₂ , Pd(Te,Bi) Шлиховая платина (77,93-84,96 %)Pt | 0,02-2,15 / 0,03-10,32 |
| Зимбабве | 15/12 | Комплекс «Великая Дайка» | Хромовые руды Cr ₂ O ₃ (Mg, Fe)Si ₂ O ₆ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃ | 2,4/2,0 |
| США | 3,3/11 | Штат Монтана р-н Биг-Тимбер (рудники Stillwater, East Boulder) Штат Миннесота Штат Аляска | Платиновые самородки, (Pt,Fe); (Fe,Pt); PtAs ₂ ; (Pt,Pd,Ni)S, PtS, (Pt, Pd)Te, Pd ₁₁ (Sb,As) ₄ | ~21,8/20,0 |
| Канада | 6/15 | Район Садбери (prov. Онтарио) и Томпсон (Манитоба) Рудник Рэглан Майн Лэк-Дес-Илес | Платиновые самородки 68-78 % Pt; PtAs ₂ , Pt(Te,Bi) ₂ , (Pt, Pd, Ni)S, (Pt,Pd), Pd ₃ Sn ₂ , Pd ₂ Sn, PdS, Pd ₃ Pb ₂ , PdBi | 0,1-1,5 / 2,22-2,96 |

Таблица 4 – Маркетинговые исследования платины

| Показатели | Годы | Страны | | | | |
|---|-------------------|-------------------------|------------------------------|--------------------------|---------------------------|------------------------------|
| | | ЮАР | Россия | Зимбабве | США | Канада |
| Объём добычи металла тыс. кг/доля от мирового производства, % | 2014 | 110,0/68,3 | 25,0/15,5 | 11,0/6,8 | 3,65/2,3 | 7,2/4,5 |
| | 2015 | 139,0/73,5 | 22,0/11,6 | 12,6/6,7 | 3,67/1,9 | 7,6/4,0 |
| | 2016 | 120,0/69,8 | 23,0/13,4 | 13,0/7,6 | 3,9/2,3 | 9,0/5,2 |
| | 2017 | 143,0/71,9 | 21,8/11,0 | 14,0/7,0 | 4,0/2,0 | 9,5/4,8 |
| | 2018 | 110,0/68,8 | 21,0/13,1 | 14,0/8,8 | 4,1/2,6 | 9,5/5,9 |
| | 2019 | 133,0/71,5 | 24,0/12,9 | 13,5/7,3 | 4,15/2,2 | 7,8/4,2 |
| | 2020 | 120,0/70,6 | 21,0/12,4 | 14,0/8,2 | 4,0/2,4 | 7,8/4,6 |
| | 2021 | 142,0/74,0 | 21,0/10,9 | 14,7/7,7 | 4,0/2,1 | 6,0/3,1 |
| | 2022 | 140,0/73,7 | 20,0/10,5 | 15,0/7,9 | 3,3/1,7 | 6,0/3,2 |
| | 2023 | 125,0/69,8 | 21,0/11,7 | 19,2/10,7 | 3,04/1,7 | 5,17/2,9 |
| | 2024 | 120,0/70,6 | 18,0/10,6 | 19,0/11,2 | 2,0/1,2 | 5,2/3,1 |
| Компании-лидеры производства платины | 2014 - 2024 | Anglo American Platinum | ПАО «ГМК «Норильский никель» | Zimbabwe Platinum Miners | Stillwater Mining Company | Inco Ltd., Falconbridge Ltd. |
| Динамика цен на металл/соединение, \$/тroyская унция | | | | | | |
| 2014 | 2015 | 2016 | 2017 | 2018 | 2019 | 2020 |
| 1387,89 | 1080,00 | 989,52 | 951,23 | 882,66 | 850,00 | 886,02 |
| | | | | | 2021 | 2022 |
| | | | | | 1094,31 | 966,54 |
| | | | | | | 973,00 |
| | | | | | | 950,00 |

Таблица 5 – Маркетинговые исследования палладия

| Показатели | Годы | Страны | | | | |
|---|-------------------|-------------------------|------------------------------|--------------------------|---------------------------|------------------------------|
| | | ЮАР | Россия | Зимбабве | США | Канада |
| Объём добычи металла тыс. кг/доля от мирового производства, % | 2014 | 58,4/30,3 | 83,0/43,0 | 10,1/5,2 | 12,4/6,4 | 20,0/10,4 |
| | 2015 | 83,0/38,4 | 80,0/38,5 | 10,0/4,8 | 12,5/6,0 | 21,0/9,7 |
| | 2016 | 73,0/35,1 | 82,0/39,4 | 10,0/4,8 | 13,2/6,3 | 23,0/11,0 |
| | 2017 | 88,8/39,5 | 85,2/37,9 | 12,0/5,3 | 13,6/6,0 | 17,0/7,6 |
| | 2018 | 68,0/32,4 | 85,0/40,5 | 12,0/5,7 | 14,0/6,7 | 17,0/8,1 |
| | 2019 | 80,7/35,6 | 98,0/43,2 | 11,4/5,0 | 14,3/6,3 | 20,0/8,8 |
| | 2020 | 70,0/33,3 | 91,0/43,3 | 12,0/5,7 | 14,0/6,7 | 20,0/9,5 |
| | 2021 | 84,3/39,4 | 86,0/40,2 | 12,4/5,8 | 13,7/6,4 | 15,0/7,0 |
| | 2022 | 80,0/38,1 | 88,0/41,9 | 12,0/5,7 | 11,0/5,2 | 15,0/7,1 |
| | 2023 | 74,9/36,0 | 87,0/41,8 | 15,9/7,6 | 10,3/5,0 | 16,1/7,7 |
| | 2024 | 72,0/37,9 | 75,0/39,5 | 15,0/7,9 | 8,0/4,2 | 15,0/7,9 |
| Компании-лидеры производства платины | 2014 - 2024 | Anglo American Platinum | ПАО «ГМК «Норильский никель» | Zimbabwe Platinum Miners | Stillwater Mining Company | Inco Ltd., Falconbridge Ltd. |
| Динамика цен на металл/соединение, \$/тroyская унция | | | | | | |
| 2014 | 2015 | 2016 | 2017 | 2018 | 2019 | 2020 |
| 798,40 | 562,25 | 683,95 | 1045,85 | 1197,50 | 1912,10 | 2205,27 |
| | | | | | 2021 | 2022 |
| | | | | | 2419,18 | 2133,81 |
| | | | | | | 1351,66 |
| | | | | | | 980,00 |

1.2 Современное состояние сырья и технологии переработки платиновых металлов

Основным сырьевым источником получения платиновых металлов в России являются сульфидные медно-никелевые руды. В нашей стране такие руды добывают на месторождениях Норильского района и Кольского полуострова.

Технология переработки сульфидных медно-никелевых руд включает процессы рудоподготовки, обогащения, пиро- и гидрометаллургическую переработку концентратов, электрохимическое рафинирование, в процессе которого металлы платиновой группы (МПГ), содержащиеся в анодах, концентрируются в анодном шламе — исходном продукте для получения платиновых металлов.

В настоящее время всё больше поднимаются вопросы о снижении качества ценного компонента в полезном ископаемом (ПИ) [18–23], возникает больше потребности в повышении показателя извлечения на каждой технологической операции с целью снижения попадания ценного компонента в отвал. Например, при пирометаллургической переработке никелевых концентратов потери МПГ могут составлять, %: до 3,0 Pt; 2,0-4,0 Pd; до 4,0 Rh; 30,0 и более Ir, Ru, Os; доизвлечение МПГ из шлаков, переработка файнштейна в магнитной фракции способствует снижению потерь благородных металлов [7].

Другим сырьевым источником является шлиховая платина. Шлиховая платина представляет собой сплав платиноидов с цветными металлами и железом [24]. Типичный химический состав шлиховой платины представлен в таблице 6.

Таблица 6 – Химический состав шлиховой платины по содержанию благородных металлов

| Pt, % | Pd, % | Rh, % | Ir, % | Ru, % | Os, % | Au, % | Ag, % |
|-------|---------|---------|----------|----------|---------|-----------|----------|
| 55-84 | 0,3-0,6 | 0,2-0,7 | 0,7-15,0 | 0,04-1,4 | 0,3-0,6 | 0,02-12,0 | 0,06-0,1 |

При переработке МПГ большое внимание уделяется обогатительным процессам. В частности, из-за содержания платины в виде ферроплатины предусмотрена магнитная сепарация, позволяющая получать магнетитовый концентрат.

Вторичное сырьё также является важным и экономически привлекательным источником сырьевой базы МПГ.

Радиоэлектронный, телекоммуникационный, военно-промышленный лом представляет собой постоянно возобновляемый источник вторичного сырья. Переработка такого сырья проходит многочисленные стадии разделки лома и подготовки. Перед пиро- и гидрометаллургической переработкой сырьё подвергают прессованию, дроблению, а затем окислительному обжигу с целью удаления органической составляющей и загрязнённых масел. Полученные подготовленные

огарки, как правило, повторно дробят и подвергают пиро- (например, купелированию) и гидрометаллургической переработке [25].

Другим вторичным источником являются отработанные платиновые, платинорениеевые и палладиевые катализаторы. В большинстве случаев такое сырьё перерабатывают гидрометаллургическими методами двумя способами, первый из которых заключается в выщелачивании основы (оксида алюминия), второй — в избирательном выщелачивании ценных компонентов. При выщелачивании основы путём обработки [24] щелочей и кислот (серной) ценные компоненты остаются в нерастворимом остатке, при избирательном выщелачивании платина, рений, палладий переходят в фазу раствора, а основа остаётся в твёрдой фазе.

Сырьевой базой аффинажного производства также служит лом ювелирных и технических изделий (например, сплавы), содержащих благородные металлы, в том числе и платину, отходы ювелирной и технической промышленности. Такой вид сырья перерабатывают как пиро- (приёмная плавка, грануляция и т.д.), так и гидрометаллургическими методами, преимущественно применяя кислотно-солевой аффинаж.

Например, на АО «Московский завод по обработке специальных сплавов» сырьевую корзину аффинажного производства можно поделить на 5 групп.

Группа 1. Собственные отходы технических изделий. Сюда относятся отходы обработки металлов давления (отходы проката, штамповки, волочения), литья, механической обработки, в частности и бракованные изделия. Характеристика технических платиносодержащих изделий отмечена в таблице 7 [26], [27].

Группа 2. Отходы ювелирного производства. К данной группе относят лом ювелирных изделий, в том числе и брак ювелирного производства, отходы от гальваники, шлифования, полирования, гальванотехнического производства. Такой вид сырья имеет широкий диапазон по химическому составу содержания благородных металлов, %: 1,0-80,0 Au; 1,0-99,0 Ag; 0,9-95,5 Pt; 1,0-85,5 Pd.

Группа 3. Давальческое сырьё в виде электронного лома. Такой вид сырья является бедным по содержанию благородных металлов (менее 10 % в сумме) и предварительно подвергается сортировке. Условно данный вид сырья можно разделить по следующим типам:

- радиотехнические изделия, содержащие благородные металлы, на медной основе (контакты, реле и пр.);
- изделия, содержащие благородные металлы, на медной и латунной основе (контакты разъёмов и др.);
- радиоэлементы на железоникелевой и керамической основе (транзисторы, микросхемы и т.д.);
- керамические конденсаторы;

- радиодетали и элементы на основе редких элементов (вольфрама и молибдена);
- электронный лом на органической основе или с органическим покрытием.

Группа 4. Дезактивированные платиносодержащие катализаторы на алюмооксидной основе. Материал таких катализаторов представляет собой цилиндрические или округлые гранулы диаметром 4-5 мм и более. По химическому составу материал содержит 86,6 % оксида алюминия, 11 % углерода и 0,41 % платины. Перед вскрытием катализатора в смеси соляной и серной кислот предварительно такой материал подвергают окислительному обжигу и прокалке с последующим измельчением.

Группа 5. Собственные отходы аффинажного производства. Такой вид сырья представляет собой незавершенное производство аффинажа и выполняет роль шихты для получения промпродуктов (например, гранул), поступающих на дальнейшую переработку. Характеристика сырья, содержащего платину, и его химический состав представлен в таблице 8.

Лом ювелирных и технических изделий представляет основной источник сырьевой корзины аффинажного производства АО «МЗСС». На заводе была разработана и опробована классическая технология кислотного аффинажа. Сущность технологии состоит в подготовки аффинажа — проведении приёмной плавки и грануляции, гидрометаллургического передела — вскрытии сырья смесями соляной и азотной кислот с последующим осаждением ценных компонентов, пирометаллургического передела — плавки незавершенного производства (отходов аффинажного производства) и производства готовой продукции в виде аффинированных слитков и гранул.

Таблица 7 – Характеристика технических платиносодержащих изделий АО «МЗСС»

| Марка сплава | Химический состав, % масс. | | | | | | | | Нормативный документ |
|---------------------|----------------------------|-----------|------------|-----------|---------|------------|---------------------|--|--|
| | Золото | Серебро | Платина | Палладий | Рутений | Иридий | Легирующие элементы | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | | 9 |
| ЗлПл 98-2 | 98,0 ± 3,0 | - | 2,0 ± 3,0 | - | - | - | - | | ГОСТ 24552-81 «Фольга из золота, серебра и их сплавов» |
| ЗлПл 95-5 | 95,0 ± 3,0 | - | 5,0 ± 3,0 | - | - | - | - | | ГОСТ 7221-80 «Полосы из золота, серебра и их сплавов» |
| ЗлПл 93-7 | 93,0 ± 4,0 | - | 7,0 ± 4,0 | - | - | - | - | | ГОСТ 7222-75 «Проволока из золота, серебра и их сплавов» |
| ЗлПл 90-10 | 90,0 ± 4,0 | - | 10,0 ± 4,0 | - | - | - | - | | ГОСТ 7221-80 «Полосы из золота, серебра и их сплавов» |
| ЗлСрПлМ 750-80-90 | 75,0 ± 5,0 | 8,0 ± 5,0 | 9,0 ± 5,0 | - | - | - | ост | | ГОСТ 7222-75 «Проволока из золота, серебра и их сплавов», ТУ 9641-824-05785324-2006 «Заготовки замков для ювелирных изделий», ТУ 9641-823-05785324-2005 «Заготовки ювелирных изделий повышенной готовности из драгоценных металлов и их сплавов» |
| ЗлПлПд 84,4-7,9-4,6 | 84,4 ± 0,3 | - | 7,9 ± 0,4 | 4,6 ± 0,5 | - | 0,1 ± 0,05 | ост | | ТУ 1867-835-05785324-2003 «Цилиндры из золото-платиновых, золото-палладиевых и золото-платино-палладиевых сплавов» |

Продолжение таблицы 7

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-------------------|----------------|----------------|----------------|---|---------------|---|-----|--|
| ЗлПл 88,5-9,7 | $88,8 \pm 0,5$ | - | $9,7 \pm 0,4$ | - | $0,2 \pm 0,1$ | - | ост | ТУ 1867-835-05785324-2003 «Цилиндры из золото-платиновых, золото-палладиевых и золото-платино-палладиевых сплавов» |
| СрПл 88-12 | - | $88,0 \pm 0,4$ | $12,0 \pm 0,4$ | - | - | - | - | ГОСТ 7221-80 «Полосы из золота, серебра и их сплавов» ГОСТ 7222-75 «Проволока из золота, серебра и их сплавов» |
| СрПл 96-4 | - | $96,0 \pm 0,4$ | $4,0 \pm 0,4$ | - | - | - | - | ТУ 1995-392-05785324-2004 «Контакт-детали из золота, серебра и их сплавов» |
| ЗлПлСрМ 750-90-80 | $75,0 \pm 0,5$ | $8,0 \pm 0,5$ | $9,0 \pm 0,5$ | - | - | | ост | ТУ 9391-324-05785324-01 «Проволока из сплава марки ЗлПлСрМ 750-90-80» |

Таблица 8 – Характеристика и химический состав собственных платиносодержащих отходов аффинажного производства

| Наименование | Химический состав, % масс. | | | | | | | | | | | |
|------------------------|----------------------------|----------------|--------------|---------------|---------|-----|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | Au | Ag | Pt | Pd | Rh | Cu | Sn | Fe | Zn | Bi | Pb | Ni |
| Хвосты | 5,0- 60,0 | 3,5- 15,0 | 0,1- 0,5 | 0,1- 12,8 | - | ост | 0,5- 1,29 | 0,01- 0,02 | 0,05- 0,15 | 0,01- 0,07 | 0,02- 0,06 | 0,01- 0,03 |
| Цементаты | 3,5- 3,8 | 3,6- 5,0 | 4,0- 5,4 | 6,5-9,0 | - | ост | ≤ 0,01 | ≤ 0,1 | 0,02- 0,05 | ≤ 0,07 | ≤ 0,5 | ≤ 0,001 |
| Корольки | 0,01- 80,0 | 0,6- 92,0 | 0,01- 4,3 | 0,01- 0,3 | - | ост | 0,02- 0,5 | - | 0,13- 0,20 | ≤ 0,06 | ≤ 0,06 | ≤ 0,001 |
| Черновое золото | 97,0- 99,8 | 0,02- 0,97 | ≤ 0,02 | ≤ 0,04 | - | ост | ≤ 0,01 | ≤ 0,003 | ≤ 0,02 | ≤ 0,01 | ≤ 0,01 | ≤ 0,07 |
| Палладиевая губка | 0,07- 0,2 | 25,0- 30,0 | 0,2- 1,0 | 10,0- 15,0 | ≤ 0,001 | ост | 1,0- 2,5 | 0,02- 1,6 | 0,17- 0,32 | 0,09- 1,35 | 0,07- 0,17 | - |
| Техническое серебро | 0,02- 0,13 | 95,94- 98,0 | ≤ 0,02 | ≤ 0,7 | - | ост | 0,01- 0,06 | 0,01- 0,36 | 0,02- 0,73 | ≤ 1,0 | ≤ 0,2 | ≤ 0,3 |

1.3 Ионное состояние платины и палладия в солянокислых растворах

Основной технологической операцией вскрытия сырья, содержащего МПГ, является выщелачивание в кислотах или смесях кислот с образованием галогенокомплексных соединений платиновых металлов. Среди них известны два ряда комплексных хлоридов: $[PtCl_6]^{2-}$ и $[PtCl_4]^{2-}$, соответственно, производные платины (IV) и II) [8], существование в растворах которых равновероятно по причине близких значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов в системах $[PtCl_6]^{2-} / [PtCl_4]^{2-}$ ($E^\circ = +0.726$ В) [27] и $[PtCl_4]^{2-} / Pt$ ($E^\circ = +0.78$ В).

Палладий, как правило, в хлоридных растворах присутствует в виде хлорокомплексов палладия (II), а также продуктов их акватации и гидролиза [24].

В зависимости от концентрации ионов Cl^- и H^+ в солянокислых платинусодержащих растворах могут протекать реакции акватации и гидролиза, в процессе которых могут образовываться прочные и кинетически инертные комплексы платины (IV) различного состава: аквахлоридные $[Pt(H_2O)_nCl_{6-n}]^{n-2}$, гидроксоаквахлоридные $[Pt(H_2O)_k(OH)_mCl_{6-m-k}]^{k-2}$ и гидроксохлоридные $[Pt(OH)_mCl_{6-m}]^{2-}$. Все продукты гидролиза платины (IV) растворимы.

Платина (II), как и платина (IV) подвержена процессу акватации и гидролизу с образованием хлороаквокомплексов, гидроксоаквахлоридных и гидроксохлоридных комплексов состава [24] $[Pt(H_2O)_nCl_{4-n}]^{n-2}$, $[Pt(H_2O)_k(OH)_mCl_{4-m-k}]^{k-2}$, $[Pt(OH)_nCl_{4-n}]^{2-}$ соответственно [8], [29].

Состав хлоридных комплексов платины (II) и платины (IV) в состоянии равновесия обозначен в таблице 9.

Таблица 9 – Состав продуктов акватации и гидролиза хлоридных комплексов платины (II) и платины (IV)

| Ион | Концентрационные условия | Состав комплекса |
|--------------|----------------------------------|--|
| Платина (II) | $C_{Cl^-} > 0,1$ М | $[PtCl_4]^{2-}$ |
| | $10^{-3} < C_{Cl^-} < 10^{-1}$ М | $[PtCl_4]^{2-}; [Pt(H_2O)Cl_3]^-$ |
| | $C_{Cl^-} < 10^{-3}$ М | $[Pt(H_2O)Cl_3]^-$, $[Pt(H_2O)_2Cl_2]^0$, $[Pt(H_2O)_3Cl]^+$ |
| Платина (IV) | $C_{Cl^-} > 3$ М | $[PtCl_6]^{2-}$ |
| | $3 < C_{Cl^-} < 10^{-1}$ М | $[PtCl_6]^{2-}$ |
| | $C_{Cl^-} 0,05$ М | 20 % $[PtOHCl_5]^{2-}$ и 80 % $[PtCl_6]^{2-}$ |
| | $C_{Cl^-} 0,01$ М | $[PtOHCl_5]^{2-}; [Pt(OH)_2Cl_4]^{2-}$ |
| | pH 7-13 | $[Pt(OH)_5Cl]^{2-}$ |
| | $C_{Cl^-} 0,1$ М | $[Pt(OH)_6]^{2-}$ |

Состав комплекса $[Pd(H_2O)_nCl_{4-n}]^{n-2}$ в растворах так же определяется зависимостью концентрации ионов H^+ и Cl^- : при концентрации $Cl^- \geq 1$ М преобладает форма $[PdCl_4]^{2-}$, при $0,1 < C_{Cl^-} < 0,5$ М комплексные ионы палладия (II) существуют в форме $[PdCl_4]^{2-}$ и $[Pd(H_2O)Cl_3]^-$ [8].

Хлоридные комплексы платины (II) обладают термодинамической устойчивостью: образование $[PtCl_4]^{2-}$ и $[PtH_2OCl_3]$ сопровождается большим экзотермическим эффектом. Кроме этого, соответствующие комплексы платины (II) обладают и кинетической инертностью в процессах замещения хлорид-иона на молекулы воды [7], [8].

При взаимодействии аммиака с солянокислыми растворами платина (II) образует плоскоквадратное комплексное соединение типа $[Pt(NH_3)_nCl_{4-n}]^{n-2}$. Комплексы состава $[Pt(NH_3)Cl_3]^-$, $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$, $[Pt(NH_3)_4]^{+2}$ характеризуются высокой растворимостью в воде, а диаммины цис- и транс-конфигурации — низкой. При реакциях внутрисферных замещений лигандов на аммиак в хлоридных комплексах платины (IV), а также при окислении аммиакатов платины [24] (II) хлорид-ионами, платина (IV) совместно с молекулой аммиака имеет общую формулу $[Pt(NH_3)_nCl_{6-n}]^{n-2}$ [8].

По причине высокого сродства молекул тиомочевины к платине (II) и платине (IV), происходит замещение [24] хлорид-ионов, находящихся во внутренней сфере платины, на молекулы тиомочевины, которые играют роль заместителей. При избытке тиомочевины комплексные хлориды платины (II) и платины [24] (IV) образуют соединение [30] $[Pt(NH_2CSNH_2)_4]Cl_2$, дающее жёлтый цвет.

1.4 Ионное состояние платины и палладия в азотнокислых растворах

В обычных условиях платина не взаимодействует с азотной кислотой, при выщелачивании сплава Доре в азотной кислоте платина подвергается окислению до +2, +4 и способна переходить в раствор в виде нитрокомплексов [29].

Палладий является единственным металлом платиновой группы, имеющим хорошую растворимость в азотной кислоте.

Исследователи, применяя спектрофотометрию поглощения в UV/Vis диапазоне [30], обнаружили, что в азотнокислых растворах палладий (II) находится в виде Pd^{2+} , $[Pd(NO_3)]^+$ и $Pd(NO_3)_2$. Однако авторами [32] было определено, что палладий (II) находится в виде аквакомплексов и аквагидроксонитратных комплексов типа $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$, $[Pd(NO_3)(H_2O)_3]^+$, $[Pd(NO_3)_2(H_2O)_2]$ и $[Pd(NO_3)_3(H_2O)]^-$.

Слабая координационная способность нитратной группы и способность к удалению и разложению нитратов группы способствует осуществлению протекания химических процессов.

Определено, что взаимодействие с кислородными соединениями азота определяет направление синтеза и изменение координационной сферы платины [33].

В зависимости от концентрации азотной кислоты в платинусодержащих растворах могут протекать реакции акватации и гидролиза нитратокомплексов платины [34].

При вскрытии сырья, содержащего платину, азотной кислотой, платина (IV) может находиться в виде аквагидроксонитратных комплексов типа $[Pt(L)_x(NO_3)_{6-x}]$, где в качестве L = H₂O или OH⁻, а x = 0-6. Выдержка растворов азотокислой платины в течение более 5-6 часов приводит к олигомерации соединений $[Pt(L)_x(NO_3)_{6-x}]$ и образованию олиго-нуклеарных аквагидроксонитратных комплексов со связующими лигандами OH⁻ и NO₃ [35].

Изучено [36], что при растворении гидроксида платины (II) в азотной кислоте, образуются аква-нитратные комплексы платины (II) типа $[Pt(H_2O)_{4-x}(NO_3)_x]$. Значительное охлаждение азотокислого раствора приводит к окислению (переходу платины (II) в платину (IV)) [35].

1.5 Гидрометаллургические методы извлечения платины и палладия

1.5.1 Осадительные методы

Отделение платины методами осаждения является весьма распространённым способом. Он основан на выделении благородных металлов путём выделения металлов в твёрдую фазу в форме труднорастворимых соединений. Среди известных методов осаждения принято выделять гидролитическое осаждение, осаждение благородных металлов в виде малорастворимых соединений, осаждение с использованием реагентов-восстановителей.

Гидролитический метод осаждения основан на образовании хорошо растворимых аква- и аквагидроксохлоридных комплексов платины (IV), которая остаётся в растворе в области значений pH 4-8, и способности палладия (II), рутения, родия (III) и иридия (IV) образовывать нерастворимые соединения гидролиза в указанном диапазоне значений pH [8], [37-39].

Так, например, в [40] было показано, что при обработке нейтрализующим реагентом гидроксидом натрия солянокислых растворов, [1] содержащих платину, палладий, родий, иридий и рутений, при значении pH 4-4,5 было достигнуто отделение платины от других МПГ путём концентрирования в твёрдой фазе основной массы редких платиновых металлов.

При содержании в растворах аффинажного производства не только платиноидов, но и цветных металлов и железа происходит совместное образование гидратированных оксидов. Например, было установлено [1], что в ходе нитрования хлоридных растворов при pH=1-2 преимущественно осаждаются селен, олово, сурьма и теллур. Кроме того, в значительной степени

происходит соосаждение родия и рутения. При достижении значения pH до 2-3 осаждается большая часть железа, являющимся коллектором платиноидов [1].

Известен метод очистки растворов от примесей неблагородных металлов [41] путём гидролитического осаждения. Предложенный способ был внедрён на аффинажном производстве ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов» [3]. Из растворов, содержащих г/дм³: 376 Pt, 0,84 Pd, 0,92 Rh, 1,57 Ir и 3,0 Fe, после осаждения гидроксидов металлов-примесей была получена платина чистотой 99,95 %.

Предложен способ [42] получения платины из растворов платинохлористоводородной кислоты (ПХВК), содержащей г/дм³: 650-715 Pt, 2,0 Pd, 1,6 Rh, 0,426 Ir, путём добавления соляной кислоты к раствору, осаждения хлороплатината аммония (ХПА), отмывку и прокаливание ХПА. Отличительной особенностью данного способа является разбавление ПХВК водой, при котором на 1 моль платины приходилось 0,25-1,0 моль HCl, а плотность смеси составляла 1,3–1,4 г/дм³.

Процесс гидролитического осаждения использовали и на стадии очистки растворов гидрохлорирования коллективного платинового концентрата, содержащего в качестве примесей Ni, Cu, Fe, Se, Te, Sn, As, Sb, Bi [43, 44]. Раствор после восстановления и осаждения золота нейтрализовали до pH 5,5–5,9, что позволяло практически полностью отделить металлы-примеси (Cu, Fe, Se, Te, Sn, Sb, Bi), перешедшие в твердую фазу, от платины и палладия.

Подводя итоги, стоит отметить, что поведение МПГ при гидролитическом осаждении определяется составом раствора и поведением макрокомпонентов. При этом следует учитывать, что при нейтрализации растворов образуются объёмные осадки гидроксидов, требующие дальнейшей переработки и утилизации, а также характеризующиеся способностью гелей гидроксидов, в частности, железа (III), адсорбировать анионные комплексы благородных металлов [45].

В технологии аффинажа известна практика осаждения платиновых металлов путём получения из растворов малорастворимых соединений. Согласно классическому способу, имеющийся концентрат БП переводят в раствор, затем последовательно осаждают серебро в виде малорасторимого соединения хлорида серебра AgCl и золота, после чего платину осаждают из растворов в виде гексахлороплатината (IV) аммония (NH₄)₂[PtCl₆] и палладий в виде хлорпалладозамина [46] (II) Pd(NH₃)Cl₂ с последующей вакуумной прокалкой и получением аффинированных платины и палладия в порошке [4], [7], [8], [47–49].

На ПАО «ГМК «Норильский никель» был представлен способ получения гексахлороплатината (IV) аммония (NH₄)₂[PtCl₆] и гексахлоропалладата (IV) аммония (NH₄)₂[PdCl₆] путём упаривания раствора и отделения осадка солей [50]. Для этого раствор подкисляли хлористым водородом с содержанием не менее 30 г/дм³, охлаждали до 30-40 °C, вводили хлорсодержащий

окислитель до значения окислительно-восстановительного потенциала не менее 950 мВ с целью окисления платины и палладия до +4 и формирования солей $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_6]$.

Описан способ [51], позволяющий интенсифицировать процесс аффинажа на стадии осаждения гексахлороплатината (IV) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ из растворов, содержащих платину, палладий, другие МПГ и неблагородные элементы. Процесс осаждения ведут при поддержании температуры раствора 95 °C, что способствует получению крупных кристаллов и ускорению процесса фильтрации. Недостатком данного метода является неполное извлечение благородных металлов, что обусловлено частичным растворением солей.

Кроме того, для осаждения платиноидов (за исключением иридия) широко используются серосодержащие реагенты (сульфиды щелочных металлов [28], тиосульфат натрия, тиомочевина и др.) [52, 53].

В работе [54] отмечается, что при воздействии тиосульфата натрия, платина и палладий переходят в кек, но осаждение происходит неполностью (извлечение платины составляет 80,9 %, а палладия — 62,6 %).

По мнению [55], тиосульфат натрия эффективен как при извлечении благородных металлов [52, 53] из руд, так и при осаждении металлов из растворов. Кроме того, тиосульфат относительно недорог и наименее вреден для окружающей среды.

Рассматривая механизм процесса осаждения, исследователи [56] определили, что связь с платиной тиосульфат осуществляется посредством атома серы.

На «Щелковском заводе вторичных драгоценных металлов» применима технология осаждения платины и палладия из хлоридного раствора с использованием тиосульфатом натрия [57]. Раствор нагревают до 60 °C и вводят 1 дм³ 10 % раствора тиосульфата натрия. Полученный ХПА отстаивают, промывают 5 % раствором хлористого аммония, затем прокаливают при 800 °C до губчатой платины. Согласно источнику, за 90–120 мин платиновые металлы практически полностью переходят в твердую фазу.

Другим способом [58] выделения платины, палладия и серебра из отработанного электролита проводят посредством добавления смеси реагентов хлорида и сульфида натрия при их соотношении 1:4,5 и расходе реагента, равном 100 % по хлориду натрия от стехиометрии в расчете на серебро. Предложенный способ позволяет повысить эффективность и степень извлечения благородных металлов [3].

Процесс осаждения благородных металлов может происходить и при использовании восстановителей. Особенностью указанного метода при протекании химических реакций является возможность использования не только сильных, но и более слабых восстановителей, не пригодных для осаждения неблагородных металлов. Например, золото может восстанавливаться из растворов слабыми восстановителями: щавелевой кислотой, сахаром и т.п.

В реальных условиях осаждения металлов при выборе восстановителя необходимо учитывать концентрацию восстановителя и pH раствора. Кроме того, стоит учитывать, что МПГ присутствуют в растворе в виде кинетически инертных комплексов различного состава, и, как следствие, редокс-потенциал может отличаться от стандартных значений. В таблице 10 представлены значения окислительно-восстановительных потенциалов платины и палладия.

Таблица 10 – Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы платины и палладия [59]

| Электродная реакция | Стандартный электродный потенциал, В |
|--|--------------------------------------|
| $[PdCl_4]^{2-} + 2\bar{e} = Pd^0 + 4Cl^-$ | +0.62 |
| $Pd^{2+} + 2\bar{e} = Pd^0$ | +0.98 |
| $[PdCl_6]^{2-} + 2\bar{e} = [PdCl_4]^{2-} + 2Cl^-$ | +1.29 |
| $[PtCl_4]^{2-} + 2\bar{e} = Pt^0 + 4Cl^-$ | +0.73 |
| $Pt^{2+} + 2\bar{e} = Pt^0$ | +1.20 |
| $[PtCl_6]^{2-} + 2\bar{e} = [PtCl_4]^{2-} + 2Cl^-$ | +0.68 |

Наибольшее распространение в аналитической и технологической практике получил способ осаждения платины цементацией цинком и алюминием [60], [61]. Одним из существенных недостатков применения цинка является непроизводительный расход цементирующего агента на реакцию восстановления водорода. С точки зрения протекания реакций контактного вытеснения, характеристик цементирующего агента, затрат алюминий представляется более перспективным.

Использование компактного алюминия в качестве цементирующего металла (электродов) было применено специалистами АО «Уральские инновационные технологии» [62]. Осаджение платины из маточных растворов аффинажного производства заключалось в пропускании электрического тока через раствор и электроды. Условиями ускоренного осаждения благородных металлов являются поддержание pH в диапазоне 0,5-2,0, плотность тока 50-500 A/m², а также контактирование раствора с электродами. Степень извлечения платины составила 89,4-99,7 % в зависимости от плотности тока и показателя pH.

Известна практика ОАО «Красцветмет», где в качестве металла-цементатора применяют осадки на основе железа [63]. Предложенный способ предусматривает одновременное осуществление технологических процессов выщелачивания и цементации. Реагент вводят непосредственно в пульпу на стадии выщелачивания осадков до окислительно-восстановительного потенциала пульпы 0-250 мВ. Показатели распределения в целевой продукт – концентрат благородных металлов составили, %: платины — 98,8, палладия — 99,9, родия — 71, иридия — 29,9,

рутения — 58,3, золота — 99,6 [1]. Способ позволяет быстро отделять золото, палладий и платину от железа при использовании низких затрат, но требует проведения операций по доизвлечению из раствора редких платиновых металлов.

Подводя итоги, стоит отметить, что осадительные методы с целью выделения благородных металлов из растворов довольно просты, не требуют дополнительных затрат [52, 53] и в большинстве случаев позволяют добиться качественного результата извлечения.

1.5.2 Экстракционные методы

Экстракция является одним из высокоэффективных методов извлечения, концентрирования и разделения благородных металлов. За последние 70 лет она заняла достойное место не только в аналитической химии, но и в технологии. Достаточно упомянуть хорошо известный экстракционный MRR — процесс [64], реализованный в ЮАР, в котором для селективной экстракции палладия используют экстрагент класса гидроксимов Lix 64N.

Значительный вклад в исследования экстракции платиновых металлов был внесён профессором Гиндиным Л.М. Проведённые исследования позволили сделать заключение о том, что для большинства комплексов платиновых металлов высокое извлечение обеспечивают соли аминов и четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) [65]. Полученные данные позволили определить, что экстракция солями аминов и ЧАО проходит по внешнесферному (межфазному анионному обмену) и внутрисферному (путём внедрения экстрагента во внутреннюю сферу комплекса) механизмам [66].

Для экстракции платины и палладия применяют экстрагенты разных групп: анионообменные, комплексообразующие, нейтральные.

Будучи широко известным нейтральным экстрагентом в технологии платиноидов трибутилфосфат (ТБФ) обычно применяется совместно с углеводородными разбавителями. ТБФ не проявляет избирательности по отношению к платине (IV) и палладию (II). В работе [67] был рассмотрен способ экстракционного извлечения и разделения МПГ, где ТБФ позволил экстрагировать золото из раствора, полученного в результате гидрохлорирования, а также провести очистку рафината, содержащего МПГ, от неблагородных примесей железа, свинца и олова. Стоит отметить, что основная масса МПГ остаётся в рафинате. Применение ТБФ показало большую эффективность экстракции неблагородных металлов, чем к МПГ.

По причине нахождения платины и палладия в солянокислых растворах в виде анионных комплексов применяются анионообменные экстрагенты, имеющие более высокую ёмкость и селективность, чем ТБФ. Так, в [68] было предложено проводить после выщелачивания автомобильных катализаторов экстракцию платины и палладия солями аминов и ЧАО.

Из солянокислых растворов раствором сульфоксида было предложено извлекать МПГ Карманниковым В.П. и сотрудниками в [69]. Согласно предлагаемому способу, солянокислый раствор реагирует со сульфуксидом, используемым при экстракции, платину реэкстрагируют 1-4 М раствором соляной кислоты, палладий — раствором аммиака. Степень извлечения платины и палладия составляет 99,5 %. Метод даёт возможность повысить эффективность процесса, получить платину и палладий чистотой не менее 99,98 %.

На аффинажном производстве АО «Приокский завод цветных металлов» была внедрена экстракционная схема извлечения МПГ [69], [69]. Экстракция палладия осуществлялась раствором нефтяных сульфуксидов, а реэкстракция проводилась в две стадии: раствором хлорида натрия, затем раствором смеси хлорида аммония и кальцинированной соды в соотношении 1:1,25. Экстракция платины была осуществлена ТБФ с предварительной очисткой раствора от олова (IV) этим же экстрагентом. Платину реэкстрагировали водой и выделяли в виде гексахлорида аммония. Маточные и промывные растворы перерабатывали методом электрохимического рафинирования для извлечения оставшегося количества МПГ.

К. Сaitо, И. Танинака, Я. Ямamoto и др. [70] была изучена жидкостная экстракция платины (II) с циклическими тетраэфирами из хлоридного раствора. В работе в качестве противоиона был выделен ион бромокрезола зелёного цвета, а в качестве экстракционного растворителя — 1,2-дихлорэтан. Кроме того, было исследовано влияние тиомочевины на скорость извлечения платины (II).

Японскими исследователями было установлено, что платина, относящаяся к мягким металлам, экстрагируется макроциклическими тетратиоэфирами и противоионом, таким как ион бромокрезол зелёный, когда концентрация лиганда и анион превышают концентрацию платины (II). Тиомочевина значительно увеличивает скорость извлечения. Количественное извлечение платины (II) с 16-членным макроциклическим тетратиоэфиром из хлоридного раствора требует довольно длительного времени встряхивания (5 ч.) даже в присутствии тиомочевины. Предполагается, что медленная скорость извлечения позволит отделить платину (II) от ионов других мягких металлов, таких как палладий (II), который количественно извлекается в течение 30 минут.

Манис Кумар Дж, Дивика Гупта и др. [71] объединили информацию о способах экстракции платины растворителем с использованием экстрагентов на основе аминов в различных растворах.

Ряд производных амина, таких как третичные и четвертичные амины аммония, использовались в качестве экстрагентов для извлечения анионных ионов металла. В качестве экстрагентов для платины (IV) водной хлоридной среды в диапазоне pH от 1 до 5 были оценён аламин 336, N-N-диоктил-2пиколиламин и N, N, N, N-тетраоктил этилендиамин. Было установлено, что все

амины одинаково эффективны для платины (IV), но эффективность их экстракции снижается с увеличением рН.

Платина в основном экстрагируется в форме $[(R_3NH)_2(PtCl_6)]_0$ в органической фазе в различных аминах. Платина, экстрагированная в органическую фазу в форме $[(TOA \cdot H)_2 PtCl_6]$, может быть полностью удалена с помощью гидроксида натрия. В случае, когда отделение загруженной платины затруднено, её можно удалить путём осаждения, смешивая раствор хлорида и гидроксида аммония.

Таким образом, несмотря на простоту экстракционных процессов, их применение не позволяет провести полное извлечение МПГ из маточных и сбросных растворов аффинажа. Кроме того, учитывая поставленные в данной работе задачи, экстракционный метод извлечения платиноидов является не приемлемым с точки зрения отсутствия возможности для проведения реэкстракции процесса. Селективность процесса здесь не будет достигаться ни для анионообменных, ни для катионообменных экстрагентов, следовательно, осуществить процесс реэкстракции невозможно, и придется сжигать значительные объемы органических растворов (экстрагент + разбавитель), что абсолютно недопустимо с экологической точки зрения. Затраты на систему газоочистки во много раз перекроют экономическую целесообразность переработки отработанных технологических растворов.

1.5.3 Сорбционные методы

В настоящее время подавляющее число работ посвящено сорбционным методам выделения платиновых металлов из солянокислых и азотнокислых растворов. Преимущества этого метода несомненны для решения аналитических и технологических задач. Извлечение микрокомпонентов и очистка растворов от микропримесей в технологии связана с необходимостью обработки концентрированных по макрокомпонентам (в том числе солевых) растворов без изменения их состава, кислотности, без внесения дополнительных загрязнений, неизбежных при использовании реагентных методов. Этим требованиям отвечает сорбционный метод концентрирования.

На сегодняшний день ассортимент сорбентов слишком велик: общее число коммерчески производимых сорбентов и их модификаций измеряется десятками тысяч. Большинство крупнейших химических компаний выпускает собственные линейки сорбентов, которые различаются не только химической природой, но и структурными характеристиками, сорбционной емкостью и зернением. При этом на рынке постоянно появляются новые сорбенты, а также не снижается поток научных исследований по их синтезу и изучению применения для тех или иных задач. Рассмотрим следующие сорбенты, применяемые для извлечения МПГ: активированные угли,

органические полимеры (смолы) с подразделением на ионообменные и комплексообразующие, сорбенты на основе кремнезема (силикагеля).

Известно, что активированные угли не показали своей эффективности для извлечения платины и палладия из хлоридных и нитратных растворов. Например, угли были опробованы для сорбции платины (II) и платины (IV) и отделения ее от ряда сопутствующих металлов, в частности, железа (III). Исходный раствор (на основе смеси соляной и азотной кислот) содержал моль/дм³: 2,3·10⁻⁴ Pt (IV); 1,15 Fe (III); 5,17 Cl⁻ и другие компоненты [72]. Сорбцию проводили в статическом режиме в течение 0,5-5 ч при температуре 9-49 °С. Однако достичь полноты извлечения платины не удалось. Несмотря на её селективное извлечение, десорбция ионов с этих сорбентов трудно осуществима. К тому же углеродные адсорбенты уступают ионитам по осмотической стабильности и механической прочности.

Сорбция на углеродных адсорбентах ионов палладия (II) и цветных металлов из технологических растворов была изучена в работе [73]. Было определено, что активные угли позволяют полностью извлекать и концентрировать на поверхности углей палладий (II) в несколько раз больше по отношению к другим цветным металлам. Так, было установлено, что отношение Pd (II):M (II) во много раз больше, чем в исходном растворе. Недостатком предложенного способа является отсутствие селективного извлечения палладия (II).

Другим известным сорбентом являются ионообменники на основе органических полимеров — фенолформальдегидные смолы. Для связывания катионов используют катионообменники, несущие сильнокислотные $-SO_3^-$ или слабокислотные $-COO^-$ или $-(O)(OH)O^-$ группы. Для связывания анионов наибольшее распространение получили сильноосновные анионообменники с четвертичными аммониевыми $-NR_3^+$ - группами [46].

Учитывая нахождение платиновых металлов в растворах преимущественно в виде отрицательно заряженных комплексов, сорбция на катионооменных смолах [46] была изучена в меньшей степени.

С целью извлечения палладия и платины из кислых растворов синтезировали и опробовали сорбент марки СВПД микропористой структуры на основе N-винил-3(5)-метилпиразола и дивинилбензола [74]. В статических условиях для растворов, содержащих 1–5 г/дм³ каждого металла, определяли емкостные характеристики указанного сорбента в зависимости от кислотности исходных растворов. Было установлено, что для палладия (II) значение сорбционной емкости (СЕ) с ростом концентрации HCl проходит через максимум и увеличивается от 55 мг/г для 0,1 М HCl до 380 мг/г сорбента для 1 М HCl, а далее постепенно уменьшается до 129 мг/г для 4 М HCl, что объясняют последовательным изменением химической формы и заряда сорбируемого комплекса. Аналогичный характер зависимости наблюдался и для платины (IV). Показано преимущество по емкостным показателям сорбента марки СВПД перед макропористым СДП-д.

Установлено, что оптимальное значение кислотности исходных растворов для максимального извлечения ионов палладия и платины данными сорбентами лежит в области 1 М HCl [74], [18].

Для извлечения ионов платиновых металлов из растворов наиболее часто используют сильноосновные анионообменники [46], содержащие четвертичные аммониевые группы, на основе полистирола – дивинилбензола (Amberlyt A 26, Dowex 1x8, Lewatit M-600) или полиакрилата (Purolite A 850, Amberlite IRA-478RF), а также слабоосновные анионообменники с третичными аминными, пиридиновыми и другими, преимущественно азотсодержащими, группами [2] (Amberlite IRA-96, Dowex 66, Lewatit MP-62), которые приобретают анионообменные свойства за счет протонирования в кислой среде. Формально сорбционная емкость сильноосновных анионообменников не зависит от кислотности раствора, тогда как у слабоосновных она падает при уменьшении кислотности, что дает дополнительный инструмент влияния на эффективность и селективность сорбции, а также на десорбцию ионов.

Сорбция платиноидов из солянокислых и азотнокислых растворов была изучена в работе [29]. В качестве сорбентов были опробованы смолы с различными полимерными матрицами (АВ-17, АН-18×10П, ВП-1П, АНКБ-35, ВП-1аП, СН-3, АН-31, СБ-1 и др.). Определено, что анионит ВП-1П обладает преимуществом в процессах сорбции и десорбции палладия при переработке азотнокислых серебросодержащих растворов. При использовании в качестве десорбента аммиачного раствора концентрацией 150 г/дм³, десорбция палладия (II) составила 99 %. Извлечение ПМ сорбционным методом из производственных растворов сложного состава с большим количеством неблагородных металлов (Cu, Co, Ni, Fe и др.) было предложено в исследовании [75]. В качестве сорбента были рекомендованы синтетические волокна ФИБАН. Результаты показали, что степень извлечения платиноидов составляет: Ru 65-75 %, Ir 10-51 %, Pt 73-96 %.

Мирошниченко А.А. изучил способ сорбционного извлечения платиновых металлов из сложных растворов [76]. Предметом исследования стали ионообменные смолы Rossion, состоящие из функциональных групп азота, как наиболее совершенные для извлечения металлов платиновой группы из сульфатно-хлоридных комплексов. Установлено, что извлечение платины, палладия, родия и рутения Rossion-10 из сульфатных растворов [28] с добавлением хлорида натрия увеличивается с повышением температуры и достигает 43,3-87,5 % при 25 °C и 94-98 % при 90 °C. Кроме этого, благодаря разрушению активной группы сорбента при хлорировании растворов возможно восстановление МПГ смолами в присутствии хлорида и нитрита натрия.

Низкоосновной анионит Purolite S990 использовали для извлечения ионов золота, платины и палладия из растворов, содержащих примеси неблагородных металлов. Содержание БМ составило, мг/дм³: Au – 25, Pt – 5, Pd – 5. Емкость ионита Purolite S990 в циркуляционном режиме сорбции составила, мг/г: Au 120, Pt и Pd – 20 [19]. Для элюирования ДМ насыщенную смолу выдерживали в 1 М растворе смеси солей сульфита и нитрита натрия. Из подкисленного элюата

золото (и серебро, концентрация которого не указана) выделяли в виде металла в осадок, содержащий ~100% этих металлов, платину и палладий — электролизом со степенью извлечения ~70 % каждого [77], [78].

Гавино Чесса, Джампаоло Марангони и др. предложили свой способ сорбции и разделения палладия (II), хлорокомплексов платины (II) и платины (IV), золота (III) с помощью смолы из полистирола на основе дипиколиновой кислоты [79].

В ходе исследования авторами была получена новая хелатирующая ионообменная смола, содержащую дипиколиновую кислоту в качестве функциональной группы и основанную на микропористом хлорметилированном сшитом сополимере полистирол-дивинилбензол (2 %). Определено, что смола позволяет селективно отделять Pd (II) от Pt (II) или Pt (IV) в водных растворах хлора при pH 6 вследствие разной кинетики образования. В соляной кислой среде ($\text{pH} \leq 0$) Au (III) может быть отделено от Pd (II) и/или Pt (IV) путём замены аниона. При этом концентрации элюирования (2 М HCl, 1 М KCN) не снижают стабильность смолы. Насыщение сорбционной ёмкости при pH 6 (0,89 ммоль золота и 0,84 ммоль палладия/г сухой смолы) соответствуют примерно 60 % от теоретической ёмкости (1,49 ммоль/г на основе элементного анализа), вследствие того, что некоторые хелатирующие группы недоступны для комплексообразования, потому что находятся в менее благоприятной микросреде для ионов металла в растворе.

Использование отечественного высокоосновного анионита CYBBER AX400 для отделения платины (II) и платины (IV) от меди (II) и цинка (II) в солянокислых растворах, содержащих HCl в интервале концентраций 0,001 – 2,0 М, Cu (II) – 3,125 ммоль/дм³, Zn (II) – 2,0 ммоль/дм³, Pt (II) и Pt (IV) – 0,25 ммоль/дм³, позволило на стадии десорбции растворами тиомочевины и азотной кислоты отделить от неблагородных металлов более 98 % платины [80].

Из рассмотрения перечисленных работ следует вывод, что анионообменные сорбенты извлекают из растворов всю сумму драгоценных металлов, а их разделение достигается на стадии десорбции, если удается подобрать соответствующий элюент. Решение аналитических задач не предусматривает элюирования, в технологических разработках десорбция и вероятность ее протекания принципиально важны.

Электростатический характер воздействия обуславливает один из недостатков ионообменников. Наибольшей эффективностью обладают органические полимеры, содержащие комплексообразующие группы. Указанная группа сорбентов способна связывать ионы металлов по ионообменному механизму.

Распространенными комплексообразующими сорбентами являются сорбенты класса ПОЛИОРГС, широко применяющиеся в анализе для предварительного концентрирования микролиств ценных компонентов. Данный класс сорбентов, как было отмечено в [81], обладает селективностью к БМ, высокой сорбционной ёмкостью и хорошими кинетическими свойствами.

Отмечено, что комплексообразующие иониты с тиомочевинными функциональными группами обладают избирательностью по отношению к платиноидам. На макропористом ионите Purolite S920 изучали кинетику сорбции платины (II), платины (IV) и палладия (II) из 2 М HCl с исходной концентрацией металлов 0,5 ммоль/дм³ [2], [82], [83]. Обнаружено, что скорость сорбции ПМ на Purolite S920 лимитируется, главным образом, внутренней диффузией [2]. Установлено, что присутствие хлорид- и сульфат-ионов снижает на 15 % значение ёмкости смолы в статических условиях по Pt (IV) и Pd (II).

Определено [84], что присутствие ионов титана, свинца, никеля, сурьмы, железа, меди и олова в концентрациях, на порядок превышающих содержание ионов Pt (IV) и Pd (II), не оказывает влияния на снижение ёмкости ионита Purolite S920 по отношению к платине и палладию, значения которой для статического режима сорбции составляют, соответственно, 2,35 ммоль/г и 2,60 ммоль/г сорбента.

Разделение платины (IV) и платины (II), родия (III) и никеля (II) в хлоридных растворах со степенью извлечения 99,9 % было достигнуто в [85]. В качестве ионитов применялись комплексообразующий сорбент Purolite S985 и сильноосновный анионит Purolite A 500. Сорбцию из моделирующих технологических растворов следующего состава, моль/дм³: HCl 0,01, Pt 2,5·10⁻⁴, Rh 2,5·10⁻⁴, Ni 8,5·10⁻⁴ проводили в динамическом режиме. Никель (II) остается в выходящем растворе, в то время как ионы платиновых металлов полностью сорбируются. Разделение платины и родия проводили на стадии десорбции металлов, соответственно, растворами 2 М NH₄SCN и 2 М HCl.

В [86] был рассмотрен способ разделения платины (II), платины (IV) и железа (III) в солянокислых растворах, включающий сорбцию с использованием анионита Purolite S985. Сорбция проводилась из солянокислых растворов в диапазоне концентраций, ммоль/дм³: HCl 0,001 - 2,0, железа (III) 0,25 - 0,89, платины 0,25 с последующей десорбией железа 0,01 М HCl (pH 2), а платины — раствором тиомочевины, позволило извлечь платину не более, чем на 93%.

Среди сорбционных материалов для извлечения и разделения ионов металлов интерес представляют сорбенты на основе диоксида кремния: кремнеземы, силикагели и полисилоксаны. Достоинствами данных сорбентов являются термическая и химическая устойчивость, механическая прочность. Кроме того, важным достоинством кремнеземных матриц является их незначительная собственная каталитическая активность, что резко снижает вероятность протекания нежелательных побочных реакций, а также доступность и относительная дешевизна.

Описан способ получения модифицированного сорбента, обладающий селективностью к платиновым металлам в присутствии ионов неблагородных металлов [87]. Увеличение ёмкости сорбента достигается путём нанесения полианилина на поверхность силикагеля.

Зависимость величины сорбционной ёмкости от количества амино- и карбоксильных групп на поверхности сорбентов была определена в работе [88], где исследователя изучалось поведение золота (III), палладия (II), платины (II) и платины (IV) из хлоридных растворов на мезопористых углеродных и модифицированных сорбентах типа НУМС-О, НУМС-ТОА, НУМС-ОА [88].

Использование химически модифицированного кремнезёма для сорбции палладия (II), платины (II) и платины (IV) из солянокислых растворов было изучено в исследовании [89]. В работе была предложена сорбционная схема разделения Pd (II) и Pt (IV), где в качестве элюента было рекомендовано использовать солянокислые растворы тиомочевины. Кроме того, методами инфракрасной и электронной спектроскопии были установлены типы комплексов, образующиеся в фазе сорбента — кремнезема, модифицированного группами γ -аминопропилтриэтилоксисилана, в зависимости от кислотности раствора.

Проведено исследование сорбционного процесса палладия (II) из 0,1 – 4 М HCl в статическом и динамическом режимах. Синтезированный авторами сорбент представляет собой силикагель с химически привитыми группами 2-карбоксифенил(алкил)сульфида [90]. Установлено, что сорбция ионов палладия (II) предложенным сорбентом практически не зависит от концентрации соляной кислоты, а также хлорид-ионов в изученных интервалах концентраций 10–140 г/дм³. Десорбцию проводили аммиачным буферным раствором с pH 10, что позволяло извлекать в элюат не менее 99,9 % палладия. Извлечение палладия (II) из моделирующих технологических растворов после вскрытия концентратов следующего состава, г/дм³: Pd 26, Pt 6,1, Ni 1,3, Cu 0,1, Cl⁻ 90, HCl 0,1 М, составило > 99,5 % при содержании примесей < 0,1 %. Определено, что сорбент сохраняет свои характеристики, как минимум, в течение пяти циклов сорбции-десорбции.

Таким образом, основным достоинством ионообменников на основе органических полимеров служит высокая сорбционная емкость. В пределе ионообменную группу вводят в каждое элементарное звено полимера, что обеспечивает сорбционную емкость до 3–5 ммоль/г. В сочетании с сильным электростатическим связыванием ионов это обеспечивает высокие коэффициенты распределения при сорбции ионов из водных растворов, доходящие до 10⁵.

Кроме сказанного, ионообменники обладают такими недостатками, как медленная скорость сорбции, связанная с низкой скоростью диффузии ионов в зерне сорбента, и изменение их объёма (набухаемость) при контакте с раствором [2], обусловленное подвижностью полимерных цепей. Решение последней проблемы может состоять в получении, например, ненабухающих сверхсшитых полимеров, разработанных в нашей стране под руководством В.А. Даванкова.

Сорбенты на основе кремнезема за счет высокой скорости установления равновесия незаменимы для реализации процесса в динамических условиях и полного, многократно воспроизведенного цикла сорбция/десорбция.

1.6 Практика переработки платинусодержащего сырья отечественными и зарубежными аффинажными предприятиями

Одной из сложных технологических задач является получение драгоценных аффинированных металлов. В Российской Федерации находится одиннадцать предприятий, имеющих право осуществлять деятельность аффинажного производства. В их число входят ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова», ПАО «ГМК «Норильский никель», АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов», ЗАО «Уральские инновационные технологии», АО «Приокский завод цветных металлов», АО «Московский завод по обработке специальных сплавов» и другие [49]. Практически все организации преимущественно реализуют гидрометаллургический способ переработки сырья, который базируется на методах и приёмах осаждения.

Принципиальная схема аффинажа МПГ на ОАО «Красцветмет» приведена на рисунке 1.

В основе аффинажного производства ОАО «Красцветмет» лежат технологические процессы растворения в хлоридных (гидрохлорирование) и хлоридно-нитритных растворах при температуре 70-90 °С. Получение металлической платины заключается в осаждении из продуктивного раствора гексахлороплатината (IV) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ с последующим переочищением соли до получения тетрахлороплатината (II) аммония [2] $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$ и вакуумном прокаливании при температуре 800-1200 °С. После отделения платины из раствора выделяют палладий путём осаждения малорастворимой соли транс-дихлородиамминпалладия (II) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ [2] с дальнейшим переосаждением соли и вакуумным прокаливанием.

Экстракционная технология по переработке шлиховой платины и норильского концентрата была предложена АО «Приокский завод цветных металлов». Вскрытие шлиховой платины осуществляется методом жидкофазного хлорирования. Обеззолоченный раствор подвергают очистке от железа, теллура, селена и других примесей неблагородных металлов жидкостной экстракцией. Полученный реэкстракт, содержащий примеси, направляют на выделение МПГ электрохимическим методом. Рафинат поступает на экстракционное извлечение и очистку платины от других платиноидов. Из реэкстракта платины осаждают хлороплатинат аммония (ХПА), который прокаливают до получения платиновой губки с последующим получением готовой продукции. При переработке норильского концентрата КП-1 после экстракционной очистки раствора от примесей осаждают соль хлороплатинат аммония (ХПА), которую прокаливают до получения платиновой черни, с последующим растворением. Полученный раствор вновь подвергают экстракции, реэкстракт отправляют на осаждение платины в виде ХПА, который прокаливают до металла [7], [49].

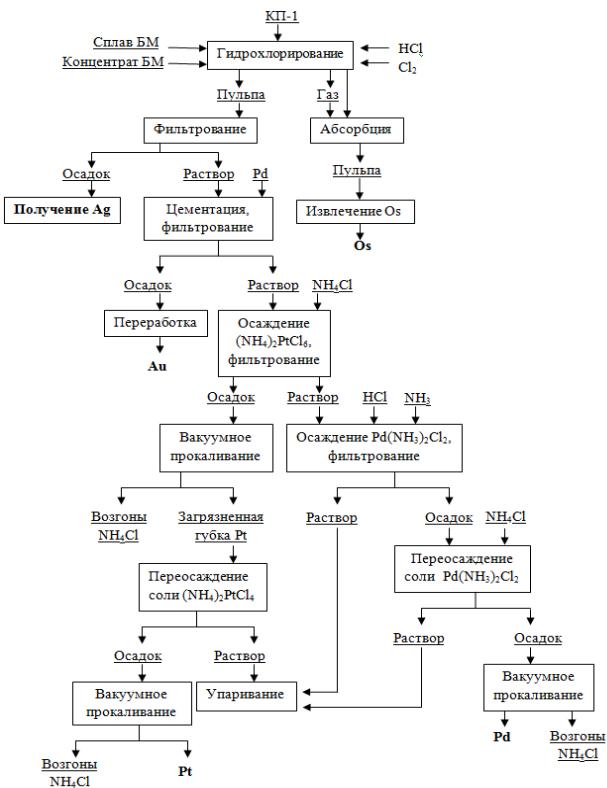


Рисунок 1 – Технологическая схема переработки норильского концентрата КП-1 на ОАО «Красцветмет»

Технологическая схема экстракционной технологии переработки шлиховой платины и норильского концентрата (КП-1) АО «ПЗЦМ» представлена на рисунках 2 и 3.

Лидирующее место в мировом рынке аффинажа МПГ и производства продукции из платиноидов занимает фирма «Johnson Matthey» (Великобритания). Эта фирма на протяжении многих лет осуществляет аффинаж основного количества МПГ, добываемых в ЮАР, и части ПМ, производимых в Канаде. В США аффинажные предприятия перерабатывают МПГ собственного производства, сырьё из Колумбии, Канады и ЮАР. Крупнейшей компанией, занимающейся аффинажом МПГ в США, является «Engelhard Minerals and Chemicals Corporation».

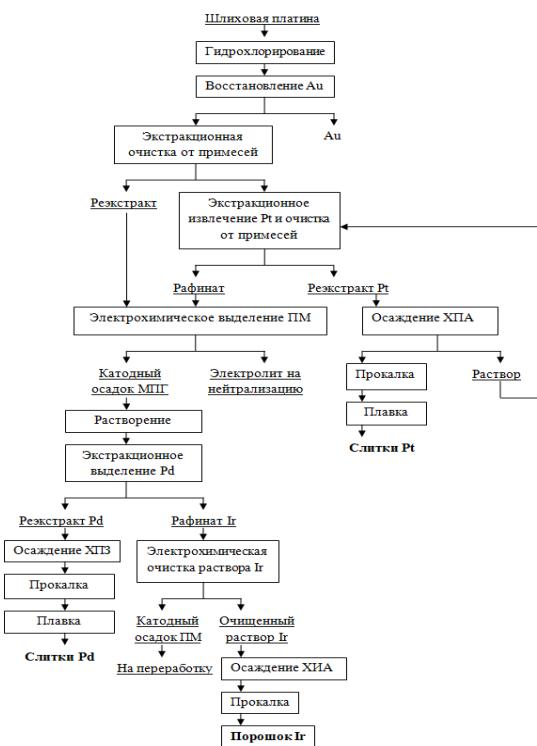


Рисунок 2 – Технологическая схема аффинажа шлиховой платины на АО «ПЗЦМ»

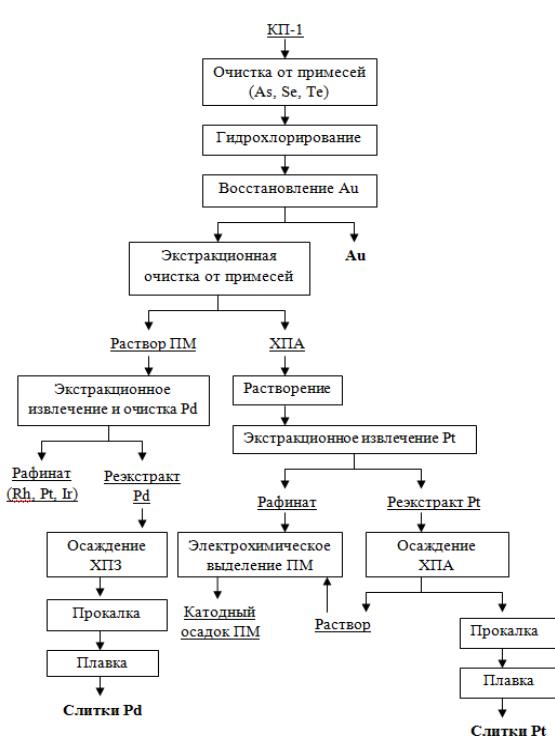


Рисунок 3 – Технологическая схема переработки норильского концентрата КП-1 на АО «ПЗЦМ»

Практикой зарубежных предприятий, осуществляющих аффинирование МПГ, предусмотрены как традиционные процессы аффинирования платиновых металлов, которые включают селективную кристаллизацию комплексных солей отдельных элементов, которые затем после фильтрации последовательно отделяют путём повторного растворения и рекристаллизации, так и технологию жидкостной экстракции. Известны три процесса, использующие жидкостную экстракцию: Оупним-процесс (фирмы «Council for Mineral Technology, Mintek»), ИНКО-процесс (фирмы «International Nickel Company») и MRR-процесс (компания «Matthey Rustenburg Refiners»). При использовании Оупним-процесса большая часть платины и палладия предварительно растворяют либо в смеси соляной и азотной кислот, либо гидрохлорированием и затем последовательно экстракцией выделяют изодеканолом золото, ди-н-гексилсульфидом — палладий, амином или ТБФ — платину. ИНКО-процесс предусматривает трехстадийную обработку для растворения всех благородных металлов гидрохлорированием с последующим экстрагированием золота дибутилкарбитолом, палладия — диоктилсульфидом и платины — ТБФ.

Исходным сырьём компании «Matthey Rustenburg Refiners» является медно-никелевый файнштейн, который предварительно измельчают, подвергают обработке солянокислым растворам в присутствии хлора. После извлечения золота из раствора палладий экстрагируют

синергетной смесью Lix 64N и «ускоряющей» добавкой органического амина. После отгонки рутения и осмия дистилляцией платину из раствора экстрагируют три-н-октиламином (TOA) [7].

На АО «Московский завод по обработке специальных сплавов» для переработки платины и палладия применима классическая технология осаждения БМ в виде малорастворимых соединений.

В зависимости от содержания серебра применяются различные технологические схемы переработки сырья:

- 1) при содержании серебра в сплаве менее 10 % используется прямое вскрытия сырья путём выщелачивания в смеси соляной и азотной кислот;
- 2) при содержании серебра в сплаве более 10 % проводят предварительные операции (сплавление гранул с медью или серебром и азотнокислое выщелачивание с целью проведения полного растворения основных компонентов сплава) и дальнейшим царсководочным выщелачиванием нерастворимого осадка.

Основными технологическими процессами переработки платино-палладиевого сырья являются:

- 1) грануляция;
- 2) выщелачивание гранул в смеси азотной и соляной кислот;
- 3) отделение серебра;
- 4) осаждение золота из раствора;
- 5) получение хлорплатината аммония (ХПА)
- 6) получение платиновой губки;
- 7) получение хлорпальядозамина (ХПЗ);
- 8) получение порошка палладия;
- 9) нейтрализация маточных растворов и отходящих газов.

В основе аффинажного производства АО «МЗСС» лежат технологические процессы выщелачивания в смеси соляной и азотной кислот в соотношении Ж:Т = 3,7:1 при температуре 85-90 °C. Получение платинового аффинированного порошка заключается в осаждении из продуктивного раствора нерастворимого соединения хлорплатината аммония (ХПА) $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ и дальнейшего вакуумного прокаливания при температуре 600 °C при продолжительности 3 ч. Полученная таким образом губка, как правило, требует дополнительной очистки, которая проводится путем повторного растворения в царской водке.

Основная технологическая схема аффинажа МПГ АО «МЗСС» представлена на рисунке 4.

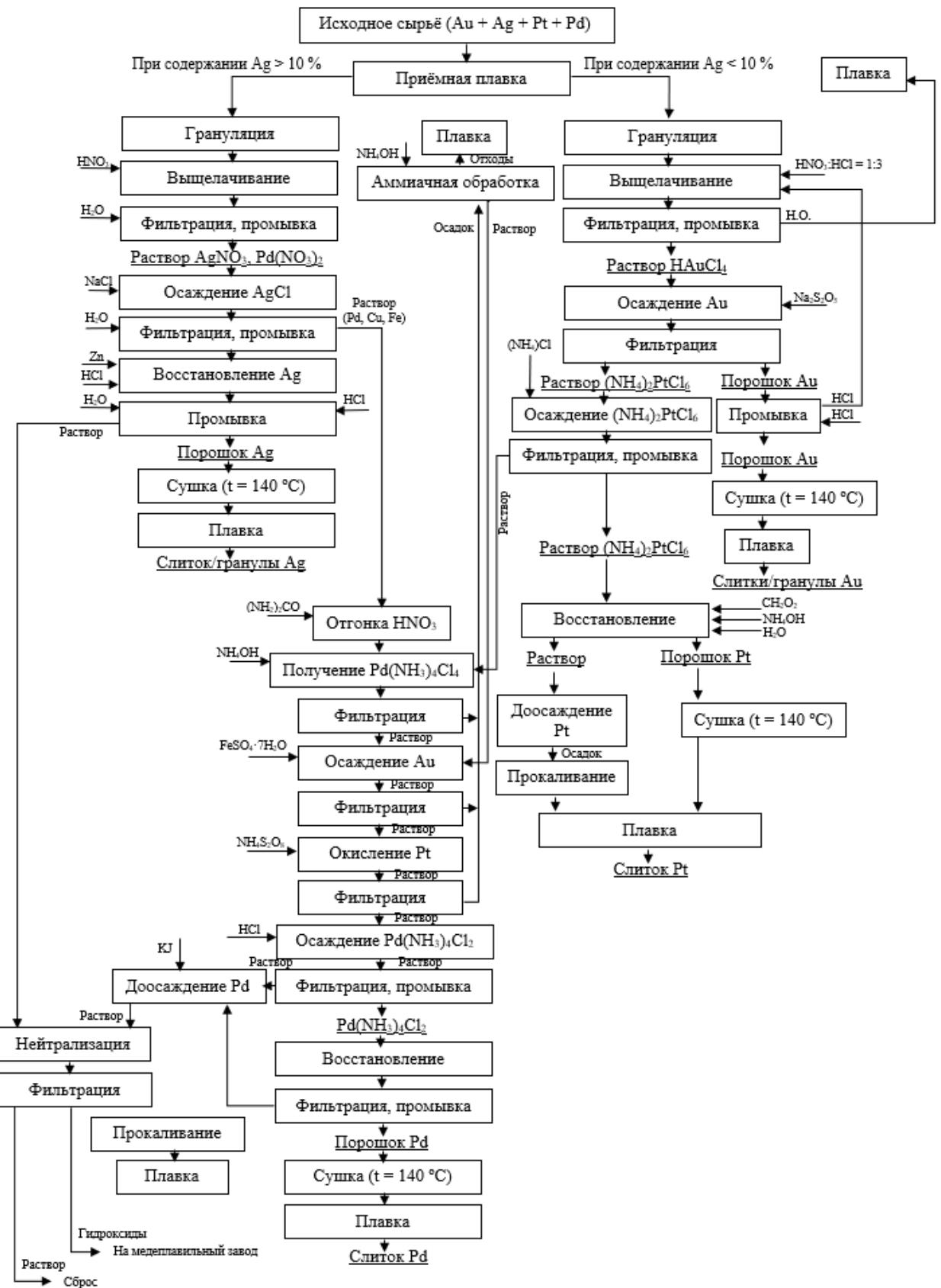


Рисунок 4 – Технологическая схема аффинажного производства АО «МЗСС»

Выводы по главе 1

1. Платина и палладий являются экономически привлекательными металлами, обладают рядом ценных физических и химических свойств, а также играют важную роль в таких производственных областях, как автомобильная, химическая и ювелирная промышленность, медицина, электроника и др., что и определяет значимость добычи и переработки платинусодержащего сырья.

2. Исследовательский вопрос селективного извлечения платины и палладия остаётся открытым, поскольку выделение ПМ часто носит индивидуальный характер и, в частности, зависит от концентрации ПМ в растворе, типа раствора, солевого фона.

3. Анализ научных источников показал, что среди часто используемых исследователями приёмов выделения ПМ из аффинажных растворов являются осадительные, экстракционные и сорбционные методы:

- осадительные методы в большинстве случаев позволяют практически добиться качественного результата при выделении из растворов с высокой концентрацией ПМ, но не совершенны, что определяется неполным извлечением ПМ из исследуемых растворов (не более 80 %) и получением осадков многокомпонентного химического состава;
- применение экстракционных процессов для извлечения платины из низкоконцентрированных маточных растворов аффинажа экономически нецелесообразно. К тому же, вовлечение экстракционных методов вызывает сложности материальных потоков, повышает степень вредности производства за счёт токсичности применяемых экстрагентов;
- сорбционный метод является наиболее перспективным для извлечения ценных компонентов малой концентрации и очистки растворов, который несмотря на сложности при выборе десорбирующих реагентов, процесса регенерации ионитов, позволяет селективно извлекать ПМ с содержанием платины и палладия в растворе 1-5 г/дм³ и менее.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристики объектов и материалов исследования

Предметом исследования послужили реальные маточные растворы аффинажного производства АО «Московский завод по обработке специальных сплавов», имеющие следующие характеристики:

- солянокислый маточный раствор, мг/дм³: 23-37 Pt; 11-12 Pd; 60-67 Cu; 45-50 Zn; 16-18 Fe; 3460-3540 Al с pH 2,1-2,8; $\rho = 1035 \pm 5$ г/дм³, ОВП⁵ = 427 ± 2 мВ.
- азотнокислый маточный раствор, мг/дм³: 49-57 Pt; 7-10 Pd; 57350-57532 Cu; 5390-5441 Zn; 4340-4500 Ni с pH 2,4-2,8; $\rho = 1172 \pm 3$ г/дм³; ОВП = 750 ± 5 мВ.

Среди основных методов осаждения и концентрирования платины (II), платины (IV) и палладия (II) в работе применены: гидролитическое осаждение, осаждение в виде малорастворимых сульфидных соединений; цементация; сорбция на ионообменных смолах компаний ООО ПО «ТОКЕМ» и «Sunresin» (Китай).

В качестве реагентов для сульфидного осаждения, гидролиза и цементации платины (II), платины (IV) и палладия (II) применяли натрия сульфид марки А (ГОСТ 596-89), натрия тиосульфат технический высшего сорта (ГОСТ 244-76), ронгалит С порошковый (Волжский Химкомплекс), тиомочевина х.ч. (ГОСТ 6344-73), соляная кислота (HCl) 37 % (х.ч.) (ГОСТ 3118-77), азотная кислота (HNO₃) 57 % (х.ч.) (ГОСТ 4461-77), гидроксид натрия технического гранулированного высшего сорта (ГОСТ 55064-2012), соду кальцинированную техническую (ГОСТ 5100-85), порошок алюминиевый марки ПА-1 (ГОСТ 6058-73) и порошок цинковый марки ПЦ1 (ГОСТ 12601-76) [52, 53].

В качестве исследуемых сорбентов были выбраны иониты следующих марок: сильноосновный анионит АВ-17-8 (ООО ПО «ТОКЕМ», Россия); сильноосновный анионит ТОКЕМ-800 (ООО ПО «ТОКЕМ», Россия); слабоосновный анионит ТОКЕМ-320 (ООО ПО «ТОКЕМ», Россия); слабоосновные аниониты D194, LSC668 (производитель «Sunresin», Китай); хелатирующие смолы LSC720, LSC724 (производитель «Sunresin», Китай).

Выбор анионитов российского и китайского производства обусловлен условиями санкционных ограничений, как следствие, сокращением предложения на российском рынке ионообменных смол европейских и американских производителей, необходимостью поиска аналогов на фоне импортозамещения. Основные технические характеристики исследуемых ионитов представлены в таблице 11.

⁵ Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП)

Таблица 11 – Основные технические характеристики исследуемых анионитов

| Наименование сорбента | Описание. Основная область применения | Матрица | Структура | Функциональная группа | Размер частиц, мм | Емкость, г-экв/дм ³ (Cl ⁻) | Емкость, г-экв/дм ³ (NO ₃ ⁻) |
|-----------------------------|---|------------|-----------|--|-------------------|---|--|
| AB-17-8 | Сильноосновный анионит. Предназначен для умягчения и обессоливания воды | Стирольная | Гелевая | четвертичные триметиламмониевые группы | 0,32-1,25 | ≥ 1,15 | ≥ 1,15 |
| TOKEM-800 | Сильноосновный анионит. Используется для удаления анионов кислот | Стирольная | Гелевая | четвертичные аммониевые группы основного характера (тип I) | 0,40-1,25 | ≥ 1,15 | ≥ 1,15 |
| TOKEM-320 | Слабоосновный анионит. Предназначен для удаления органических веществ | Стирольная | Пористая | третичный амин | 0,32-1,25 | ≥ 1,5 | ≥ 1,5 |
| Seplite D194 | Слабоосновный анионит. Применяется для обессоливания воды | Стирольная | Пористая | третичный амин | 0,32-1,25 | ≥ 1,25 | ≥ 1,25 |
| Seplite LSC724 хелатирующая | Предназначен для удаления анионов Hg, Pt, Pd | Стирольная | Пористая | тиомочевина | 0,3-1,25 | ≥ 1,0 | ≥ 1,0 |
| Seplite LSC720 хелатирующая | Предназначен для селективного удаления тяжёлых металлов (Au, Hg, Pt, Pd и др.) | Стирольная | Пористая | тиороний | 0,32-1,25 | ≥ 1,15 | ≥ 1,15 |
| Seplite LSC668 | Слабоосновный анионит. Используется при восстановлении благородных металлов | Стирольная | Пористая | третичный амин | 0,4-1,25 | ≥ 2,0 | ≥ 2,0 |
| Seplite MA9400 | Слабоосновный анионит. Применяется для водоподготовки в гальваническом производстве | Стирольная | Пористая | третичный/четвертичный амин | 0,3-0,85 | ≥ 1,5 | ≥ 1,5 |

2.2 Получение модельных солянокислых и азотнокислых растворов платины и палладия

Процессы получения модельных платинусодержащих и палладийсодержащих растворов проводились по известным методикам [91-96].

Получение тетрахлороплатината (II) водорода $H_2[PtCl_4]$. Навеску светло-коричневого порошка дихлорида платины $PtCl_2$ растворяли в концентрированной соляной кислоте. Остатки нерастворимого порошка отфильтровывали и промывали спиртом.

Получение платинохлористоводородной кислоты $H_2[PtCl_6]$ [2]. Навеску металлической платины растворяли при кипячении в смеси соляной и азотной кислот, при этом добавляя азотную кислоту постепенно небольшими порциями, затем после растворения платины удаляли избыток азотной кислоты, добавляя концентрированную соляную кислоту при неоднократном выпаривании раствора на водяной бане.

Получение раствора палладиевохлористоводородной кислоты $H_2[PdCl_4]$. Модельный раствор в виде $H_2[PdCl_4]$ получается путём пропускания хлора через губчатый палладий с горячей соляной кислотой.

Получение азотнокислого раствора платины (IV). Навеску порошка гексагидроксоплатиновой кислоты растворяли при температуре 50-80 °C в водном растворе азотной кислоты.

Получение азотнокислого раствора палладия (II). Навеску металлического палладия растворяли в азотной кислоте особой чистоты (ГОСТ 11125-84) с добавлением 0,02 соляной кислоты х.ч. (ГОСТ 3118-77) на 10 г палладия при 90-95 °C в течение 1 ч. Полученный раствор упаривали при 90-95 °C с добавлением дистиллированной воды, варьируя концентрацию свободной кислоты HNO_3 .

2.3 Исследование сорбционных характеристик ионитов

Значение ёмкости ионита рассчитывали по формулам (1, 2) [97]:

$$COE (DOE) = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где COE — статическая обменная ёмкость сорбента, ммоль/г (мг/г);

DOE — динамическая обменная ёмкость сорбента, ммоль/г (мг/г);

C_0 — исходная концентрация металла в растворе, ммоль/л (мг/л);

C — концентрация металла, оставшаяся в растворе к моменту достижения равновесия, ммоль/л (мг/л);

V — объём раствора, мл;
 m — навеска сорбента, г.

$$E_{об} = \frac{СОЕ (ДОЕ)}{V_{уд}}, \quad (2)$$

где $E_{об}$ — ёмкость сорбента, ммоль/г (мг/мл);
 $V_{уд}$ — удельный объём ионита, мл/г.

Для определения распределения ионов металлов между исследуемым раствором и фазой сорбента рассчитывался коэффициент распределения K_p по формуле 3:

$$K_p = Q_{равн}/C_{равн} \quad (3)$$

где [18] $C_{равн}$ — концентрация ионов металла в растворе после сорбции, мг/дм³;
 $Q_{равн}$ — ёмкость ионита при достижении равновесия, моль/дм³.

Степень извлечения (η , %), как относительная величина, показывающая долю абсолютного количества элемента, находящегося в сорбенте, рассчитывалась по формуле 4:

$$\eta = g_c/g_p \cdot 100 \quad (4)$$

где g_c — абсолютное массовое количество извлекаемого иона металла, мг;
 g_p — абсолютное количество иона металла в объёме исходного раствора, мг.

Построение равновесных кривых сорбции проводили исходя из исходных данных, полученных при температуре 20-22 °С методом переменных объёмов при соотношении $V:m^6 = 5-2000$. Продолжительность контакта ионита с раствором при постоянном перемешивании составила 8 ч.

Изотермы сорбции соотносили с моделью Ленгмюра. Расчёт констант K_{ads} и Q_s проводился по уравнению Ленгмюра (A_x) 5 [98]:

$$A_x (C_{равн}/Q_{равн}) = C_{равн}/Q_s + 1/K_{ads} \cdot Q_s \quad (5)$$

⁶ Предполагается как соотношение объёма раствора V к массе навески сухого сорбента m [92].

где $C_{\text{равн}}$ — равновесная концентрация ионов металла в растворе, моль/дм³;
 $Q_{\text{равн}}$ — ёмкость ионита при достижении равновесия, моль/дм³;
 Q_s — максимальная ёмкость ионита (константа Ленгмюра),
 K_{ads} — константа, определяющая избирательность ионита к извлекаемому компоненту, дм³/моль

Отношение, определяемое константой распределения K_p , формируется уравнением [98] 6:

$$C_{\text{равн}}/Q_{\text{равн}} = 1/K_p \quad (6)$$

Вычисление степени завершенного процесса F и построение кинетических кривых сорбции проводили по уравнению Бойда-Адамсона 7, которое возможно применять для случая внешней и внутренней диффузии [99]:

$$F = \frac{Q_t}{Q_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2}{r_0^2}\right), \quad (7)$$

где Q_t — количество элемента, продиффундированное через n слоев в шарообразной частице за время t ;

Q_∞ — равновесное количество поглощенного элемента;

D — коэффициент диффузии, см²/сек;

r_0 — средний радиус зерна сорбента, см.

Для определения лимитирующей стадии кинетики сорбции обработка экспериментальных данных проводилась по уравнению 8 [98]. Данное уравнение характерно для внешнедиффузионных процессов, где скорость сорбции металлов определяется диффузией ионов в жидкостной плёнке:

$$\ln(1-F) = -\gamma \cdot \tau \quad (8)$$

где $F = a_\tau/a_\infty$ — относительная степень сорбции;

γ — константа скорости внешней диффузии;

τ — продолжительность процесса, с [100];

a_τ — сорбция на момент τ , ммоль/г.

Значение коэффициента плёночной диффузии ионов металлов (D , $\text{см}^2/\text{с}$) определялось исходя из формулы 9 [100]:

$$\ln(1-F) = -(3 \cdot D \cdot c^0 / r^0 \cdot \delta \cdot m) \cdot t \quad (9)$$

где F — степень заполнения сорбента;

D — коэффициент диффузии [100] вещества через плёнку жидкости толщиной δ , покрывающей гранулу сорбента;

c^0 и m — концентрация сорбтива в растворе и сорбенте;

r_0 — средний радиус зерна ионообменных смол, см. Определяется по формуле 10 [2]:

$$r_0 = 0,435 \cdot (r_{\max} + r_{\min}), \quad (10)$$

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

r_{\min} — минимальный радиус частиц ионита в набухшем состоянии, см [2].

Толщина плёнки Нернста δ , окружающей сферические зёरна, определялась по уравнению 11:

$$\delta = 2 \cdot r^0 / Sh, \quad (11)$$

где Sh — число Шервуда в безразмерных единицах.

Значения эффективной энергии активации сорбционных процессов (E_a , кДж/моль) рассчитывались на основании температурной зависимости коэффициентов диффузии (D , $\text{см}^2/\text{с}$) согласно уравнению Аррениуса [2] 12:

$$D = D_0 \cdot e^{-E_a / RT} \quad (12)$$

Время полуобмена рассчитывается по формуле 13:

$$t_{1/2} = 0,03 \cdot r_0^2 / D, \quad (13)$$

где r_0 — средний радиус зерна ионита, см;

D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$.

Критерий Био, который определяет отношение внутреннего сопротивления массопереноса к внешнему, рассчитывается на основании толщины пластины (h , м), коэффициента внутренней массопроводности (D_M , m^2/c) и тангенса угла наклона прямой $-\ln(1-F) = f(t)$ (β), согласно уравнению 14:

$$Bi = \beta \cdot h^2 / D_M \quad (14)$$

Вычисление энталпий образования комплексных неорганических соединений платины и палладия проводилось при использовании методики «Расчёта энталпии образования сложных соединений с учётом долевого вклада энергий связей» с применением концепции электроотрицательности [101] по уравнению 15:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 ((M_1)_{k_1}(M_2)_{k_2}\dots(M_n)_{k_n}A_m = \\ = \sum_{n=1}^N \left[x_n \cdot \Delta H_{298}^0 ((M_n)_{y_n} A_{x_n}) \right] - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left[\frac{1}{K\chi_i} \cdot \left(\sum_{z=1}^{K\chi_i} \frac{q_z}{\sqrt{Q_z-1}} \right) \cdot \left(\frac{\delta O_i^r - \delta O_j^r}{0,102} \right)^2 \right] + \\ + \sum_{n=1}^N \left[k_n \cdot E((M_n) A_{K\chi_{\text{simple}}}) \rightarrow (M_n) A_{K\chi} \right] \end{aligned} \quad (15)$$

где $\Delta H_{298}^0 ((M_1)_{k_1}(M_2)_{k_2}\dots(M_n)_{k_n}A_m$ — энталпия сложного вещества;

$\Delta H_{298}^0 ((M_n)_{y_n} A_{x_n})$ — энталпия простого вещества;

k — коэффициент при катионе;

m — коэффициент при анионе;

n — количество разноименных катионов;

x — количество одноименных простых соединений;

i, j — индексы менее и более электроотрицательных (в парах) катионов, связанных в структуре минерала анионными мостиками;

$K\chi$ — координационное число атома;

z — счетчик связей координационного числа менее электроотрицательного атома;

q — количество одноименных атомов $M_i(A_i)$, находящихся в связи с более электроотрицательным атомом/-ами $M_j(A_j)$ через общий атом (M_i-A-M_j/A_i-M-A_j);

Q — суммарное количество связей общего атома;

r — показатель, учитывающий варианты взаимодействия водородсодержащих групп (H_2O) в кристаллогидратах [101];

δO — электроотрицательность атомов;

$E((M_n)A_{Kqsimple}) \rightarrow (M_n)A_{Kq}$ — энергия изменения координационного числа катиона при переходе от простого соединения $(M_n)_{y_n} A_{x_n}$ к сложному [101] $((M_1)_{k_1}(M_2)_{k_2}\dots(M_n)_{k_n} A_m$.

Расчёт изменения энергии Гиббса проводился по уравнению 16:

$$\Delta G_r^0(T) = \Delta H_r^0(T) - T\Delta S_r^0(T), \quad (16)$$

где $\Delta G_r^0(T)$ — стандартное изменение энергии Гиббса, кДж/моль;

$\Delta H_r^0(T)$ — стандартное изменение энталпии, кДж;

$\Delta S_r^0(T)$ — стандартное изменение энтропии, Дж/моль;

Т — температура, К.

2.4 Статистические методы обработки экспериментальных данных

2.4.1 Общий алгоритм проведения статистического теста

В общем случае, алгоритм проведения такой статистической процедуры, как статистический тест, состоит из следующих шагов (см., например, [102]):

- 1) выбирается уровень значимости (традиционно, 5 %).
- 2) формулируются нулевая (H_0) и альтернативная (H_1) гипотезы теста.
- 3) производится расчёт значения тестовой статистики, на основе которого вычисляется р-значение (англ., *p-value*).
- 4) рассчитанное р-значение сравнивается с выбранным уровнем значимости. Если р-значение меньше выбранного уровня значимости, то нулевая гипотеза отвергается. Если же р-значение больше выбранного уровня значимости, то нулевая гипотеза не отвергается.

2.4.2 Тестирование нормальности распределения

Нормальным называется такое вероятностное распределение, плотность распределения которого описывается следующей формулой 17 (см., например, [102]):

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \cdot \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2}(x-\xi)^2\right], \quad -\infty < x, \xi < \infty, \sigma > 0 \quad (17)$$

Традиционно, в рамках тестирования нормальности распределения некоторой величины Y формулируется следующий набор гипотез 18, 19:

$$H_0: Y \sim N \quad (18)$$

$$H_1: Y \not\sim N \quad (19)$$

Как показали результаты компьютерных симуляций (см., например, [103]), посвященных анализу мощности⁷ различных тестов на нормальность, наиболее мощным и робастным⁸ к различным искажениям формы распределения (таким, как асимметрия или наличие «тяжёлых» хвостов), является тест Шапиро-Уилка⁹. Поэтому именно этот тест используется в данном эмпирическом исследовании.

В teste Шапиро-Уилка тестовая статистика описывается следующей формулой 20 (см. также [103]):

$$W = \frac{\left[\sum_{i=1}^n a_i Y_i \right]^2}{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}, \quad (20)$$

где a_i — это специальные весовые коэффициенты, рассчитанные в работе [104] для выборок объема меньше 50 наблюдений ($n \leq 50$).

2.4.3 Метод наименьших квадратов

Метод наименьших квадратов (МНК) является классическим методом оценивания регрессионного уравнения вида 21:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_{1i} + \beta_2 \cdot x_{2i} + \dots + \beta_m \cdot x_{mi} + \varepsilon_i \quad (21)$$

где y, x — исследуемые переменные; β — коэффициенты регрессии; ε — случайное отклонение. Оценивание данного регрессионного уравнения 22 происходит путем поиска значений коэффициентов β , минимизирующих сумму квадратов отклонений:

$$\sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \beta_0 - \beta_1 \cdot x_{1i} - \beta_2 \cdot x_{2i} - \dots - \beta_m \cdot x_{mi})^2 \rightarrow \min \quad (22)$$

⁷ Мощностью статистического теста называется вероятность корректного отвержения им ложной нулевой гипотезы.

⁸ Робастностью называется свойство, характеризующее устойчивость и независимость влияния на результат исследования различного рода выбросов.

⁹ Важной особенностью применения теста Шапиро-Уилка является тот факт, что этот тест изначально разрабатывался для выборок объемом не более 50 наблюдений, т.е. для выборок относительно малого размера.

где n — объем выборки наблюдений, на которой происходит оценивание.

В соответствии с известной теоремой Гаусса-Маркова, оценки коэффициентов регрессии, получаемые по МНК, являются состоятельными, несмещенными и эффективными, если выполняется определенный ряд предпосылок, в том числе условие постоянства дисперсии случайных отклонений¹⁰ (гомоскедастичность); условие отсутствия слишком тесной линейной связи между переменными (регрессорами) в уравнении¹¹; условие корректности (адекватности) спецификации регрессионной модели.

Кроме того, в ситуации проведения оценивания на малой (меньше 30 наблюдений, см. комментарий выше) выборке, для валидности теста на индивидуальную статистическую значимость коэффициента (t -теста), а также некоторых других тестов, проводится тестирование распределения случайных отклонений на нормальность (теоретические аспекты процедуры тестирования нормальности распределения приведены выше).

Поэтому далее мы формально описываем процедуры тестирования присутствия некоторых релевантных для нашего исследования нарушений теоремы Гаусса-Маркова.

2.5 Приборы и оборудование. Условия проведения эксперимента

Концентрацию элементов в растворе определяли методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (SUPEC 7000, Россия) и атомно-абсорбционной спектрометрии (ZEEnit 650P, компании «Analytik Jena AG», Германия) [98]. Погрешность определения не превысила 2 %.

Измерение показателей температуры, pH и ОВП растворов проводили при помощи портативного измерителя AMTAST PH-221 (США). Погрешность измерения составила $\pm 0,002$ pH, $\pm 0,2$ мВ, $\pm 0,5$ °C.

Измерение массы реагентов и сорбционных материалов проводили с помощью весов лабораторных DEMCOM DX-22000C: наименьший предел взвешивания - 5,0 г; наибольший предел взвешивания - 22000,0 г; дискретность - 0,1 г; класс точности по ГОСТ 53228-2008 - II.

При проведении процессов гидролитического и сульфидного осаждения, цементации использовали реактор стеклянный химический с рубашкой вместимостью 50 дм³ [3].

Разделение твёрдой и жидкой фаз проводили с помощью вакуумной воронки Бюргнера.

¹⁰ В случае нарушения данного предположения наблюдаемый эффект непостоянства дисперсии случайных отклонений носит название *гетероскедастичность*.

¹¹ В случае нарушения данного предположения наблюдаемый эффект излишне тесной (но не идеальной) линейной связи между некоторыми регрессорами носит название *мультиколлинеарность*.

Подготовка сильноосновных и слабоосновных анионитов осуществлялась по общепринятой методике. Для проведения сорбции платины (II), платины (IV) и палладия (II) из азотнокислых низкоконцентрированных растворов аниониты переводили в NO_3^- — форму 1М раствором азотной кислоты х.ч. [30].

Эксперименты по изучению сорбции и десорбции платины (II), платины (IV) и палладия (II) проводились в статических и динамических условиях [30].

Сорбция в статических условиях проводилась при использовании навесок сухого сорбционного материала [2] по 10,0 г и исследуемого раствора в лабораторном стакане. Исследуемый сорбент, подготовленный по методике, описанной в п. 2.6.1, приводили в контакт с исследуемым раствором. Процесс сопровождался постоянным перемешиванием с помощью мешалки магнитной с подогревом серии Optimum Olab MSF-1717МАН (скорость вращения 50-150 об./мин) до установления равновесия. Содержание элементов в растворе определяли методом АЭС ИСП после отделения ионита от раствора.

Сорбция в динамических условиях осуществлялась с помощью навесок сухого сорбента по 10,0 г, подготовленного по методике, описанной в п. 2.6.1, и помещённого в стандартную колонку из натриевого стекла¹², и пропусканием исследуемого раствора сверху вниз.

Анализирование растворов проводилось перед контактированием с ионитом и после установления равновесия.

При исследовании десорбции навески ионитов отделялись от раствора, промывались раствором 0,3 моль/л соляной (в случае изучения хлоридных растворов) или азотной кислоты (в случае изучения нитратных растворов), затем водой. Подсушивание ионитов проводили в сухих колбах на открытом воздухе в течение 1-2 суток, после чего проводили десорбцию и анализировали полученный десорбат с целью определения ценного компонента.

2.6 Методики исследований

2.6.1 Методика перевода смолы в стандартную форму

Перед работой образцы сорбентов предварительно переводили в стандартную форму реагентами 1М раствора соляной (для превращения Cl^- формы) и азотной кислоты (для превращения NO_3^- формы соответственно).

¹² Характеристики колонки: длина - 20-25 см, внутренний диаметр - 3 см, дренаж - керамический диск пористости 1, вход - стеклянная трубка (внутренний диаметр 4 мм) на резиновой пробке, выход - стеклянная трубка (внутренний диаметр 4 мм), оборудованная краном

Смолу помещали в лабораторный стакан и добавляли достаточное количество воды для образования подвижной суспензии. При проведении сорбции в статических условиях суспензия переносилась в лабораторный стакан 200 мл, при проведении сорбции в динамических условиях — в стандартную колонку.

Избыток воды удалялся до уровня слоя смолы путём декантации (из стакана) или спуска воды через кран (из колонки) снизу, после подходящий реагент контактировал с равным объёмом слою смолы в течение 1 ч (в случае динамических условий пропусканием 100-150 объёмов реагента через колонку сверху вниз). Затем избыток реагента удалялся до уровня поверхности слоя, смола промывалась 8 объёмами воды, равными объёму слоя.

2.6.2 Методы анализа

Контроль химического состава металлов проводился путём известных стандартных аналитических методик.

Содержание платиновых металлов и цветных примесей определялось методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанный плазмой (АЭС ИСП), основанном на измерении интенсивности излучения атомов определяемых элементов [105].

Анализ проводился по следующему алгоритму. Навески жидких проб исследуемых растворов перемещали в мерную колбу на 100 см³ и объём до метки доводили дистиллированной водой.

Навески твёрдых анализируемых проб массой 2,0 г предварительно подвергали разложению в 10 см³ азотной и/или соляной кислотах с молярной концентрацией 0,5 моль/дм³ с перемешиванием и выдержкой при температуре 90 °C в течение 3 часов. После чего пробу отфильтровывали через бумажный фильтр в мерную колбу на 100 см³ и объём до отметки доводили дистиллированной водой.

Полученные растворы анализировали на приборе SUPEC 7000 (Россия).

В случае анализа твёрдых порошковых проб, полученных в результате осадительного метода в виде малорастворимых соединений и цементации, предварительно прокаливали при температуре 800 °C в лабораторной муфельной печи VMK-250 (Германия) в течение 10 ч, затем полученные навески анализировали, применяя метод рентгеноспектрального анализа на рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-7000P.

Рентгенофазовый анализ проб кеков проводился на ARL OPTIM'X (Thermo Fisher Scientific) с использованием дифракционного метода исследования (XRD).

Инфракрасные измерения проводились в диапазоне от 350 до 12800 см⁻¹ на ИК-Фурье спектрометре ATP 8900 Pro. Образцы навесок растирали в ступке и подготавливали прессованием в пресс-форму круглого сечения с бромидом калия.

Выводы по главе 2

1. Определены необходимые для проведения исследования материалы и реагенты.
2. Отмечены основные технологические характеристики предмета исследования.
3. Установлены основные методы и оборудование для проведения работы.
4. Выбраны методики получения модельных платинусодержащих растворов, исследования сорбционных характеристик, методы анализа твёрдых и жидким материалов.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. ВЫДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ МЕТОДАМИ СУЛЬФИДНОГО ОСАЖДЕНИЯ, ЦЕМЕНТАЦИИ, ГИДРОЛИЗА

3.1 Выделение платиновых металлов в виде малорастворимых сульфидных соединений

Основным принципом сульфидного осаждения платины (IV), платины (II) и палладия (II) является малая растворимость платиновых металлов [29] в виде сульфидных соединений. Образование сульфидов зависит, главным образом, от значения водородного показателя рН, которое оказывает влияние на полноту и возможность осаждения.

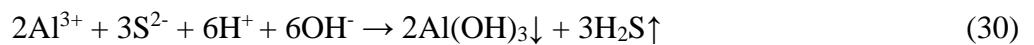
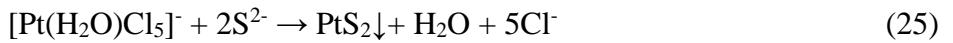
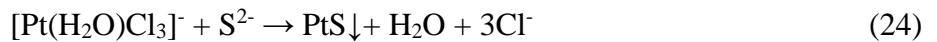
3.1.1 Осаждение платины и палладия сульфидом натрия

Осаждение платины под воздействием сульфида натрия осложняется реакцией гидролиза 23, поэтому осаждаются из раствора лишь те сульфиды, у которых произведение растворимости (ПР) менее 10^{-8} :



Осаждение платины (IV) и платины (II) из растворов [52, 53] проводилось в полупромышленных условиях в стеклянном реакторе с рубашкой вместимостью 50 дм³: при температуре 22–80 °C [52, 53], продолжительности процесса 1,5 ч, ОВП раствора от +429 до –50 мВ. Значение рН раствора регулировалось за счёт добавления соляной кислоты 37 % х.ч. и дистиллированной воды. Для осаждения ПМ [52, 53] использовался реагент натрия сульфид марки А (ГОСТ 596-89) расходом 0,24–0,3 г/дм³. Реагент загружался в исследуемый раствор, объём которого составил 30 дм³.

Осаждение платиновых и неблагородных металлов проходило по следующим реакциям 24–30:



Результаты химического анализа кека после осаждения сульфидом натрия из хлоридного раствора представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Результаты химического анализа платинусодержащего кека, полученного при осаждении ПМ сульфидом натрия из солянокислого раствора

| Химический элемент | Pt | Pd | Au | Ag | Cu | Zn | Fe | Al | Прочее |
|--------------------|-----|-----|--------|--------|-----|-----|-----|-------|--------|
| Содержание, % | 0,7 | 0,4 | <0,001 | <0,001 | 2,5 | 0,9 | 1,9 | <16,8 | <78,7 |

Результаты испытания показали, что при добавлении в исследуемый раствор сульфида натрия, происходит активное выделение черно-коричневых кристаллов (сульфидов ПМ и ЦМ). Отметим, что повышение кислотности pH с 6,5 до 0,3 дает незначительный рост показателя степени осаждения платины в кек (с 33,1 до 48,7 %) (рисунок 5), а увеличение температуры в пределах с 22 до 80 °C приводит к росту примесей ЦМ в осаждаемом полупродукте. К тому же, добавление сульфида натрия в маточный раствор не позволяет достичь полного осаждения платины, так как большая часть платины (более 50 %) остаётся в растворе [52, 53].

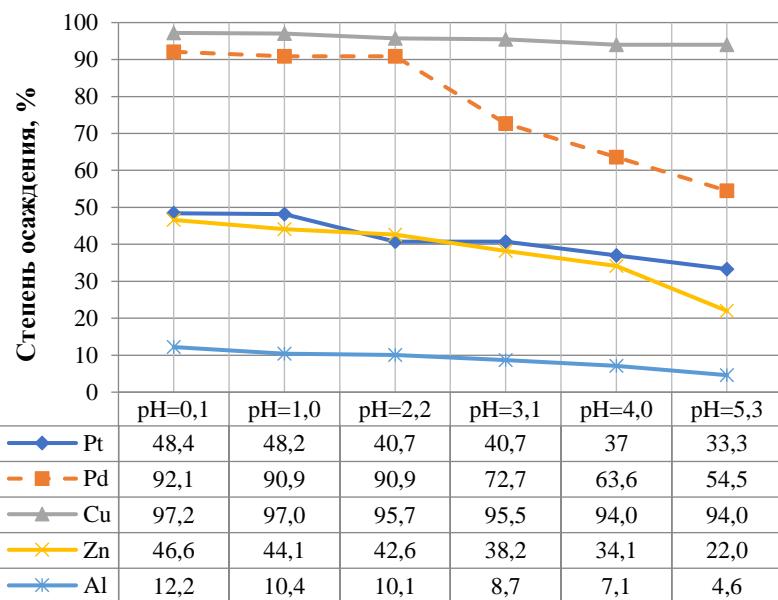
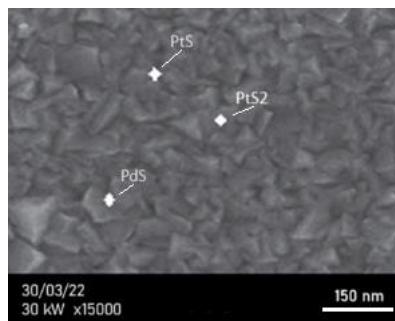


Рисунок 5 – Зависимость степени осаждения ПМ и ЦМ сульфидом натрия из солянокислого раствора от pH при температуре $t = 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\delta = 10 \text{ \%}$)

Соответственно, при осаждении платины и палладия из солянокислого раствора в виде PtS, PtS₂, PdS совместно с сульфидами ПМ в кек осаждаются и примеси цветных металлов (рисунок 6).



а

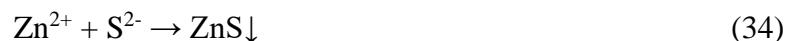
| Element | Mass % |
|---------|-----------|
| S | 78.7±0.53 |
| Cu | 2.5±0.44 |
| Zn | 0.9±0.37 |
| Al | 16.8±0.52 |
| Pt | 0.7±0.29 |
| Pd | 0.4±0.21 |
| Total | 100 |

б

Рисунок 6 – Изображение микроструктуры сульфидного осадка (а)
и анализ химического состава (б) ($\text{pH} = 2,2$; $t = 22^\circ\text{C}$)

Осаждение платины из азотнокислых растворов реагентом сульфидом натрия было проведено в полупромышленных условиях в стеклянном реакторе химическом с рубашкой вместимостью 50 дм^3 [106]. Для проведения исследования в реактор закачивали раствор объёмом $0,03 \text{ м}^3$, расход реагента рассчитывался стехиометрически. Принимая во внимание сложный химический состав и большое количество примесей, реагент добавлялся в избытке 150 % [3]. Экспериментальная работа проводилась в области кислой среды ($\text{pH} < 7$), диапазоне температур $22\text{-}80^\circ\text{C}$, продолжительности процесса 1,5 ч, при ОВП раствора от +755 до -50 мВ . Значение pH регулировалось за счёт добавления в исследуемый раствор азотной кислоты [3] 57 % х.ч. и дистиллированной воды.

Осаждение ПМ и ЦМ протекало по следующим реакциям 31-36:



Проведённые исследования химического состава показали, что кроме осаждения платины (IV) в виде PtS_2 и палладия в виде PdS из азотнокислого маточного раствора в кек переходят ЦМ в виде CuS , ZnS , NiS , $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Результаты химического анализа осаждения ПМ и ЦМ из азотнокислого маточного раствора показаны [106] в таблице 13.

Таблица 13 – Результаты химического анализа платинусодержащего кека, полученного при осаждении ПМ сульфидом натрия из азотнокислого раствора

| Химический элемент | Pt | Pd | Au | Ag | Cu | Zn | Ni | Al | Прочее |
|--------------------|-----|-----|--------|--------|-------|-----|-----|-----|--------|
| Содержание, % | 0,5 | 0,1 | <0,001 | <0,001 | <51,6 | 5,9 | 6,5 | 1,0 | <34,4 |

Добавление сульфида натрия в маточный раствор (при расходе реагента 12 г/дм³) способствовало выделению черной мелкодисперсной взвеси (сульфидов ПМ и ЦМ). Согласно графику (рисунок 7) значение степени осаждения платины варьируется в диапазоне от 54,2 до 75,0 %, а в случае повышения температуры с 22 до 80 °C – степень осаждения достигает 75,4 % при pH = 0,2. Безусловно, кислотность раствора и температура влияют на показатель степени осаждения: выделение платины из азотнокислого раствора тем выше, чем выше кислотность раствора и его температура [3].

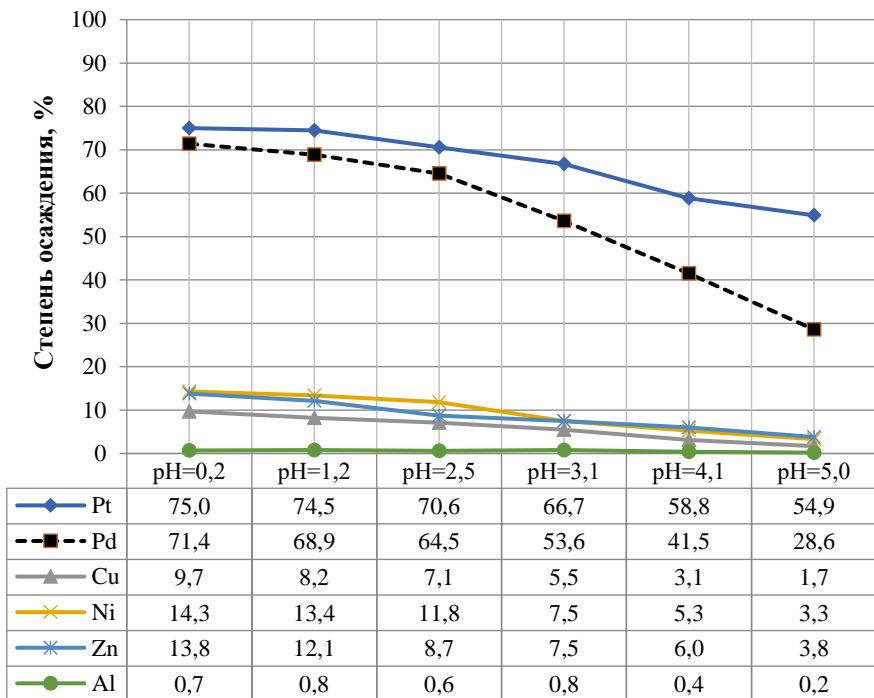


Рисунок 7 – Зависимость степени осаждения ПМ и ЦМ сульфидом натрия из азотнокислого раствора от pH при температуре t = 22 °C (δ = 10 %)

Таким образом, полученные результаты по выделению платины и палладия [52, 53] из солянокислого и азотнокислого растворов аффинажа реагентом Na₂S свидетельствуют (таблица 14) о совместном осаждении ПМ с примесями ЦМ (меди, цинком, никелем, алюминием), отсутствии возможности полного и селективного отделения ПМ от примесей ЦМ методом сульфидного осаждения [3], [52, 53], [107-108].

Таблица 14 – Расчётные данные растворимости образовавшихся соединений сульфидного кека

| Форма сульфида KtS | Произведение растворимости $P_{KtS}[\text{H}^+]$ [98] | Растворимость сульфида P _{KtS} , моль/л |
|--------------------|--|---|
| CuS | $6,31 \cdot 10^{-36}$ | $6,6 \cdot 10^{-38}$ |
| ZnS | $1,6 \cdot 10^{-24}$ | $2,37 \cdot 10^{-25}$ |
| NiS | $3,2 \cdot 10^{-19}$ | $9,48 \cdot 10^{-15}$ |
| FeS | $5,13 \cdot 10^{-18}$ | $5,84 \cdot 10^{-20}$ |
| PtS | $8 \cdot 10^{-73}$ | $3,52 \cdot 10^{-75}$ |
| PtS ₂ | нет данных | нет данных |
| PdS | нет данных | нет данных |

3.1.2 Осаждение платины и палладия тиосульфатом натрия

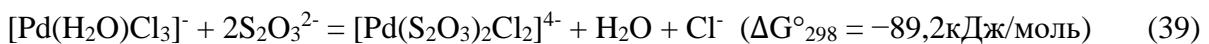
В работах [109], [110] было отмечено, что тиосульфатные комплексные соединения склонны как к восстановлению металла, так и к комплексообразованию, однако являются термодинамически неустойчивыми, поскольку в конечном счёте образуются S-мостиковые олигомеры. Однако тиосульфаты часто применяются в производстве за счёт низкой стоимости реагента. В частности, использование ионов тиосульфата нашло широкое применение в гидрометаллургических процессах золота: растворения — ввиду высокой скорости взаимодействия (10^{-7} моль/дм²·с), осаждения — благодаря эффективному извлечению [111], [112].

Целью исследования послужило определение возможности и условий избирательного осаждения ПМ из солянокислого и азотнокислого растворов аффинажа (химический состав растворов представлен в п. 2.1).

Выделение платины (IV), платины (II) и палладия (II) проводилось в полупромышленных условиях в стеклянном реакторе с рубашкой вместимостью 50 дм³: при температуре 22–80 °C, продолжительности процесса 1,5 ч, ОВП раствора от +429 до –50 мВ. Значение 0,2–5,0 pH раствора регулировалось за счёт добавления соляной кислоты 37 % х.ч. и дистиллированной воды. Для осаждения использовался реагент тиосульфата натрия технического высшего сорта Na₂S₂O₃·5H₂O (ГОСТ 244-76), расходом 0,98–1,00 г/дм³. Реагент загружался в исследуемый хлоридный раствор, объём которого составил 30 дм³.

По данным теоретических исследований в области гидрометаллургических процессов ПМ определено, что при осаждении тиосульфатом натрия кристаллизация и растворимость платины и палладия зависит от следующих факторов: температуры, значения водородного показателя pH, продолжительности процесса.

Взаимодействие комплексов платины (IV), (II) и палладия (II) в солянокислом растворе с тиосульфатом натрия можно представить в виде следующих электрохимических реакций 37–39:



При взаимодействии реагента визуально наблюдалось резкое изменение цвета солянокислого раствора со светло-зелёного на соломенно-желтый, что является следствием образования в маточном растворе хорошо растворимой натриевой соли $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4\text{Cl}_2]$ за счёт координации платины с тиосульфатным лигандом через донорные атомы серы [52, 53] и кислорода [52, 53], что подтверждается в работе [113].

При продолжительности процесса осаждения ПМ тиосульфатом натрия более 30 минут при температурах 22, 30, 40 °C наблюдается обратное растворение образованной мелкодисперсной чёрной взвеси (термодинамически неустойчивых тиосульфатных соединений ПМ и ЦМ). Результаты показали, что [52, 53] максимальное значение степени осаждения платины при температуре раствора $t = 22$ °C и продолжительности процесса 30 минут составляет 7,0 % при $\text{pH} = 0,2$ и 35,3 % при $\text{pH} = 5,0$, что показывает снижение показателя извлечения при повышении кислотности (рисунки 7, 8). Таким образом, осаждение ПМ из солянокислого раствора при температуре 22-40 °C не представляется возможным.

Увеличение температуры раствора до $t = 80$ °C при $\text{pH} = 2,2$ [52, 53] способствует образованию термодинамически устойчивых соединений — сульфидов платины PtS и палладия PdS (рисунки 8, 9).

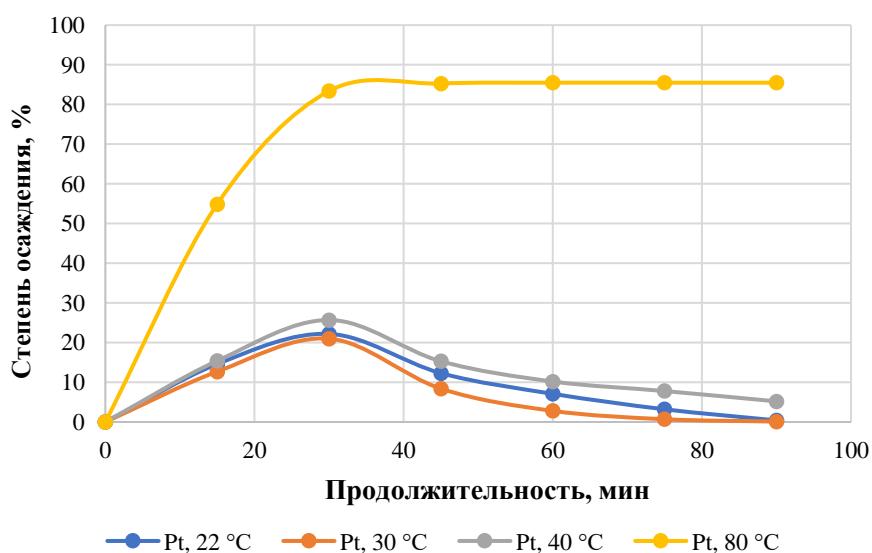


Рисунок 8 – Зависимость степени осаждения платины от продолжительности и температуры процесса при $\text{pH} = 2,2$ ($\delta = 10 \%$)

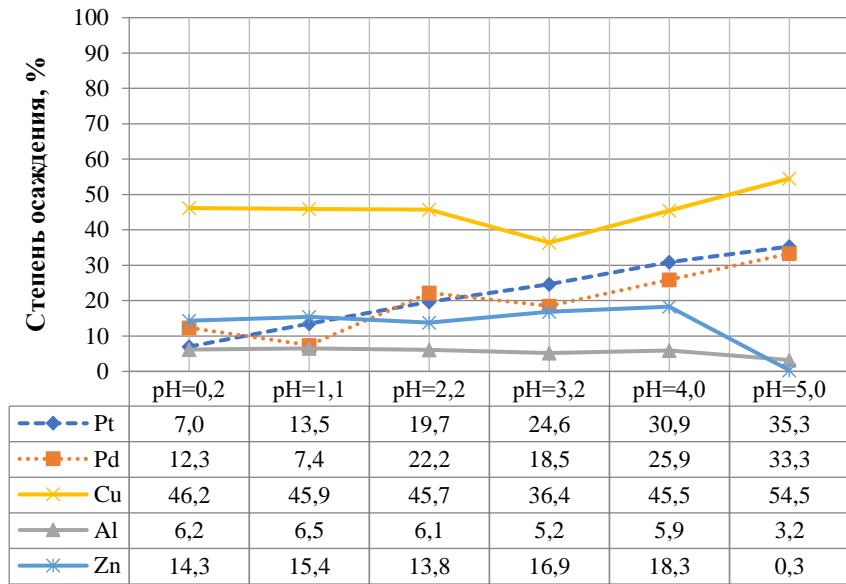


Рисунок 9 – Зависимость степени осаждения ПМ и ЦМ тиосульфатом натрия из солянокислого раствора от pH при температуре $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\delta = 10\text{ }\%$)

На диаграмме Пурбе системы Pt – Cl – Na – S – H₂O при температуре 80 °C (рисунок 10) видно, что зона стабильности для иона Pt(S₂O₃)⁶⁻ приходится на значение pH от 5,5 до 14 при потенциале 0,6...0,3 Eh до –0,1...–0,6 Eh. Очевидно, что высокие значения pH и Eh способствуют образованию оксидов платины – PtO и PtO₂, а существенной особенностью области кислой среды является то, что при снижении значения потенциала платина будет выделяться в виде сульфида PtS₂ и PtS.

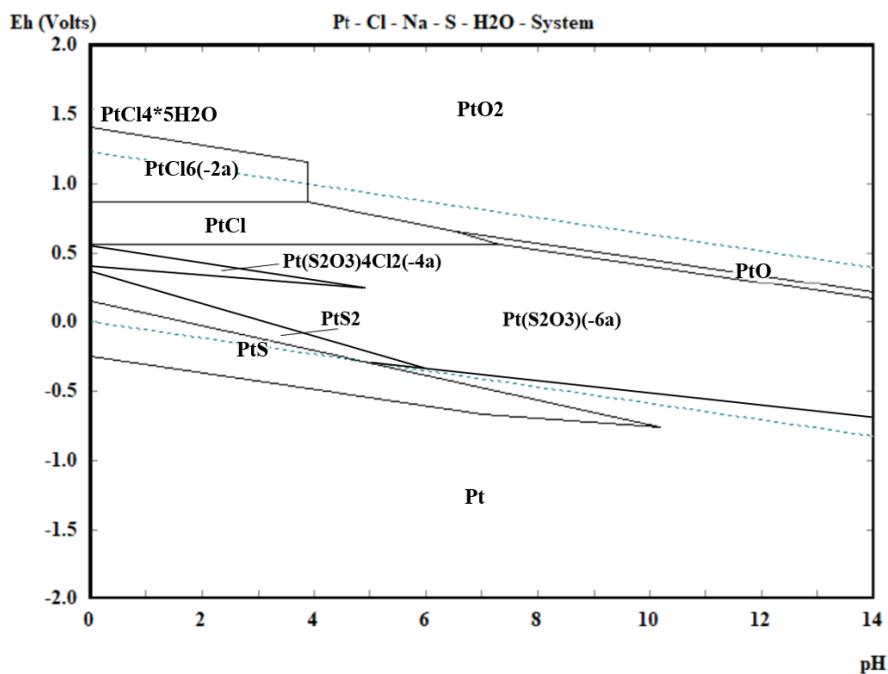
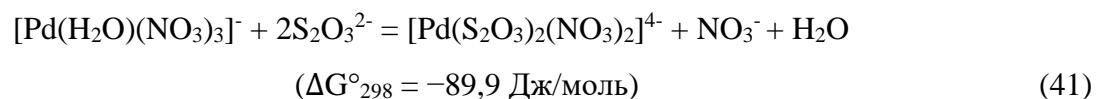
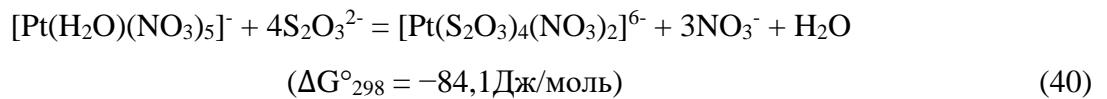


Рисунок 10 – Диаграмма Eh – pH для системы Pt – Cl – Na – S – H₂O при 80 °C [114]

Осаждение ПМ из азотнокислых растворов реагентом тиосульфата натрия технического высшего сорта $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 244-76) было проведено в полупромышленных условиях в стеклянном реакторе химическом с рубашкой вместимостью 50 дм³ [28]. Для проведения исследования в реактор закачивали раствор объёмом 0,03 м³, расход тиосульфата натрия составил 22,5 г/дм³. Принимая во внимание сложный химический состав и большое количество примесей, реагент рассчитывался стехиометрически и добавлялся [3] в избытке 150 % [3], [106]. Экспериментальная работа проводилась в области кислой среды ($\text{pH} < 7$), диапазоне температур 22-80 °C, продолжительности процесса 1,5 ч, при ОВП раствора от +755 до -50 мВ. Значение pH регулировалось за счёт добавления в исследуемый раствор азотной кислоты [3] 57 % х.ч. и дистиллированной воды.

Добавление тиосульфата натрия приводит к образованию комплекса платины и палладия в виде $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_4(\text{NO}_3)_2]^{6-}$ и $[\text{Pd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO}_3)_2]^{4-}$ по следующим электрохимическим реакциям 40-41:



Поведение ПМ при осаждении тиосульфатом натрия из азотнокислого раствора отличается от характера протекания реакций ПМ солянокислого раствора, поскольку в данном случае отсутствует процесс перекристаллизации ПМ. Использование в качестве реагента тиосульфата натрия при осаждении ПМ из азотнокислого раствора способствует осаждению платины [106] до 84,2 %, палладия до 58,7 % в виде сульфидов совместно с примесями ЦМ (рисунок 11) в виде чёрного мелкодисперсного осадка, а также изменению цвета раствора с синего на зелёный [3], что обусловлено выделением из исследуемого раствора Pt, Pd, Ni и большой концентрации Cu, имеющую малую степень осаждения.

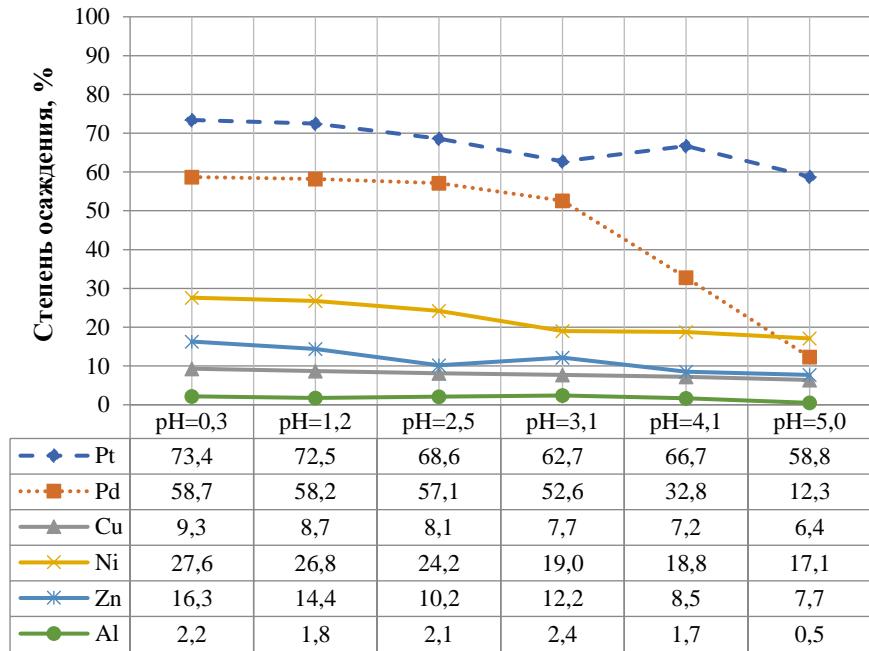


Рисунок 11 – Зависимость степени осаждения ПМ и ЦМ тиосульфатом натрия из азотнокислого раствора от pH при температуре $t = 22^{\circ}\text{C}$ ($\delta = 10\%$)

Из Eh – pH – диаграммы системы Pt – N – Na – S – H₂O при 22°C (рисунок 12) ясно, что ион Pt(S₂O₃)⁶⁻ в азотнокислом растворе имеет большую зону стабильности нежели в солянокислом растворе, от 0 pH до 14 pH при значениях потенциала +0,6...+0,3 В до +0,1...-0,4 В. При снижении значения потенциала в области pH 0...10 платина переходит в стабильное соединение с серой и образует PtS.

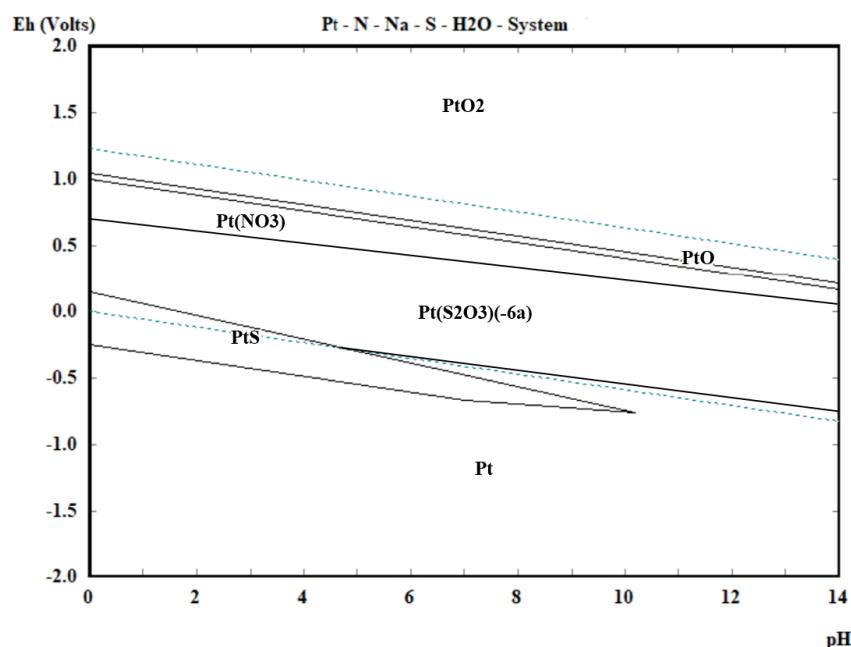


Рисунок 12 – Eh-pH – диаграмма для системы Pt – N – Na – S – H₂O при 22°C [115]

Результаты полученных анализов химического состава платинусодержащих кеков показали присутствие в кеке не только ПМ, но и примесей ЦМ (таблицы 15, 16).

Таблица 15 – Результаты химического анализа платинусодержащего кека, полученного при осаждении ПМ тиосульфатом натрия из солянокислого раствора

| Химический элемент | Pt | Pd | Au | Ag | Cu | Zn | Fe | Al | Прочее |
|--------------------|-----|------|--------|--------|-------|-----|------|------|--------|
| Содержание, % | 0,2 | 0,15 | <0,001 | <0,001 | <1,37 | 0,2 | 0,03 | 13,1 | <84,95 |

Таблица 16 – Результаты химического анализа платинусодержащего кека, полученного при осаждении ПМ тиосульфатом натрия из солянокислого раствора

| Химический элемент | Pt | Pd | Au | Ag | Cu | Zn | Ni | Al | Прочее |
|--------------------|-----|------|--------|--------|-------|------|-----|-----|--------|
| Содержание, % | 0,2 | 0,02 | <0,001 | <0,001 | <25,5 | 3,04 | 5,8 | 0,6 | <64,84 |

На рисунках 13 и 14 представлены микроструктуры платинусодержащих кеков солянокислого и азотнокислого растворов.

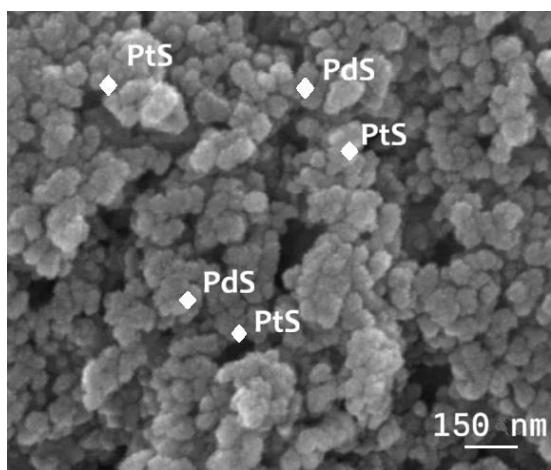


Рисунок 13 – Микроструктура платинусодержащего кека, полученного при осаждении Pt, Pd из солянокислого раствора
($t = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 2,2$)

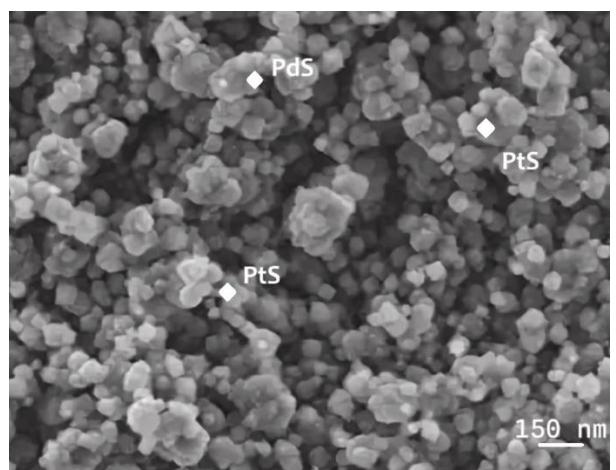


Рисунок 14 – Микроструктура платинусодержащего кека, полученного при осаждении Pt, Pd из азотнокислого раствора
($t = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 2,5$)

Таким образом, осаждение ПМ из солянокислого и азотнокислого растворов реагентом $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ показало свою неэффективность [3], [52, 53], [107-108]: выделение ПМ, обусловленное образованием неустойчивых тиосульфатных соединений, осложняет контроль технологического процесса и не позволяет достичь полного и селективного извлечения ПМ.

3.1.3 Осаждение платины и палладия ронгалитом и тиомочевиной

Широко используемым реагентом в гидрометаллургии благородных металлов является тиомочевина $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, которая позволяет совместно с ПМ образовывать прочные комплексные соединения и эффективно их извлекать, поскольку производные тиомочевины способны взаимодействовать с металлом через атомы азота и серы. Кроме того, отмечается возможность тиомочевины восстанавливать металлы [8], [116].

Ронгалит $\text{NaHOCH}_2\text{SO}_2$, в свою очередь, мало известен как реагент, участвующий в металлургическом переделе, однако отмечается его использование в области координации и химии материалов в качестве источника SO_2^{2-} и восстановителя как полезного и дешёвого химического вещества [117].

На аффинажном производстве АО «МЗСС» реагенты — ронгалит и тиомочевина — зарекомендовали себя в качестве эффективных осадителей ПМ. Теория предполагает, что выделение платины из низкоконцентрированных растворов аффинажа ронгалитом и тиомочевины происходит за счёт перехода иона серы в состав комплекса платины, что и способствует образованию малорастворимого соединения [52, 53].

Целью данного исследования является установление возможности полного и селективного извлечения из платинусодержащих растворов аффинажа (химический состав растворов представлен в п. 2.1).

Осаждение металлов из растворов проводилось в полупромышленных условиях в стеклянном реакторе с рубашкой вместимостью 50 дм³: при температуре 22-80 °C, продолжительности процесса 1,5 ч, ОВП раствора от +429 до -50 мВ. Значение pH раствора регулировалось благодаря добавлению соляной кислоты 37 % х.ч и дистиллированной воды. Для осаждения ПМ [52, 53] использовался раствор, приготовленный путём растворения реагентов ронгалита С порошкового и тиомочевины х.ч. (ГОСТ 6344-73) в дистиллированной воде расходом 1,45-1,5 г/дм³ и 0,47-0,50 г/дм³ соответственно. Приготовленный раствор подавался в реактор.

При добавлении раствора ронгалита и тиомочевины в платинусодержащий солянокислый раствор наблюдалось выделение кристаллов жёлто-коричневого цвета, что подтверждается исследованием [110], при этом сам исследуемый раствор стал прозрачным. При протекании химической реакции отмечается активное выделение бесцветного серного газа SO_2 с резким запахом.

Анализ химического и фазового состава полученного платинусодержащего кека выполнен на спектрометрах EDX-7000P и ARL OPTIM'X (Thermo Fisher Scientific) и результаты представлены на рисунке 15 и в таблице 17.

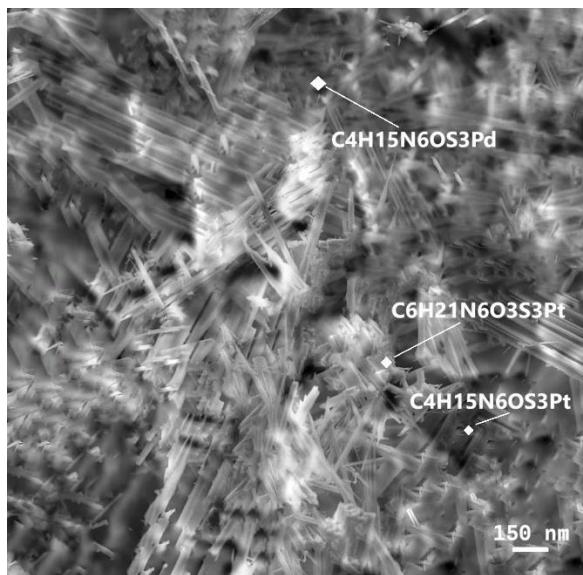


Рисунок 15 – Микрофотография платинусодержащего кека, полученного при осаждении ПМ раствором ронгалита и тиомочевины из солянокислого раствора (микроструктура кека представлена скоплениями игольчатых кристаллов) ($\text{pH} = 2,2$; $t = 22^\circ\text{C}$)

Таблица 17 – Результаты химического анализа платинусодержащего кека, полученные при осаждении ПМ раствором ронгалита и тиомочевины из солянокислого раствора

| Химический элемент | Pt | Pd | Au | Ag | Cu | Zn | Fe | Al | Прочее |
|--------------------|------|------|--------|--------|-----|-----|-----|------|--------|
| Содержание, % | 0,37 | 0,15 | <0,001 | <0,001 | 0,8 | 0,6 | 0,3 | 42,5 | <55,28 |

В составе кека отмечается повышенное содержание алюминия — 42,5 %, а содержание платины и палладия составляет 0,37 % и 0,15 %.

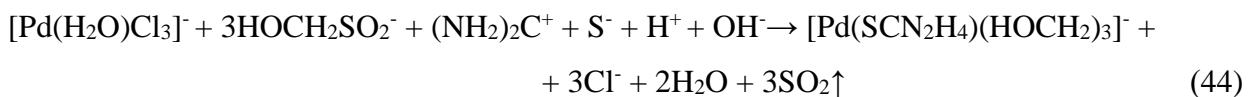
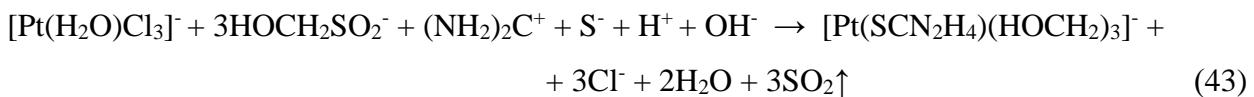
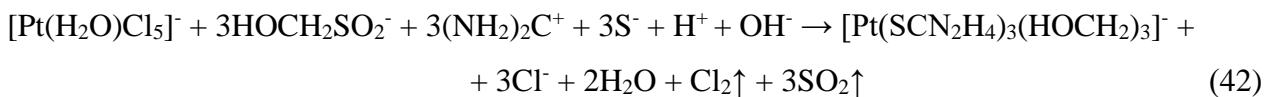
Согласно полученному результату рентгенофазового анализа были обнаружены фазы соединений платины (IV), (II) и палладия (II) $\text{PtC}_6\text{H}_{21}\text{N}_6\text{O}_3\text{S}_3$, $\text{PtC}_4\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ и $\text{PdC}_4\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ соответственно. Были изучены инфракрасные спектры лигандов с их металлокомплексами, чтобы охарактеризовать их структуры и подтвердить наличие характерных групп. ИК-спектры комплексов ПМ солянокислого раствора были получены в диапазоне $1200\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, где в ИК-спектре наблюдалась полоса колебаний близкая к $2800\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, соответствующая колебаниям образующихся соединений ($\sim 3160\text{ cm}^{-1}$ — $[\text{Pt}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3(\text{HOCH}_2)_3]$; $\sim 3120\text{ cm}^{-1}$ — $[\text{Pt}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3\text{HOCH}_2]$; $\sim 2960\text{ cm}^{-1}$ — $[\text{Pd}(\text{SCN}_2\text{H}_4)(\text{HOCH}_2)_3]$). Результат фрагментов ИК-спектров представлен в Приложении А (А, рисунок 48).

Молекулярную структуру полученных комплексов определяли с помощью рентгеновской дифракции. Результат дифрактограммы представлен в Приложении А (А, рисунок 49). Определено, что обнаруженные комплексы $[\text{Pt}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3(\text{HOCH}_2)_3]$, $[\text{Pt}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3\text{HOCH}_2]$,

[Pd(SCN₂H₄)(HOCH₂)₃] относятся к средней категории гексагональной и тетрагональной сингоний¹³. Платиновый и палладиевый центры, окруженные первостепенно атомами серы и углерода, имеют немного искаженную квадратную плоскостную геометрию, поскольку углы слегка отклонены от идеального значения 90° и составляют 89,9(1)° (наименьший) – 91,8(5)° (наибольший).

По результату для интерпретации дифракционных данных была применена процедура PDFgui [119], с помощью которой удалось получить значения кристаллографических параметров, включая параметры положения атомов и их расположения, параметров кристаллографической решётки, определить длины межатомных связей. Благодаря методу компьютерного моделирования кристаллических структур USPEX удалось сформировать скрипт на языке программирования Python, в который были включены результаты полученных данных анализов, и смоделировать конформации обнаруженных комплексов платины и палладия. Полученные результаты представлены в Приложении А (Б, В, Г). Данные о кристаллах и уточненные детали структур комплексов [Pt(SCN₂H₄)₃(HOCH₂)₃], [Pt(SCN₂H₄)₃HOCH₂], [Pd(SCN₂H₄)(HOCH₂)₃] отражены в Приложении А (Ж, таблица 55).

Предполагаемый механизм осаждения платины (IV), (II) и палладия (II) протекал по следующим реакциям 42-44:



Экспериментальная работа по осаждению ПМ раствором ронгалита и тиомочевины показала, что при параметре pH ≤ 2,2 происходит полное осаждение платины (99,9 %) (рисунок 16) [51, 52] совместно с палладием (99,9 %) и цветными металлами: медью (≥ 92,5 %), цинком (≥ 86,0 %), железом (≥ 81,3 %), алюминием (≥ 95,7 %) и др. [52, 53]

¹³ Сингония - класс симметрии, объединённый в семейство, с единственным координатным репером [118].

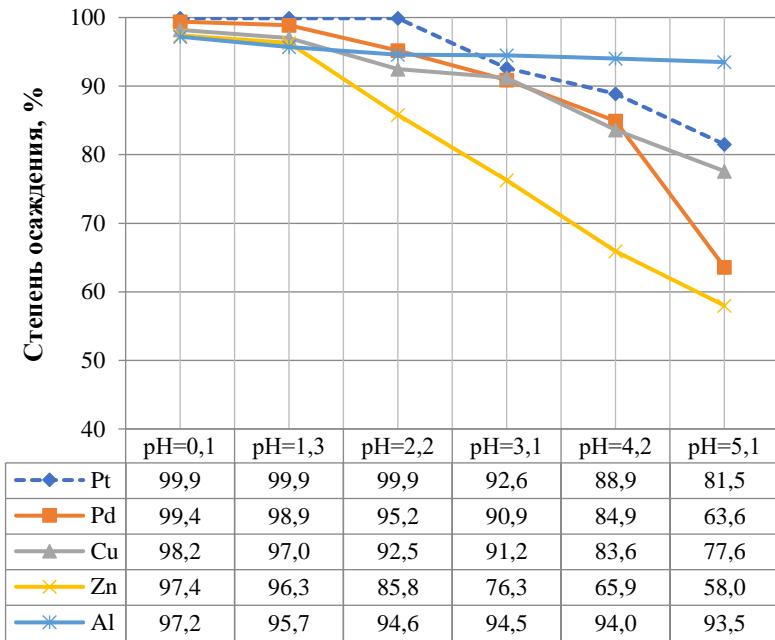


Рисунок 16 – Зависимость степени осаждения ПМ и ЦМ раствором ронгалита и тиомочевины из солянокислого раствора от pH при температуре $t = 22^{\circ}\text{C}$ ($\delta = 10\%$)

Осаждение ПМ из азотнокислых растворов реагентом сульфидом натрия было проведено в полупромышленных условиях в стеклянном реакторе химическом с рубашкой вместимостью 50 дм³ [106]. Для проведения исследования в реактор закачивали раствор объёмом 0,03 м³. Принимая во внимание сложный химический состав и большое количество примесей, реагент рассчитывался стехиометрически и добавлялся в избытке 150 % [3]. Для осаждения ПМ использовался раствор, приготовленный путём растворения реагентов ронгалита С порошкового и тиомочевины х.ч. (ГОСТ 6344-73) в дистиллированной воде. Экспериментальная работа проводилась в области кислой среды (pH < 7), диапазоне температур 22–80 °C, продолжительности процесса 1,5 ч, ОВП раствора от +755 до –50 мВ. Значение водородного показателя (0,3–5,1 pH) регулировалось за счёт добавления в исследуемый раствор азотной кислоты [3] 57 % х.ч. и дистиллированной воды.

При добавлении раствора ронгалита и тиомочевины в азотнокислый платинусодержащий раствор наблюдалось выделение творожистого осадка белого цвета, который вскоре закристаллизовывался в структуры шарообразной формы.

Результаты анализ химического и фазового состава полученного платинусодержащего кека представлены на рисунке 17 и в таблице 18.

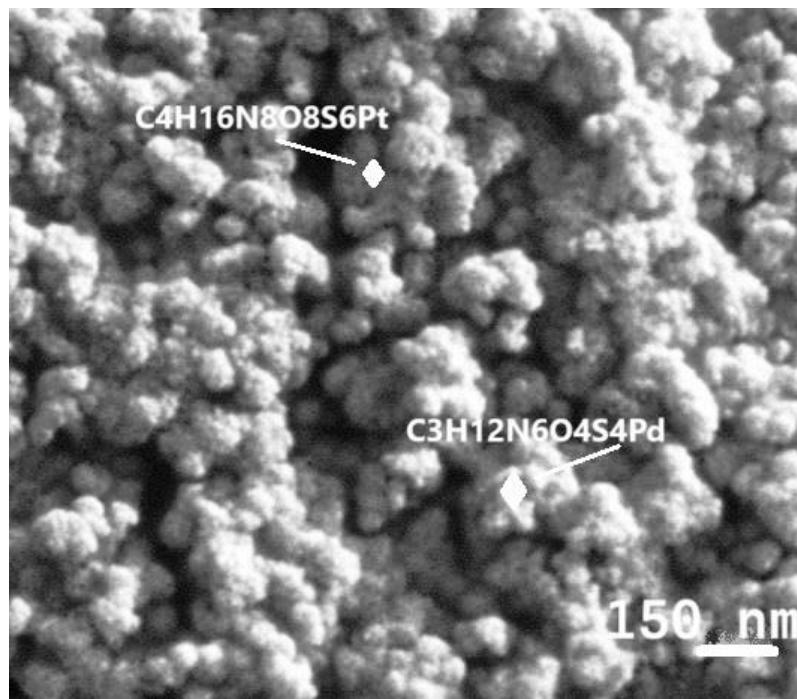


Рисунок 17 – Микрофотография платинусодержащего кека, полученного при осаждении ПМ раствором ронгалита и тиомочевины из азотнокислого раствора (микроструктура кека представлена в виде агломератов аморфных частиц) (pH = 2,5; t = 22 °C)

Таблица 18 – Результаты химического анализа платинусодержащего кека, полученного при осаждении ПМ раствором ронгалита и тиомочевины из азотнокислого раствора

| Химический элемент | Pt | Pd | Au | Ag | Cu | Zn | Ni | Al | Прочее |
|--------------------|-----|------|--------|--------|------|-----|------|-----|--------|
| Содержание, % | 0,2 | 0,03 | <0,001 | <0,001 | 46,9 | 0,5 | 14,3 | 1,4 | <36,67 |

Согласно полученному результату фазового анализа, были определены фазы соединений платины (IV) и палладия (II) $\text{PtC}_4\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_6$ и $\text{PdC}_3\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_4$ соответственно.

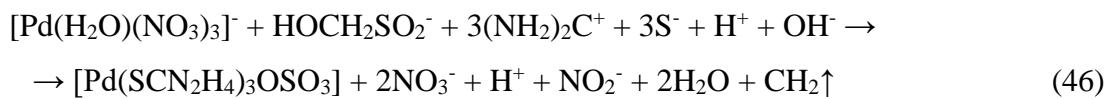
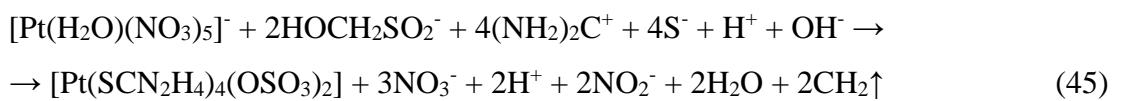
Результаты ИК-спектроскопии показали, что в диапазоне 1580-1750 cm^{-1} наблюдались колебания, относящиеся к числовым волнам образующихся соединений $[\text{Pt}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4(\text{OSO}_3)_2]$ ($\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$), $[\text{Pd}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3\text{OSO}_3]$ ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) (Приложение А, А (рисунок 50)).

С помощью рентгеновской дифракции было установлено (Приложение А, А (рисунок 51)), что обнаруженные комплексы $[\text{Pt}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4(\text{OSO}_3)_2]$ и $[\text{Pd}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3\text{OSO}_3]$ имеют схожее строение с комплексами платины (IV), (II) и палладия (II), полученных вследствие осаждения из солянокислого раствора, и могут быть соотнесены к средней категории гексагональной и тетрагональной сингоний. Геометрия полученных соединений так же несколько искажена от идеальных

значений: имеются различия в длинах рёбер и значений углов. Данные о кристаллах и уточненные детали структур комплексных соединений представлены в Приложении А (Ж, таблица 55).

Благодаря процедуре PDFgui и методу компьютерного моделирования USPEX были сформированы конформации полученных соединений ($[\text{Pt}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4(\text{OSO}_3)_2]$, $[\text{Pd}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3\text{OSO}_3]$), в основу которых были положены данные о длинах межатомных связей, значениях кристаллографических параметров, включая параметры положения атомов и их расположения, параметров кристаллографической решётки, результатов анализов ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции. Смоделированные конформации комплексных соединений отражены в Приложении А (Д, Е).

Предполагаемый механизм осаждения платины (IV) и палладия (II) в виде сложных комплексных соединений проходил по следующим реакциям 45-46:



Проведённое исследование показало, что осаждение полученного комплекса из маточного раствора происходит путём выделения творожистого осадка, представленного в виде солей соединений металлов.

Практические результаты свидетельствуют о том, что степень осаждения платины при температуре $t = 22$ °С и $\text{pH}=0,3$ достигает значения 70,6 %. Вероятно, следствием неполного осаждения платины является нахождение в нитратном растворе большой [106] концентрации примесей цветных металлов, затрудняющих протекание процесса, в частности, меди, имеющей концентрацию в платинусодержащем азотнокислом растворе 57,3-57,5 г/л. Переизбыток раствора ронгалита и тиомочевины не позволяет полно извлечь платину и снизить концентрацию цветных металлов (рисунок 18).

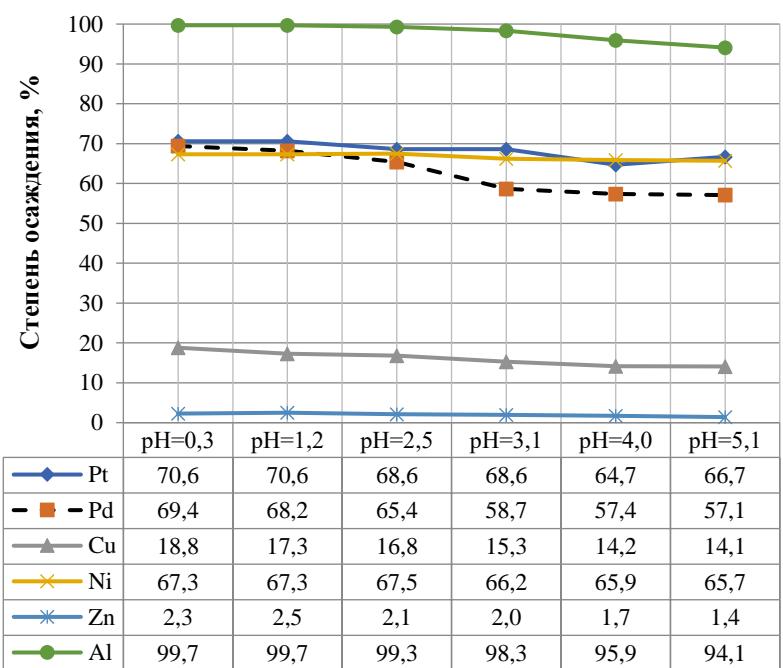


Рисунок 18 – Зависимость степени осаждения ПМ и ЦМ раствором ронгалита и тиомочевины из азотнокислого раствора от pH [104] при температуре $t = 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\delta = 10 \%$)

Термодинамические значения величин для полученных соединений $[\text{Pt}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3(\text{HOCH}_2)_3]$, $[\text{Pt}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3\text{HOCH}_2]$, $[\text{Pd}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3\text{HOCH}_2]$, $[\text{Pt}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4(\text{OSO}_3)_2]$, $[\text{Pd}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3\text{OSO}_3]$ отсутствуют в справочной литературе. Для определения термодинамических величин была использована методика НИТУ МИСИС «Расчёт энталпии образования сложных соединений с учётом долевого вклада энергий связей» с применением концепции электроотрицательности [101] и значения термодинамических величин простых веществ из справочной литературы [120], [121].

Энталпии образования комплексных соединений платины и палладия были рассчитаны по формуле 15. Энтропии образования полученных соединений определялись аддитивным сложением энтропий простых веществ.

Результаты расчёта значений энталпии и энтропии комплексных соединений, участвующих в реакциях осаждения платины и палладия, приведены в таблице 19.

Таблица 19 – Расчётные значения энталпий и энтропий комплексных соединений

| № | Вещество | ΔH^0_{298} , кДж/моль | ΔS^0_{298} , кДж/моль |
|---|---|-------------------------------|-------------------------------|
| 1 | $[\text{Pt}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3(\text{HOCH}_2)_3]$ (тв) | -786,013 | +398,01 |
| 2 | $[\text{Pt}(\text{SCN}_2\text{H}_4)(\text{HOCH}_2)_3]$ (тв) | -745,421 | +269,07 |
| 3 | $[\text{Pd}(\text{SCN}_2\text{H}_4)(\text{HOCH}_2)_3]$ (тв) | -742,58 | +265,07 |
| 4 | $[\text{Pt}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4(\text{OSO}_3)_2]$ (тв) | -1340,763 | +335,88 |
| 5 | $[\text{Pd}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3\text{OSO}_3]$ (тв) | -978,910 | +253,41 |

Результаты расчёта энергии Гиббса и констант равновесия вероятных реакций обозначены в таблице 20.

Таблица 20 – Расчёт энергии Гиббса и констант равновесий вероятных реакций взаимодействия компонентов процесса осаждения платиновых металлов с раствором ронгалита и тиомочевины

| № | Реакция | ΔG^0_{298} , кДж/моль | lgKa [100] |
|---|---|-------------------------------|------------|
| 1 | $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^- + 3\text{HOCH}_2\text{SO}_2^- + 3(\text{NH}_2)_2\text{C}^+ + 3\text{S}^- + \text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Pt}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3(\text{HOCH}_2)_3]^- + 3\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2\uparrow + 3\text{SO}_2\uparrow$ | -1344,2 | +0,54 |
| 2 | $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^- + 3\text{HOCH}_2\text{SO}_2^- + (\text{NH}_2)_2\text{C}^+ + \text{S}^- + \text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Pt}(\text{SCN}_2\text{H}_4)(\text{HOCH}_2)_3]^- + 3\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{SO}_2\uparrow$ | -978,436 | +0,4 |
| 3 | $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^- + 3\text{HOCH}_2\text{SO}_2^- + (\text{NH}_2)_2\text{C}^+ + \text{S}^- + \text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Pd}(\text{SCN}_2\text{H}_4)(\text{HOCH}_2)_3]^- + 3\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{SO}_2\uparrow$ | -974,403 | +0,39 |
| 4 | $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_5]^- + 2\text{HOCH}_2\text{SO}_2^- + 4(\text{NH}_2)_2\text{C}^+ + 4\text{S}^- + \text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Pt}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4(\text{OSO}_3)_2] + 3\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CH}_2\uparrow$ | -2005,39 | +0,81 |
| 5 | $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]^- + \text{HOCH}_2\text{SO}_2^- + 3(\text{NH}_2)_2\text{C}^+ + 3\text{S}^- + \text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Pd}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3\text{OSO}_3] + 2\text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\uparrow$ | -1599,69 | +0,65 |

Результаты расчёта технологических величин показали, что при взаимодействии платины (IV), (II) и палладия (II), содержащихся в солянокислом и азотнокислом растворах, с раствором ронгалита и тиомочевины образование $[\text{Pt}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3(\text{HOCH}_2)_3]$, $[\text{Pt}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3\text{HOCH}_2]$, $[\text{Pd}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3\text{HOCH}_2]$, $[\text{Pt}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4(\text{OSO}_3)_2]$, $[\text{Pd}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3\text{OSO}_3]$ термодинамически вероятны, поскольку значения ΔG^0_{298} являются отрицательными (таблица 20).

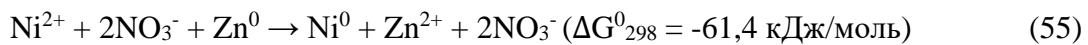
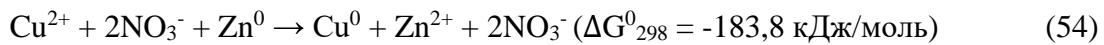
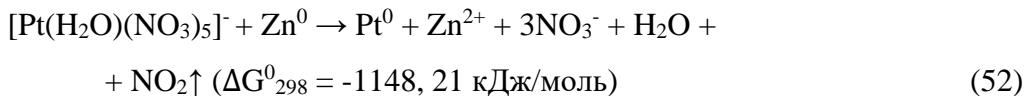
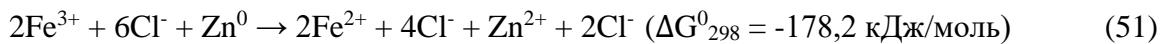
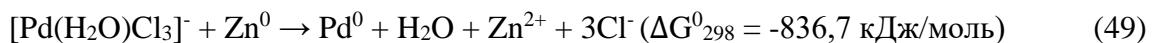
Таким образом, при взаимодействии раствора ронгалита и тиомочевины с платинусодержащими растворами аффинажа осаждение ПМ из солянокислого раствора достигает 99,9 % и 99,4 % соответственно [3], [52, 53], [107-108], но не позволяет избирательно осадить ПМ, поскольку совместно с ПМ осаждаются алюминий, медь, цинк, железо. При осаждении ПМ из азотнокислого раствора степень осаждения ПМ составляет 66,7 % и 57,1 %, что вероятно свидетельствует о содержании большей концентрации примесей ЦМ в платинусодержащем азотнокислом растворе, препятствующей полному осаждению ПМ. Однако результаты данного исследования могут быть полезны при переработке низкоконцентрированных платинусодержащих растворов с малой концентрацией примесей неблагородных металлов, поскольку наблюдается увеличение извлечения Pt до 70,6-99,9 % и Pd до 69,4-99,4 % из исследуемых растворах.

3.2 Выделение платиновых металлов при использовании металлов-восстановителей

3.2.1 Осаждение платины и палладия цементацией цинком

В целях комплексного подхода была изучена вероятность цементации платины из солянокислых и азотнокислых низкоконцентрированных растворов аффинажа, проведены термодинамические расчёты.

Известно, что процесс цементации заключается в вытеснении более электроположительных металлов из солянокислого раствора электроотрицательным металлом по реакциям 47-51, из азотнокислого раствора — по реакциям 52-55:



Химические реакции по взаимодействию AlCl_3 , ZnCl_3 с цинком (II), а также $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ с алюминием (III) не протекают.

Выделение платиновых металлов проходило в полупромышленных условиях в стеклянном реакторе химическом вместимостью 50 дм³. Исследуемый раствор объёмом 30 дм³ с помощью насоса закачивали в реактор, затем добавляли цинк. Расход цинка определяли стехиометрически и добавлялся в избытке 150 %. В качестве восстановителя использовали порошок цинковый марки ПЦ1 (ГОСТ 12601-76), расход которого составил 0,202 г/дм³.

Результаты химического анализа после цементации цинком показаны в таблице 21.

Таблица 21 – Результаты химического анализа платинусодержащего кека, полученного при осаждении ПМ цинковой пылью из солянокислого раствора

| Химический элемент | Pt | Pd | Au | Ag | Cu | Zn | Fe |
|--------------------|-----|-----|--------|--------|------|-----|------|
| Содержание, % | 9,8 | 3,2 | <0,001 | <0,001 | 67,7 | 1,6 | 17,7 |

Проведенные исследования показали, что при цементации цинком извлечение платины из раствора при стандартных условиях не наблюдалось. Изменение pH в диапазоне 0,2...6,5 при температуре раствора 22 °C так же не оказало влияния на извлечение платины из раствора. Повышение температуры с 22 до 80 °C способствовало появлению в растворе взвешенных частиц и выделению платины в кек до 28,2 % (рисунок 19) [52, 53].

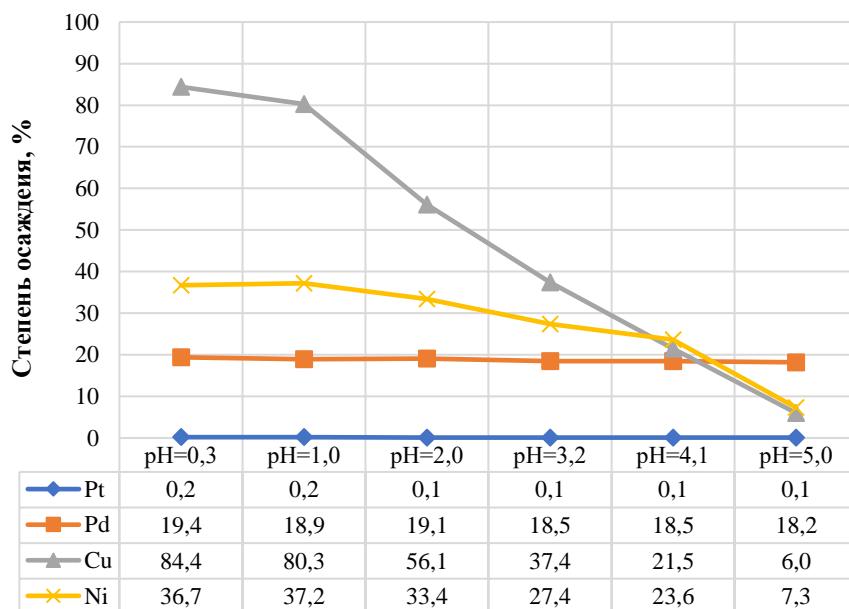


Рисунок 19 – Зависимость степени осаждения ПМ и ЦМ цементацией цинком из солянокислого раствора от pH при температуре $t = 22^{\circ}\text{C}$ ($\delta = 10\%$) [106]

Наилучший результат был достигнут при осаждении платины из азотнокислого маточного раствора цинковой пылью (при расходе цинка 100 г/дм³). Добавление цинка сопровождалось проявлением экзотермической реакции ($Q = +2,19 \text{ кДж}$) с выделением газов NO_2 и изменением цвета раствора с синего на светло-зеленоватый, что свидетельствует об остаточном содержании солей ЦМ (например, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) в маточном растворе [3].

Экспериментальная работа показала, что при $\text{pH} = 2,0$ и менее осаждение платины достигает 99,9 %. Совместно с платиной в кек также переходят палладий (до 99,9 %), медь (до 99,8 %), никель (до 72,1 %) и другие металлы (таблица 22, рисунок 20). Показатель ОВП = -50 мВ [3].

Результаты химического анализа осаждения цементацией цинком отражены в таблице 22.

Таблица 22 – Результаты химического анализа платинусодержащего кека, полученного при осаждении ПМ цинковой пылью из азотнокислого раствора

| Химический элемент | Pt | Pd | Au | Ag | Cu | Zn | Ni |
|--------------------|------|------|--------|--------|--------|------|------|
| Содержание, % | 0,08 | 0,01 | <0,001 | <0,001 | <94,94 | 0,17 | 4,80 |

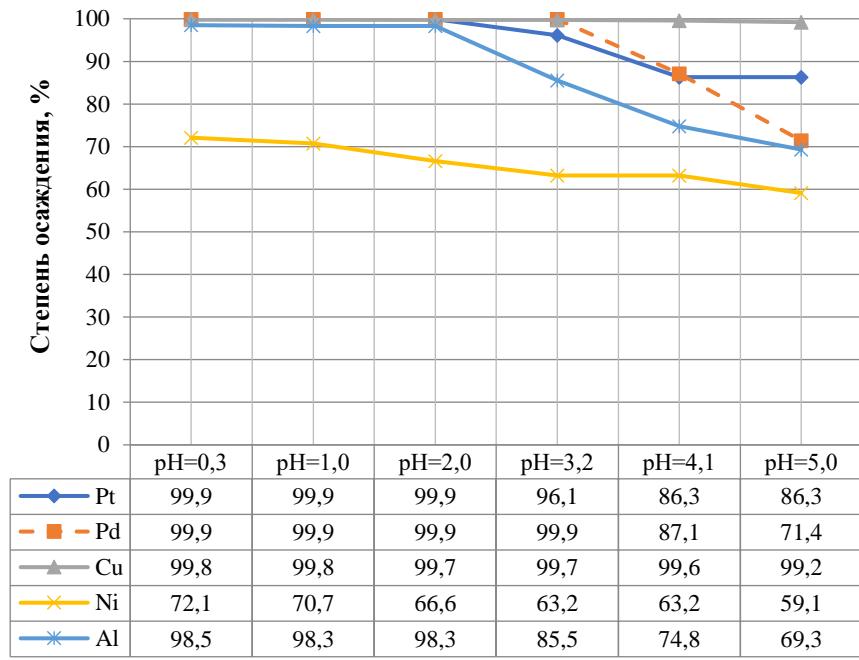


Рисунок 20 – Зависимость степени осаждения ПМ и ЦМ цементацией цинковой пылью от pH при температуре $t = 22^{\circ}\text{C}$ ($\delta = 10\%$)

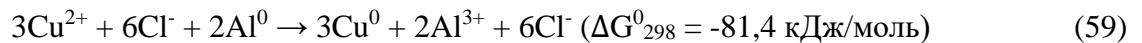
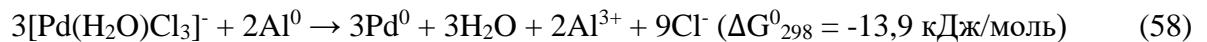
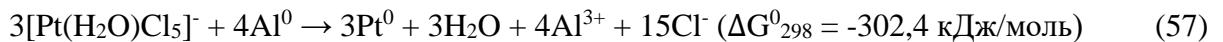
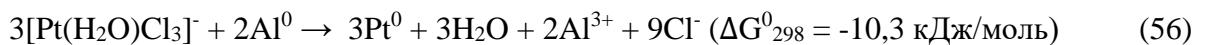
Наилучший результат цементации цинковой пылью [3], [52, 53], [107-108] был достигнут при осаждении ПМ из азотнокислого раствора: степень осаждения в платинусодержащий кек при pH 0,3–2,0 составило 99,9 % как для платины, так и для палладия. При осаждении ПМ из солянокислого раствора показатель степени осаждения не превысил 28,2 % для платины при pH 0,3 и температуре раствора $t = 80^{\circ}\text{C}$, 19,4 % —для палладия при pH 0,3 и температуре раствора $t = 22^{\circ}\text{C}$.

3.2.2 Осаждение платины и палладия цементацией алюминием

Известно, что [52, 53] процесс цементации алюминием является одним из аналогов замещения цинковой пыли на реагент с низкой стоимостью, но необходимо учитывать, что цементация алюминием обусловлена малым извлечением благородных металлов при температуре 20...30 °C, что требует дополнительных затрат на энергию.

С целью замещения металла-восстановителя была изучена вероятность цементации платины из солянокислых и азотнокислых низкоконцентрированных растворов аффинажа, получены термодинамические значения реакций энергии Гиббса.

Определено, что процесс цементации заключается в вытеснении платины [52, 53] и палладия из раствора электроотрицательным металлом по реакциям 56-60:



Химические реакции 57-61 термодинамически возможны благодаря депассивации алюминия. Алюминий в нитратных растворах в реакцию не вступает поскольку алюминий обладает высоким сродством к кислороду и пассивируется при контакте с азотнокислым раствором, что препятствует процессу цементации.

Выделение платиновых металлов проходило в полупромышленных условиях в стеклянном реакторе химическом вместимостью 50 дм³. Исследуемый раствор объёмом 30 дм³ с помощью насоса закачивали в реактор, затем добавляли восстановитель. Расход алюминия определяли стехиометрически и добавлялся в избытке 150 %. В качестве восстановителя использовали порошок алюминиевый марки ПА-1 (ГОСТ 6058-73), расход которого составил 0,084 г/дм³.

Увеличение кислотности раствора и повышение температуры способствовало росту показателя степени осаждения платины в кек с 14,8 до 65,3 %. Наибольшее значение осаждения платины при цементации маточного раствора было получено при температуре t = 60-80 °C (η = 65,3 %) (рисунок 21). Однако при увеличении кислотности до pH = 0,2 совместно с платиной в кек извлекаются палладий (до 99,9 %), медь (95,7 %), железо (97,2 %), цинк (80,1 %) и другие, менее химически активные элементы, чем алюминий [52, 53] (рисунок 21).

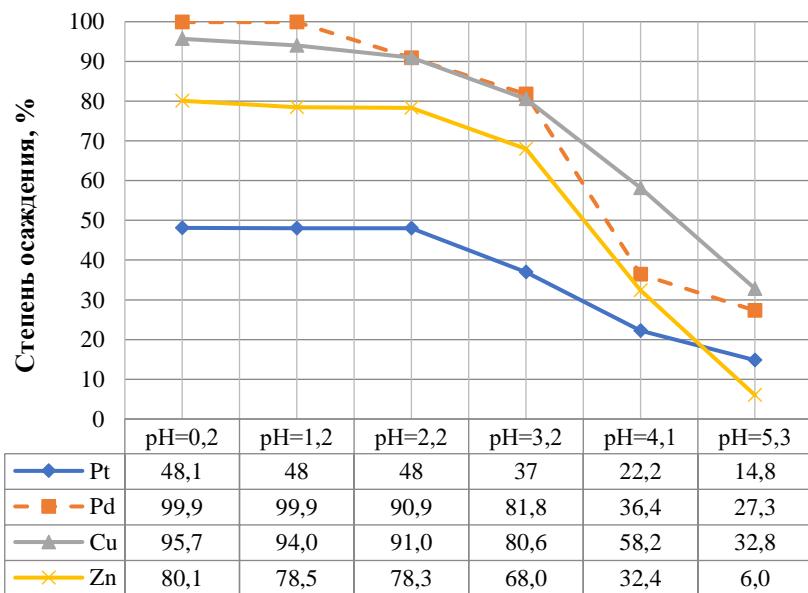


Рисунок 21 – Зависимость степени осаждения ПМ и ЦМ цементацией алюминием от pH при температуре t = 22 °C (δ = 10 %)

Результаты химического анализа после цементации алюминием показаны в таблице 23.

Таблица 23 – Результаты химического анализа платинусодержащего кека, полученного при осаждении ПМ алюминием из солянокислого раствора

| Хим. элемент | Pt | Pd | Au | Ag | Cu | Fe | Al |
|---------------|------|------|--------|--------|-------|------|-----|
| Содержание, % | 13,3 | 10,2 | <0,001 | <0,001 | <61,2 | 11,2 | 4,1 |

Таким образом, наилучший показатель степени осаждения платины ($\eta = 65,3\%$) был получен при температуре солянокислого раствора 80°C и $\text{pH } 0,2$, при этом показатель степени осаждения палладия достиг $99,9\%$, но цементацией алюминиевым порошком не удается избирательно выделить ПМ, поскольку совместно с платиной [52, 53] и палладием в кек переходят примеси цветных металлов [3], [52, 53], [107-108].

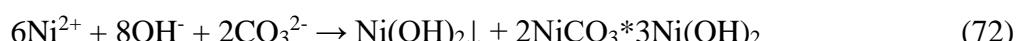
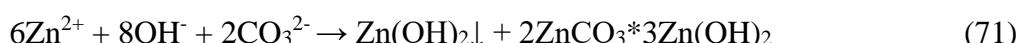
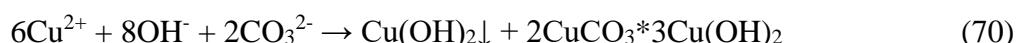
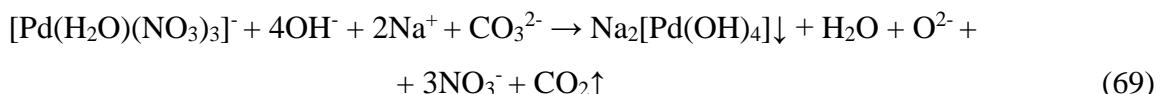
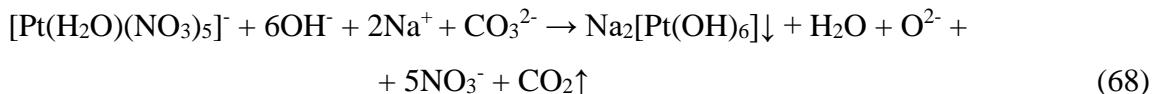
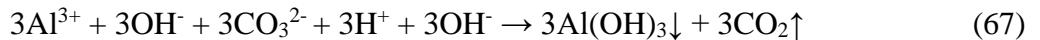
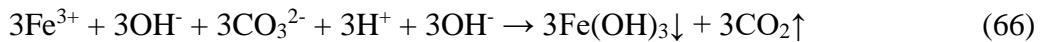
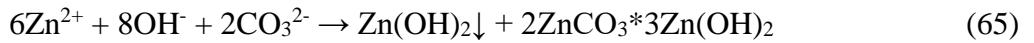
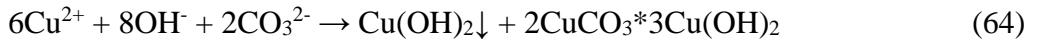
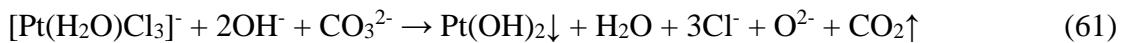
3.3 Осаждение платиновых металлов гидролизом

Одним из известных в аналитической химии методов концентрирования металлов является осаждение солей платиноидов в виде гидроокисей и гидрокарбонатов.

Целью проведения исследования являлось установление зависимостей осаждения платины в гидроксидные осадки из многокомпонентных систем и рассмотрения возможности селективного извлечения платино-палладиевого концентрата из низкоконцентрированных платинусодержащих растворов аффинажа (химический состав растворов представлен в п. 2.1).

Для изучения осаждения ПМ использовали солянокислый и азотнокислый маточные растворы аффинажа, имеющие химический состав, отмеченный в п. 2.1. Эксперимент проходил в полупромышленных условиях в стеклянном реакторе химическом вместимостью 50 дм^3 . Исследуемый раствор объёмом 30 дм^3 с помощью насоса закачивали в реактор, затем добавляли реагенты. В качестве реагентов использовали гидроксид натрия технический гранулированный высшего сорта (ГОСТ 55064-2012), соду кальцинированную техническую (ГОСТ 5100-85). Осаждение проводили при температуре 90°C до значения $\text{pH} = 11,0 \pm 0,5$ при постепенном дозировании реагента. После проведения процесса полученную пульпу охлаждали и фильтровали, фильтрат анализировали на содержание металлов методом АЭС ИСП.

При гидролизе солянокислых и азотнокислых растворов гидроксидом натрия и соды кальцинированной происходят следующие вероятные химические реакции 61-73:



Как было отмечено в [122], факторами, которые могут оказывать влияние на степень осаждения ПМ, являются равновесная величина водородного показателя рН, температура, оптимальность которой может поддерживаться как нагревом, так и выделением тепла экзотермических реакций, продолжительность прогрева, наличие или отсутствие примесей металлов и солей.

Исследование по влиянию температуры на осаждение ЦМ и ПМ не проводилось по причине возможности образования коллоидных соединений металлов при стандартных условиях, в частности, железа (III) [123].

Первоначально была проведена работа по изучению влияния показателя рН при осаждении ЦМ и платиноидов гидролизом из маточных растворов.

В таблице 24 приведены результаты влияния показателя рН при гидролизе на содержание ПМ и ЦМ в гидроксидах.

Таблица 24 – Влияние значения рН при гидролизе на содержание ПМ и ЦМ в низкоконцентрированных растворах

| Наим. р-ра | Значе- ние рН | Содержание металлов в растворе, мг/дм ³ | | | | | | | Степень осаждения, % | |
|---|------------------|--|----|-------|------|----|------|------|-------------------------|-----------------|
| | | Pt | Pd | Cu | Zn | Fe | Ni | Al | η _{Pt} | η _{Pd} |
| Солянокислый платинусодержащий маточный раствор | | | | | | | | | | |
| Исх. ¹⁴ | 2,2 | 27 | 11 | 61 | 46 | 16 | 4 | 3471 | - | - |
| Солянокислый раствор | 3,6 | 27 | 10 | 51 | 43 | 9 | 4 | 3013 | 0 | 9,1 |
| | 4,4 | 26 | 10 | 37 | 40 | 8 | 3 | 1352 | 3,7 | 9,1 |
| | 5,2 | 25 | 9 | 34 | 38 | 8 | 3 | 237 | 7,4 | 18,2 |
| | 6,5 | 20 | 8 | 13 | 23 | 7 | 3 | 129 | 25,9 | 27,3 |
| | 7,1 | 6 | 2 | 12 | 23 | 7 | 1 | 103 | 77,8 | 81,8 |
| | 8,3 | 6 | 2 | 8 | 15 | 4 | 1 | 74 | 77,8 | 81,8 |
| | 9,2 | 5 | 1 | 7 | 11 | 3 | 1 | 44 | 81,5 | 90,9 |
| | 10,0 | 5 | 1 | 5 | 8 | 3 | 1 | 17 | 81,5 | 90,9 |
| | 11,4 | 3 | <1 | 5 | 2 | 2 | 1 | 9 | 88,9 | 99,9 |
| Азотнокислый платинусодержащий маточный раствор | | | | | | | | | | |
| Исх. | 2,5 | 57 | 10 | 57357 | 4385 | 3 | 4356 | 32 | - | - |
| Азотнокислый раствор | 3,3 | 57 | 9 | 56317 | 4207 | 2 | 4317 | 15 | 0 | 10,0 |
| | 4,2 | 53 | 9 | 51883 | 4193 | 2 | 4296 | 12 | 7,0 | 10,0 |
| | 5,0 | 49 | 8 | 50048 | 4179 | 2 | 4127 | 10 | 14,0 | 20,0 |
| | 6,3 | 45 | 7 | 49264 | 256 | 1 | 2645 | 8 | 21,1 | 30,0 |
| | 7,1 | 6 | 3 | 1337 | 238 | 1 | 250 | 8 | 89,5 | 70,0 |
| | 8,3 | 6 | 1 | 915 | 154 | 1 | 225 | 6 | 89,5 | 90,0 |
| | 9,3 | 5 | 1 | 790 | 116 | 1 | 173 | 4 | 91,2 | 90,0 |
| | 10,3 | 5 | 1 | 748 | 65 | 1 | 107 | 4 | 91,2 | 90,0 |
| | 11,5 | 5 | <1 | 691 | 38 | 1 | 52 | 3 | 91,2 | 99,9 |

При повышении рН до 7,1 наблюдается резкое осаждение большей части представленных металлов (таблица 24), например, степень осаждения платины при рН=7,1 составляет 78 % при гидролизе солянокислого раствора и 89 % при осаждении из азотнокислого раствора, соответственно, палладия — 82 % и 70 %, меди — 80 % и 98 %, цинка — 50 % и 95 %, железа — 56 % и 67 %, никеля — 75 % и 94 %, алюминия — 97 % и 78 %.

Из полученных данных (таблица 24) следует, что при достижении рН=7,1 в гидроксидный осадок переходит более 95 % металлов, содержащихся в солянокислом маточном растворе, и более 97 % металлов, находящихся в азотнокислом платинусодержащем растворе. В ходе протекания процесса заметно осаждаются металлы I, II, III, VIII групп в виде труднорастворимых гидроксокоединений (таблица 25).

¹⁴ Исх. – сокращено от «исходный» (имеется ввиду исходный раствор, химический состав которого представлен в п. 2.1)

Таблица 25 – Таблица значений ПР и pH максимального осаждения образующихся гидроокисей металлов [121]

| Форма гидроксида | Произведение растворимости (ПР) | pH (солянокислые растворы) | pH (азотнокислые растворы) |
|--|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Pt(OH) ₂ | $1 \cdot 10^{-35}$ | 6,5-7,1 | 6,3-7,1 |
| Na ₂ [Pt(OH) ₆] | $11,6 \cdot 10^{-21}*$ | 6,5-7,1 | 6,3-7,1 |
| Na ₂ [Pd(OH) ₄] | $9,7 \cdot 10^{-28}*$ | 6,5-7,1 | 6,3-7,1 |
| Cu(OH) ₂ | $5,6 \cdot 10^{-20}$ | 6,5-7,1 | 6,3-7,1 |
| Zn(OH) ₂ | $3,0 \cdot 10^{-16}$ | 5,2-6,5 | 5,0-6,3 |
| Fe(OH) ₃ | $3,2 \cdot 10^{-38}$ | 1,3-2,2 | - |
| Al(OH) ₃ | $5,7 \cdot 10^{-32}$ | 3,6-4,4 | 2,5-3,3 |
| Ni(OH) ₂ | $1,6 \cdot 10^{-14}$ | 6,5-7,1 | 6,3-7,1 |

*Значения произведений растворимости Na₂[Pt(OH)₆] и Na₂[Pd(OH)₄] получены на основании экспериментальных данных растворимости соединений в воде колоночным методом (ГОСТ 33034-2014): P(Na₂[Pt(OH)₆]) = $0,62 \cdot 10^{-4}$ г/л; P(Na₂[Pd(OH)₄]) = $1,91 \cdot 10^{-13}$ г/л

Следующий этап исследований проводился с целью установления зависимости извлечения металлов при влиянии длительности процесса осаждения.

Для получения данных о факте влияния длительности процесса были проведены сравнительные эксперименты на пробах хлоридных и нитратных растворов (химический состав растворов представлен в п. 2.1). Пробы каждого типа раствора, объёмом 1 дм³, подвергали взаимодействию с NaOH и Na₂CO₃, затем растворы отфильтровывали. Временной разрез наблюдения составил от 0,5 ч до 8 ч (таблица 26).

Таблица 26 – Влияние длительности процесса при гидролизе на содержание ПМ и ЦМ в низкоконцентрированных растворах

| Нам. р-ра | Продолжи- тельность процесса, ч | Значение pH | Содержание металлов в растворе, мг/дм ³ | | | | | | | |
|---|---------------------------------------|----------------|--|----|----|----|----|----|-----|------|
| | | | Pt | Pd | Cu | Zn | Fe | Ni | Al | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | |
| Солянокислый платинусодержащий маточный раствор | | | | | | | | | | |
| Фильтрат солянокислого раствора | Исх. | - | 2,2 | 27 | 11 | 61 | 46 | 16 | 4 | 3471 |
| | 0,5 | 7,1 | 11 | 7 | 28 | 31 | 8 | 3 | 139 | |
| | 1,0 | 7,2 | 6 | 5 | 20 | 28 | 8 | 3 | 127 | |
| | 2,0 | 7,1 | 6 | 2 | 12 | 23 | 7 | 3 | 103 | |
| | 4,0 | 7,1 | 5 | 2 | 7 | 12 | 3 | 2 | 74 | |
| | 6,0 | 7,3 | 5 | 1 | 7 | 5 | 2 | 1 | 26 | |
| | 8,0 | 7,2 | 5 | <1 | 6 | 2 | 2 | 1 | 9 | |

Продолжение таблицы 26

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|-----|-----|----|----|-------|------|---|------|----|
| Азотнокислый платинусодержащий маточный раствор | | | | | | | | | |
| Исх. Фильтрат азотнокислого раствора | - | 2,5 | 57 | 10 | 57357 | 4385 | 3 | 4356 | 32 |
| | 0,5 | 7,1 | 14 | 5 | 2409 | 593 | 2 | 1833 | 12 |
| | 1,0 | 7,1 | 6 | 3 | 1337 | 238 | 1 | 250 | 8 |
| | 2,0 | 7,2 | 6 | 3 | 1238 | 186 | 1 | 195 | 5 |
| | 4,0 | 7,1 | 6 | 3 | 1049 | 142 | 1 | 107 | 5 |
| | 6,0 | 7,3 | 5 | 2 | 947 | 52 | 1 | 74 | 5 |
| | 8,0 | 7,2 | 5 | <1 | 691 | 38 | 1 | 52 | 3 |

Отмечено, что минимальное содержание ПМ в гидроксидном осадке наблюдается при длительности процесса 0,5 ч и менее. При этом полного осаждения ПМ не достигается за заданный промежуток времени. Оптимальной продолжительностью процесса следует считать около 6,0 ч, так как за это время содержание ПМ в растворах становится минимальным.

Результаты химического анализа кеков после проведения процесса осаждения солянокислого и азотнокислого низкоконцентрированных растворов гидроксидом натрия и карбонатом натрия при значении pH 11,4-11,5 и продолжительности процесса 8,0 ч показаны в таблице 27.

Таблица 27 – Результаты химического анализа платинусодержащего кека

| Химический элемент | Pt | Pd | Au | Ag | Cu | Zn | Fe | Ni | Al | Прочее |
|--|------|------|--------|--------|------|-----|--------|------|------|--------|
| Кек платинусодержащий, полученный при осаждении ПМ из солянокислого раствора | | | | | | | | | | |
| Содержание, % | 0,5 | 0,09 | <0,001 | <0,001 | 0,5 | 0,4 | 0,1 | 0,03 | 32,5 | <65,88 |
| Кек платинусодержащий, полученный при осаждении ПМ из азотнокислого раствора | | | | | | | | | | |
| Содержание, % | 0,04 | 0,01 | <0,001 | <0,001 | 49,3 | 3,8 | <0,001 | 3,7 | 0,03 | <43,12 |

Таким образом, исходя из вышеизложенного, следует отметить, что в процессе гидролиза ПМ солянокислых и азотнокислых растворов при достижении технологических показателей pH=7,2, продолжительности процесса 8 ч и температуры t = 70-90 °C, степень осаждения платины в кек из хлоридного раствора составила 81,5 %, палладия — 99,9 %; а степень осаждения платины в кек из азотнокислого раствора — 91,2 %, палладия — 99,9%, при этом доля ЦМ в кеке платинусодержащем составляет 33,53 % хлоридного раствора и 56,83 % нитратного раствора.

3.4 Получение платино-палладиевого концентрата путём выщелачивания сульфидных и гидроксидных осадков с предварительным прокаливанием

Целью исследования процессов выщелачивания сульфидных и гидроксидных осадков с предварительным прокаливанием послужил вопрос о возможности повышения пробы по платине и палладию платинусодержащих кеков.

Согласно имеющимся данным отечественных и зарубежных компаний и предприятий одним из способов повышения извлечения цветных металлов в раствор при выщелачивании примесей является предварительное прокаливание с целью разложения сульфидных и гидроксидных смесей.

Предварительный термодинамический анализ критерия направленности процесса показал следующие результаты (таблицы 28, 29).

Таблица 28 – Результаты предварительного термодинамического анализа значений энергии Гиббса реакций, протекающих при прокаливании сульфидных кеков (при температуре $t = 900^{\circ}\text{C}$)

| Реакции | Значения энергии Гиббса, ΔG°_{1173} , кДж/моль |
|---|---|
| $\text{PtS}_2 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Pt} + 2\text{SO}_2$ | -535,332 |
| $\text{PtS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Pt} + \text{SO}_2$ | -245,039 |
| $\text{PdS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Pd} + \text{SO}_2$ | -249,768 |
| $\text{CuS} + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{SO}_2$ | -597,878 |
| $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO} + \text{SO}_2$ | -286,787 |
| $\text{ZnS} + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{SO}_2$ | -702,988 |
| $2\text{FeS} + 3,5\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_2$ | -1799,133 |
| $\text{NiS} + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{NiO} + \text{SO}_2$ | -698,763 |
| $2\text{FeCl}_3 + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Cl}_2$ | -218,677 |
| $2\text{AlCl}_3 + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Cl}_2$ | -680,491 |
| $[\text{Pt}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3(\text{HOCH}_2)_3] + 12,75\text{O}_2 \rightarrow \text{Pt} + 7,5\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{SO}_3 + 6\text{CO}_2 + 3\text{N}_2$ | -894,396 |
| $[\text{Pt}(\text{SCN}_2\text{H}_4)(\text{HOCH}_2)_3] + 8,25\text{O}_2 \rightarrow \text{Pt} + 5,5\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{CO}_2 + \text{N}_2$ | -206,926 |
| $[\text{Pd}(\text{SCN}_2\text{H}_4)(\text{HOCH}_2)_3] + 6,75\text{O}_2 \rightarrow \text{Pd} + 5,5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{CO}_2 + \text{N}_2$ | -23,916 |
| $[\text{Pt}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4(\text{OSO}_3)_2] + 10\text{O}_2 \rightarrow \text{Pt} + 4\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{CO}_2 + 2\text{SO}_2 + 4\text{N}_2$ | -299,364 |
| $[\text{Pd}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3\text{OSO}_3] + 8\text{O}_2 \rightarrow \text{Pd} + 3\text{H}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + 3\text{N}_2$ | -332,955 |

Таблица 29 – Результаты предварительного термодинамического анализа значений энергии Гиббса реакций, протекающих при прокаливании гидроксидных осадков (при температуре $t = 900^{\circ}\text{C}$)

| Реакции | Значения энергии Гиббса, ΔG°_{1173} , кДж/моль |
|---|---|
| $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ | -100,9 |
| $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnO} + 2\text{H}_2\text{O}$ | -63,627 |
| $2\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ | -207,046 |
| $2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ | -163,113 |
| $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6] \rightarrow \text{Pt}(\text{OH})_4 + \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ | -170,789 |
| $\text{Pt}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{PtO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | -405,021 |
| $\text{Pt}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{PtO} + \text{H}_2\text{O}$ | -127,862 |
| $2\text{PtO} \rightarrow 2\text{Pt} + \text{O}_2$ | -120,885 |
| $\text{PtO}_2 \rightarrow \text{Pt} + \text{O}_2$ | -207,454 |
| $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{Pd}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ | -210,968 |
| $\text{Pd}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{PdO} + \text{H}_2\text{O}$ | -59,923 |
| $2\text{PdO} \rightarrow 2\text{Pd} + \text{O}_2$ | -25,968 |
| $\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NiO} + \text{H}_2\text{O}$ | -62,365 |

Результаты термодинамических расчётов свидетельствуют о возможности протекания реакций при температуре $t = 900^{\circ}\text{C}$, давлении $p = 1$ атм. Учитывая сложный химический состав и большой температурный диапазон разложения химических соединений, а также относительно небольшие массы полученных кеков, продолжительность процесса прокаливания составила $\tau = 5$ ч.

Основной задачей прокаливания является термическое разложение сульфидных и гидроксидных смесей до простых химических соединений (низших сульфидов и оксидов) и химических элементов.

Результаты химического состава платинусодержащих кеков после проведения процесса прокаливания ($t = 900^{\circ}\text{C}$, $p = 1$ атм, $\tau = 5$ ч) представлены в таблице 30.

Таблица 30 – Результаты химического состава платинусодержащих кеков после прокаливания

| Химич. элемент | Pt | Pd | Au | Ag | Cu | Zn | Fe | Ni | Al | Прочее |
|---|------|------|--------|--------|-------|------|------|-------|-------|--------|
| Платинусодержащий кек после осаждения сульфидом натрия из солянокислого раствора | | | | | | | | | | |
| Содержа- ние, % | 2,05 | 1,03 | <0,001 | <0,001 | 8,22 | 2,4 | 6,5 | - | 57,54 | <22,26 |
| Платинусодержащий кек после осаждения сульфидом натрия из азотнокислого раствора | | | | | | | | | | |
| Содержа- ние, % | 0,56 | 0,14 | <0,001 | <0,001 | <72,7 | 8,05 | - | 9,18 | 1,4 | <7,97 |
| Платинусодержащий кек после осаждения тиосульфатом натрия из солянокислого раствора | | | | | | | | | | |
| Содержа- ние, % | 0,89 | 0,6 | <0,001 | <0,001 | 7,87 | 0,6 | 0,18 | - | 78,06 | <11,8 |
| Платинусодержащий кек после осаждения тиосульфатом натрия из азотнокислого раствора | | | | | | | | | | |
| Содержа- ние, % | 0,27 | 0,03 | <0,001 | <0,001 | 67,72 | 6,67 | - | 15,46 | 1,6 | <8,25 |
| Платинусодержащий кек после осаждения раствором ронгалита и тиомочевины из солянокислого раствора | | | | | | | | | | |
| Содержа- ние, % | 0,8 | 0,22 | <0,001 | <0,001 | 1,76 | 0,9 | 0,6 | - | 93,09 | <2,63 |
| Платинусодержащий кек после осаждения раствором ронгалита и тиомочевины из азотнокислого раствора | | | | | | | | | | |
| Содержа- ние, % | 0,23 | 0,03 | <0,001 | <0,001 | 72,66 | 0,5 | - | 22,25 | 2,02 | <2,31 |
| Платинусодержащий кек после осаждения гидроксидом натрия и кальцинированной соды из солянокислого раствора | | | | | | | | | | |
| Содержа- ние, % | 1,15 | 0,2 | <0,001 | <0,001 | 1,43 | 0,86 | 0,29 | 0,08 | 92,55 | <3,44 |
| Платинусодержащий кек после осаждения гидроксидом натрия и кальцинированной соды из азотнокислого раствора | | | | | | | | | | |
| Содержа- ние, % | 0,52 | 0,02 | <0,001 | <0,001 | 84,64 | 5,5 | - | 6,37 | 0,03 | <2,92 |

При термическом разложении сульфидных и гидроксидных кеков оптимальными технологическими параметрами являются температура $t = 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$, продолжительностью процесса 5 ч. Увеличение температуры приводит к потерям платины до 1,4 %. При этом стоит отметить, что при прокалке разложение сульфидных и оксидных соединений происходит неполностью (до 78 %).

Следующим этапом получения высокопробного платино-палладиевого концентрата было выщелачивание платинусодержащих кеков, полученных в результате осаждения металлом-восстановителем и прокаливания сульфидных и гидроксидных смесей, с целью повышения пробы платино-палладиевого концентрата и снижения концентрации примесей цветных металлов.

В ходе проведения экспериментов был изучен процесс очистки платино-палладиевого концентрата от примесей неблагородных металлов. Данный процесс проходил в лабораторных условиях в стеклянном стакане химическом вместимостью 5 дм³. Полученный платинусодержащий кек навеской 10±2 г, химический состав которого представлен в табл. 34 и 35, загружали в стакан, после чего дозировали 15 % раствором неорганической кислотой в соотношении Т:Ж = 1:10. В качестве кислот использовали азотную разбавленную 56 % х.ч. (ГОСТ 4461-77) и соляную 36 % х.ч. (ГОСТ 3118-77). Выщелачивание проводили при температуре 80±5 °C при постоянном перемешивании в течение 1 ч. После проведения процесса отфильтровывали нерастворимый остаток, высушивали при температуре 130-150 °C и анализировали методом РСА. Навески полученных растворов анализировали методом АЭС ИСП.

Результаты выщелачивания платинусодержащих кеков от примесей ЦМ представлены в таблицах 31 и 32.

Таблица 31 – Результаты выщелачивания платинусодержащих кеков, полученных при осаждении ПМ из солянокислого раствора после прокаливания

| Химический элемент | Pt | Pd | Au | Ag | Cu | Zn | Fe | Ni | Al | Прочее |
|------------------------------------|---|-------|-------|--------|--------|-------|------|------|------|--------|
| Условия¹⁵ | Платинусодержащий кек после осаждения сульфидом натрия | | | | | | | | | |
| Исходный ¹⁶ | Содержание, % | 2,05 | 1,03 | <0,001 | <0,001 | 8,22 | 2,4 | 6,5 | - | 57,54 |
| 15% HNO ₃ ¹⁷ | | 5,49 | 2,14 | <0,001 | <0,001 | 6,90 | 0,80 | 0,27 | - | 84,40 |
| 15% HCl ¹⁸ | | 28,87 | 14,51 | <0,001 | <0,001 | 46,06 | 0,42 | 9,86 | - | 0,28 |
| Условия | Платинусодержащий кек после осаждения раствором ронгалита и тиомочевины | | | | | | | | | |
| Исходный | Содержание, % | 0,8 | 0,22 | <0,001 | <0,001 | 1,76 | 0,9 | 0,6 | - | 93,09 |
| 15% HNO ₃ | | 83,87 | 10,75 | <0,001 | <0,001 | 1,07 | - | 1,08 | - | 3,23 |
| 15% HCl | | 10,23 | 2,81 | <0,001 | <0,001 | 78,0 | 0,38 | 0,64 | - | 7,94 |
| Условия | Платинусодержащий кек после цементации цинком | | | | | | | | | |
| Исходный | Содержание, % | 0,6 | 0,2 | <0,001 | <0,001 | 4,2 | 0,1 | 1,1 | - | <93,8 |
| 15% HNO ₃ | | 36,59 | 9,70 | <0,001 | <0,001 | 1,23 | 0,61 | 0,61 | - | 51,26 |
| 15% HCl | | 29,51 | 8,13 | <0,001 | <0,001 | 14,76 | 0,74 | 2,58 | - | 44,28 |
| Условия | Платинусодержащий кек после цементации алюминием | | | | | | | | | |
| Исходный | Содержание, % | 9,5 | 7,3 | <0,001 | <0,001 | <43,8 | 28,5 | 8,0 | - | 2,9 |
| 15% HNO ₃ | | 51,35 | 39,20 | <0,001 | <0,001 | 3,73 | 0,76 | 1,14 | - | 3,82 |
| 15% HCl | | 36,50 | 28,07 | <0,001 | <0,001 | 32,30 | 1,15 | 0,78 | - | 1,20 |
| Условия | Платинусодержащий кек после осаждения гидроксидом натрия и кальцинированной содой | | | | | | | | | |
| Исходный | Содержание, % | 1,15 | 0,2 | <0,001 | <0,001 | 1,43 | 0,86 | 0,29 | 0,08 | 92,55 |
| 15% HNO ₃ | | 57,87 | 9,14 | <0,001 | <0,001 | 8,61 | 3,52 | 3,05 | 0,5 | 17,31 |
| 15% HCl | | 45,30 | 7,87 | <0,001 | <0,001 | 18,50 | 1,60 | 3,15 | 0,78 | 22,80 |

¹⁵ Технологические условия получения платинусодержащего кека заданного состава

¹⁶ Исходный химический состав платинусодержащего кека перед процессом выщелачивания

¹⁷ Химический состав платинусодержащего кека после выщелачивания 15 % раствором азотной кислоты 56 % (х.ч.) (ГОСТ 4461-77)

¹⁸ Химический состав платинусодержащего кека после выщелачивания 15 % раствором соляной кислоты 36 % х.ч. (ГОСТ 3118-77)

Таблица 32 – Результаты выщелачивания платинусодержащих кеков, полученных при осаждении ПМ из азотнокислого раствора после прокаливания

| Химический элемент | Pt | Pd | Au | Ag | Cu | Zn | Fe | Ni | Al | Прочее | |
|---------------------------|---|-------|------|--------|--------|-------|-------|----|-------|--------|-------|
| Условия | Платинусодержащий кек после осаждения сульфидом натрия | | | | | | | | | | |
| Исходный | Содержание, % | 0,56 | 0,14 | <0,001 | <0,001 | <72,7 | 8,05 | - | 9,18 | 1,40 | <7,97 |
| 15% HNO ₃ | | 24,66 | 3,60 | <0,001 | <0,001 | 35,87 | 22,42 | - | 4,48 | 8,97 | - |
| 15% HCl | | 0,75 | 0,18 | <0,001 | <0,001 | 95,38 | 0,26 | - | 3,43 | - | - |
| Условия | Платинусодержащий кек после осаждения тиосульфатом натрия | | | | | | | | | | |
| Исходный | Содержание, % | 0,27 | 0,03 | <0,001 | <0,001 | 67,72 | 6,67 | - | 15,46 | 1,6 | 8,25 |
| 15% HNO ₃ | | 3,10 | 0,12 | <0,001 | <0,001 | 57,31 | 2,93 | - | 24,34 | 12,2 | - |
| 15% HCl | | 2,01 | 0,22 | <0,001 | <0,001 | 53,83 | 1,50 | - | 42,44 | - | - |
| Условия | Платинусодержащий кек после осаждения раствором ронгалита и тиомочевины | | | | | | | | | | |
| Исходный | Содержание, % | 0,23 | 0,03 | <0,001 | <0,001 | 72,66 | 0,5 | - | 22,25 | 2,02 | <2,31 |
| 15% HNO ₃ | | 40,74 | 1,85 | <0,001 | <0,001 | 18,52 | 12,97 | - | 11,10 | 14,82 | - |
| 15% HCl | | 0,36 | 0,05 | <0,001 | <0,001 | 87,55 | 0,32 | - | 11,72 | - | - |
| Условия | Платинусодержащий кек после цементации цинком | | | | | | | | | | |
| Исходный | Содержание, % | 0,08 | 0,01 | <0,001 | <0,001 | <94,5 | 0,17 | - | 4,77 | 0,47 | - |
| 15% HNO ₃ | | 9,20 | 1,15 | <0,001 | <0,001 | 34,50 | 4,55 | - | 27,60 | 23,00 | - |
| 15% HCl | | 0,11 | 0,01 | <0,001 | <0,001 | 96,42 | 0,06 | - | 3,40 | - | - |
| Условия | Платинусодержащий кек после осаждения гидроксидом натрия и кальцинированной содой | | | | | | | | | | |
| Исходный | Содержание, % | 0,52 | 0,02 | <0,001 | <0,001 | 84,64 | 5,5 | - | 6,37 | 0,03 | <2,92 |
| 15% HNO ₃ | | 52,6 | 1,03 | <0,001 | <0,001 | 26,80 | 1,03 | - | 17,52 | 1,02 | - |
| 15% HCl | | 0,88 | 0,02 | <0,001 | <0,001 | 93,45 | 0,02 | - | 5,63 | - | - |

Согласно результатам таблицы 31 следует, что извлечение ЦМ в раствор при выщелачивании 15 % раствором соляной кислоты составила 73,99-97,46 %, при этом выщелачивание не сопровождалось переходом платины и палладия в раствор. При воздействии 15 % раствором азотной кислоты извлечение ЦМ в раствор достигло 62,57-99,07 %, при этом потери платины с раствором составили до 0,02 %, палладия — до 0,12 %.

Таблица 32 показывает, что при выщелачивании 15 % раствором соляной кислоты извлечение ЦМ в раствор составляет 24,2-86,57 %, при этом потери платины и палладия с раствором не наблюдается. Выщелачивание платинусодержащих кеков 15 % раствором азотной кислоты показало лучший результат, извлечение ЦМ в раствор достигло 91,8-99,46 %, при этом потери платины с раствором составили до 0,02 %, палладия — до 0,06 %.

Таким образом, по результату исследования выщелачивания платинусодержащих кеков, полученных вследствие осаждения в виде малорастворимых соединений [2] и цементации цинком и алюминием, с последующей прокалкой при 900 °C и выщелачиванием 15 % растворами соляной и азотной кислот при соотношении Т:Ж=1:10, температуре 80±5 °C продолжительностью процесса 1 ч при постоянном перемешивании, определено, что наилучший результат получен при обработке 15 % раствором азотной кислоты, при этом наблюдались потери ПМ совместно с растворами, а также отсутствие получения платины и палладия аффинированных в порошке, соответствующих ГОСТ 31290-2018, ГОСТ 31291-2018, что не соответствует задачам текущего исследования.

Выводы по главе 3

1. Установлено, что при выделении ПМ из маточных растворов методом осаждения и цементации наилучший результат был получен при осаждении раствором ронгалита и тиомочевины для солянокислых растворов (степень осаждения платины составила 99,9 %, палладия — 99,9 %) и цементацией цинком для азотнокислых растворов (степень осаждения платины составила 99,9 %, палладия — 99,9 %). Однако стоит отметить, что данные методы не позволяют избирательно выделить платину и палладий ввиду большого количества примесей ЦМ и железа (III) в химическом составе низкоконцентрированных растворов аффинажа [106] и перехода их в кек при осаждении раствором ронгалита и тиомочевины, цементации цинком (медь — до 99,8 %, цинк — до 86,0 %, никель — до 72,1 %, железо — до 81,3 %, алюминий — до 95,7% и др.).

2. Определено увеличение извлечения платины и палладия из низкоконцентрированных растворов аффинажа при осаждении ПМ раствором ронгалитом и тиомочевины, что обусловлено образованием комплексных соединений: $[Pt(SCN_2H_4)_3(HOCH_2)_3]$, $[Pt(SCN_2H_4)_3HOCH_2]$, $[Pd(SCN_2H_4)_3HOCH_2]$, $[Pt(SCN_2H_4)_4(OSO_3)_2]$, $[Pd(SCN_2H_4)_3OSO_3]$ при следующих технологических параметрах: температуре — $t = 22$ °C, продолжительности процесса — $\tau = 1,5$ ч, показателя

pH ≤ 2,2. Установлены структура обнаруженных комплексных соединений, кристаллографические и термодинамические характеристики, определены условия их существования.

3. При выщелачивании 15 % раствором азотной кислоты платинусодержащих кеков определено, что извлечение ЦМ и железа (III) в раствор достигает значения 62,57-99,07 %, при этом потери платины с раствором составляют до 0,02 %, палладия — до 0,12 % для платинусодержащих кеков, полученных при осаждении ПМ из солянокислых растворов; для платинусодержащих кеков, полученных при осаждении ПМ из азотнокислых — 91,8-99,46 %, при этом потери платины с раствором составляют до 0,02 %, палладия — до 0,06 %. Отмечается отсутствие получения платины и палладия аффинированных в порошке, соответствующих ГОСТ 31290-2018, ГОСТ 31291-2018, что не соответствует задачам текущего исследования.

4. Установлена нецелесообразность переработки низкоконцентрированных платинусодержащих кеков методом осаждения и цементации маточных растворов аффинажа: неэффективность данной технологии определена необходимостью применения таких дополнительных технологических операций, как прокалка, выщелачивание, несущих безвозвратные потери ПМ (до 0,02 % Pt; до 0,12 % Pd), дополнительными трудо- и энергозатратами, потребностью установки дополнительных газоочистительных аппаратов ввиду выделения серосодержащих газов в процессе прокалки.

5. Полученные результаты по выделению ПМ из солянокислых и азотнокислых платинусодержащих растворов аффинажа методом осаждения [106], цементации, гидролиза определили необходимость разработки технологии извлечения платины и палладия методом сорбции.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА СОРБЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ИОНООБМЕННЫМИ СМОЛАМИ

4.1 Извлечение платины и палладия из модельных солянокислых растворов

Процесс аффинажа платино-палладиевой линии АО «МЗСС» включает стадии выщелачивания серебряно-палладиевых гранул, химический состав которых представлен в таблице 33, в смеси соляной и азотной кислот с последующим выделением серебра, осаждением палладия в виде ХПЗ и его восстановлением. Переработка гранул заканчивается процессом цементации алюминием, результатом которого является получение цементата и маточного раствора с содержанием соляной кислоты не более 6,31 ммоль/дм³, платины не более 0,138 ммоль/дм³ и палладия не более 0,112 ммоль/дм³.

Таблица 33 – Химический состав серебряно-палладиевых гранул

| № | Благородные металлы, % | | | | Неблагородные металлы, % | | | | | |
|---|------------------------|-------|------|------|--------------------------|------|------|------|-------|--------|
| | Au | Ag | Pt | Pd | Cu | Zn | Pb | Fe | Ni | Прочее |
| 1 | <0,001 | 25,17 | 1,37 | 5,81 | 59,72 | 7,34 | 0,24 | 0,27 | 0,004 | <0,086 |
| 2 | <0,001 | 25,73 | 2,41 | 4,92 | 58,49 | 7,13 | 0,20 | 0,31 | 0,004 | <0,806 |
| 3 | <0,001 | 25,30 | 2,06 | 5,78 | 59,15 | 7,29 | 0,17 | 0,24 | 0,003 | <0,007 |

Остаточная кислотность получаемых солянокислых растворов может варьироваться в пределах 2,1-2,8. Узкий диапазон pH низкоконцентрированных платинусодержащих растворов обусловлен требованиями к шихтовым материалам, прописанными в нормативно-технической документации аффинажного производства.

Примеры химических составов солянокислых платинусодержащих растворов приведены в таблице 34.

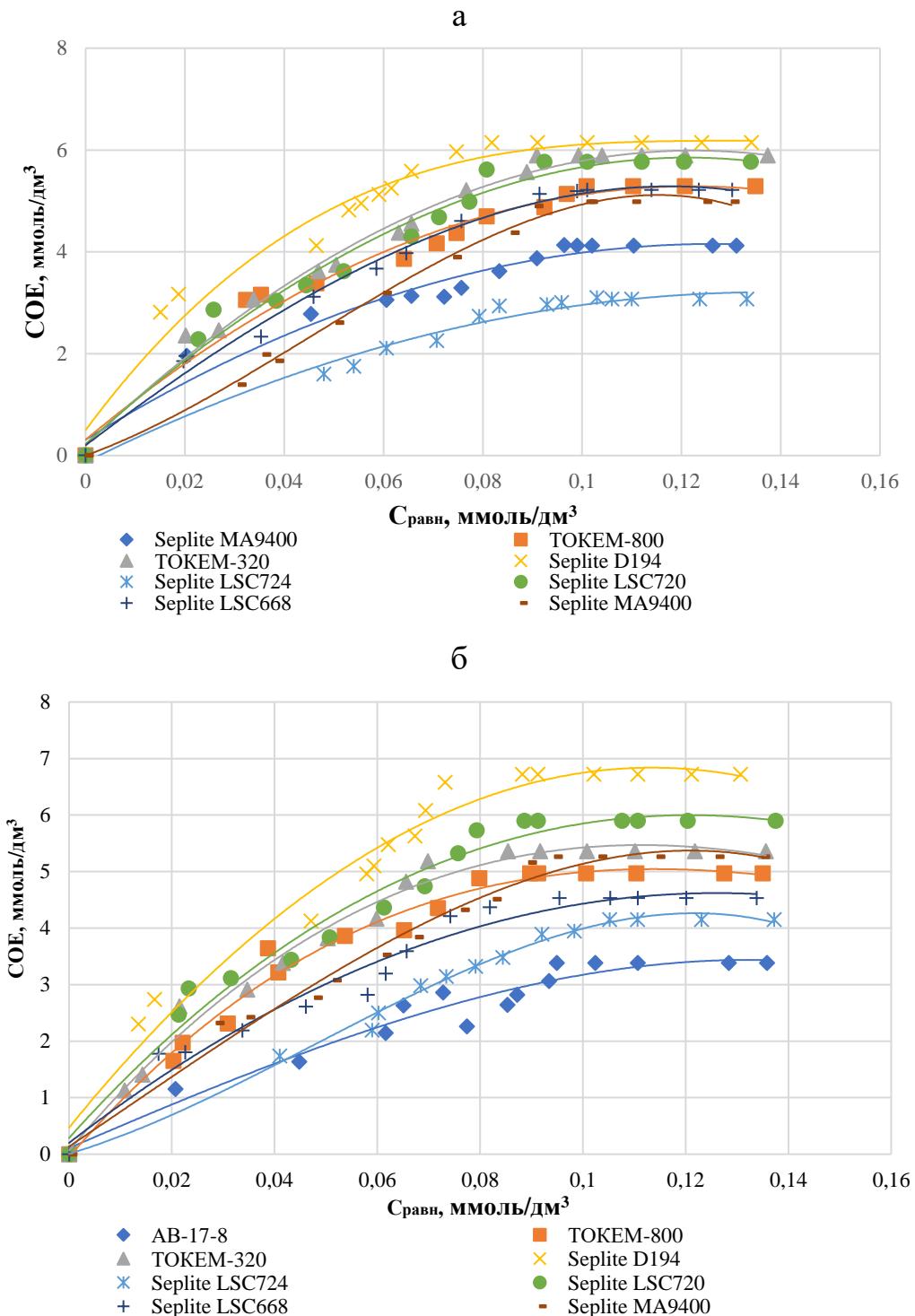
Таблица 34 – Химический состав производственных солянокислых платинусодержащих растворов

| № | Благородные металлы, мг/дм ³ | | | | Неблагородные металлы, мг/дм ³ | | | |
|---|---|--------|----|----|---|----|----|------|
| | Au | Ag | Pt | Pd | Cu | Zn | Fe | Al |
| 1 | <0,001 | <0,001 | 31 | 11 | 65 | 49 | 18 | 3475 |
| 2 | <0,002 | <0,001 | 27 | 12 | 61 | 50 | 18 | 3537 |
| 3 | <0,001 | <0,003 | 36 | 12 | 67 | 47 | 16 | 3511 |

Как уже было отмечено ранее, платина в солянокислых растворах находится в виде аниона Pt⁴⁻ и Pt²⁻, палладий – в виде аниона Pd²⁻. При исследовании процесса выделения платины сорбентами в работе использовали модельные растворы 0,138 ммоль/дм³ платины (IV) и платины

(II); 0,113 ммол/дм³ палладия (II) с pH 2,0-2,8 (процессы получения модельных солянокислых растворов приведены в п. 2.2). Содержание платины (II), (IV) и палладия (II) в модельных солянокислых растворах соответствует концентрации ПМ в реальном платинусодержащем растворе аффинажа.

С целью сорбционного извлечения платины и палладия из солянокислых растворов аффинажа сложного солевого состава, к которым относятся маточные растворы аффинажного производства, на первом этапе работы было необходимым исследовать селективность используемых сорбентов к ПМ. Полученные результаты приведены на рисунке 22.



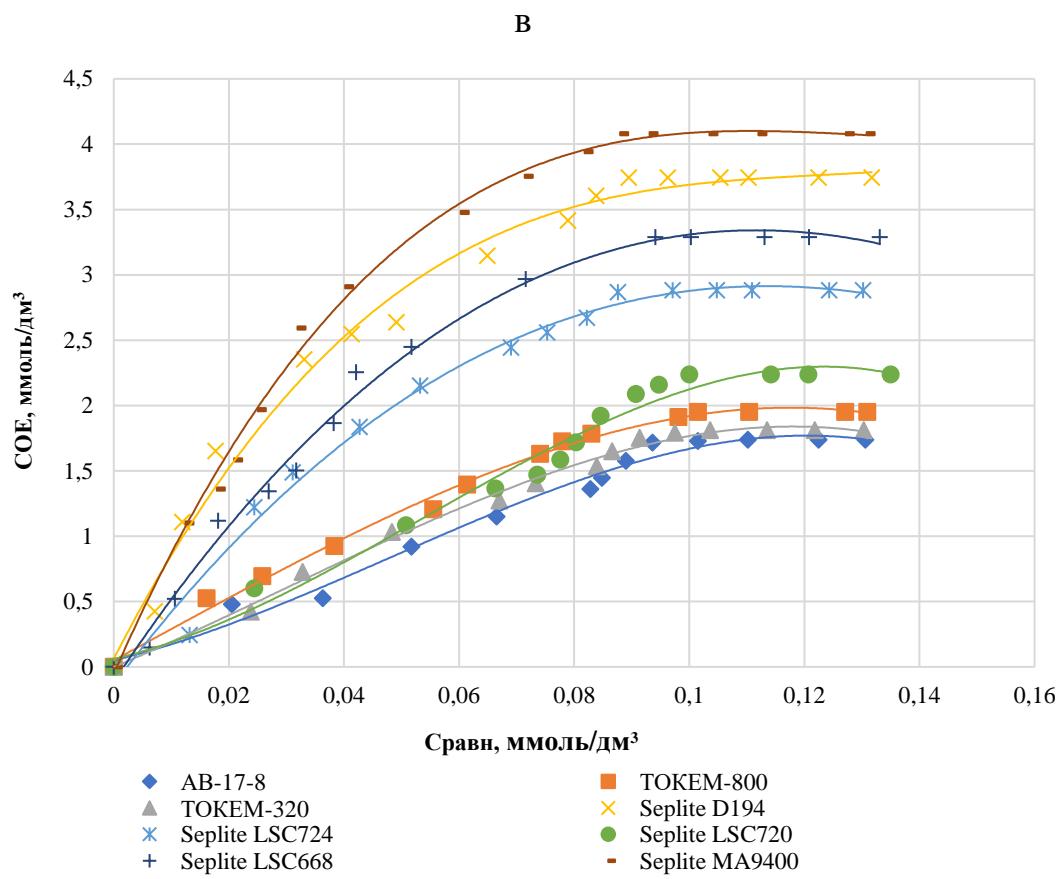


Рисунок 22 – Изотермы сорбции а: Pt (IV), б:Pt(II), в:Pd(II) на сорбентах АВ-17-8, ТОКЕМ-800, ТОКЕМ-320, Seplite D194, Seplite LSC724, Seplite LSC720, Seplite LSC668, Seplite MA9400; СОЕ – статистическая обменная ёмкость, ммоль/дм³, С_{равн} – равновесная концентрация, ммоль/дм³ (технологические условия: продолжительность выдержки $\tau = 8$ ч; температура раствора $t = 25$ °C; скорость вращения мешалки $v = 100$ об/мин; масса навески сухого сорбента $m = 10,0$ г; объём раствора $V = 50$ мл)

Из рисунка 22 следует, что наибольшей ёмкостью и избирательностью среди опробованных ионитов к платине (IV) и платине (II) обладает слабоосновный анионит Seplite D194 на макропористой стирол-дивинилбензольной матрице, а к палладию (II) — слабоосновный анионит макропористой структуры на стирол-дивинилбензольной матрице Seplite MA9400. Аналогичные результаты были получены и в случае сорбции в динамическом режиме [124, 125].

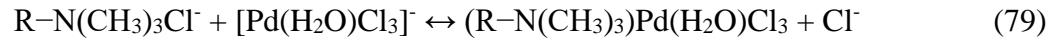
Коэффициенты распределения платины (IV) и платины (II) на анионите Seplite D194 достигают наибольших значений. Максимальное значение коэффициента распределения палладия (II) получается на ионите АВ-17-8 (таблица 35). Следующим по избирательности к платине (IV) и платине (II) располагается хелатная смола тиурония LSC720, к палладию (II) — слабоосновный ионит Seplite MA9400. Кроме того, избирательность анионита Seplite D194 к платине (IV) выше, чем к палладию (II) и платине (II).

Таблица 35 – Характеристики сорбции платины из солянокислого маточного раствора ($C_{Pt} = 0,138$ ммоль/дм³)

| Ионит | Степень извлечения (η), % | | | Коэффициент распределения (D) | | |
|----------------|----------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------|
| | $\eta_{Pt(IV)}$, % | $\eta_{Pt(II)}$, % | $\eta_{Pd(II)}$, % | D _{Pt(IV)} | D _{Pt(II)} | D _{Pd(II)} |
| AB-17-8 | 71,7 | 68,8 | 98,8 | 2,5 | 2,2 | 43,4 |
| TOKEM-800 | 73,1 | 65,0 | 91,1 | 2,7 | 1,8 | 9,0 |
| TOKEM-320 | 65,9 | 61,9 | 92,8 | 1,9 | 1,6 | 11,1 |
| Seplite D194 | 96,3 | 91,1 | 91,7 | 26 | 10,3 | 11,0 |
| Seplite LSC724 | 76,8 | 76,1 | 86,7 | 3,3 | 3,2 | 6,2 |
| Seplite LSC720 | 87,7 | 85,5 | 89,3 | 6,9 | 5,8 | 7,8 |
| Seplite LSC668 | 73,2 | 69,1 | 83,9 | 2,7 | 2,2 | 5,0 |
| Seplite MA9400 | 76,8 | 79,3 | 97,1 | 3,3 | 3,8 | 27,6 |

Определено, что высокую селективность к платине (IV) и (II) показывают аниониты с третичными аминогруппами D194, MA9400, LSC668 и хелатирующие смолы LSC724, LSC720, при этом уступая своей способностью к сорбции палладия (II).

В связи с образованием аквахлорокомплексов платины (IV), (II) и палладия (II), $[Pt(H_2O)Cl_5]^-$, $[Pt(H_2O)Cl_3]^-$, $[Pd(H_2O)Cl_3]^-$, анионообменный механизм обусловлен геометрической изомерией. Ион $[Pt(H_2O)Cl_5]^-$ определён комплексным соединением дипирамидального строения, в свою очередь, изомерные комплексы плоскоквадратного строения свойственны ионам $[Pt(H_2O)Cl_3]^-$ и $[Pd(H_2O)Cl_3]^-$. Соответственно, аквахлорокомплекс платины (IV) имеет больший ионный радиус и слабую гидратацию по сравнению с комплексами с координационным числом 4, образуя совместно с третичными аминами (D194, MA9400, LSC668, TOKEM-320) (реакции ионного обмена: 74-76) [98] и четвертичными аммониевыми группами (AB-17-8 [126], TOKEM-800) (реакции ионного обмена: 77-79) ионные соединения:



В части комплексообразующихся смол (LSC720, LSC724) сорбируемость платины (IV) и (II), палладия (II) осуществляется за счёт анионообменного механизма хлор-иона на

аквахлорокомплекс МПГ за счёт образования ковалентных связей с тиомочевинными и изотиуроевыми функциональными групп [2].

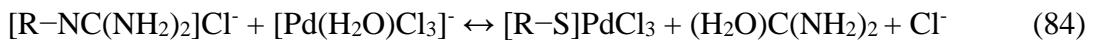
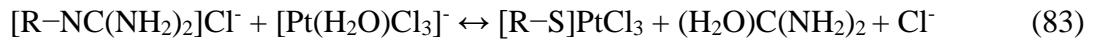
При этом сорбция комплексов МПГ плоскоквадратного строения с тиомочевинными функциональными группами происходит по следующему принципу (80-81):



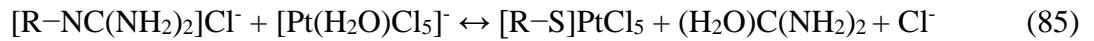
Относительно платины (IV) контакт солянокислого маточного раствора, имеющего в своём составе аквахлорокомплекс платины октаэдрического строения, с тиомочевиной происходит за счёт окисления серы (II), связанной с радикалом метила и атомом углерода, при этом платина (IV) большей частью сорбируется на комплексообразующем ионите (LSC720) по реакции 82:



В свою очередь, сорбция платины (II) и палладия (II) на хелатирующем смоле LSC724 с изотиурониевыми функциональными группами, которые хелатируются с аквахлорокомплексами МПГ, происходит за счёт реакции обмена лигандов 83-84:



Аналогичным образом за счёт ковалентных связей осуществляется реакция обмена лигандов между комплексом платины (IV) и изотиурониевой функциональной группой ионита 85:



4.2 Извлечение платины и палладия из модельных азотнокислых растворов

Переработка отходов основного и аффинажного производства АО «МЗСС» заключается в выщелачивании серебряно-палладиевых гранул, имеющих следующий химический состав (таблица 36) с содержанием золота и платины до 0,2 % в водном растворе азотной кислоты 57 % х.ч. с последующим выделением серебра, осаждением палладия в виде ХПЗ и его восстановлением. Результатом переработки отходов производства является получение хлорида серебра,

палладия аффинированного марок ПдА-0, ПдА-1, ПдА-2 согласно ГОСТ 31291-2018 и маточного раствора с содержанием азотной кислоты не более 3,16 ммоль/дм³, платины не более 0,292 ммоль/дм³ и палладия не более 0,094 ммоль/дм³.

Таблица 36 – Химический состав серебряно-палладиевых гранул

| № | Благородные металлы, % | | | | Неблагородные металлы, % | | | | | |
|---|------------------------|-------|------|------|--------------------------|------|------|------|------|--------|
| | Au | Ag | Pt | Pd | Cu | Zn | Pb | Fe | Ni | Прочее |
| 1 | 0,16 | 16,57 | 0,18 | 2,94 | 69,67 | 4,10 | 0,09 | 0,09 | 5,63 | <0,57 |
| 2 | 0,18 | 14,14 | 0,18 | 2,83 | 71,91 | 4,21 | 0,10 | 0,10 | 5,68 | <0,67 |
| 3 | 0,16 | 16,57 | 0,18 | 2,94 | 69,66 | 4,10 | 0,10 | 0,09 | 5,63 | <0,57 |

Остаточная кислотность нитратных растворов может варьироваться в пределах 2,4-2,8, что обусловлено требованиями к шихтовым материалам, прописанными в нормативно-технической документации аффинажного производства.

Примеры химического состава нитратных платинусодержащих растворов приведены в таблице 37.

Таблица 37 – Химический состав производственных солянокислых платинусодержащих растворов

| № | Благородные металлы, мг/дм ³ | | | | Неблагородные металлы, мг/дм ³ | | | |
|---|---|--------|----|----|---|------|------|-----|
| | Au | Ag | Pt | Pd | Cu | Zn | Ni | Al |
| 1 | <0,001 | <0,003 | 57 | 10 | 56921 | 5326 | 4293 | 275 |
| 2 | <0,003 | <0,001 | 51 | 7 | 57350 | 5390 | 4340 | 290 |
| 3 | <0,001 | <0,003 | 54 | 8 | 57132 | 5331 | 4307 | 291 |

Как уже ранее было отмечено, платина в азотнокислых растворах находится в виде аниона Pt⁴⁺, палладий — в виде аниона Pd²⁺. При исследовании процесса выделения платины сорбентами в работе использовали модельные растворы 0,292 ммоль/дм³ платины (IV); 0,094 ммоль/дм³ палладия (II) с pH 2,0-2,8 (процессы получения модельных азотнокислых растворов приведены в п. 2.2). Содержание платины (IV) и палладия (II) в модельных азотнокислых растворах соответствует концентрации ПМ в реальном платинусодержащем растворе аффинажа.

С целью изучения способности к сорбции платины и палладия из нитратных растворов аффинажного производства сложного химического состава с высоким солевым фоном, в начале работы было необходимо исследовать селективность используемых анионитов к ПМ. Полученные результаты приведены на рисунке 23.

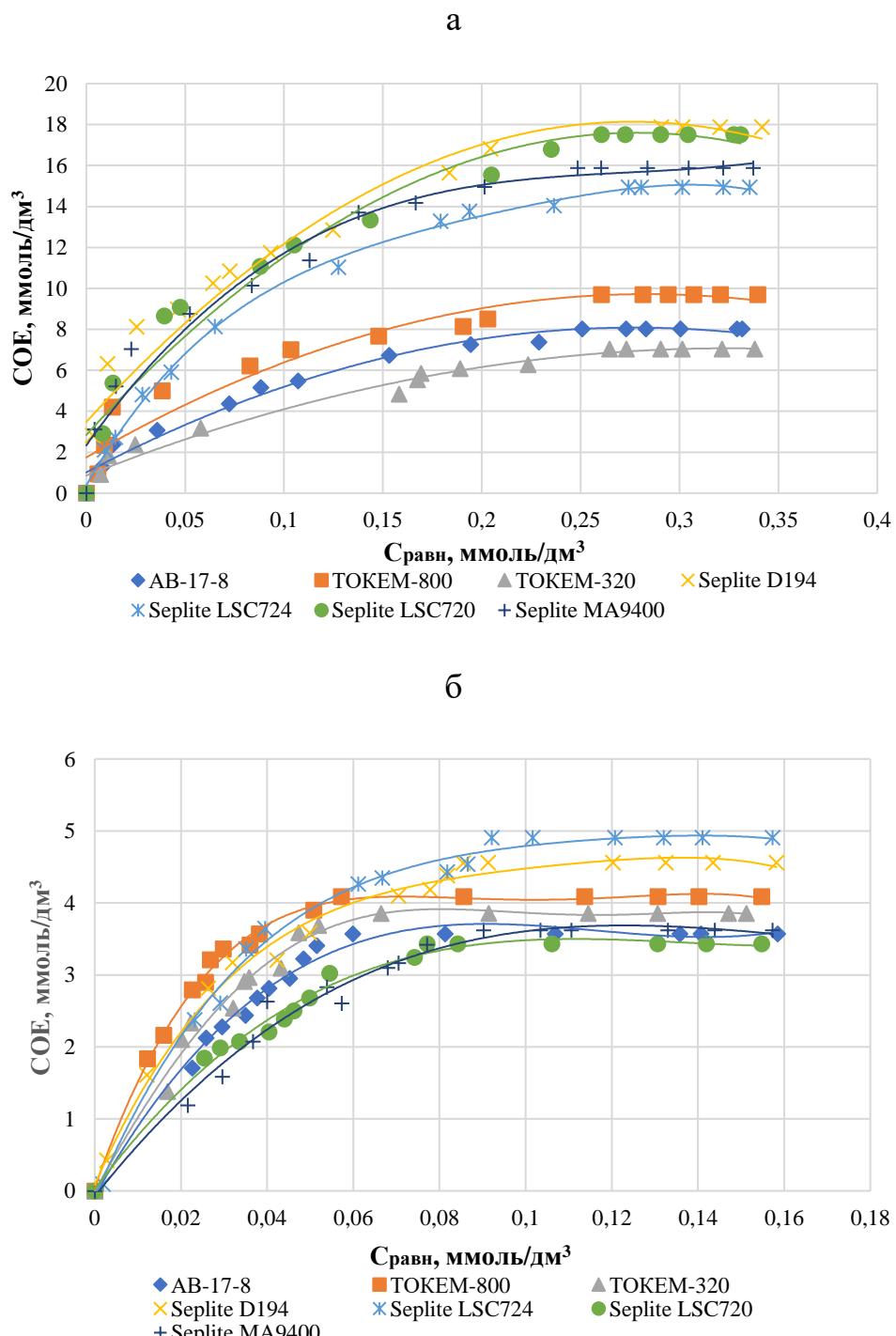


Рисунок 23 – Изотермы сорбции а:Pt(IV), б:Pd(II) на сорбентах АВ-17-8, TOKEM-800, TOKEM-320, Seplite D194, Seplite LSC724, Seplite LSC720, Seplite MA9400; COE – статистическая обменная ёмкость, ммоль/дм³, Сравн – равновесная концентрация, ммоль/дм³ (технологические условия: продолжительность выдержки $\tau = 8$ ч; температура раствора $t = 25$ °C; скорость вращения мешалки $v = 100$ об/мин; масса навески сухого сорбента $m = 10,0$ г; объём раствора $V = 50$ мл)

Из рисунка 23 следует, что наибольшей ёмкостью и избирательностью среди опробованных ионитов к платине (IV) обладает слабоосновный анионит Seplite D194 на макропористой

стирол-дивинилбензольной матрице, а к палладию (II) — хелатирующая смола на основе полистирола Seplite LSC724.

Коэффициент распределения платины (IV) на анионите Seplite D194 достигает наибольшего значения. Максимальное значение коэффициента распределения палладия (II) получается на ионите Seplite LSC724 (таблица 38). Следующим по избирательности к платине (IV) располагается тиомочевинная хелатная смола LSC724, к палладию (II) — слабоосновный ионит Seplite MA9400. Кроме того, избирательность анионита Seplite D194 к платине (IV) выше, чем к палладию (II) и платине (II).

Таблица 38 – Характеристики сорбции платины из нитратного маточного раствора ($C_{Pt} = 0,292 \text{ ммоль/дм}^3$)

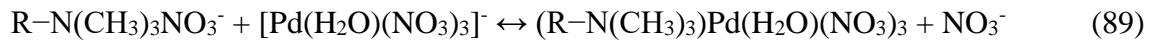
| Ионит | Степень извлечения (η), % | | Коэффициент распределения (D) | |
|----------------|----------------------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|
| | $\eta_{Pt(IV)}$, % | $\eta_{Pd(II)}$, % | D _{Pt(IV)} | D _{Pd(II)} |
| AB-17-8 | 85,8 | 63,7 | 6,0 | 1,8 |
| TOKEM-800 | 89,1 | 60,9 | 8,2 | 1,6 |
| TOKEM-320 | 90,6 | 70,6 | 9,6 | 2,4 |
| Seplite D194 | 97,3 | 91,0 | 36,0 | 10,1 |
| Seplite LSC724 | 93,8 | 98,0 | 15,1 | 49,0 |
| Seplite LSC720 | 89,1 | 82,0 | 8,2 | 4,6 |
| Seplite LSC668 | - | - | - | - |
| Seplite MA9400 | 85,1 | 96,0 | 5,7 | 24,0 |

Установлено, что высокую селективность к платине (IV) показывают аниониты с третичными аминогруппами D194, TOKEM-320 и хелатирующие смолы LSC724, LSC720, при этом уступая своей способностью к сорбции палладия (II).

Слабоосновная макропористая анионная смола Seplite LSC668 показала снижение технологических свойств при взаимодействии сорбента с NO_3^- -ионами, что вызвано низкими показателями химической стойкости. Определено, что в присутствии NO_3^- -ионов процесс окислительной деструкции ускоряется. При воздействии азотной кислоты на сорбент гранулы ионита LSC668 искажают свою форму, объём, за счёт разрушения внутренних связей снижается механическая прочность.

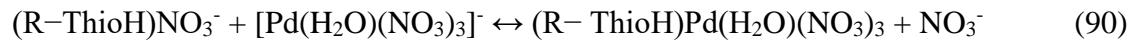
В связи с образованием акванитрокомплексов платины (IV) и палладия (II), $[Pt(H_2O)(NO_3)_5]^-$, $[Pd(H_2O)(NO_3)_3]^-$, анионообменный механизм аналогично аквахлорокомплексам обсужден геометрической изомерией. Ион $[Pt(H_2O)(NO_3)_5]^-$ обусловлен комплексным соединением дипирамидального строения, а ион $[Pd(H_2O)(NO_3)_3]^-$ представляет собой изомерный комплекс плоскоквадратного строения. Соответственно, акванитрокомплекс платины (IV) имеет

больший ионный радиус и слабую гидратацию по сравнению с комплексами с координационным числом 4, образуя совместно с третичными аминами (D194, MA9400, LSC668, TOKEM-320) (реакции ионного обмена: 87-88) и четвертичными аммониевыми группами (AB-17-8 [126], TOKEM-800) (реакции ионного обмена: 86-89) ионные соединения:

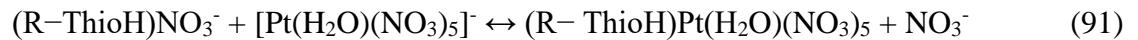


В части комплексообразующихся смол (LSC720, LSC724) сорбируемость платины (IV) и палладия (II) осуществляется за счёт анионообменного механизма нитрат-иона на акванитрокомплекс МПГ за счёт образования ковалентных связей с тиомочевинными и изотиуроевых функциональными группами [2].

При этом сорбция комплексов МПГ плоскоквадратного строения с тиомочевинными функциональными группами происходит по следующему принципу (90):



Относительно платины (IV) контакт солянокислого маточного раствора, имеющего в своём составе акванитрокомплекс платины октаэдрического строения, с тиомочевиной происходит за счёт окисления серы (II), связанной с радикалом метила и атомом углерода, при этом платина (IV) большей частью сорбируется на комплексообразующем ионите LSC720 по реакции 91:



В свою очередь, сорбция палладия (II) на хелатирующющей смоле LSC724 с изотиурониевыми функциональными группами, которые хелатируются с акванитрокомплексами МПГ, происходит за счёт реакции обмена лигандов (92):



Аналогичным образом за счёт ковалентных связей осуществляется реакция обмена лигандов между комплексом платины (IV) и изотиурониевой функциональной группой ионита 93:



4.3 Кинетические характеристики сорбции платиновых металлов из модельных растворов на ионите Seplite D194

Практическое применение ионообменных смол определяет важность изучения вопросов кинетики ионообменного процесса. В научных источниках имеется относительно малое количество информации об учении кинетики сорбции платиновых металлов на ионитах, представляющих интерес на современном товарном рынке ионообменных смол. В частности, отсутствуют кинетические данные по сорбции платины и палладия на ионитах китайского и российского производства. Поэтому представляло интерес получение данных о кинетике сорбции платины и палладия на слабоосновном анионите Seplite D194, показавшем селективность к ПМ.

Показано [127], [128], [129], что скорость ионного обмена определяется либо скоростью диффузии непосредственно в зерне ионита (гелевая диффузия), либо скоростью диффузии в не-подвижном слое жидкости — плёнке, окружающей зерно ионита (плёночная диффузия). Кроме того, возможен контроль скорости ионного обмена обеих стадий: как скорости гелевой, так и плёночной диффузии.

При изучении влияния размера зёрен анионита было определено, что изменение зернения не влияет на скорость процесса сорбции, из чего следует, что скорость лимитирующей стадии определяется диффузией.

На рисунка 24 и 25 изображены кинетические кривые, дающие информацию о влиянии размера гранул ионита Seplite D194 в зависимости от степени достижения равновесия F и продолжительности τ [2] сорбции платины (IV), платины (II) и палладия (II) из солянокислых и азотнокислых растворов. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при увеличении размера гранул ионитов скорость процесса сорбции снижается [30], [130].

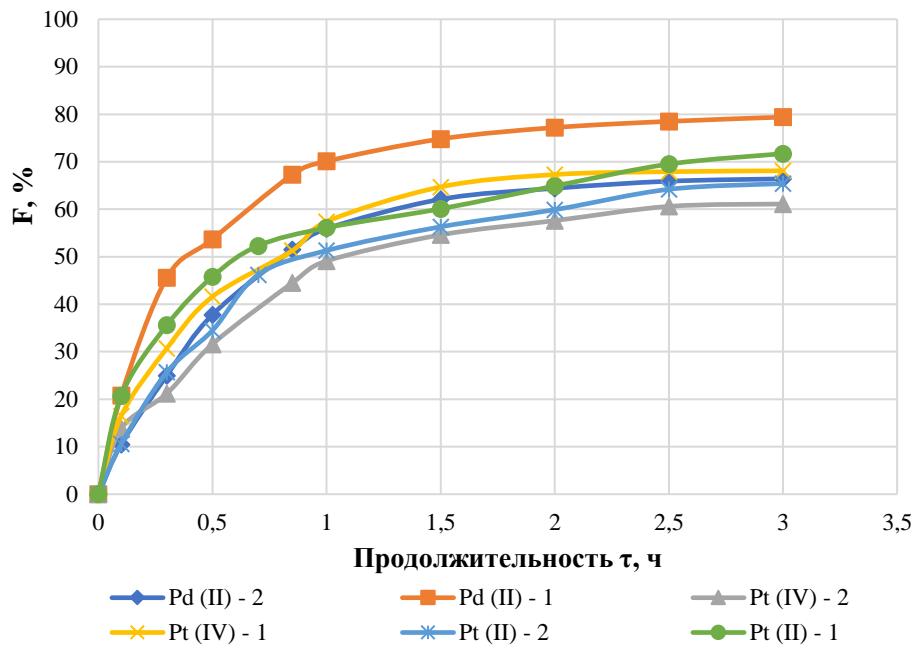


Рисунок 24 – Кинетические кривые сорбции платины (IV), платины (II) и палладия (II) из солянокислого раствора на ионите Seplite D194 при зернении ионитов 0,315-0,5 мм (1) и 1,0-1,25 мм (2) (технологические условия: продолжительность выдержки $\tau = 3$ ч; температура раствора $t = 25$ °C; скорость вращения мешалки $v = 100$ об/мин; масса навески сухого сорбента $m = 10,0$ г; объём раствора $V = 50$ мл)

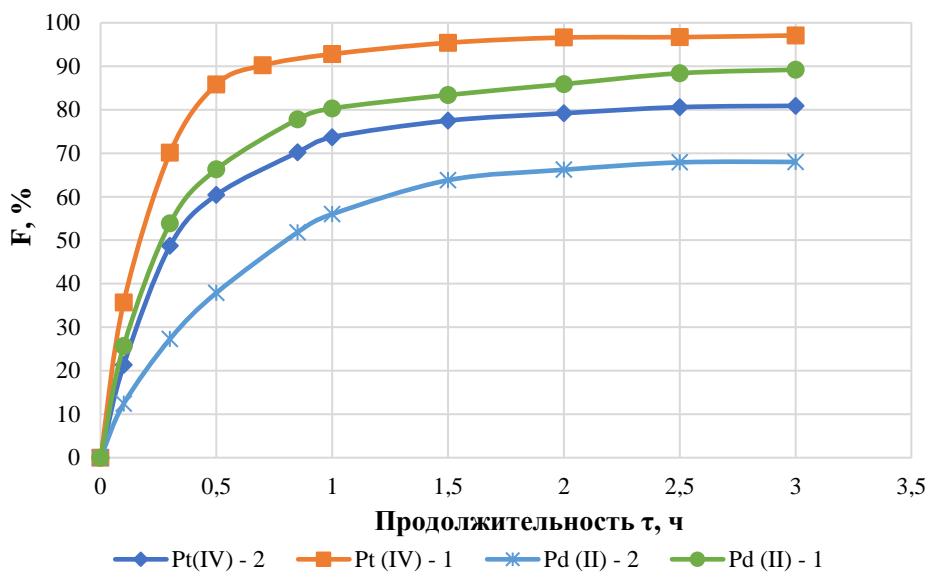


Рисунок 25 – Кинетические кривые сорбции платины (IV) и палладия (II) из азотнокислого раствора на ионите Seplite D194 при зернении ионитов 0,315-0,5 мм (1) и 1,0-1,25 мм (2) (технологические условия: продолжительность

выдержки $\tau = 3$ ч; температура раствора $t = 25$ °C; скорость вращения мешалки $v = 100$ об/мин; масса навески сухого сорбента $m = 10,0$ г; объём раствора $V = 50$ мл)

Далее исследование кинетики сорбции проходило в условиях при поддержании постоянной температуры и разной скорости перемешивания системы ионит-раствор.

Сорбция ПМ на ионите Seplite D194 из солянокислого раствора проводилась с концентрацией ионов платины 0,138 ммоль/дм³ и палладия 0,112 ммоль/дм³, и азотнокислого раствора с концентрацией ионов платины 0,292 ммоль/дм³ и палладия 0,094 ммоль/дм³.

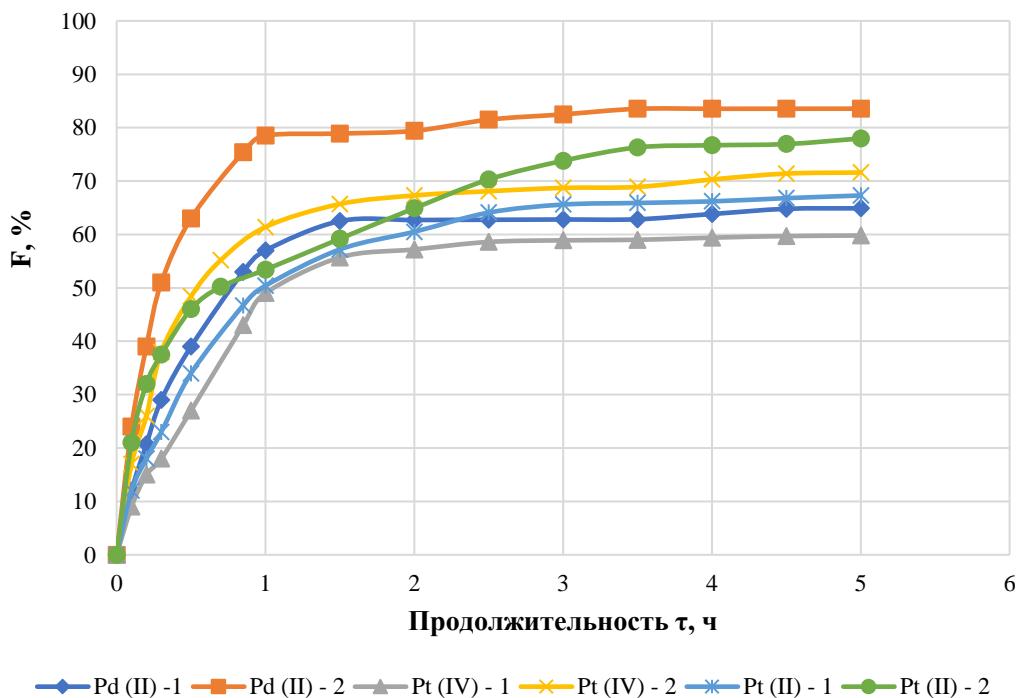


Рисунок 26 – Зависимость степени достижения равновесия сорбции Pt (IV), Pt (II) и Pd (II) на ионите Seplite D194 от продолжительности (ч) при температуре 25 °C и скорости вращения мешалки v : 1 – 50 об/мин, 2 – 150 об/мин (технологические условия: продолжительность выдержки $\tau = 5$ ч; масса навески сухого сорбента $m = 10,0$ г; объём раствора $V = 50$ мл)

Исходя из рисунка 26, можно сделать вывод, что скорость ионного обмена в системе ионит – солянокислый раствор определяется плёночной диффузией, поскольку скорость достижения равновесия зависит от скорости вращения мешалки. Аналогичная ситуация наблюдается относительно системы ионит – азотнокислый раствор. На рисунке 27 видно, что при увеличении скорости вращения мешалки с 50 об/мин до 150 об/мин скорость достижения равновесия увеличивается, что так же свидетельствует о наличии внешнедиффузионной кинетики.

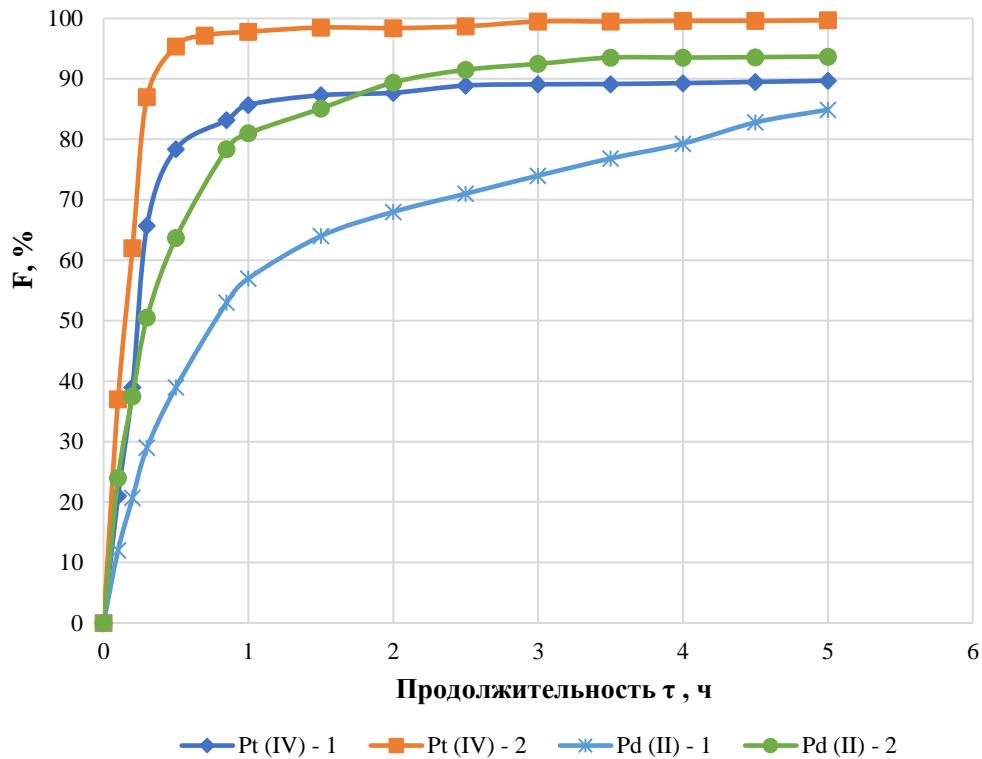


Рисунок 27 – Зависимость степени достижения равновесия сорбции Pt (IV) и Pd (II) на ионите Seplite D194 от продолжительности (ч) при температуре 25 °C и скорости вращения мешалки 1 — 50 об/мин, 2 — 150 об/мин (технологические условия: продолжительность выдержки $\tau = 5$ ч; масса навески сухого сорбента $m = 10,0$ г; объём раствора $V = 50$ мл)

Лучшим способом экспериментального определения гелевой и плёночной диффузии является метод прерывания [129], при котором ионнообменный процесс прерывают на время путём отделения зёрен ионита от раствора. Данный метод основан на том, что только при гелевой диффузии скорость обмена возрастает после возобновления контакта по сравнению со скоростью в момент прерывания, т.к. градиент концентрации внутри зерна успел снизиться за то время, на которое ионит и раствор были отделены друг от друга.

При проведении эксперимента методом прерывания ионит Seplite D194 спустя 30 минут после начала сорбции платины (IV), платины (II) и палладия (II) был отделен от контактирующего раствора на 90 минут, после чего ионит снова был помещён в раствор. После возобновления процесса сорбции перегиб кривой поглощения не наблюдался, что свойственно плёночной диффузии (рисунки 28 и 29).

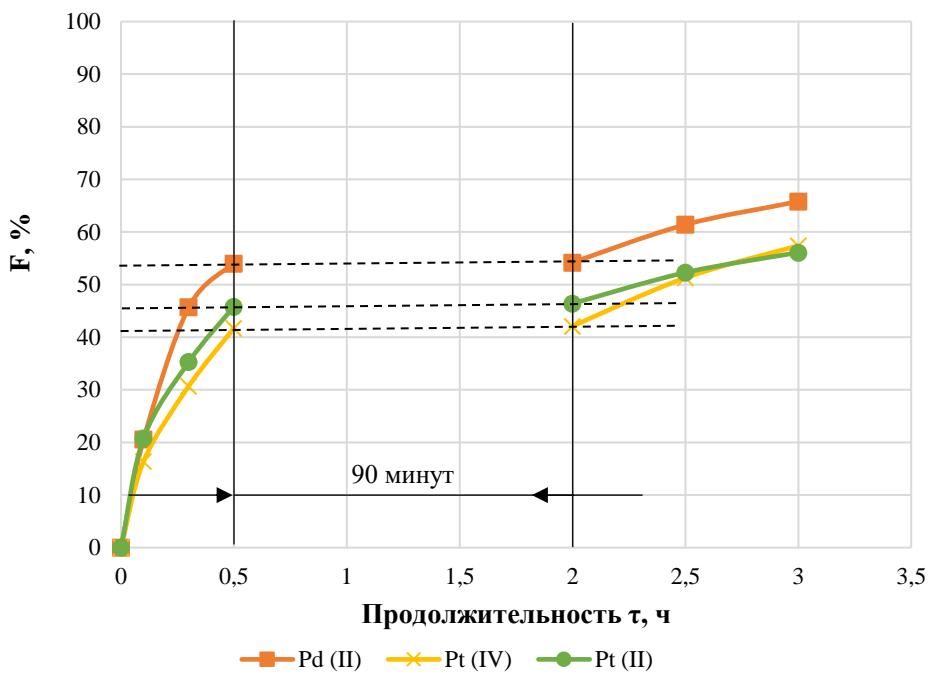


Рисунок 28 – Зависимость степени достижения равновесия F сорбции Pt (IV), Pt (II) и Pd (II) на ионите Seplite D194 от продолжительности τ (ч) при температуре 25 °C и скорости вращения мешалки $v = 150$ об/мин методом прерывания (технологические условия: продолжительность выдержки $\tau = 3$ ч; масса навески сухого сорбента $m = 10,0$ г; объем раствора $V = 50$ мл)

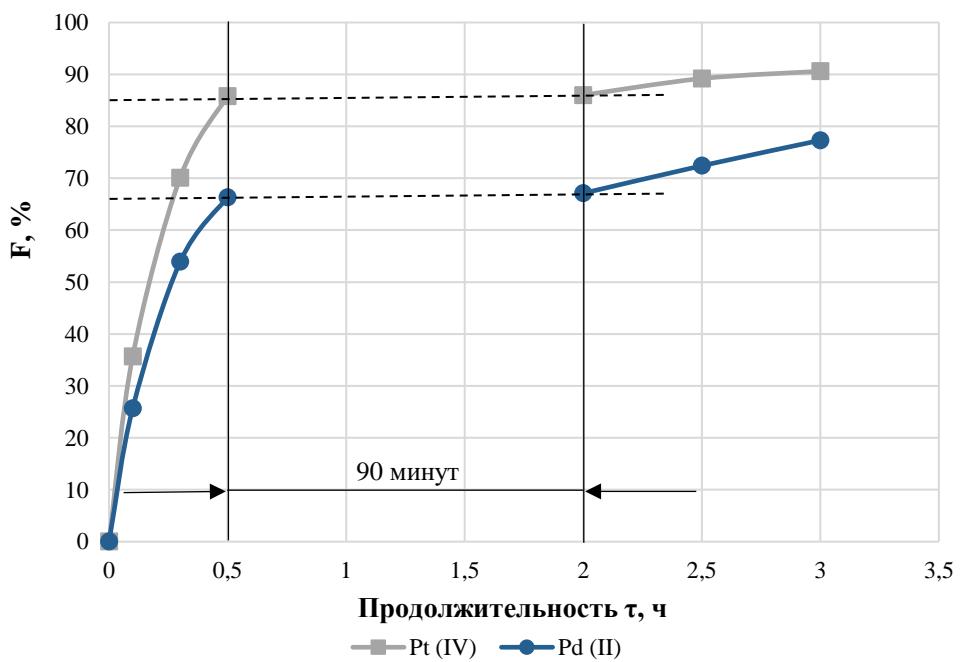


Рисунок 29 – Зависимость степени достижения равновесия F сорбции Pt (IV) и Pd (II) на ионите Seplite D194 от продолжительности τ (ч) при температуре 25 °C и скорости вращения мешалки $v = 150$ об/мин методом прерывания (технологические условия: продолжительность выдержки $\tau = 3$ ч; масса навески сухого сорбента $m = 10,0$ г; объем раствора $V = 50$ мл)

Вывод о наличии плёночной диффузии подтверждается зависимостью $-\lg(1-F)$ от продолжительности процесса сорбции платины (IV), платины (II) и палладия (II) в солянокислом (рисунок 30) и азотнокислом (рисунок 31) растворах. Зависимости $-\lg(1-F)$ от t представляют собой прямые, форма которых свойственна ионообменным процессам, характерным для плёночной диффузии [2].

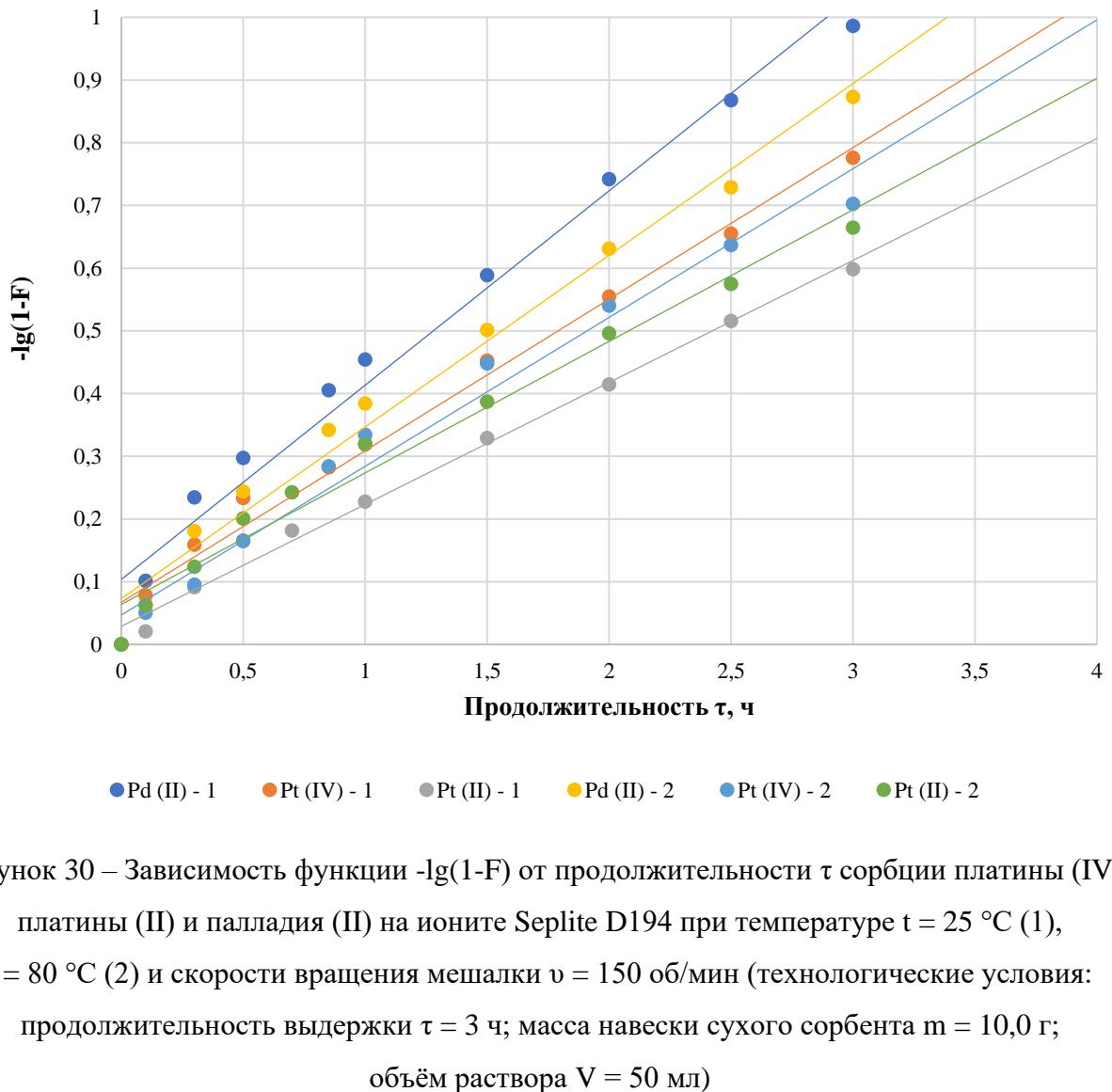


Рисунок 30 – Зависимость функции $-\lg(1-F)$ от продолжительности τ сорбции платины (IV), платины (II) и палладия (II) на ионите Seplite D194 при температуре $t = 25$ °C (1), $t = 80$ °C (2) и скорости вращения мешалки $v = 150$ об/мин (технологические условия: продолжительность выдержки $\tau = 3$ ч; масса навески сухого сорбента $m = 10,0$ г; объём раствора $V = 50$ мл)

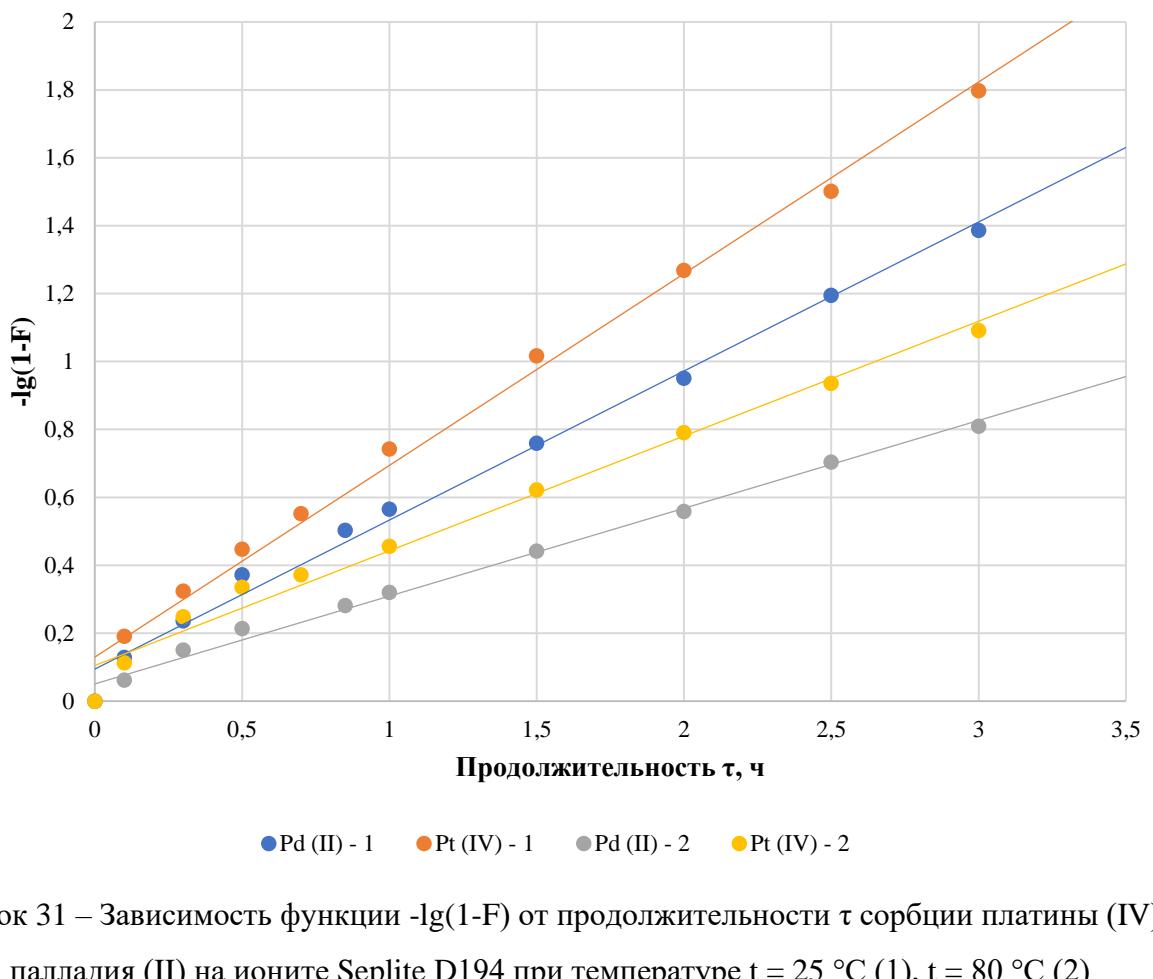


Рисунок 31 – Зависимость функции $-\lg(1-F)$ от продолжительности τ сорбции платины (IV) и палладия (II) на ионите Seplite D194 при температуре $t = 25^{\circ}\text{C}$ (1), $t = 80^{\circ}\text{C}$ (2) и скорости вращения мешалки $v = 150$ об/мин (технологические условия: продолжительность выдержки $\tau = 3$ ч; масса навески сухого сорбента $m = 10,0$ г; объём раствора $V = 50$ мл)

Влияние температуры на скорость достижения равновесия на ионите Seplite D194 при сорбции палладия (II), платины (IV) и (II) было определено при фиксированной скорости вращения мешалки (150 об/мин) и одном зернении ионита (0,315-1,25 мм) [2].

На рисунках 32 и 33 показаны температурные зависимости коэффициентов плёночной диффузии для солянокислого и азотнокислого растворов платины (IV), (II) и палладия (II).

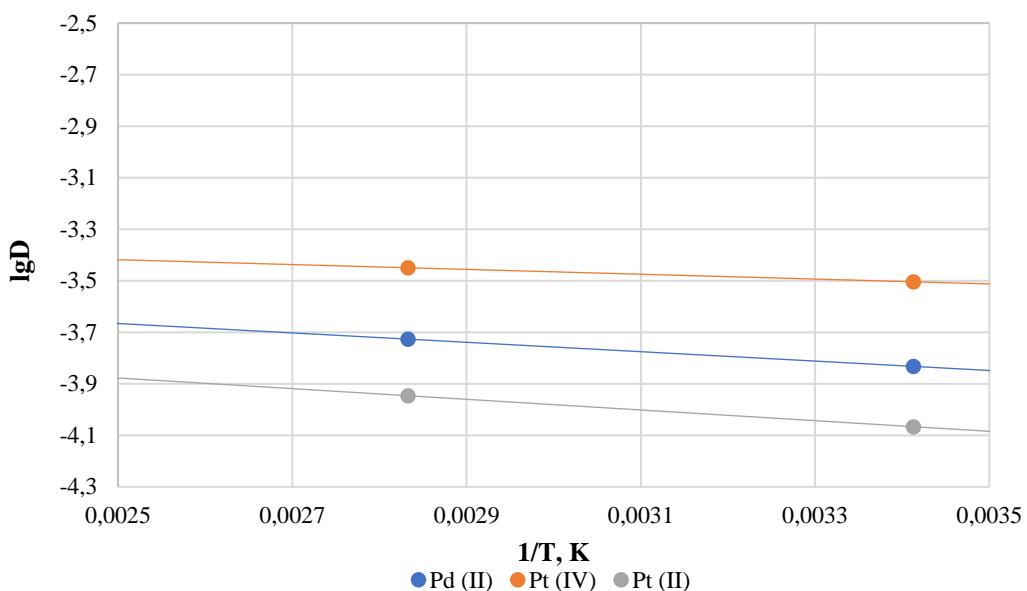


Рисунок 32 – Зависимость коэффициентов плёночной диффузии платины (IV), платины (II) и палладия (II) от температуры при сорбции на анионите Seplite D194 в солянокислом растворе

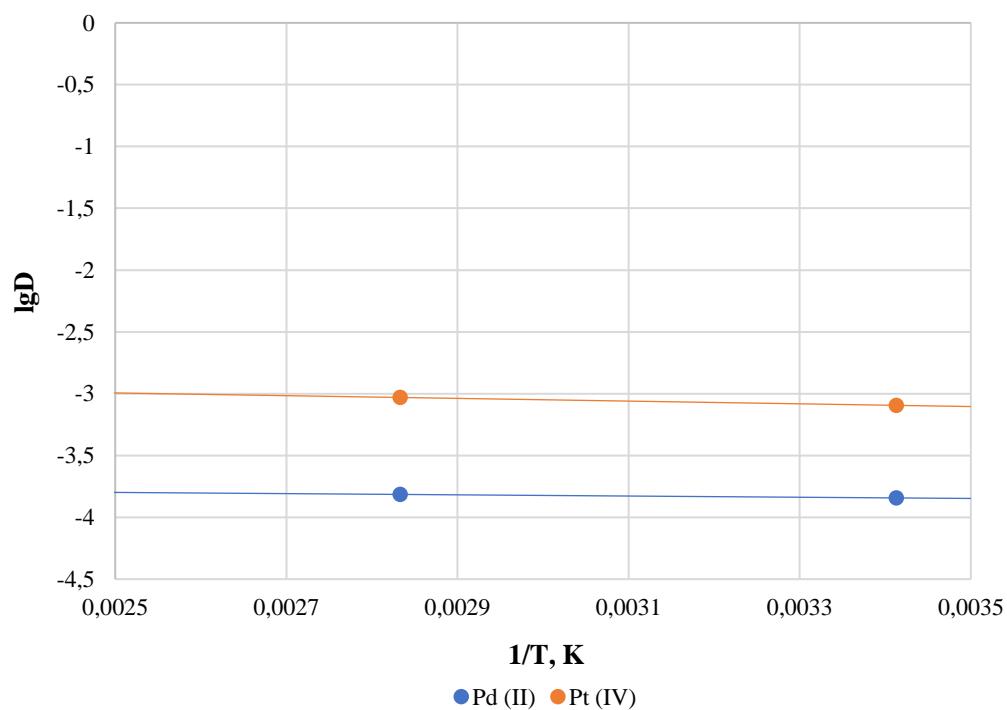


Рисунок 33 – Зависимость коэффициентов плёночной диффузии платины (IV) и палладия (II) от температуры при сорбции на анионите Seplite D194 в азотнокислом растворе

Оценка эффективным значениям энергии активации была дана по уравнению 12, исходя из температурных зависимостей коэффициентов диффузии.

Данные, характеризующие кинетику сорбции платины (IV), (II) и палладия (II) в соляно-кислом и азотнокислом растворах на анионите Seplite D194 приведены в таблице 39.

Таблица 39 – Параметры кинетики сорбции ПМ на анионите Seplite D194

| Тип модельного раствора | Температура, °C | Время полуобмена $t_{1/2}$, мин | Коэффициент диффузии D , $\text{см}^2/\text{с}$ | Энергия активации E_a , кДж·моль $^{-1}$ | Bi |
|---|-----------------|----------------------------------|---|--|-------|
| Раствор тетрахлороплатината (II) водорода $H_2[PtCl_4]$ ($C_{Pt} = 0,138 \text{ ммоль}/\text{дм}^3$, pH 2,2) | 25 | 8 | $(3,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ | 61±3 | 0,01 |
| | 80 | 6,5 | $(3,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ | | 0,01 |
| Платинохлористоводородная кислота $H_2[PtCl_6]$ ($C_{Pt} = 0,138 \text{ ммоль}/\text{дм}^3$, pH 2,8) | 25 | 27 | $(8,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ | 81±2 | 0,03 |
| | 80 | 21 | $(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ | | 0,02 |
| Палладиевохлористоводородная кислота $H_2[PdCl_4]$ ($C_{Pt} = 0,113 \text{ ммоль}/\text{дм}^3$, pH 2,5) | 25 | 16 | $(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ | 50±2 | 0,02 |
| | 80 | 12 | $(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ | | 0,02 |
| Азотнокислый раствор платины (IV) $H_2[Pt(NO_3)_6]$ ($C_{Pt} = 0,292 \text{ ммоль}/\text{дм}^3$, pH 2,5) | 25 | 3 | $(8,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ | 47±2 | 0,01 |
| | 80 | 2,5 | $(9,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ | | 0,003 |
| Азотнокислый раствор палладия (II) $H_2[Pd(NO_3)_4]$ ($C_{Pt} = 0,094 \text{ ммоль}/\text{дм}^3$, pH 2,7) | 25 | 17 | $(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ | 51±2 | 0,04 |
| | 80 | 16 | $(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ | | 0,03 |

На основании полученных результатов видно, что коэффициенты диффузии платины (IV) и (II), палладия (II) при сорбции на анионите Seplite D194 принимают значения в пределах от $n \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^{-4}$. Полученные значения коэффициентов диффузии и энергии активации подтверждают характерность ионообменных процессов, протекающих во внешнедиффузионной области [2], [130]. Отмечается, что с увеличением температуры время полуобмена уменьшается. Исходя из анализа рассчитанного критерия Био (Bi) (таблица 41) можно сделать следующий вывод: процесс сорбции лимитируется плёночной диффузией, поскольку значения критерия $< 0,1$.

4.4 Исследование сорбции платины и палладия на Seplatе D194 из реального солянокислого раствора

Одной из важных аналитических характеристик при сравнении сорбционной способности сорбтивов в растворе является динамическая обменная ёмкость (ДОЕ_{Me}) ионитов (сорбентов) по отдельным элементам в фазе сорбата (ионита) [30].

При проведении сорбционного процесса в динамических условиях были определены количественные характеристики сорбции Pt и Pd из реального солянокислого раствора в присутствии примесей цветных металлов в зависимости от изменения соотношения раствора, пропускаемого через неподвижный слой сорбента (V), к сухой массе сорбента (m) $V:m = 5-2000$ (таблица 40, рисунок 34); $\tau = 1-24$ ч; $\text{pH}=0,1-5,4$. Показано, что в присутствии в растворе цветных металлов значения степени извлечения платины выше палладия, при этом подавляется сорбция палладия в разной степени: при соотношении $V:m = 50$ извлечение [98] платины в 1,06 выше, чем палладия, а при $V:m = 2000$ извлечение платины в 7,47 раз выше извлечения палладия.

Таблица 40 – Показатели извлечения платины и палладия

| $V:m$ | Элемент | $C_{\text{равн}}$, ммоль/дм ³ | $\eta, \%$ | $Q_{\text{равн}} (\text{ДОЕ})$, ммоль/дм ³ | $K_{\text{рас}} [96] =$ $Q_{\text{равн}}/C_{\text{равн}}$ |
|-------|---------|--|------------|---|--|
| 5 | Pt | 0,01 | 93,60 | 4,54 | 454,00 |
| | Pd | 0,03 | 87,86 | 5,79 | 193,00 |
| 50 | Pt | 0,05 | 71,43 | 6,45 | 129,00 |
| | Pd | 0,07 | 61,11 | 5,17 | 73,86 |
| 100 | Pt | 0,09 | 46,54 | 8,91 | 99,00 |
| | Pd | 0,14 | 23,48 | 3,13 | 22,36 |
| 200 | Pt | 0,19 | 24,75 | 10,34 | 54,42 |
| | Pd | 0,27 | 10,87 | 1,72 | 6,37 |
| 500 | Pt | 0,54 | 11,34 | 12,52 | 23,19 |
| | Pd | 0,70 | 3,19 | 0,51 | 0,73 |
| 1000 | Pt | 1,12 | 5,28 | 15,07 | 13,46 |
| | Pd | 1,30 | 1,70 | 0,24 | 0,18 |
| 2000 | Pt | 2,27 | 2,39 | 17,74 | 7,81 |
| | Pd | 2,70 | 0,32 | 0,11 | 0,04 |

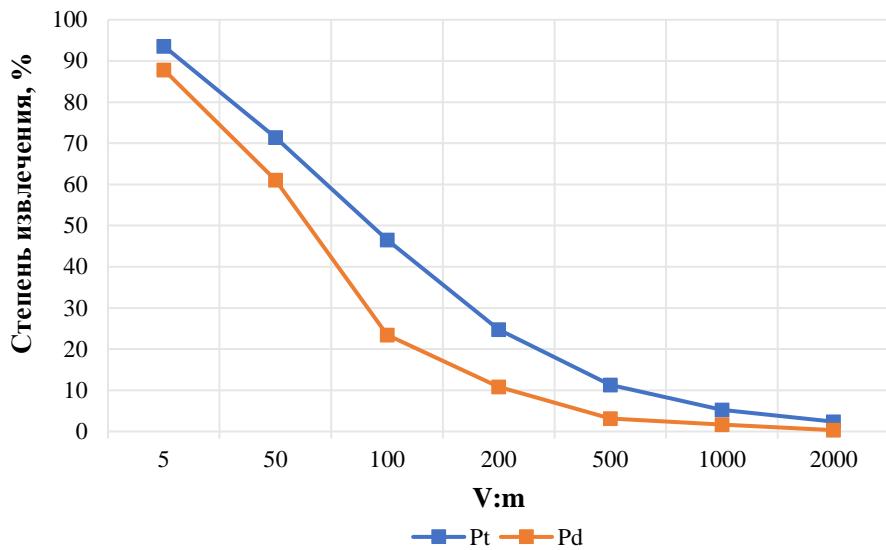


Рисунок 34 – Зависимости степени извлечения платины и палладия на ионите Seplite D194 от соотношения V:m из реального солянокислого раствора (технологические условия: продолжительность сорбции $\tau = 8$ ч; температура раствора $t = 25$ °C; скорость пропускания раствора $v = 1$ мл/сек)

При поглощении платины и палладия на Seplite D194 получены типичные изотермы сорбции (рисунок 35), на которых можно выделить области применимости уравнений: Генри [98] и Ленгмюра.

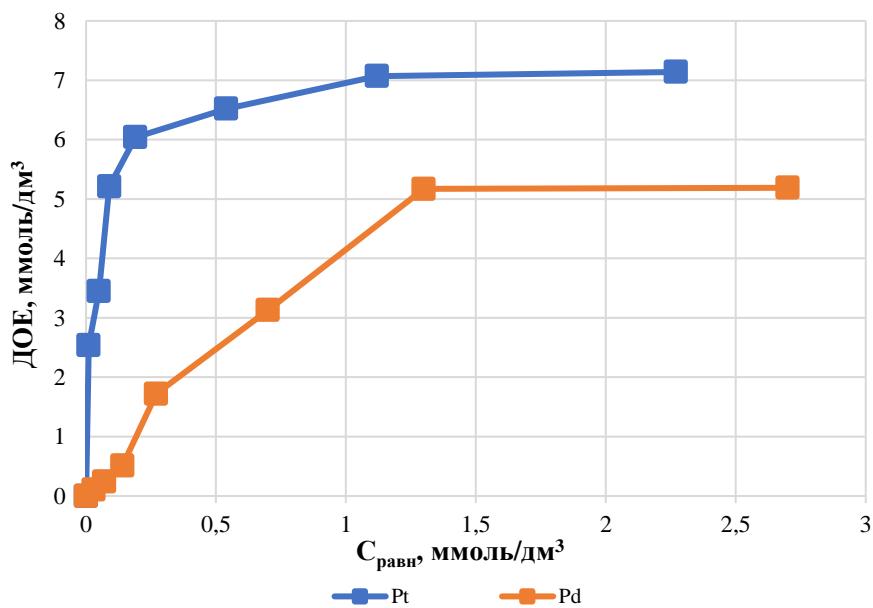


Рисунок 35 – Зависимости динамической обменной ёмкости ионита D194 от равновесных концентраций платины и палладия в реальном солянокислом маточном растворе (технологические условия: продолжительность сорбции $\tau = 8$ ч; температура раствора $t = 25$ °C; скорость пропускания раствора $v = 1$ мл/сек)

В рамках теорий предполагается, что процесс синтеза сорбтива сорбентом происходит по механизму формирования структур ионита в фазу смолы под действием адсорбционных сил [98].

Исследуемый сорбент Seplite D194 относится к макропористым сорбентам [131], частицы которых имеют губчатую структуру, способную облегчать ионный обмен благодаря свободному проникновению в поры элементов растворов или электролитов. Предполагается, что в условиях высоких равновесных концентраций, а также длительного воздействия раствора на ионообменную смолу, значимость физической адсорбции в области сорбционного процесса возрастает, т.к. приводит к росту обменной ёмкости сорбента. По причине того, что данное явление имеет физическую природу и при сравнительно небольших концентрациях сорбирующих компонентов влияние на процесс будет незначительным, в рамках исследования были рассмотрены процессы сорбции с применением классической модели Ленгмюра [98].

По мере сорбции ионита при $C_{\text{равн}} \leq 2,27 \text{ ммоль/дм}^3$ платины и $C_{\text{равн}} \leq 2,7 \text{ ммоль/дм}^3$ палладия коэффициент распределения возрастает ($K_{\text{pac}} = 7,81-454,0$ и K_{pac} [98] = 0,04-193,0 для платины и палладия соответственно) (таблица 40). При графическом решении изотермы сорбции платины и палладия из растворов (рисунки 34, 35) определены: константа [98] Ленгмюра Q_s (ПДОЕ) ($Q_s = 7,14 \text{ ммоль/дм}^3$ для платины; $Q_s = 5,19 \text{ ммоль/дм}^3$ для палладия); показатель, характеризующий «сродство» ионита к извлекаемому элементу ($K_{\text{ads}} = 0,175 \text{ дм}^3/\text{ммоль}$ для платины; $K_{\text{ads}} = 0,322 \text{ дм}^3/\text{ммоль}$ для палладия); константа распределения (K_{pac}) (таблица 40), а также изотермы, которые удовлетворительно описываются уравнениями Ленгмюра для платины (94) и палладия (95) [98], о чём свидетельствуют полученные высокие значения коэффициента детерминации ($R^2 > 0,98$).

$$A_{Pt} = 0,32 + \frac{1}{1,25} \quad (94)$$

$$A_{Pd} = 0,52 + \frac{1}{1,67} \quad (95)$$

Количественные характеристики сорбции платины и палладия в зависимости от значений pH раствора на ионит (при V:m = 5) представлены в таблице 41.

Таблица 41 – Извлечение платины и палладия при различных значениях pH (при V:m = 5)

| pH | Платина/палладий | | | |
|-----|---|-------------|---|---|
| | C _{равн} , ммоль/дм ³ | η, % | Q _{равн} (ДОЕ), ммоль/дм ³ | K _{рас} = Q _{равн} /C _{равн} |
| 0,1 | 0,005/0,01 | 95,37/92,10 | 4,67/5,91 | 934,0/591,0 |
| 1,3 | 0,01/0,03 | 93,60/87,86 | 4,54/5,79 | 454,0/193,0 |
| 2,2 | 0,057/0,092 | 92,13/83,45 | 4,13/5,22 | 72,46/56,74 |
| 3,4 | 0,09/0,14 | 88,24/79,50 | 3,91/4,78 | 43,44/34,14 |
| 4,1 | 0,16/0,23 | 81,96/71,87 | 3,31/4,17 | 20,69/18,13 |
| 5,4 | 0,25/0,315 | 77,16/69,48 | 3,17/3,72 | 12,68/11,81 |

Степень извлечения платины и палладия из раствора и значения ДОЕ для смолы Seplite D194 возрастают с увеличением кислотности раствора η = 77,16-95,37/69,48-92,10 % и ДОЕ = 3,17-4,67/3,72-5,91 ммоль/дм³ соответственно (рисунки 36 и 37).

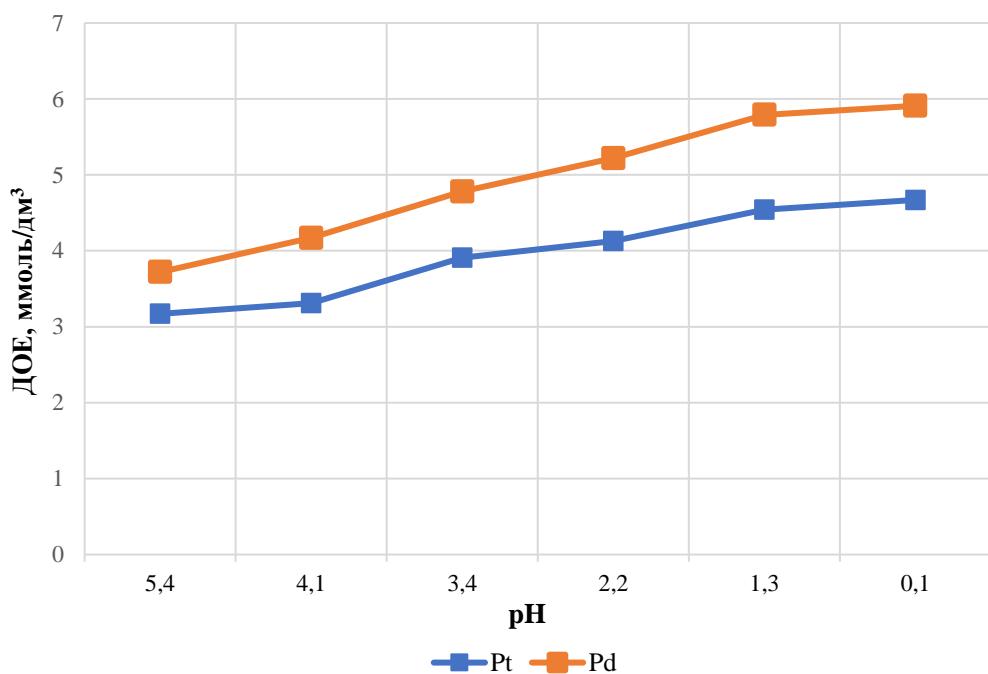


Рисунок 36 – Зависимость ДОЕ от pH (технологические условия: продолжительность сорбции $\tau = 8$ ч; температура раствора $t = 25$ °C; скорость пропускания раствора $v = 1$ мл/сек)

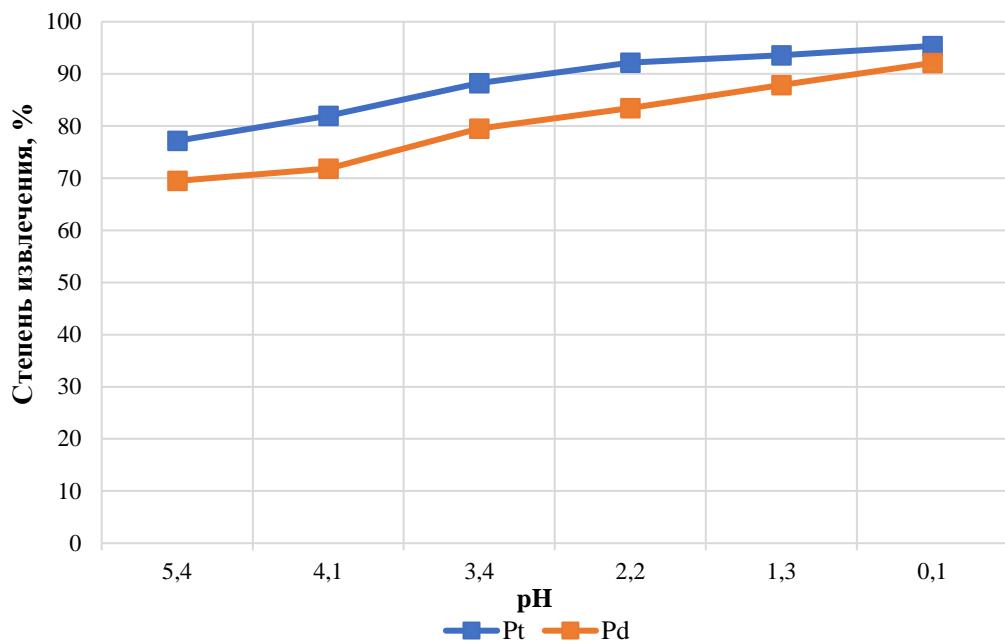


Рисунок 37 – Зависимость степени извлечения платины и палладия от pH
 (технологические условия: продолжительность сорбции $\tau = 8$ ч; температура раствора $t = 25$ °C; скорость пропускания раствора $v = 1$ мл/сек)

Таким образом, при сорбции платины и палладия из реального солянокислого раствора на анионите Seplite D194 в динамических условиях определено, что максимальная ёмкость ионита достигает ПДОЕ = 7,14 ммоль/дм³ для платины, ПДОЕ = 5,19 ммоль/дм³ для палладия, что не снижает значений максимальной обменной ёмкости, полученных при исследовании сорбции платины (IV), (II) и палладия (II) для модельных растворов в статических условиях (ПСОЕ = 6,14 ммоль/дм³ для платины (IV), ПСОЕ = 6,72 ммоль/дм³ для платины (II), ПСОЕ = 3,74 ммоль/дм³ для палладия (II)).

Кроме того, наличие ионов ЦМ не оказывает влияния на процесс сорбции платины и палладия из реальных солянокислых растворов в динамических условиях и на значение максимальной ёмкости ионита.

4.5 Исследование сорбции платины и палладия на Seplite D194 из реального азотнокислого раствора

Количественные характеристики платины (IV) и палладия (II) реального азотнокислого раствора в присутствии цветных металлов в зависимости от соотношения раствора, пропускаемого через неподвижный слой сорбента (V), к сухой массе сорбента (m) V:m = 5:2000 (таблица 42, рисунок 38); $\tau = 1\text{--}24$ ч; pH=0,2-5,1 обозначены в таблице 42. Показано, что в присутствии в растворе цветных металлов значения степени извлечения платины выше палладия; при этом при

разном соотношении V:m подавляемость сорбции палладия над платиной протекает в разной степени: при V:m = 50 извлечение платины в 1,28 раз выше, чем палладия; а при соотношении V:m = 2000 извлечение платины выше значения извлечения [98] палладия в 2,87 раз.

Кроме того, установлено, что подавляемость сорбции палладия над платиной при извлечении ПМ из азотнокислых растворов ниже, чем из солянокислых.

Таблица 42 – Показатели извлечения платины и палладия

| V:m | Элемент | C _{равн} , ммоль/дм ³ | η, % | Q _{равн} (ДОЕ), ммоль/дм ³ | K _{пак} = Q _{равн} /C _{равн} |
|------|---------|--|-------|---|---|
| 5 | Pt | 0,010 | 94,44 | 1,073 | 106,25 |
| | Pd | 0,008 | 91,00 | 0,535 | 63,19 |
| 50 | Pt | 0,035 | 80,56 | 7,321 | 207,14 |
| | Pd | 0,035 | 63,00 | 2,961 | 85,14 |
| 100 | Pt | 0,046 | 74,44 | 13,532 | 291,30 |
| | Pd | 0,049 | 48,00 | 4,511 | 92,31 |
| 200 | Pt | 0,056 | 69,44 | 25,246 | 454,55 |
| | Pd | 0,057 | 39,20 | 7,368 | 128,95 |
| 500 | Pt | 0,082 | 54,72 | 49,735 | 604,29 |
| | Pd | 0,065 | 30,80 | 14,474 | 222,54 |
| 1000 | Pt | 0,110 | 39,72 | 72,204 | 658,99 |
| | Pd | 0,070 | 25,00 | 23,496 | 333,33 |
| 2000 | Pt | 0,150 | 17,22 | 62,610 | 416,11 |
| | Pd | 0,088 | 6,00 | 11,278 | 127,66 |

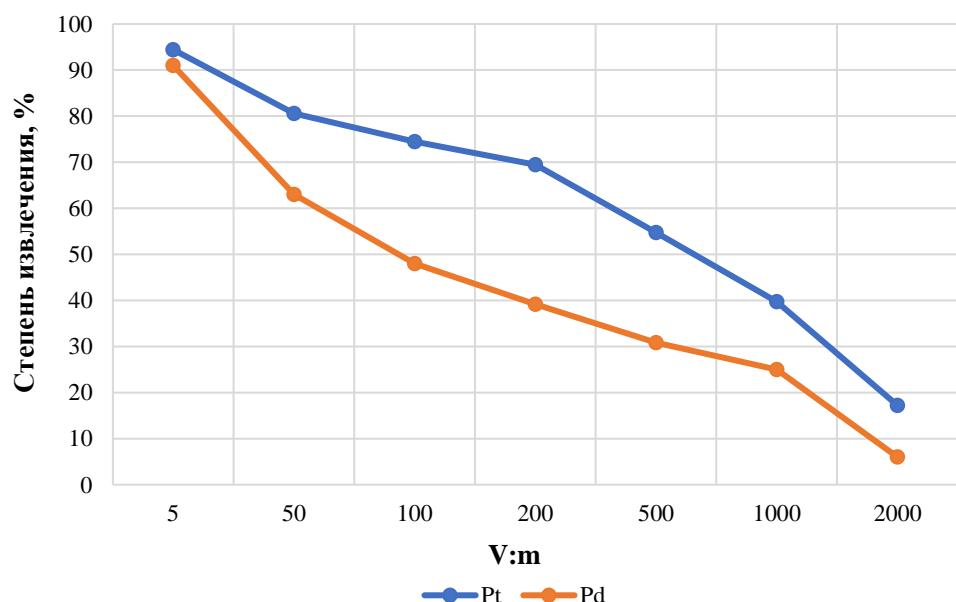


Рисунок 38 – Зависимости степени извлечения платины и палладия на ионите Seplite D194 от соотношения V:m из реального азотнокислого раствора (технологические условия:

продолжительность сорбции $\tau = 8$ ч; температура раствора
 $t = 25^{\circ}\text{C}$; скорость пропускания раствора $v = 1$ мл/сек)

При [98] поглощении платины и палладия на Seplite D194 получены типичные изотермы сорбции (рисунок 39), на которых можно выделить области применимости уравнений: Генри и Ленгмюра.

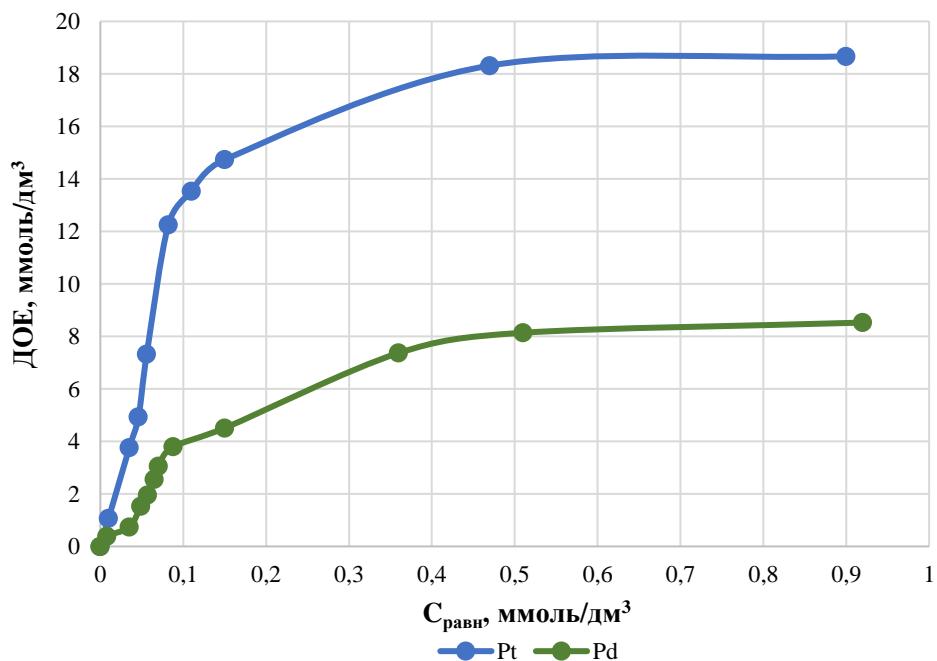


Рисунок 39 – Зависимости динамической обменной ёмкости ионита D194 от равновесных концентраций платины и палладия из реального азотнокислого маточного раствора (технологические условия: продолжительность сорбции $\tau = 8$ ч; температура раствора $t = 25^{\circ}\text{C}$; скорость пропускания раствора $v = 1$ мл/сек)

По мере сорбции ионита при $C_{\text{равн}} \leq 0,150 \text{ ммоль}/\text{дм}^3$ платины и $C_{\text{равн}} [124, 125] \leq 0,88 \text{ ммоль}/\text{дм}^3$ палладия коэффициент распределения возрастает ($K_{\text{pac}} = 106,25-416,11$ и $K_{\text{pac}} = 63,19-127,66$ для платины и палладия соответственно) (таблица 42). При [98] графическом решении изотермы сорбции платины и палладия из растворов (рисунки 38, 39) определены: константа Ленгмюра Q_s (ПДОЕ) ($Q_s = 18,67 \text{ ммоль}/\text{дм}^3$ для платины; $Q_s = 8,527 \text{ ммоль}/\text{дм}^3$ для палладия); показатель, характеризующий «сродство» ионита к извлекаемому элементу ($K_{\text{ads}} = 0,006 \text{ дм}^3/\text{ммоль}$ для платины; $K_{\text{ads}} = 0,008 \text{ дм}^3/\text{ммоль}$ для палладия); константа распределения (K_{pac}) (таблица 42), а также изотермы, которые удовлетворительно описываются уравнениями Ленгмюра для платины (96) и палладия (97), о чём свидетельствуют высокие значения коэффициента детерминации [98] ($R^2 = 0,98$).

$$A_{Pt} = 0,05 + \frac{1}{0,11} \quad (96)$$

$$A_{Pd} = 0,11 + \frac{1}{0,07} \quad (97)$$

Количественные характеристики сорбции платины и палладия в зависимости от значений pH раствора на ионит (при V:m = 5) представлены в таблице 43.

Таблица 43 – Извлечение платины и палладия при различных значениях pH (при V:m = 5)

| pH | Платина/палладий | | | |
|-----|---|------------|---|---|
| | C _{равн} , ммоль/дм ³ | η, % | Q _{равн} (ДОЕ), ммоль/дм ³ | K _{рас} = Q _{равн} /C _{равн} |
| 0,3 | 0,009/0,007 | 95,28/92,2 | 1,08/1,09 | 124,28/148,92 |
| 1,2 | 0,0097/0,008 | 94,72/92,0 | 1,077/1,09 | 110,54/145,04 |
| 2,5 | 0,01/0,008 | 94,44/91,0 | 1,05/1,08 | 105,0/128,23 |
| 3,2 | 0,018/0,011 | 90,28/88,0 | 1,03/1,07 | 57,15/94,61 |
| 4,1 | 0,02/0,015 | 89,00/84,0 | 1,01/1,04 | 49,79/69,39 |
| 5,3 | 0,022/0,018 | 88,06/80,5 | 1,0/1,02 | 45,36/55,82 |

Степень извлечения платины и палладия из раствора и значения ДОЕ для смолы Seplite D194 возрастают с увеличением кислотности раствора η = 88,06-95,28/80,5-92,2 % и ДОЕ = 1,0-1,08/1,02-1,09 ммоль/дм³ соответственно (рисунки 40 и 41).

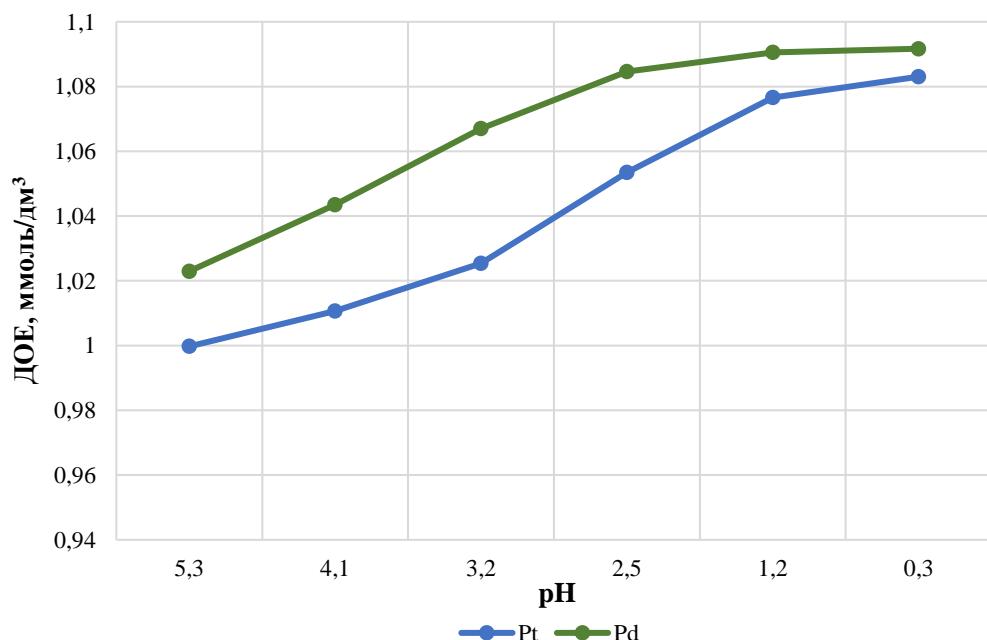


Рисунок 40 – Зависимость ДОЕ от pH (технологические условия: продолжительность сорбции $\tau = 8$ ч; температура раствора $t = 25$ °C; скорость пропускания раствора $v = 1$ мл/сек)

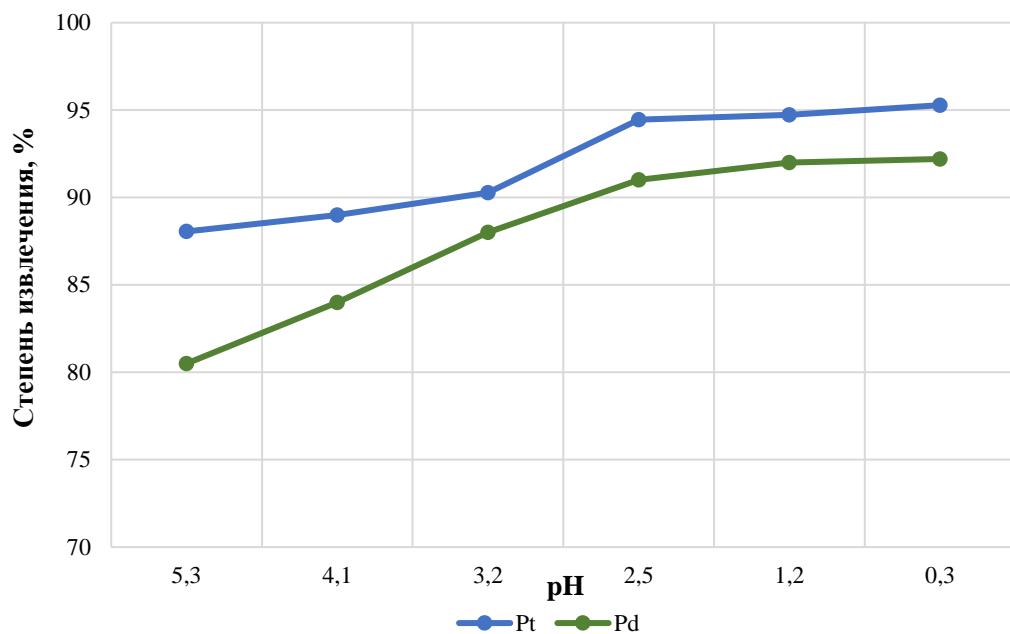


Рисунок 41 – Зависимость степени извлечения платины и палладия от pH (технологические условия: продолжительность сорбции $\tau = 8$ ч; температура раствора $t = 25$ °C; скорость пропускания раствора $v = 1$ мл/сек)

Таким образом, при сорбции платины и палладия из реального азотнокислого раствора на анионите Seplite D194 в динамических условиях определено, что максимальная ёмкость ионита достигает ПДОЕ = 18,67 ммоль/дм³ для платины, ПДОЕ = 8,527 ммоль/дм³ для палладия, что также не снижает значений максимальной обменной ёмкости, полученных при исследовании сорбции платины (IV) и палладия (II) для модельных растворов в статических условиях (ПСОЕ = 17,87 ммоль/дм³ для платины (IV), ПСОЕ = 4,56 ммоль/дм³ для палладия (II)).

Кроме того, наличие ионов ЦМ не оказывает влияния на процесс сорбции платины и палладия из реальных азотнокислых растворов в динамических условиях и на значение максимальной ёмкости ионита.

4.6 Исследование десорбции платины и палладия с насыщенного ионита Seplite D194

Платина и палладий в производстве в качестве продукции используется в аффинированном виде как порошок или металл, поэтому после сорбции поглощённые из маточных растворов

ПМ наиболее выгодно десорбировать, используя в качестве элюатов те же минеральные кислоты, которые являются основными в гидрометаллургическом переделе аффинажного производства.

Исходя из данного суждения, были изучены условия десорбции платины и палладия солянокислым и азотнокислым растворами при разных концентрациях кислот. Поскольку ПМ склонны к комплексообразованию, были исследованы условия извлечения платины в элюат кислотами с добавлением тиомочевины.

Десорбцию палладия и платины проводили (после предварительной промывки 18 % солянокислым / 21,1 % азотнокислым растворами соответственно для разных типов растворов) в динамических условиях при различной молярности десорбента (от 1 М до 6 М HCl/HNO₃) до получения наилучших показателей процесса (извлечения в элюат) и удельного объема.

Исходными насыщенными сорбентами послужили исследуемые аниониты Seplite D194 после проведения процесса сорбции с реальными солянокислым (с концентрацией Pt 0,027 г/дм³; Pd 0,012 г/дм³) и азотнокислым (с концентрацией Pt 0,057 г/дм³; Pd 0,010 г/дм³) растворами. Исходные характеристики насыщенных сорбентов приведены в таблице 44.

Таблица 44 – Исходные характеристики насыщенных сорбентов

| Марка ионита | Среда | Объем навески исследуемого ионита, мл | Содержание Pt в ионите, г | Содержание Pd в ионите, г |
|--------------|--------------|---------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Seplite D194 | Солянокислая | 50 | 3,3 | 1,4 |
| | Азотнокислая | | 6,9 | 1,2 |

В таблицах 45, 46 приводятся результаты десорбции платины и палладия с анионита Seplite D194, на рисунке 42 представлены соответствующие выходные кривые для ПМ.

Таблица 45 – Десорбция палладия солянокислым и азотнокислым растворами (расход исследуемого десорбирующего раствора — 250 мл)

| Десорбирующий раствор | ДОЕ, г/г | РOE ¹⁹ , г/г | Десорбировано Pd, г | Степень десорбции, % |
|-----------------------|----------|-------------------------|---------------------|----------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Солянокислый раствор | | | | |
| 1 M HCl | 3,4 | 4,8 | 0,86 | 61,4 |
| 2 M HCl | 5,4 | 7,6 | 1,36 | 97,5 |
| 3 M HCl | 5,4 | 7,6 | 1,36 | 97,6 |
| 4 M HCl | 5,4 | 7,6 | 1,36 | 97,8 |
| 5 M HCl | 5,4 | 7,6 | 1,36 | 97,8 |
| 6 M HCl | 5,5 | 7,7 | 1,37 | 98,0 |

¹⁹ Рабочая обменная ёмкость (РОЕ)

Продолжение таблицы 45

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------------------|-----|-----|------|------|
| Азотнокислый раствор | | | | |
| 1 М HNO ₃ | 3,7 | 5,2 | 0,92 | 76,4 |
| 2 М HNO ₃ | 4,5 | 6,3 | 1,13 | 94,8 |
| 3 М HNO ₃ | 4,6 | 6,4 | 1,14 | 95,2 |
| 4 М HNO ₃ | 4,6 | 6,4 | 1,14 | 95,7 |
| 5 М HNO ₃ | 4,6 | 6,4 | 1,15 | 96,1 |
| 6 М HNO ₃ | 4,6 | 6,4 | 1,15 | 96,4 |

Таблица 46 – Десорбция платины солянокислым и азотнокислым растворами (расход десорбирующего раствора — 250 мл)

| Десорбирующий раствор | ДОЕ, г/г | РОЕ, г/г | Десорбировано Pt, г | Степень десорбции, % |
|------------------------------------|----------|----------|---------------------|----------------------|
| Солянокислый раствор | | | | |
| 1 М HCl | 0,1 | 0,1 | 0,02 | 0,6 |
| 2 М HCl | 0,2 | 0,3 | 0,05 | 1,4 |
| 3 М HCl | 1,1 | 1,6 | 0,28 | 8,4 |
| 4 М HCl | 3,6 | 5,0 | 0,90 | 27,2 |
| 5 М HCl | 7,0 | 9,9 | 1,76 | 53,4 |
| 6 М HCl | 9,6 | 13,4 | 2,39 | 72,5 |
| 6 М HCl + 0,11 % Thio | 12,8 | 17,9 | 3,19 | 96,8 |
| Азотнокислый раствор | | | | |
| 1 М HNO ₃ | 0,2 | 0,3 | 0,06 | 0,9 |
| 2 М HNO ₃ | 0,6 | 0,8 | 0,14 | 2,1 |
| 3 М HNO ₃ | 2,5 | 3,5 | 0,63 | 9,2 |
| 4 М HNO ₃ | 9,6 | 13,4 | 2,39 | 34,7 |
| 5 М HNO ₃ | 19,1 | 26,7 | 4,77 | 69,2 |
| 6 М HNO ₃ | 23,7 | 33,2 | 5,93 | 86,0 |
| 6 М HNO ₃ + 0,11 % Thio | 27,4 | 38,4 | 6,85 | 99,3 |

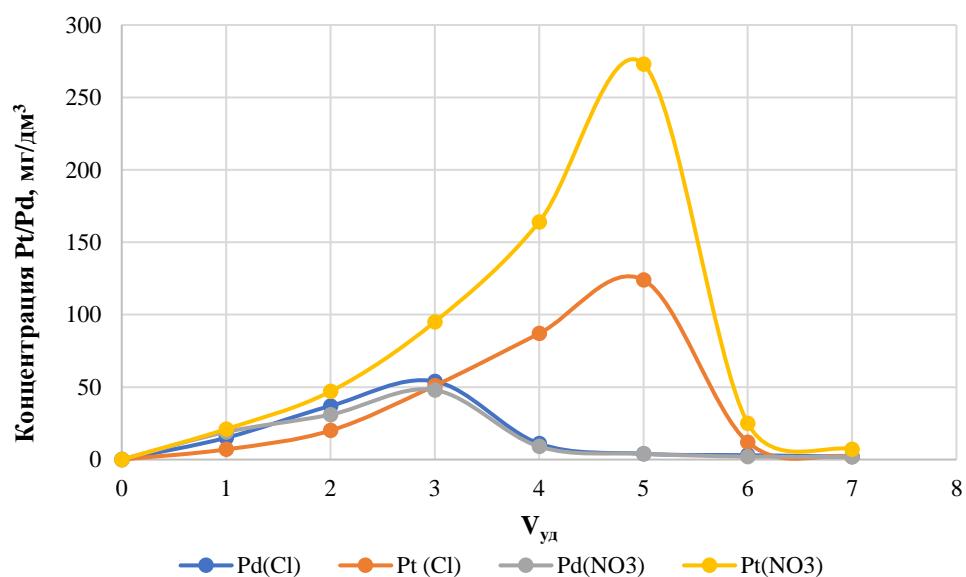


Рисунок 42 – Выходные кривые десорбции платины и палладия с анионита Seplite D194,

$V_{уд}$ – отношение объёма раствора к объёму ионита

Очевидно, что поглощённые на сорбенте платины и палладий хорошо десорбируются соляно- и азотнокислыми растворами: наилучшая степень десорбции была достигнута при использовании десорбирующего солянокислого и азотнокислого растворов — 2 М HCl/HNO₃ для палладия и 6 М HCl/ HNO₃ и 0,11 % раствора тиомочевины для платины. Повышение концентрации десорбента повышает значение степени извлечения ПМ.

Определено, что разделение платины и палладия достигается за счёт разной степени извлечения при одинаковой молярности раствора. Так, было отмечено, что при 2 М десорбента для палладия степень извлечения является наилучшей, поскольку позволяет достаточно максимально извлечь палладий с минимальным извлечением платины. Данное наблюдение легло в основу разработки технологической схемы.

Практически полная десорбция платины может быть достигнута при пропускании 1 объёма десорбирующего раствора на 1 объём сорбента в течение 5 циклов, палладия — 3 циклов. Соответственно, расход соляной кислоты на единицу (г) поглощённой платины, палладия 22,6 дм³, азотной кислоты 22,7 дм³, тиомочевины 5,6 дм³. В непрерывном процессе расход кислот будет меньше за счёт применения промывных растворов аффинажного передела. Для десорбции целесообразно применять солянокислые и азотнокислые растворы с концентрацией кислоты не ниже 195,8 г/л и 248,1 г/л соответственно.

Полученные результаты свидетельствуют об эффективности предложенного метода процесса десорбции с использованием анионита Seplite D194.

После десорбции платины и палладия на сорбенте остаётся некоторое количество металла. Для удовлетворительного протекания процессов сорбции — десорбции, во избежание их накопления от цикла к циклу, сорбент необходимо регенерировать соляной / азотной кислотой.

Сорбент регенерируют 10 % раствором HCl / HNO₃ в соотношении V:m = 5:1, температуре t = 35 ± 5 °C и продолжительности процесса τ = 7,5-8 ч²⁰. Промывной раствор накапливают в накопительной ёмкости: при содержании Pt ≥ 0,005 г/дм³ и Pd ≥ 0,005 г/дм³ направляют на доизвлечение платины и палладия на вторую ионообменную колонну, при содержании Pt < 0,005 г/дм³ и Pd < 0,005 г/дм³ направляют на процесс нейтрализации гидроксидом натрия.

²⁰ За указанный промежуток времени регенерирующий раствор проходит большее количество циклов, чем при сорбции / десорбции, что обеспечивает восстановление ионита для проведения последующих сорбционных процессов. Процесс регенерации ионита проводится при достижении полной динамической обменной ёмкости (ПДОЕ). Время достижения ПДОЕ для солянокислых и азотнокислых растворов описано в п. 5.1.

Выводы по главе 4

1. Установлено, что высокой избирательностью к платине и палладию при сорбции из низкоконцентрированных солянокислых и азотнокислых растворов аффинажа обладает слабоосновный анионит макропористой стирол-дивинилбензолной матрицы Seplite D194.

2. а) Выявлены ряды селективности сорбентов к сорбтивам в солянокислых растворах:

– для Pt (IV): Seplite D194 > TOKEM-320 > Seplite LSC720 > TOKEM-800 > Seplite LSC668 > Seplite MA9400 > AB-17-8 > Seplite LSC724;

– для Pt (II): Seplite D194 > Seplite LSC720 > TOKEM-320 > TOKEM-800 > Seplite MA9400 > Seplite LSC668 > Seplite LSC724 > AB-17-8;

– для Pd (II): Seplite MA9400 > Seplite D194 > Seplite LSC668 > Seplite LSC724 > Seplite LSC720 > TOKEM-800 > TOKEM-320 > AB-17-8.

б) Выявлены ряды селективности сорбентов к сорбтивам в азотнокислых растворах:

– для Pt (IV): Seplite D194 > Seplite LSC720 > Seplite MA9400 > Seplite LSC724 > TOKEM-800 > AB-17-8 > TOKEM-320;

– для Pd (II): Seplite LSC724 > Seplite D194 > TOKEM-800 > TOKEM-320 > AB-17-8 > Seplite MA9400 > Seplite LSC720.

4. По данным исследования сорбции платины (IV), (II) и палладия (II) построены изотермы сорбции для модельных и реальных солянокислых и азотнокислых растворов с выделением [18] области применимости уравнений Генри и Ленгмюра. Определено, что максимальная обменная ёмкость ионита D194 составляет ПДОЕ = 7,14 ммоль/дм³ для платины и ПДОЕ = 5,19 ммоль/дм³ для палладия реального солянокислого раствора; ПДОЕ = 18,67 ммоль/дм³ для платины и ПДОЕ = 8,527 ммоль/дм³ для палладия реального азотнокислого раствора. Отмечено, что наличие ионов ЦМ не оказывает влияния на процесс сорбции платины и палладия из реальных растворов в динамических условиях и на значение максимальной обменной ёмкости.

5. По результатам кинетических исследований сорбции платины и палладия из солянокислых и азотнокислых растворов определено, что скорость сорбции на анионите Seplite D194 лимитируется плёночной диффузией, поскольку метод прерывания показал отсутствие перегиба кривой поглощения при зависимости $Q_t/Q_\infty = f(t)$, прямолинейной зависимости $-lg(1-F) = f(t)$. Установлены значения коэффициентов диффузии для платины и палладия, равные $n \cdot (10^{-4} - 10^{-5}) \text{ см}^2/\text{с}$, энергии активации 47-81 кДж/моль и критерия Био 0,003-0,04, характеризующие внешнедиффузионный характер сорбции.

6. Рекомендованы следующие технологические режимы процесса сорбции: температура раствора от 25 до 50 °C, pH = 2,1...2,8, соотношение объёма раствора к массе сухого сорбента V:m = 5, производительность по раствору Π = 6,25 м³/ч, скорость подачи раствора V = 480 л/ч, скорость фильтрования v = 2,89...3,19 м/ч, пропускание 1 объёма низкоконцентрированного раствора осуществляется одним циклом через две ионообменных колонны (объём сухого ионита в одной колонне составляет 1 м³).

7. Установлено, что наиболее эффективным элюентом для палладия, обеспечивающим практически полную его десорбцию (степень десорбции $\theta_{\text{Pd}}(\text{HCl}) = 97,5\%$ и $\theta_{\text{Pd}}(\text{HNO}_3) = 94,8\%$), является 2M раствор соляной / азотной кислоты (в зависимости от переработки исходного низкоконцентрированного раствора), а наилучшая степень десорбции платины (степень десорбции $\theta_{\text{Pt}}(\text{HCl}) = 96,8\%$ и $\theta_{\text{Pt}}(\text{HNO}_3) = 99,3\%$) может быть достигнута при использовании в качестве десорбирующего раствора – 6 M раствора соляной / азотной кислоты с добавлением раствора тиомочевины $C_{\text{Thio}} = 0,11\%$.

8. Рекомендованы следующие технологические режимы процесса десорбции: скорость пропускания десорбирующего раствора – 1 мл/мин, температура раствора t = 25 °C, соотношение объёма десорбирующего раствора к навеске сорбента V:m = 2, $C_{\text{HCl}} \geq 195,8$ г/л, $C_{\text{HNO}_3} \geq 248,1$ г/л, пропускание 1 объёма десорбирующего раствора выполняется в течение 5 циклов для платины и 3 циклов — для палладия при продолжительности 1 цикла $\tau = 40$ мин, $\text{POE}_{\text{Pd}}(\text{HCl}) = 7,6$ г/г, $\text{POE}_{\text{Pd}}(\text{HNO}_3) = 6,3$ г/г, $\text{POE}_{\text{Pt}}(\text{HCl}) = 17,9$ г/г, $\text{POE}_{\text{Pt}}(\text{HNO}_3) = 38,4$ г/г.

ГЛАВА 5. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ И ВНЕДРЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ ИЗ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ АФФИНАЖА

На основании полученных результатов исследования по предложенной сорбционной технологии извлечения ПМ из солянокислых и азотнокислых растворов были определены технологические режимы процессов, которые необходимо было проверить в опытно-промышленном масштабе и при их подтверждении / корректировке внедрить в производство.

5.1 Проведение и результаты опытно-промышленных испытаний (ОПИ) сорбционной технологии извлечения платины и палладия из низкоконцентрированных растворов аффинажа

При проведении сорбции платиновых металлов в опытно-промышленном масштабе использовали реальные солянокислые растворы, полученные после цементации алюминием, и азотнокислые, произведённые после осаждения палладия хлоридом аммония, а также солянокислые растворы, произведённые путём выщелачивания платино-палладиевых гранул беспробных, осаждения палладия хлоридом аммония, химический состав которых приведён в п. 2.1. Температура солянокислых растворов на выходе процессов составляет около 80 °C, азотнокислых – 25 °C.

Технологическая схема переработки платинусодержащих низкоконцентрированных растворов аффинажа разработана с использованием слабоосновного ионита Seplite D194.

Методика подготовки ионита описана в п. 2.6.1. Перед контактом с продуктивными растворами ионит сорбционных колонн № 1, № 2, № 3 переводили в Cl⁻-форму для переработки солянокислых растворов, соответственно, сорбент сорбционных колонн № 4, № 5, № 6 — в NO₃⁻-форму для переработки азотнокислых растворов.

Сорбционный цикл проводится в цепочке из трёх колонных агрегатов с неподвижным слоем ионита. Подача исходного и десорбирующего раствора осуществляется в сорбционную колонну сверху. Сорбцию проводили при температуре $t = 25\dots50\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH = 2,2…2,8 солянокислых растворов и pH = 2,3…2,8 азотнокислых растворов, производительностью по раствору 6,25 м³/ч с использованием сорбционных установок – пульсационных колонн с насадками КРИМЗ²¹ из полипропилена диаметром 0,8 м и высотой 3,9 м, объёмом сухого сорбента 1 м³ (объём ионита при равновесной влажности в Cl⁻ форме 1,49 м³, в NO₃⁻ форме 1,5 м³).

²¹ Пульсационные колонны с насадками КРИМЗ, находящимися в колонне на равном расстоянии друг от друга и обладающими наклонными лопатками, обеспечивают при потоке жидкости турбулентное перемешивание потока, что создаёт максимально благоприятные условия для массообмена при плёночной диффузии.

В случае сорбции платины солянокислого раствора при скорости подачи раствора 480 л/ч момент проскока наступает через 209 ч, а время достижения полной динамической обменной ёмкости (ПДОЕ) составляет 312 ч. Относительно сорбции платины азотнокислого раствора момент проскока следует через 100 ч, а момент выравнивания концентрации иона платины в исходном растворе и фильтрате наступает через 149 ч. Сорбционный процесс проходит следующим образом: при появлении проскока по платине в колонне № 1/№ 2 (для солянокислых растворов) и в колонне № 4/№ 5 (для азотнокислых растворов) раствор поступает в резервные колонны № 3 и № 6, соответственно, для обеспечения непрерывности производственного процесса.

После прохождения каждой колонны от рафината осуществляли отбор пробы через кран отбора проб для анализа химического состава раствора. Результаты опытно-промышленных испытаний приведены в Приложении Б (таблицы 56-59).

После проведения процесса сорбции в колонне осуществляют промывку ионита раствором кислоты в направлении снизу-вверх пятью объёмами дистиллированной воды и двумя объёмами 5 % раствором соляной (для хлоридных растворов)/азотной кислоты (для нитратных растворов). Промывной раствор, выходящий из колонны, с содержанием платины до 0,0002 г/дм³ и палладия до 0,0003 г/дм³ направляют на нейтрализацию. Рафинат основного этапа сорбции и промывки с содержанием платины 0,001 г/дм³ (солянокислого раствора) и 0,002 г/дм³ (азотнокислого раствора), палладия менее 0,001 г/дм³ (солянокислого и азотнокислого раствора) направляют в ёмкость-отстойник, а затем на стадию нейтрализации.

По завершении процесса проводят десорбцию в два этапа. На первом этапе десорбируют палладий 2 М раствором соляной кислоты (для солянокислых растворов) и 2 М раствором азотной кислоты (для азотнокислых растворов). Десорбцию платины проводят следующим этапом 0,11 % раствором тиомочевины и 6 М HCl (для солянокислых растворов)/6 М HNO₃ (для азотнокислых растворов).

При достижении ПДОЕ проводят противоточную регенерацию ионита 10 % раствором соляной кислоты (в случае хлоридных растворов) и 10 % раствором азотной кислоты (для нитратных растворов) в течение 7,5-8 ч.

Производительность колонны по солянокислому раствору при извлечении платины 90,64 % и палладия 88,20 % составит в год 92,5 %, по азотнокислому — при извлечении платины 94,95 % и палладия [1] 94,40 % — 88,30 % (количество рабочих часов в году на аффинажном производстве — 8760).

Полученные результаты разработанной технологии были положены в основу разработки секрета производства (Свидетельство о регистрации ноу-хау представлено в Приложении В).

В соответствии с полученными результатами ОПИ для проведения статистической обработки была составлена выборка из 60 наблюдений процесса сорбции платины и палладия из

низкоконцентрированного солянокислого раствора и 60 наблюдений процесса сорбции ПМ из низкоконцентрированного азотнокислого раствора при прохождении раствора через две ионообменные колонны. Статистическая обработка результатов ОПИ проводилась в статистическом программном пакете R версии 4.3.1. с помощью инструментария множественной линейной регрессии (МНК), оценка которой представлена в Приложении Г.

Согласно результатам регрессионного анализа были построены математические модели (для низкоконцентрированных солянокислого (95) и азотнокислого растворов (96) (химический состав растворов представлен в главе 2)) и определены оптимальные технологические режимы процесса сорбции (результаты были включены в разработку программ ЭВМ (Приложение Д) [132-135]):

$$\log(\text{doe}_i) = 11,5 + 0,03 \cdot \text{tempC}_i - 0,0004 \cdot \text{tempC}_i^2 - 2,19 \cdot \log(\text{duration}_i) - 0,84 \cdot \text{sFiltr}_i + 0,004 \cdot \text{pH}_i - 0,02 \cdot \text{pd}0 + \varepsilon_i \quad (95)$$

$$\log(\text{doe}_i) = 8,44 - 0,02 \cdot \text{tempC}_i + 0,0003 \cdot \text{tempC}_i^2 - 1,39 \cdot \log(\text{duration}_i) - 0,36 \cdot \text{sFiltr}_i - 0,21 \cdot \text{pH}_i + 0,01 \cdot \text{pd}0 + \varepsilon_i \quad (96)$$

где i – Pt/Pd;

зависимые переменные (Y):

doe – динамическая обменная ёмкость (ДОЕ), ммоль/дм³;

независимые переменные (X):

tempC – температура, °C;

sFiltr – скорость фильтрования, м/ч;

duration – продолжительность сорбции, ч;

pH – водородный показатель;

pd0 – начальная концентрация палладия в растворе, мг/дм³;

ε_i – остатки регрессионной модели.

Важно отметить, что при построении регрессионных уравнений были выполнены следующие преобразования:

1) Логарифмическое преобразование переменных doe и duration. С одной стороны, такой подход нужен для приведения размерностей переменных к сопоставимым шкалам, а также контроля над возможным эффектом гетероскедастичности (п. 2.4.3). С другой стороны, в данном

случае коэффициент β_3 интерпретируется как показатель эластичности ДОЕ по длительности производственного процесса²².

2) Зависимость ДОЕ от температуры процесса рассматривается в нелинейном (квадратичном) формате, что позволяет определять оптимальную (исходя из формулы точки экстремума параболы) температуру, которая в случае типовой спецификации (21) будет определяться по формуле 98:

$$t_{\text{опт}}^o = -\frac{\beta_1}{2 \cdot \beta_2} \quad (98)$$

Кроме того, стоит отметить, что рассчитанные в программном пакете R коэффициенты β , интерпретируемые как показатели эластичности, играют важную роль в разработке технологии и показывают чувствительность одной переменной при изменении другой. Так, например, такая переменная, как продолжительность процесса (duration) в солянокислом растворе имеет коэффициент -2,19 — это означает, что с увеличением длительности процесса на 1 %, в среднем, ДОЕ платины в солянокислом растворе снижается на 2,19 %, а продолжительность процесса (duration) в азотнокислом растворе имеет коэффициент [18] -1,39 — это означает, что с увеличением длительности процесса на 1 %, в среднем, ДОЕ платины в солянокислом растворе снижается на 1,39 %. Исходя из полученных результатов статистической обработки, можно сделать вывод, что чем относительно быстрее будет происходить процесс сорбции, тем выше будет показатель ДОЕ. Таким образом, рассчитанные данные были положены в основу при выборе сорбционного оборудования для обеспечения оптимальных производственных показателей.

Результаты статистической обработки свидетельствуют о том, что максимальное значение динамической обменной ёмкости на уровне $\text{ДОЕ}_{\text{Pt}} = 9,910 \text{ ммоль}/\text{дм}^3$, $\text{ДОЕ}_{\text{Pd}} = 9,910 \text{ ммоль}/\text{дм}^3$ для переработки солянокислого раствора и $\text{ДОЕ}_{\text{Pt}} = 15,697 \text{ ммоль}/\text{дм}^3$, $\text{ДОЕ}_{\text{Pd}} = 5,703 \text{ ммоль}/\text{дм}^3$ для переработки азотнокислого раствора достигается при температуре $t = 36 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, продолжительности процесса $\tau = 1,5 \text{ ч}$, $\text{pH} = 2,3 \dots 2,5$.

По итогу проведённых ОПИ на производственной площадке АО «Московский завод по обработке специальных сплавов» был составлен акт об испытании и внедрении технологии извлечения платины и палладия из промышленных маточных растворов аффинажа от 06.02.2023 г. (Приложение Е) и разработана технологическая инструкция № ТИ 001-2023 от 16.02.2023 г.

²² Как известно, в т.н. лог-лог модели, если зависимая и какая-то независимая переменная измерены в логарифмической шкале, то коэффициент перед такой независимой переменной интерпретируется как эластичность реакции.

(Приложение Ж), включающая в себя информацию о требованиях к сырью, материалам, детальное описание технологического процесса, требованиях к готовой продукции.

Принципиальные технологические схемы переработки низкоконцентрированных платинусодержащих солянокислых и азотнокислых растворов аффинажа представлены на рисунках 43 и 44.

По итогу проведения ОПИ были получены платина аффинированная марки Пла-2 и палладий аффинированный марки ПдА-2 в порошке, соответствующие ГОСТ 31290-2018, ГОСТ 31291-2018 (рисунки 45 и 46).



Рисунок 45 – Платина аффинированная марки Пла-2 в порошке (ГОСТ 31290-2018)



Рисунок 46 – Палладий аффинированный марки ПдА-2 в порошке (ГОСТ 31291-2018)

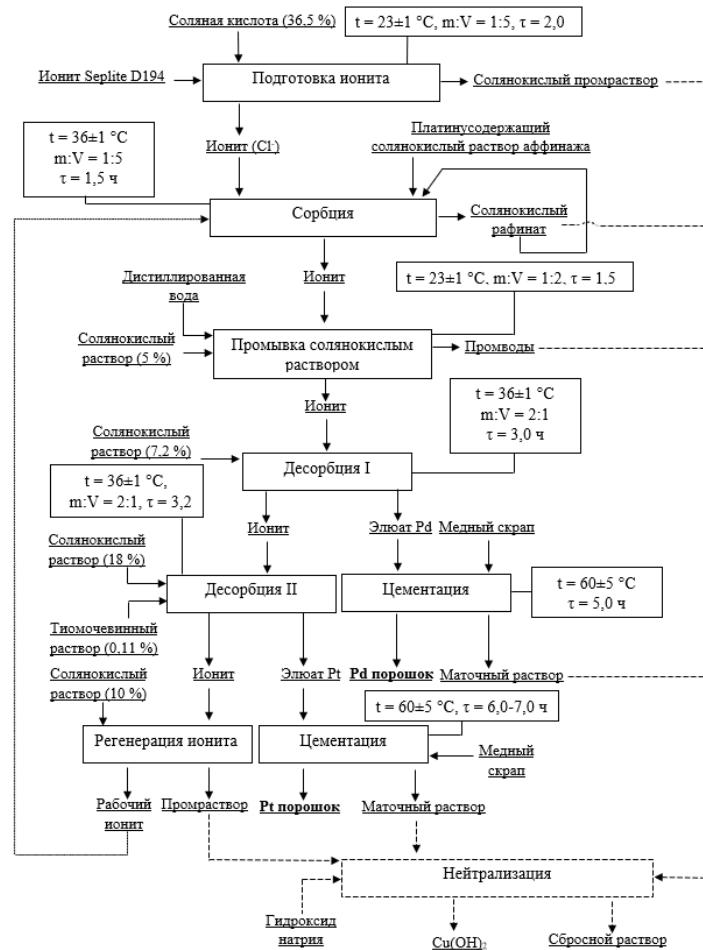


Рисунок 43 – Технологическая схема переработки низкоконцентрированных платинусодержащих солянокислых растворов аффинажа

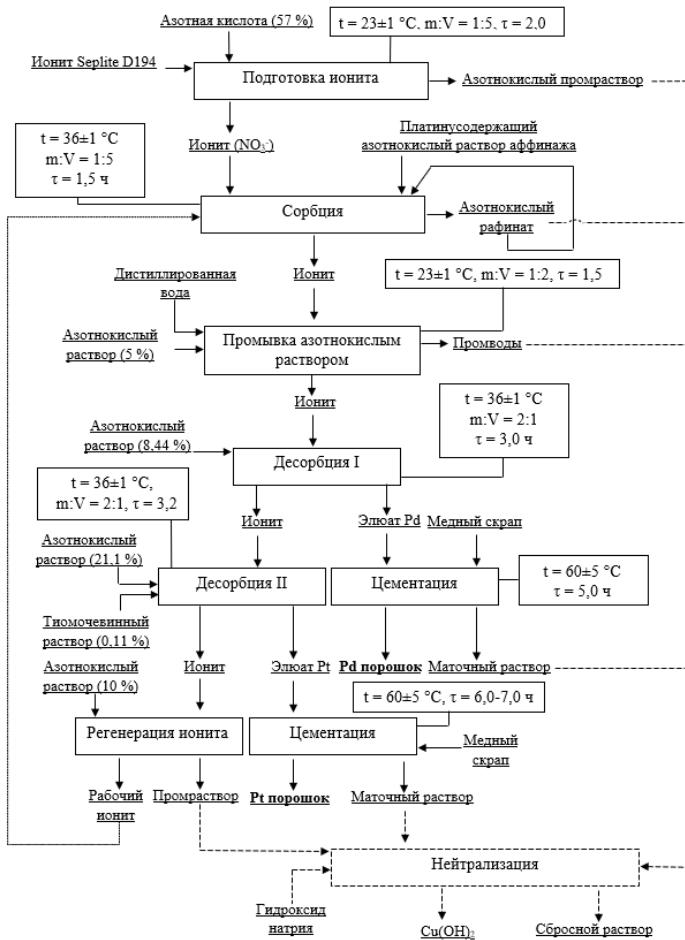


Рисунок 44 – Технологическая схема переработки низкоконцентрированных платинусодержащих азотнокислых растворов аффинажа

Результаты спектрального анализа, выполненного на рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-7000P аттестованной лабораторией по контролю производства АО «МЗСС», представлены в таблице 47.

Таблица 47 – Результаты спектрального анализа платины аффинированной марки Пла-2 и палладия аффинированного марки ПдА-2 в порошке

| Хим. элемент ²³ | Pt | Pd | Au | Ag | Cu | Zn | Fe | Al | Прочее |
|--|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| Платина аффинированная Пла-2 (переработка солянокислого раствора) | | | | | | | | | |
| Содерж. ²⁴ , % | 99,95 | 0,032 | <0,001 | <0,001 | 0,0054 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,0076 |
| Платина аффинированная Пла-2 (переработка азотнокислого раствора) | | | | | | | | | |
| Содерж., % | 99,94 | 0,038 | <0,001 | <0,001 | 0,0059 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,0111 |
| Палладий аффинированный ПдА-2 (переработка солянокислого раствора) | | | | | | | | | |
| Содерж., % | 0,03 | 99,951 | <0,001 | <0,001 | 0,0052 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,0088 |
| Палладий аффинированный ПдА-2 (переработка азотнокислого раствора) | | | | | | | | | |
| Содерж., % | 0,039 | 99,948 | <0,001 | <0,001 | 0,006 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,002 |

²³ Сокращено от «химический элемент».

²⁴ Сокращено от «содержание».

5.2 Материальный баланс

Материальный баланс и извлечение платины и палладия из низкоконцентрированных платинусодержащих солянокислых и азотнокислых растворов аффинажа представлен в таблицах 48 и 49.

Таблица 48 – Материальный баланс и извлечение платины и палладия из низкоконцентрированных платинусодержащих солянокислых растворов аффинажа на операциях

| Передел | Наименование исходных веществ и продуктов | Масса, г (Объём, дм ³) | Содержание, % (г/дм ³) | | Масса, г | | Извлечение, % | |
|-------------------|---|---------------------------------------|------------------------------------|--------|----------|------|---------------|------|
| | | | Pt | Pd | Pt | Pd | Pt | Pd |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Подготовка ионита | Анионит D194 (2 рабочие ионообменные колонны) | 3000,0 | - | - | - | - | - | - |
| | Соляная кислота HCl (36,5 %) | 15000,0 | - | - | - | - | - | - |
| | Ионит, насыщенный ионами Cl ⁻ | 3000,0 | - | - | - | - | - | - |
| | Солянокислый промраствор | 15000,0 | - | - | - | - | - | - |
| Сорбция | Низкоконцентрированный платинусодержащий солянокислый раствор | 7500,0 | 0,027 | 0,012 | 202,5 | 90,0 | - | - |
| | Ионит, насыщенный ионами Cl ⁻ | 3000,0 | - | - | - | - | - | - |
| | Солянокислый рафинат | 7500,0 | 0,001 | 0,0007 | 6,9 | 5,2 | - | - |
| | Ионит | 3000,0 | 6,5 | 2,8 | 195,6 | 84,8 | 96,6 | 94,2 |

Продолжение таблицы 48

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---------------------|--|--------|--------|--------|-------|------|-------|------|
| Кислая промывка | Ионит | 3000,0 | 6,5 | 2,8 | 195,6 | 84,8 | - | - |
| | Дистиллированная вода | 5700,0 | - | - | - | - | - | - |
| | Раствор HCl (5 %) | 300,0 | - | - | - | - | - | - |
| | Солянокислый промывной раствор | 6000,0 | 0,0002 | 0,0003 | 1,2 | 1,8 | 0,6 | 2,1 |
| | Ионит | 3000,0 | 6,5 | 2,8 | 194,4 | 83,0 | - | - |
| Десорбция палладия | Ионит | 3000,0 | 6,5 | 2,8 | 194,4 | 83,0 | - | - |
| | Раствор HCl (7,2 %) | 1500,0 | - | - | - | - | - | - |
| | Элюат Pd | 1500,0 | 0,001 | 0,054 | 1,7 | 80,6 | 0,9 | 97,1 |
| | Ионит | 3000,0 | 6,4 | 0,08 | 192,7 | 2,4 | - | - |
| Десорбция платины | Ионит | 3000,0 | 6,4 | 0,08 | 192,7 | 2,4 | - | - |
| | Раствор HCl (18,0 %) | 750,0 | - | - | - | - | - | - |
| | Раствор тиомочевины (0, 11 %) | 750,0 | - | - | - | - | - | - |
| | Ионит | 3000,0 | 0,2 | 0,04 | 7,3 | 1,3 | - | - |
| | Элюат Pt | 1500,0 | 0,124 | 0,001 | 185,4 | 1,1 | 96,2 | 45,8 |
| Цементация платины | Элюат Pt | 1500,0 | 0,124 | 0,001 | 185,4 | 1,1 | - | - |
| | Медный скрап | 1000,0 | - | - | - | - | - | - |
| | Платина аффинированная в порошке (w = 19 %) | 225,8 | 99,9 | 0,044 | 183,5 | 0,08 | 99,0 | 7,3 |
| | Маточный раствор | 1500,0 | 0,001 | 0,001 | 1,9 | 1,02 | - | - |
| Цементация палладия | Элюат Pd | 1500,0 | 0,001 | 0,054 | 1,7 | 80,6 | - | - |
| | Медный скрап | 1000,0 | - | - | - | - | - | - |
| | Палладий аффинированный в порошке (w = 21 %) | 96,0 | 99,9 | 0,050 | 0,04 | 79,3 | 2,4 | 98,4 |
| | Маточный раствор | 1500,0 | 0,001 | 0,001 | 1,66 | 1,3 | - | - |
| | | | | | | | 90,64 | 88,2 |

Таблица 49 – Материальный баланс и извлечение платины и палладия из низкоконцентрированных платинусодержащих азотнокислых растворов аффинажа на операциях

| Передел | Наименование исходных веществ и продуктов | Масса, г (Объём, дм ³) | Содержание, % (г/дм ³) | | Масса, г | | Извлечение, % | |
|--------------------|---|---------------------------------------|------------------------------------|--------|----------|------|---------------|------|
| | | | Pt | Pd | Pt | Pd | Pt | Pd |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Подготовка ионита | Анионит D194 (2 рабочие ионообменные колонны) | 3000,0 | - | - | - | - | - | - |
| | Азотная кислота HNO ₃ (57 %) | 15000,0 | - | - | - | - | - | - |
| | Ионит, насыщенный ионами NO ₃ ⁻ | 3000,0 | - | - | - | - | - | - |
| | Азотнокислый промрас- твор | 15000,0 | - | - | - | - | - | - |
| Сорбция | Низкоконцентрированный платинусодержащий азотнокислый раствор | 7500,0 | 0,057 | 0,010 | 427,5 | 75,0 | - | - |
| | Ионит, насыщенный ионами NO ₃ ⁻ | 3000,0 | - | - | - | - | - | - |
| | Азотнокислый рафинат | 7500,0 | 0,002 | 0,0002 | 12,0 | 1,2 | - | - |
| | Ионит | 3000,0 | 13,9 | 2,5 | 415,5 | 73,8 | 97,2 | 98,4 |
| Кислая промывка | Ионит | 3000,0 | 13,9 | 2,5 | 415,5 | 73,8 | - | - |
| | Дистиллированная вода | 5700,0 | - | - | - | - | - | - |
| | Раствор HNO ₃ (5 %) | 300,0 | - | - | - | - | - | - |
| | Азотнокислый промывной раствор | 6000,0 | 0,0002 | 0,0003 | 1,4 | 1,9 | 0,3 | 2,6 |
| | Ионит | 3000,0 | 13,8 | 2,4 | 414,1 | 71,9 | - | - |
| Десорбция палладия | Ионит | 3000,0 | 13,8 | 2,4 | 414,1 | 71,9 | - | - |
| | Раствор HNO ₃ (8,44 %) | 1500,0 | - | - | - | - | - | - |
| | Элюат Pd | 1500,0 | 0,001 | 0,047 | 1,2 | 71,0 | 0,3 | 94,2 |
| | Ионит | 3000,0 | 13,8 | 0,03 | 412,9 | 0,9 | - | - |

Продолжение таблицы 49

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---------------------|--|--------|-------|--------|-------|------|-------|-------|
| Десорбция платины | Ионит | 3000,0 | 13,8 | 0,03 | 412,9 | 0,9 | - | - |
| | Раствор HNO_3 (21,1 %) | 750,0 | - | - | - | - | - | - |
| | Раствор тиомочевины (0, 11 %) | 750,0 | - | - | - | - | - | - |
| | Ионит | 3000,0 | 0,9 | 0,7 | 3,7 | 0,5 | - | - |
| | Элюат Pt | 1500,0 | 0,273 | 0,0003 | 409,2 | 0,4 | 99,1 | 44,4 |
| Цементация платины | Элюат Pt | 1500,0 | 0,273 | 0,0003 | 409,2 | 0,4 | - | - |
| | Медный скрап | 1000,0 | - | - | - | - | - | - |
| | Платина аффинированная в порошке (w = 18 %) | 479,2 | 99,95 | 0,050 | 405,9 | 0,2 | 99,2 | 50,0 |
| | Маточный раствор | 1500,0 | 0,002 | 0,0001 | 3,3 | 0,2 | - | - |
| Цементация палладия | Элюат Pd | 1500,0 | 0,001 | 0,047 | 1,2 | 71,0 | - | - |
| | Медный скрап | 1000,0 | - | - | - | - | - | - |
| | Палладий аффинирован- ный в порошке (w = 19 %) | 84,0 | 99,96 | 0,04 | 0,03 | 70,6 | 2,5 | 99,5 |
| | Маточный раствор | 1500,0 | 0,001 | 0,0003 | 1,17 | 0,4 | - | - |
| | | | | | | | 94,95 | 94,40 |

5.3 Аппаратурная схема технологического оборудования

На рисунке 47 представлена аппаратурная схема производства платины аффинированной марки ПлА-2 и палладия аффинированного марки ПдА-2, соответствующих ГОСТ 31290-2018, ГОСТ 31291-2018, из низкоконцентрированных платинусодержащих солянокислых и азотнокислых растворов аффинажа.

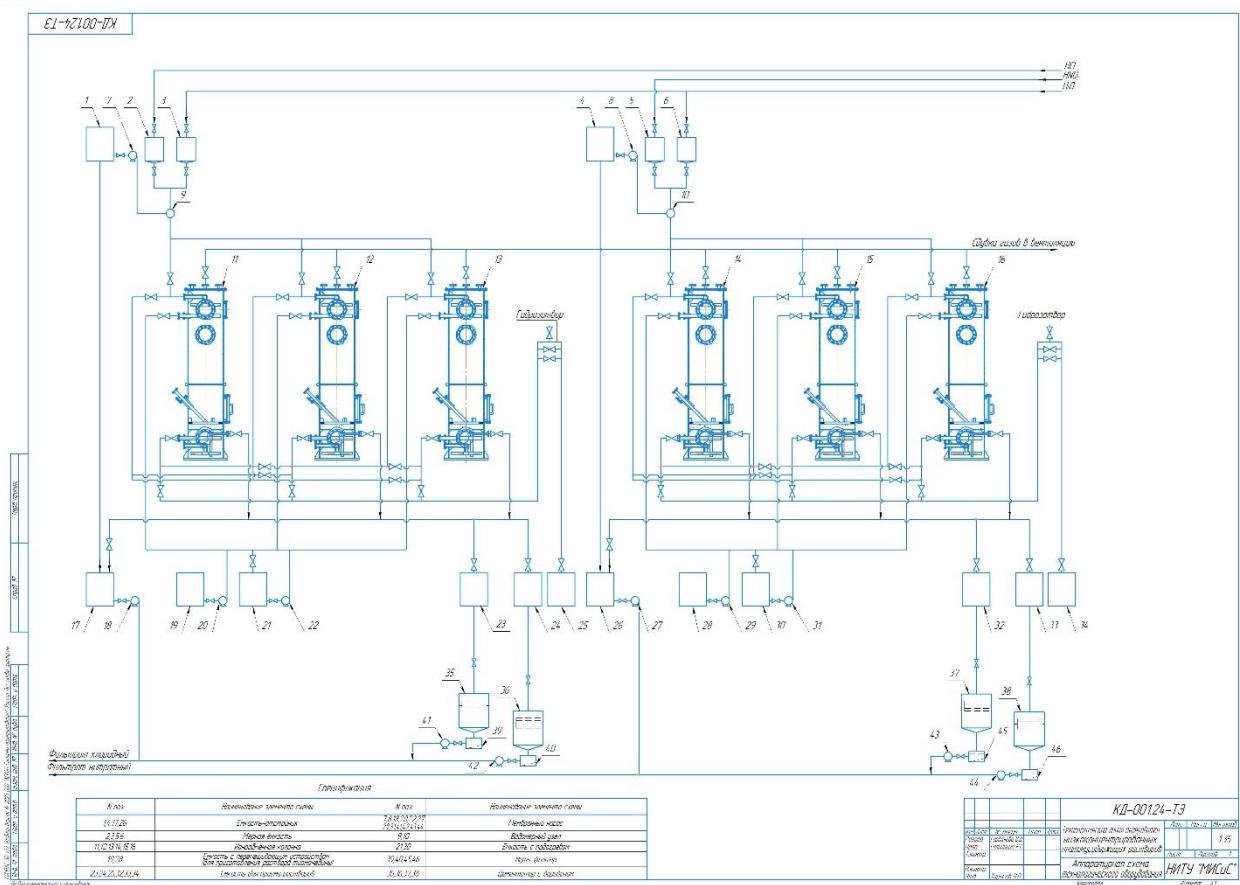


Рисунок 47 – Аппаратурная схема производства платины аффинированной марки ПлА-2 и палладия аффинированного марки ПдА-2

Подготовка ионита для переработки солянокислого платинусодержащего раствора осуществляется в ионообменных колоннах 11, 12, 13 путём пропускания смешанного раствора соляной кислоты из мерных ёмкостей 2 и 3. Для переработки азотнокислого платинусодержащего раствора используются ионообменные колонны 14, 15, 16 и мерные ёмкости 5 и 6 соответственно.

На процесс сорбции в ионообменную колонну 11 подаётся платинусодержащий солянокислый раствор сверху вниз из ёмкости 1 посредством мембранныго насоса 7, при проявлении проскока по платине/палладию раствор направляют на близко располагающуюся колонну 12. Процесс сорбции платины и палладия азотнокислого платинусодержащего раствора проводится

сверху вниз в ионообменных колоннах 14, 15 путём поступления азотнокислого раствора из ёмкости 4 посредством мембранный насоса 8. Маточные растворы после сорбции поступают в ёмкость-отстойник 17, 24 для объединения с фильтратами. Для обеспечения непрерывного производственного процесса организован каскад из трёх колонных аппаратов 11, 12, 13 для переработки солянокислого платинусодержащего раствора и трёх колонн 14, 15, 16 для переработки азотнокислого платинусодержащего раствора.

Далее осуществляется операция промывки сорбента соляной и азотной кислот путём подачи растворов из мерных емкостей 2, 3; 5, 6 и их смешивания с дистиллированной водой в обвязке сорбционной системы для получения необходимой массовой концентрации раствора.

Для процесса десорбции палладия подача десорбента осуществляется в сорбционные колонны 11, 12, 13 и 14, 15, 16 из мерных емкостей 2, 3 и 5, 6 посредством смешивания кислот с дистиллированной водой. После извлечения палладия с насыщенного сорбента палладиевый элюат направляют в ёмкости 23 (для солянокислого раствора) и 32 (для азотнокислого раствора). В случае десорбции платины предварительно в ёмкости с перемешивающим устройством 19 и 28 готовят тиомочевинный раствор, который затем объединяют совместно с соляной/азотной кислотой и дистиллированной водой, подаваемых из мерных емкостей 2, 3 и 5, 6, и пропускают сверху вниз через неподвижный слой сорбента в ионообменной колонне. После извлечения платины элюаты направляют в ёмкости 24 (для солянокислого раствора) и 33 (для азотнокислого раствора).

Полученные платиновые элюаты направляются на процесс цементации медным скрапом из емкостей 24 и 33 в цементаторы 36 и 38. Таким же образом палладиевые элюаты направляются на процесс цементации из емкостей 23 и 32 в цементаторы 35 и 37. По завершении цементации полученную пульпу выгружают на нутч-фильтры 39, 40, 45, 46: солянокислые и азотнокислые фильтраты откачивают и направляют на процесс нейтрализации, а полученные аффинированные порошки платины и палладия собирают и отправляют на сушку.

Мощность сорбционной установки рассчитана на 6,5 м³/час по низкоконцентрированному раствору с получением 132,6 — 213,2 г платины и 65,0 — 73,5 г палладия из солянокислых растворов, соответственно, 293,15 — 364,0 г платины и 56,9 — 60,5 г палладия из азотнокислых растворов в зависимости от исходной концентрации платины и палладия.

5.4 Экономический эффект технологии извлечения платины и палладия из низкоконцентрированных растворов аффинажа

Основная концепция реализации данной технологии, как было отмечено ранее, направлена на извлечение платины и палладия из низкоконцентрированных растворов аффинажа,

недопущение попадания ПМ в отходный продукт, получаемый в процессе нейтрализации, и вы свобождение производственных площадей вследствие отсутствия скопления платинусодержащих растворов в емкостях.

Оценка экономической эффективности определяет необходимость анализа вложений инвестиций в реализуемую НИОКР для сравнения издержек, связанных с содержанием производственных площадей, потерями платины и палладия в процессе выполнения переработки сырья, затрат, использованных на реализацию проекта, и предполагаемых доходов, получаемых после внедрения НИОКР.

Реализация технологии, в первую очередь, предусматривает концепцию управления «бережливого производства», направленную на использование минимальных затрат на ресурсы при получении максимально удовлетворительного результата, что способствует повышению технико-экономическому уровню производства [136].

Преимущество технологии извлечения ПМ заключается в использовании минимального количества ионообменных колонн в сорбционном каскаде: участие двух сорбционных колонн в технологическом процессе сорбции позволяет достичь высокого извлечения платины и палладия из низкоконцентрированных растворов аффинажа, тем самым снижая потери ПМ; отсутствие необходимости применения иных реагентов, не используемых в технологии переработки сырья, поставляемого на АО «МЗСС», не требующих дополнительных затрат; возможность прямой переработки полученных низкоконцентрированных растворов без потребности использования дополнительных площадей для их хранения. Данные преимущества дали экономический эффект по ряду позиций²⁵:

- 1) рациональное использование ресурсов, связанных с извлечением ПМ из растворов аффинажа и их применением в качестве легирующих элементов на основном производстве АО «МЗСС» для получения сплавов, что снизило показатель прямых убытков (4106338,80 руб в год) и дополнительных затрат на покупку ПМ (4239913,92 руб в год);
- 2) сокращение затрат (учитывая расходы на отопление, электроэнергию, уборку производственных помещений) за счёт высвобождения производственных площадей (799409,67 руб в год).

Общая сумма инвестиционных вложений с учётом затрат на покупку нового оборудования и выполнения научно-исследовательской работы составила 9072000,50 руб.

Для реализации данной технологии были рассчитаны такие важные показатели эффективности, как чистый дисконтированный доход (NPV), внутренняя норма рентабельности (IRR) и дисконтированный срок окупаемости (discounted PB).

²⁵ Оценка экономического эффекта осуществлялась в 2023 году

Чистый дисконтированный доход NPV показывает будущий доход проекта с учётом вычета текущих инвестиционных затрат на реализацию, рассчитанный по уравнению 99:

$$NPV = -I + \sum_{t=1}^T \frac{CF_t}{(1+r)^t} = 896750,4 \quad (99)$$

где I — сумма инвестиций проекта;

CF_t — ожидаемый доход в период t;

r — норма доходности.

Значение NPV > 0 из чего следует, что НИОКР следует принять к реализации, поскольку сумма издержек больше, чем сумма инвестиций.

Внутренняя норма рентабельности IRR определяется как максимальная ставка дисконтирования, при которой возможно инвестировать без потерь и равна IRR = 17 %, что больше, чем норма доходности в разный период времени реализации проекта (r₀ = 4,25 %; r₁ = 8,5 %; r₂ = 7,5 %; r₃ = 16,0 %).

Период окупаемости НИОКР составил 2,6 лет — необходимое время обеспечения поступления доходов для возмещения инвестиционных расходов.

Выводы по главе 5

1. Разработана принципиальная технологическая схема селективного извлечения платины и палладия из солянокислых и азотнокислых платинусодержащих растворов аффинажа АО «МЗСС» на слабоосновном анионите Seplite D194, включающая следующие процессы: подготовку ионита, сорбцию, промывку 5 % раствором соляной/азотной кислоты, десорбцию палладия 2 М раствором соляной/азотной кислоты, десорбцию платины 0,11 % раствором тиомочевины и 6 М раствором соляной/азотной кислоты с последующей цементацией платины и палладия из солянокислого/азотнокислого элюата.

2. По итогу проведения ОПИ разработанных технологических схем с использованием ионита Seplite D194, проведённых на низкоконцентрированных платинусодержащих солянокислых и азотнокислых маточных растворов аффинажа АО «МЗСС», получены платина аффинированная, соответствующая марке Пла-2 (ПЛАП-2) (ГОСТ 31290-2018), и палладий аффинированный, соответствующий марке ПдА-2 (ПДАП-2) (ГОСТ 31291-2018).

3. Предложены модели регрессионного уравнения, описывающие влияние исследуемых факторов (температуру, pH, продолжительность процесса, скорость фильтрации, равновесные концентрации платины и палладия) на зависимую переменную (динамическую обменную ёмкость (ДОЕ)). Выделены статистически значимые переменные для процесса сорбции платины и палладия солянокислого и азотнокислого растворов: температура, продолжительность процесса, скорость фильтрации. Результаты статистической обработки показали, что максимальное значение динамической обменной ёмкости на уровне $\text{ДОЕ}_{\text{Pt}} = 9,910 \text{ ммоль}/\text{дм}^3$, $\text{ДОЕ}_{\text{Pd}} = 9,910 \text{ ммоль}/\text{дм}^3$ для переработки солянокислого раствора и $\text{ДОЕ}_{\text{Pt}} = 15,697 \text{ ммоль}/\text{дм}^3$, $\text{ДОЕ}_{\text{Pd}} = 5,703 \text{ ммоль}/\text{дм}^3$ для переработки азотнокислого раствора достигается при температуре $t = 36 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, продолжительности процесса $\tau = 1,5 \text{ ч}$, $\text{pH} = 2,3 \dots 2,5$.

4. Определены основные преимущества разработанной технологии: рациональное использование ресурсов и снижение дополнительных затрат на покупку ПМ и высвобождение производственных помещений. Расчётное значение чистого дисконтированного дохода NPV (896750,4) показало возможность реализации предложенной технологии на аффинажном производстве АО «МЗСС», срок окупаемости которой составил 2,6 лет.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Анализ научных и патентных данных показал, что среди часто используемых исследователями приёмов выделения ПМ из аффинажных растворов являются осадительные, экстракционные и сорбционные методы. Осадительные методы в большинстве случаев позволяют практически добиться качественного результата при выделении из растворов с высокой концентрацией ПМ, но не совершенны, что определяется неполным извлечением ПМ из исследуемых растворов (не более 80 %) и получением осадков многокомпонентного химического состава. Наиболее перспективным для извлечения ценных компонентов малой концентрации и очистки растворов от примесей является сорбционный метод, который несмотря на сложности при выборе десорбирующих реагентов, процесса регенерации ионитов, позволяет селективно извлекать ПМ с содержанием платины и палладия в растворе 1-5 г/дм³ и менее. Исследователи отмечают, что ионообменные смолы на основе органических полимеров являются наиболее эффективными, поскольку обладают высокой сорбционной ёмкостью.

2. Определена нецелесообразность процесса переработки исследуемых низкоконцентрированных платинусодержащих растворов (химический состав растворов представлен в главе 2) методом сульфидного осаждения, гидролиза и цементации ввиду низкой степени осаждения ПМ из растворов и отсутствием избирательного осаждения платины и палладия. Установлено, что при осаждении ПМ раствором ронгалита и тиомочевины из низкоконцентрированных солянокислых и азотнокислых растворов аффинажа образуются комплексные соединения типа [Pt(SCN₂H₄)₃(HOCH₂)₃], [Pt(SCN₂H₄)₃HOCH₂], [Pd(SCN₂H₄)₃HOCH₂], [Pt(SCN₂H₄)₄(OSO₃)₂], [Pd(SCN₂H₄)₃OSO₃] при следующих технологических параметрах: температуре — $t = 22$ °C, продолжительности процесса — $\tau = 1,5$ ч, pH ≤ 2,2. Определены кристаллографические и термодинамические характеристики, конформации образующихся комплексных соединений. Полученные результаты могут быть применимы для производственных платинусодержащих солянокислых и азотнокислых растворов, имеющих малую концентрацию неблагородных металлов, поскольку результаты исследования показали высокую степень осаждения ПМ из исследуемых растворов ($\eta = 99,9$ % для платины и $\eta = 99,4$ % палладия, содержащихся в солянокислом растворе; $\eta = 70,6$ % для платины и $\eta = 69,4$ % палладия, содержащихся в азотнокислом растворе).

3. По данным исследования сорбции платины (IV), (II) и палладия (II) модельных солянокислых и азотнокислых растворов аффинажа построены изотермы сорбции, на основании которых определено, что наиболее высокую избирательность к платине (IV) и (II) проявляет слабоосновный анионит с третичной аминогруппой Seplite D194 (ПСОЕ = 6,1 ммоль/дм³ для платины (IV) и ПСОЕ = 6,7 ммоль/дм³ для платины (II) в солянокислых растворах; ПСОЕ = 17,87 ммоль/дм³ для платины (IV) в азотнокислых растворах), палладию (II) —

слабоосновный анионит макропористой структуры на стирол-дивинилбензольной матрице Seplite MA9400 (ПСОЕ = 4,08 ммоль/дм³ в солянокислом растворе) и хелатирующая смола на основе полистирола Seplite LSC724 (ПСОЕ = 4,9 ммоль/дм³ в азотнокислом растворе).

Показано, что присутствие в солянокислых и азотнокислых растворах ионов ЦМ: меди (II), алюминия (III), никеля (II), железа (III), цинка (II) не оказывает влияния на процесс сорбции платины и палладия из реальных растворов в динамических условиях и на значение максимальной обменной сорбционной ёмкости (ПДОЕ = 7,14 ммоль/дм³ для платины и ПДОЕ = 5,19 ммоль/дм³ для палладия в солянокислом растворе; ПДОЕ = 18,67 ммоль/дм³ для платины и ПДОЕ = 8,527 ммоль/дм³ для палладия в азотнокислом растворе).

По данным кинетического исследования сорбции платины и палладия на макропористом слабоосновном анионите из низкоконцентрированных платинусодержащих солянокислых и азотнокислых растворов аффинажа определено, что лимитирующая стадия определяется внешнедиффузионными процессами, поскольку метод прерывания показал отсутствие перегиба кривой поглощения при зависимости $F = f(t)$, прямолинейной зависимости $-\lg(1-F) = f(t)$, что характерно для плёночной диффузии. Рассчитан критерий Био (B_i), принимающий значения $<0,1$. Получены коэффициенты диффузии платины (IV) и (II), палладия (II) при сорбции на анионите Seplite D194, которые принимают значения в пределах от $n \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^{-4}$.

Рекомендуемые технологические режимы процесса сорбции: температура раствора от 25 до 50 °C, pH = 2,1...2,8, соотношение объёма раствора к массе сухого сорбента V:m = 5, производительность по раствору Π = 6,25 м³/ч, скорость подачи раствора V = 480 л/ч, скорость фильтрования υ = 2,89...3,19 м/ч, пропускание 1 объёма низкоконцентрированного раствора осуществляется одним циклом через две ионообменных колонны (объём сухого ионита в одной колонне составляет 1 м³). Соблюдение установленных технологических параметров способствует достижению извлечения на стадии сорбции (не менее 96 % для платины и не менее 94 % для палладия из низкоконцентрированных растворов аффинажа).

4. При исследовании десорбции платины и палладия установлено, что наиболее эффективным элюентом для палладия, обеспечивающим практически полную его десорбцию (степень десорбции θ_{Pd} (HCl) = 97,5 % и θ_{Pd} (HNO₃) = 94,8 %), является 2M раствор соляной / азотной кислоты (в зависимости от переработки исходного низкоконцентрированного раствора). Определено, что при концентрации 2 M десорбирующего реагента для палладия степень десорбции является наилучшей, поскольку позволяет достаточно максимально извлечь палладий с минимальным извлечением платины (не более 0,9 % для переработки солянокислых растворов аффинажа и не более 0,3 % для переработки азотнокислых растворов аффинажа). Наилучшая степень десорбции платины (степень десорбции θ_{Pt} (HCl) = 96,8 % и θ_{Pt} (HNO₃) = 99,3 %) может быть

достигнута при использовании в качестве десорбирующего раствора – 6 М раствора соляной / азотной кислоты с добавлением раствора тиомочевины $C_{\text{Thio}} = 0,11 \%$.

Рекомендуемые технологические режимы процесса десорбции: скорость пропускания десорбирующего раствора – 1 мл/мин, температура раствора $t = 25^\circ\text{C}$, соотношение объёма десорбирующего раствора к навеске сорбента $V:m = 2$, $C_{\text{HCl}} \geq 195,8 \text{ г/л}$, $C_{\text{HNO}_3} \geq 248,1 \text{ г/л}$, пропускание 1 объёма десорбирующего раствора выполняется в течение 5 циклов для платины и 3 циклов — для палладия при продолжительности 1 цикла $\tau = 40 \text{ мин}$, $\text{POE}_{\text{Pd}} (\text{HCl}) = 7,6 \text{ г/г}$, $\text{POE}_{\text{Pd}} (\text{HNO}_3) = 6,3 \text{ г/г}$, $\text{POE}_{\text{Pt}} (\text{HCl}) = 17,9 \text{ г/г}$, $\text{POE}_{\text{Pt}} (\text{HNO}_3) = 38,4 \text{ г/г}$.

5. Разработаны принципиальные технологические схемы переработки низкоконцентрированных платинусодержащих солянокислых и азотнокислых растворов аффинажа, включающие процессы сорбции, промывки раствором кислоты, десорбцию палладия и платины, цементации. Требуемая глубина переработки маточных растворов обеспечивает сквозное извлечение Pt на уровне 90 %, Pd – 88 %. Эффективность предлагаемой технологии подтверждается получением конечной продукции – платины аффинированной в порошке, соответствующей марки Пла-2 (ГОСТ 31290-2018) и палладия аффинированного в порошке, соответствующего марки Пда-2 (ГОСТ 31291-2018).

6. Полученные результаты опытно-промышленных испытаний подтвердили целесообразность применения предложенной технологической схемы в условиях аффинажного производства АО «МЗСС», позволяющей снизить потери ПМ при переработке платинусодержащего сырья, рационально использовать ресурсы и сократить дополнительные производственные издержки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Вязовой, О.Н. Разработка технологии извлечения металлов платиновой группы из гидроксидов нитрования аффинажного производства: автореферат дис. ... канд. тех. наук / Олег Николаевич Вязовой. – Иркутск, 2010. – 21 с.
2. Абовский, Н.Д. Сорбция палладия (II), платины (II) и платины (IV) из хлоридных растворов на ионитах с различными функциональными группами: дис. ... канд. хим. наук / Николай Дмитриевич Абовский. – Санкт-Петербург, 2008. – 179 с.
3. Горбачева, В.Д., Сельницын, Р.С. Извлечение платины из низкоконцентрированных азотнокислых растворов аффинажа / В.Д. Горбачева, Р.С. Сельницын // Журнал «Технология металлов» № 6; изд-во «Наука и Технологии», 2023. – с. 10-15. DOI: 10.31044/1684-2499-2023-0-6-10-15
4. Металлургия благородных металлов. Учебник. В 2-х кн. Кн.1 / Ю.А.Котляр, М.А. Меретуков, Л.С. Стрижко. – М.: МИСИС, Издательский дом «Руда и Металлы», 2005. – 432 с.
5. Основные тенденции на рынке платины. Стратегический отчёт / Мировой рынок металлов. Платина. № 4. – Норникель. Годовой отчёт 2016. – с. 40-43.
6. Сохраняя прочность. Стратегический отчёт / Обзор рынка металлов. – Норникель. Годовой отчёт 2023. – с. 22-37.
7. Металлургия благородных металлов. Учебник. В 2-х кн. Кн.2 / Ю.А.Котляр, М.А. Меретуков, Л.С. Стрижко. – М.: МИСИС, Издательский дом «Руда и Металлы», 2005. – 432 с.
8. Гинсбург, С. И., Езерская, Н. А., Прокофьева, И. В., Федоренко, Н. В., Шленская В. И., Бельский Н. К. Аналитическая химия платиновых металлов. – М.: «Наука», 1972. – с. 613.
9. Семиколенных, Е.С. Минералого-геохимические особенности хромититового горизонта UG-2 Восточного сектора Бушвельдского комплекса, ЮАР: автореферат дис. ... канд. геол.-минерал. наук / Евгения Сергеевна Семиколенных. – Санкт-Петербург, 2013. – 20 с.
10. U.S. Geological Survey, 2018. Mineral Commodity Summaries 2018 / U.S. Geological Survey, 2018. – 204 p.
11. U.S. Geological Survey, 2022. Mineral Commodity Summaries 2022 / U.S. Geological Survey, 2022. – 206 p.
12. U.S. Geological Survey, 2016. Mineral Commodity Summaries 2016 / U.S. Geological Survey, 2016. – 202 p.
13. U.S. Geological Survey, 2023. Mineral Commodity Summaries 2023 / U.S. Geological Survey, 2023. – 214 p.
14. U.S. Geological Survey, 2014. Mineral Commodity Summaries 2014 / U.S. Geological Survey, 2014. – 196 p.

15. U.S. Geological Survey, 2020. Mineral Commodity Summaries 2020 / U.S. Geological Survey, 2020. – 204 p.
16. U.S. Geological Survey, 2025. Mineral Commodity Summaries 2025 / U.S. Geological Survey, 2025.
17. Забродский, Г.С. Платиновые руды // Большая российская энциклопедия. – URL: <https://bigenc.ru/geology/text/3144234>
18. Даниленко, Н.В. Сорбционное концентрирование золота (I, III) и серебра (I) из тиоцианатных растворов, их разделение и последующее определение золота: дис. ... канд. хим. наук / Неля Викторовна Даниленко. – Красноярск, 2007. – 149 с.
19. Ломоносов, Г.Г. Горная квалиметрия: учебное пособие. – 2-е изд., стер. – М.: Издательство «Горная книга», Издательство Московского государственного горного университета, 2007. – С. 201.
20. Calvo G., Mudd G., Valero A., Valero A. Decreasing ore grades in global metallic mining: a theoretical issue or a global reality? Resources. 2016. Vol. 5, 36. P. 14. doi:10.3390/resources5040036.
21. Svetlov, A.V. et al. Processing of cut-off grade ores and copper and nickel industry process waste: a feasibility study / A. V. Svetlov et al. Apatity: FRC KSC RAS. 2020. P. 53. DOI:10.37614/978.5.91137.424.2
22. Chrykhalova, S. Quality of mineral wealth as a factor affecting the formation of refuse of ore mining and processing enterprises. E3S Web of Conferences, 2018, 56, 04018.
23. Горбачева, В.Д., Чмыхалова, С.В. Оценка качества медно-никелевых руд Талнахского месторождения. Горный журнал, 2023, (6), с. 68-71. DOI: 10.17580/gzh.2023.06
24. Абовский, Н.Д. Сорбция палладия (II), платины (II) и платины (IV) из хлоридных растворов на ионитах с различными функциональными группами: дис. ... канд. хим. наук / Николай Дмитриевич Абовский. – Санкт-Петербург, 2008. – 179 с.
25. Рогов, С.И. Исследование и разработка технологии получения серебра и серебряно-цинковых аккумуляторов, содержащих свинец, двухстадийной окислительной плавкой: дис. ... канд. тех. наук / Сергей Иванович Рогов. – Москва, 2015. – 141 с.
26. Продукция из золота, серебра и сплавов на их основе. – URL: <https://mzss.ru/produkciya-iz-zolota-serebra-i-splavov-na-ih-osnove/>. – Дата обращения: 20.02.2023 г.
27. Продукция из палладия, платины и сплавов на их основе. – URL: <https://mzss.ru/produkciya-iz-palladija-platiny-i-ih-splavov/>. – Дата обращения: 20.02.2023 г.
28. Мельников, А.М. Изучение ионообменных равновесий и кинетики сорбции ионов платины (II, IV) и родия (III) в хлоридных и сульфатно-хлоридных растворах с целью их

разделения и концентрирования: дис. ... канд. хим. наук / Алексей Михайлович Мельников. – Красноярск, 2013. – 165 с.

29. Горяева, О.Ю. Сорбция палладия из растворов аффинажа благородных металлов: дис. ... канд. тех. наук / Ольга Юрьевна Горяева. – Екатеринбург, 2003. – 189 с.
30. Frik, M. Iminophosphoranes as useful precursors to potential transition metal-based cancer chemotherapeutics: a dissertation submitted to the Graduate Faculty in Chemistry in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy / M. Frik. – New York, 2015. – 237 p.
31. Fujii, T., Egusa, S., Uehara, A., et al. Electronic absorption spectra of palladium (II) in concentrated nitric acid solutions / J. Radioanal. Nucl. Chem, 2011, 290(2). – pp. 475-478.
32. Tarapcik, P. Extraction of palladium from nitrate solutions with TBP in tetrachloromethane / Radiochem Radioa Let., 1981, 49. – p. 353.
33. Мулагалеев, Р. Ф. Образование соединений палладия и платины из азотокислых растворов // XX Международная «Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов», сборник материалов [Электронный ресурс]. – Красноярск: Сибирский федеральный ун-т, 2013. – Режим доступа: http://conf.sfu-kras.ru/conf/chernyaev2013/report?memb_id=7815
34. Топчиян, П.А. Нитратокомплексы платины (IV) С 1,10-фенантролином / П.А. Топчиян, И.А. Байдина, И.В. Корольков, С.В. Ткачев, Д.Б. Васильченко // Журнал неор-ганической химии, 2020, том 65, № 10. С. 1350-1356.
35. Vasilchenko, D. Speciation of platinum (IV) in nitric acid solutions / D. Vasilchenko, S. Tkachev, I. Baidina, S. Korenev // Inorganic chemistry, 2013. – 10 p.
36. Appleton, T. G.; Hall, J. R.; Ralph, S. F.; Thompson, C. S. M. Inorg. Chem. 1984, 23. – pp. 3521–3525.
37. Бимиш, Ф. Е. Аналитическая химия благородных металлов. Ч .1. / Ф. Е. Бимиш. – М.: Мир, 1969. – 296 с.
38. Буслаева, Т.М. Химия и спектроскопия галогенидов платиновых металлов / Т.М. Буслаева [и др.] – Минск: изд-во «Университетское», 1990. – 279 с.
39. Буслаева, Т.М. Состояние платиновых металлов в солянокислых и хлоридных водных растворах. Палладий, платина, родий, иридий / Т.М. Буслаева, С.А. Симанова // Коорд. химия. – 1999. – Т. 25. № 3. – С. 151 – 161.
40. Голубова, Е.А., Волкова, Г.В., Филиппов А.А. Способ разделения платиновых металлов: пат. РФ 1570315. Опубл. 20.07.1999.
41. Скоморохов, В.А. [и др.] Новый процесс в аффинаже платины в ОАО ЕЗОЦМ // Цветные металлы. – 2007. – №6. – С. 54–55.

42. Сидоренко, Ю.А., Чупров, В.В. Способ получения платины: Патент РФ 2275333. Опубл. 27.04.2006.
43. Тер-Оганесянц, А.К., Лапшин, Д.А., Анисимова, Н.Н. и др. Получение высокоселективных концентратов платиновых металлов из хлоридных растворов // Цветные металлы. 2007. – № 7. – С. 68–71.
44. Тер-Оганесянц, А.К., Лапшин, Д.А., Анисимова, Н.Н. и др. Обзор технологических схем получения концентратов платиновых металлов из электролитных шламов // Цветные металлы. 2008. – №5. – С. 33–35.
45. Печенюк, С.И. Закономерности сорбции анионов аморфными оксигидроксидами (обзор) // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2013 – Т. 5, № 2. – С. 26 – 54.
46. Пухова, О.Е. Рафинирование платины и платинородиевых сплавов методом индукционной плавки с гарнисажем из порошка глинозема: дис. ... канд. техн. наук / Ольга Евгеньевна Пухова. – Москва, 2023. – 160 с.
47. Масленицкий, И. Н. Металлургия благородных металлов // И. Н. Масленицкий, Л. В. Чугаев, В. Ф. Борбат и др. М.: Металлургия, 1987. – с. 434.
48. Бимиш, Ф. Аналитическая химия благородных металлов. Часть 1. // Ф. Бимиш. – Москва: издательство «МИР», 1969. – с. 296.
49. ИТС 14-2020. Производство драгоценных металлов / Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. – Москва: Бюро НТД, 2020.
50. Ласточкина, М.А. [и др.]. Способ переработки маточных растворов аффинажа и палладия: патент РФ 2768070. Опубл. 23.03.2022.
51. Сидоренко, Ю.А., Шульгин, Д.Р., Насонова, В.А., [и др.]. Способ извлечения платины из хлоридных растворов: пат. РФ 2175677. Опубл. 10.11.2001.
52. Горбачева, В.Д., Сельницын, Р.С., Рогов С.И. Извлечение платины из хлоридного платиносодержащего раствора аффинажа / В.Д. Горбачева, Р.С. Сельницын, С.И. Рогов // Журнал «Технология металлов» № 9; изд-во «Наука и Технологии», 2023. – с. 8-15. DOI: 10.31044/1684-2499-2023-0-9-8-15.
53. Gorbacheva, V.D., Sel'nitsyn R.S., Rogov S.I. Platinum extraction from chloride platinum-containing refining solution / V.D. Gorbacheva, R.S. Sel'nitsyn, S.I. Rogov // Steel in translation, 2025, Volume 55, pp. 20-26.
54. Усманкулов, О.Н., Бекбулаева, Н.Н., Акмалов, М.Л., Салимов, Б.А. Способ осаждения платины из хлоридных растворов. Universum: технические науки. № 7 (100). 2022. URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/14086/>

55. Ralph, Peter Hanckl, Jinxing, Ji, Paul, George West-Sells. Method for thiosulfate leaching of precious metal-containing materials: 8097227 (US). 2010.
56. Kaewthong, A., Saunders, G.C., Henderson, W. The thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$) ion; a neglected but simple hetero-donor ligand towards platinum (II), palladium (II) and nickel (II). Inorganica Chemica Acta. Vol. 534. 2022. DOI: doi.org/10.1016/j.ica.2022.120808.
57. Агафонов, О.В., Давыдова, В.Я., Калмыков, Ю.М., Лолейт С.И. Способ извлечения платиновых металлов из содержащих их материалов: пат. РФ 2120485. Опубл. 20.10.1998.
58. Каримов, Е.В., Комарова, Т.Ю., Морозова И.Г. [и др.]. Способ извлечения благородных металлов из солянокислых растворов: пат. РФ 94001227. Опубл. 20.09.1995.
59. Турьян, Я.И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии / М.: Химия. – 1989. – 242 с.
60. Москалёв, В.А., Колмакова, Л.П., Ковтун, О.Н. Аналитический обзор способов переработки платинорениевых катализаторов // Евразийский научный журнал, 2020, № 5. – 7 с.
61. Станкевич, А. В., Воробьёва, Т. Н., Якименко, О.В. Кинетика контактного вытеснения золота алюминием с целью регенерации золота из растворов, содержащих цианидные комплексы. Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 7. 2011. С. 106-113.
62. Лобанов, В.Г. [и др.]. Способ извлечения благородных металлов из растворов цементацией: пат. РФ 2775075. Опубл. 28.06.2022.
63. Сидоренко, Ю.А., Герасимова, Л.К., Мальцев Э.В. Способ переработки осадков на основе оксидов железа, содержащих благородные металлы: пат. РФ 2204620. Опубл. 20.05.2003.
64. Меретуков, М.А., Орлов, А.М. Металлургия благородных металлов (зарубежный опыт). М.: Металлургия, 1990. – 416 с.
65. Буслаева, Т. М. Химия и технология платиновых металлов // Т. М. Буслаева / Лекционный курс. – Москва, 1999
66. Юрасова, О.В. Экстракционно-электрохимическая технология аффинажа платины и палладия: дис. ... канд. техн. наук / Ольга Викторовна Юрасова. – Москва, 2003. – 135 с.
67. Игумнов, М.С., Карманников, В.П, Юрасова О.В. Электрохимическое выделение платиновых металлов из маточных растворов и рафинатов // Цветные металлы. 2001. – №4. – С.46-49.
68. Lakshmanan, V.I., Ryder, J. Recovery of precious metals from automotive catalysts // Precious and rare metal technologies. 1989. Р. 381-393.
69. Карманников, В.П. [и др.]. Способ извлечения и разделения платины и палладия: пат. РФ 2121517. Опубл. 10.11.1998.

70. Keiitsu, Saito, Ichiro, Taninaka, Yasuyo, Yamamoto, Satomi, Murakami, Akihiko, Muromatsu. Liquid-liquid extraction of platinum (II) with cyclic tetrathioethers / Kobe University. – Japan, 1999.
71. Manis, kumar Jha, Divika, Gupta, Jae-chun, Lee, Vinay, Kumar, Jinki, Jeong. Solvent extraction of platinum using amine based extractants in different solution: A review. –India, South Korea, 2013.
72. Палант, А.А., Левчук, О.М., Брюквин В.А. Сорбционное извлечение платины из промышленных кислых растворов, содержащих повышенные количества железа // Цветные металлы. – 2012. – № 5. – С. 73–74.
73. Тихонова, Л.П. [и др.]. Сорбция ионов металлов из многокомпонентных водных растворов активными углями, полученными из отходов // Журнал прикладной химии, 2008. Т. 81. – № 8. – с. 1269-1276.
74. Журавлев, В.И., Редькин, С.А. Изучение сорбционных свойств пиразолсодержащих смол по отношению платиновых металлов // В.И. Журавлев, С.А. Редькин / Известия вузов. Цветная металлургия, 2011. – № 4. – С. 37-40.
75. Широкая, А.А., Дробобужская, С.В. Сорбционное извлечение Ru, Ir, Pt волокнами ФИБАН из производственных растворов // Сборник тезисов докладов XXIII Международной Черняевской конференции по химии, анализу и технологии платиновых металлов. – Новосибирск, 2022. – с. 126. – DOI: 10.26902/Chern-2022-097.
76. Miroshnichenko, A.A. Sorption recovery of platinum metals from compound solutions. Procedia Engineering. 2016 (152). PP. 8-12. doi: 10.1016/j.proeng.2016.07.607.
77. Кононов, Ю.С. Способ извлечения золота, платины и палладия из солянокислых растворов: пат. РФ 2441929. Опубл. 10.02. 2012.
78. Кононов, Ю.С., Патрушев, В.В., Плеханов, В.П., [и др.]. Извлечение золота, платины, палладия и серебра из руды месторождения Сухой Лог // Цветные металлы. – 2012. – № 9. – С. 527.
79. Chessa, G., Marangoni, G., Pitteri, B., Stevanato, N., Vavasori, A. Sorption and separation of palladium, platinum and gold chlorocomplexes by means of a dipicolinic acid polystyrene-based chelating resin. Reactive Polymers. 1991 (14). PP. 143-150.
80. Кононова, О. Н., Дуба, Е.В., Карплякова, Н.С. Способ разделения платины (II, IV), меди (II) и цинка (II) в солянокислых растворах: пат. РФ 2637547. Опубл. 05.12.2017.
81. Сипкина, Е.И. Сорбционные материалы для извлечения платины (IV) из хлоридных растворов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2015. – №4. – С. 28–34.
82. Блохин, А.А., Абовский, Н.Д., Мурашкин Ю.В. Способ извлечения платины из солянокислых растворов сложного состава: пат. РФ 2312910 // Опубл. 20.12.2007.

83. Блохин, А. А., Абовский, Н. Д., Мурашкин Ю. В. [и др.]. Ионообменное извлечение платины из ренийсодержащих растворов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2005. – Т. 5, № 3. – С. 418–424.
84. Адеева, Л.Н., Миронов, А.В. Сорбция платины (IV) и палладия (II) на хелатной смоле Purolite S920 // Вестник ОмГУ. – 2013. – Т.70. – № 4. – С. 128–131.
85. Кононова, О.Н., Мельников, А.М. Способ разделения платины (II, IV), родия (III) и никеля (II) хлоридных растворах: пат. РФ2527830 РФ, Опубл. 10.09.2014.
86. Кононова, О.Н., Дуба, Е.В. Способ отделения платины (II) и палладия (II) от серебра (I), железа (III) и меди (II) в солянокислых растворах: пат. РФ 2694855. Опубл. 17.07.2019.
87. Адеева, Л.Н. [и др.]. Способ получения модифицированного сорбента платиновых металлов: пат. РФ 2491990. Опубл. 10.09.2013.
88. Левченко, Л.М. Извлечение благородных металлов из раствором сорбционным методом // Сборник тезисов докладов XXIII Международной Черняевской конференции по химии, анализу и технологии платиновых металлов. – Новосибирск, 2022. – с. 82. – DOI: 10.26902/Chern-2022-058
89. Борягина, И.В., Волчкова, Е.В., Буслаева, Т.М., Васильева, М.В., Эрлих, Г.В. Сорбция хлоридных комплексов палладия и платины химически модифицированными кремнеземами // Цветные металлы. – 2012. – № 5. – С. 59–64.
90. Эрлих, Г.В., Буслаева, Т.М., Марютина, Т.А., [и др.]; Сорбент и его использование для извлечения ионов палладия: пат. РФ 2698656. Опубл. 28.08.2019.
91. Черняев, И.И., Бабаева, А.В., Головня, В.А. [и др.] Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. – М.: Наука, 1964. – 340 с.
92. Венедиктов, А.Б. [и др.] О получении растворов нитрата платины (IV) из гекса-гидроксоплатинатов (IV) // Журнал прикладной химии. – Новосибирск, 2012. – Т.85, № 7. – с. 1025-1032.
93. Бекк, И.Э. [и др.] Способ получения растворов нитратов платины и платиновых катализаторов на их основе: пат. РФ 2352391. Опубл. 20.04.2009.
94. Брауэр, Г. [и др.] Руководство по неорганическому синтезу: в 6-ти т. Т.5: Пер. с нем./Под ред. Г.Брауэра. – М.: Мир, 1985. – 360 с.
95. Васильченко, Д.Б. Комплексообразование платины в азотнокислых растворах / Д. Б. Васильченко, И. А. Байдина, С. В. Ткачев // XX Международная «Черняевская кон-ференция по химии, анализу и технологии платиновых металлов», сборник материалов [Электронный ресурс]. — Красноярск: Сибирский федеральный ун-т, 2013. — Режим до-ступа: http://conf.sfu-kras.ru/conf/chernyaev2013/report?memb_id=7786, свободный.

96. Венедиктов, А.Б. Исследование азотнокислых растворов палладия с высокой концентрацией металла / А.Б. Венедиктов и др. // Russian Journal of Applied Chemistry 80(5):695-704. – DOI: 10.1134/S1070427207050023.
97. Холмогорова, А.С. Сорбционно-спектроскопическое определение палладия (II), платины (IV) и серебра (I) с применением дитиооксамидиированного полисилоксана: дис. ... канд. хим. наук / Анастасия Сергеевна Холмогорова. – Екатеринбург, 2016. – 190 с.
98. Тимофеев, К.Л. Сорбционное извлечение цветных и редких металлов из промышленных растворов горно-металлургических предприятий: дис. ... док. тех. наук / Константин Леонидович Тимофеев. – Екатеринбург, 2021. – 382 с.
99. Сютова, Е.А., Джигола, Л.А. Исследование кинетических закономерностей твердофазного концентрирования ионов кальция природными сорбентами / Сорбционные и хроматографические процессы, 2020. – Т.20. – № 1. – С. 64-78. – DOI: 10.17308/sorpcrom.2020.20/2381.
100. Усольцев, А.В. Выделение индия полифункциональными и алюмосиликатными сорбентами из растворов цинкового производства: дис. ... канд. техн. наук / Алексей Викторович Усольцев. – Екатеринбург, 2017. – 200 с.
101. Выдыш, С. О. Повышение комплексности переработки шламов электролитического рафинирования вторичной меди: дис. ... канд. техн. наук / Степан Олегович Выдыш. – Москва, 2024. – 198 с.
102. Lehmann, E.L., Romano, J. P. (2023) Testing Statistical Hypotheses. Springer, 4th ed. DOI: 10.1007/978-3-030-70578-7.
103. Yap, B. W., Sim, C. H. (2011) Comparisons of various types of normality tests // Journal of Statistical Computation and Simulation, 81:12. – pp. 2141-2155. – DOI: 10.1080/00949655.2010.520163.
104. Shapiro, S.S., Wilk, M.B. (1965) An Analysis Of Variance Test For Normality (complete samples) // Biometrika 52, pp. 591–611.
105. Методика выполнения измерений массовой доли элементов в пробах почв, грунтов и данных отложений методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектрометрии / М-МВИ-80-2008. – Санкт-Петербург, 2008. – URL: D://Аспирантура%20и%20обогащение/Аспирантура/Методики%20анализов/4293824289.pdf
106. Горбачева, В.Д. Сложности избирательного осаждения платины из низкоконцентрированных маточных растворов аффинажа / В.Д. Горбачева // Наука, образование, инновации: актуальные вопросы и современные аспекты: сборник статей XV Международной научно-практической конференции. В 2 ч. Ч.1. – Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение». – 2022. – с. 47-51.
107. Gorbacheva, V.D., Sel'nitsyn, R.S. Extraction of platinum from low-concentration refining nitric acid solutions using electrolytic and sulfide precipitation // Russian Metallurgy (Metally).

Physical metallurgy. Thermal and thermochemical treatment technologies. Vol. 2023, No.13. pp. 2065-2069. DOI: 10.1134/S0036029523700106.

108. Gorbacheva, V.D., Sel'nitsyn, R.S. Extraction of platinum from low-concentration nitrate solutions of refining by methods of cementation and sulfide precipitation // Steel in translation. Vol. 54, No. 5. 2024. pp. 428-432. DOI: 10.3103/S0967091224700876.

109. Anthony, E.Y., Williams, P.A. Thiosulfate Complexing of platinum group elements // Environmental geochemistry of sulfide oxidation. 1993. pp. 551-560. DOI: 10.1021/bk-1994-0550.ch033.

110. Аксиненко, О.С., Коршунов, А.В., Ковалева, С.В. Вольтамперометрическое определение тиосульфат-ионов на модифицированном частицами золота углеродсодержащем композитном электроде // Известия Томского политехнического университета. Инженеринг георесурсов, 2021. – Т. 332. № 12. – с.136-147. DOI: 10.18799/24131830/2021/12/3470.

111. Современные проблемы металлургии и материаловедения благородных металлов: учеб. пособие / С.И. Лолейт, М.А. Меретуков, Л.С. Стрижко, К.К. Гурин. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2012. – 196 с.

112. Кубракова, И.В., Пряжников, Д. В., Кощеева, И. Я., Тютюнник, О. А., Корсакова, Н. В., Чхетия, Д. Н., Кригман, Л. В. Образование и миграционное поведение тиосульфата золота (I) в водных системах золоторудных месторождений (экспериментальное исследование) // Вестник ОНЗ РАН, 2011. – Т. 3, NZ6059. DOI:10.2205/2011NZ000189.

113. Рябчиков, Д.И. Тиосульфатные соединения платины // Известия сектора платины. Академия наук СССР. – М.: Институт общей и неорганической химии АН СССР и кафедра химии Московского областного педагогического института, вып. 21, 1948. – с. 74-125.

114. Harjanto, S. Leaching of Pt, Pd and Rh from automotive catalyst residue in various chloride based solutions / Harjanto et al. // Materials Transactions. Vol. 47. No. 1. – 2006. – pp. 129-135.

115. Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases // Geological Survey of Japan Open File Report No. 419. – National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2005. – 287 p.

116. Lenthall, Joseph T. Anion and platinum group metal binding of bis (thioureido) ligands // Durham theses. – Durham: Department of Chemistry Durham University, 2007. – c. 196.

117. Lee Y.Y., Liu S.-T. Preparation of substituted pyridines via a coupling of β -enamine carbonyls with rongalite-application for synthesis of terpyridines // Reactions, 2022. – № 3, pp. 415-422. DOI: 10.3390/reactions3030029.

118. Егоров-Тисменко, Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия: учебник / Ю.К. Егоров-Тисменко; под ред. академика В.С. Урусова. – М.: КДУ, 2005. – 592 с.: ил.

119. Jurkiewicz, K. et al. Paracrystalline structure of gold, silver, palladium and platinum nanoparticles / Journal of Applied Crystallography, 51(2), 2018. – pp. 411–419. doi:10.1107/s1600576718001723.
120. Лидин, Р.А. Константы неорганических веществ: справочник / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко; под ред. Р.А. Лидина. – 3-е изд., стереоти. – М.: Дрофа, 2008. – 685 с.
121. Карапетьянц, М.Х., Карапетьянц, М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Издательство «Химия», 1968. – 472 с.
122. Назаренко, В.А., Антонович, В.П., Невская, Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
123. Шиян, Л.Н., Мачехина, К.И., Кончакова Н.В. Механизм образования коллоидных соединений железа в процессе водоподготовки. Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 4.
124. Горбачева, В.Д., Сельницын, Р.С. Исследование процесса сорбции и десорбции платины из низкоконцентрированного платиносодержащего раствора/ В.Д. Горбачева, Р.С. Сельницын // Журнал «Технология металлов» № 1; изд-во «Наука и Технологии», 2025. – с. 11-15. DOI: 10.31044/1684-2499-2025-0-1-11-15.
125. Горбачева, В.Д. Extraction of platinum from the master refining solution by sorption method / В.Д. Горбачева / LXXIII Международная научно-практическая конференция «World science: problems and innovations». Технические науки. Сборник докладов конференции (г. Пенза. 30 июня 2023 года). – МЦНС «Наука и просвещение», 2023. – С. 27-31.
126. Капитанова, Е.И. Разделение и концентрирование ионов металлов на сульфоэтилированных аминополимерах: дис. ... канд. хим. наук / Елена Ивановна Капитанова. – Екатеринбург, 2021. – 169 с.
127. Зеликман, А.Н., Вольдман, Г.М., Беляевская, Л.В. Теория гидрометаллургических процессов / А.Н. Зеликман А.Н. и др. – М.: Металлургия, 1983. – 424 с.
128. Ионный обмен. Под ред. Я. Маринского. – М.: Издательство «МИР», 1968. – 565 с.
129. Риман, В., Уолтон, Г. Ионообменная хроматография в аналитической химии. – М.: Наука, 1973. – 375 с.
130. Guibal E. et al. Chitosan sorbents for platinum sorption from dilute solutions //Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1999. – Т. 38. – №. 10. – С. 4011-4022.
131. Гавrilova Н.Н. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных: учеб. пособие / Н.Н. Гаврилова, В.В. Назаров. – М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2015. – с. 132.
132. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022613911 РФ «Визуализация расчета технологических показателей сорбентов» / Сельницын Р.С.,

Горбачева В.Д. // Заявитель и правообладатель ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС». – № 2022613144. Заявл. 09.03.22. Опубл. 15.03.2022.

133. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022613910 РФ «Визуализация расчета продолжительности процесса сорбции» / Сельницын Р.С., Горбачева В.Д. // Заявитель и правообладатель ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС». – № 2022613145. Заявл. 09.03.22. Опубл. 15.03.2022.

134. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022615659 РФ «Визуализация расчета необходимого количества сухого ионита в колоннах» / Сельницын Р.С., Горбачева В.Д. // Заявитель и правообладатель ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС». – № 2022614064. Заявл. 21.03.22. Опубл. 01.04.2022.

135. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022615658 РФ «Визуализация расчета сорбционной установки» / Сельницын Р.С., Горбачева В.Д. // Заявитель и правообладатель ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС». – № 2022614061. Заявл. 21.03.22. Опубл. 01.04.2022.

136. Скobelева, О.А. Методическое пособие по изучению дисциплины «Измерение результативности и эффективности в бережливом производстве» // ИЭиУ ФГБОУ ВО «УдГУ», 2017. – с. 30.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

A

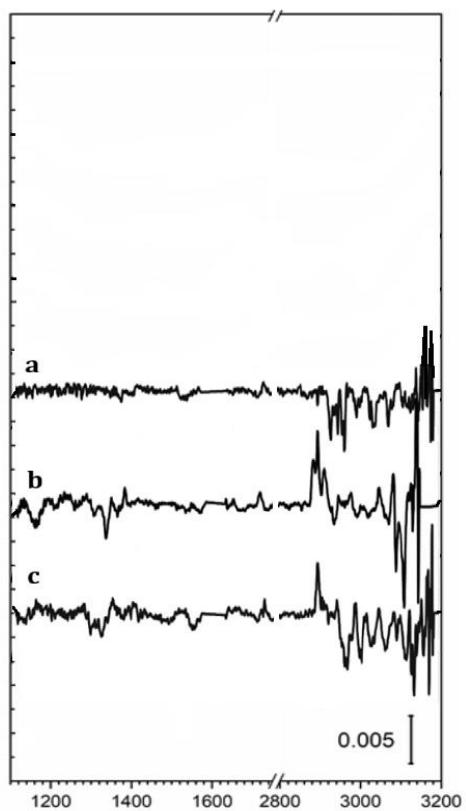


Рисунок 48 – Фрагменты ИК-спектров платинусодержащего кека, полученного при осаждении ПМ из солянокислого раствора ронгалитом и тиомочевиной (а: $t=22^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5,1$; б: $t=22^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=2,2$; в: $t=22^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=0,1$)

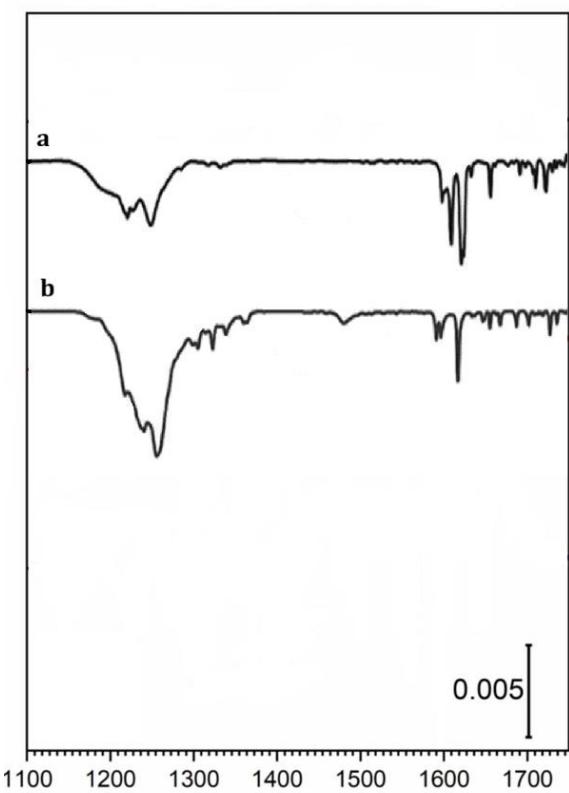


Рисунок 50 – Фрагменты ИК-спектров платинусодержащего кека, полученного при осаждении ПМ из азотнокислого раствора ронгалитом и тиомочевиной (а: $t=22^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5,1$; б: $t=22^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=0,3$)

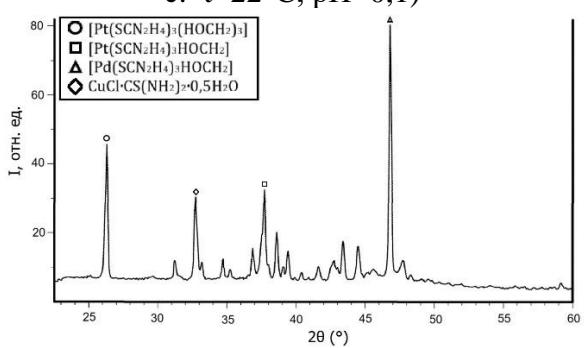


Рисунок 49 – Дифрактограмма платинусодержащего кека, полученного при осаждении ПМ из солянокислого раствора ронгалитом и тиомочевиной

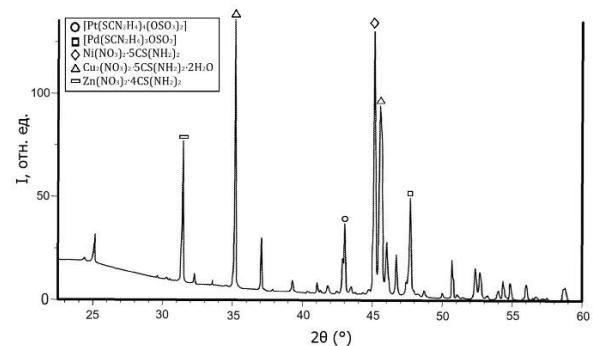


Рисунок 51 – Дифрактограмма платинусодержащего кека, полученного при осаждении ПМ из азотнокислого раствора ронгалитом и тиомочевиной

Б

Таблица 50 – Данные межатомных связей [Pt(SCN₂H₄)₃(HOCH₂)₃]

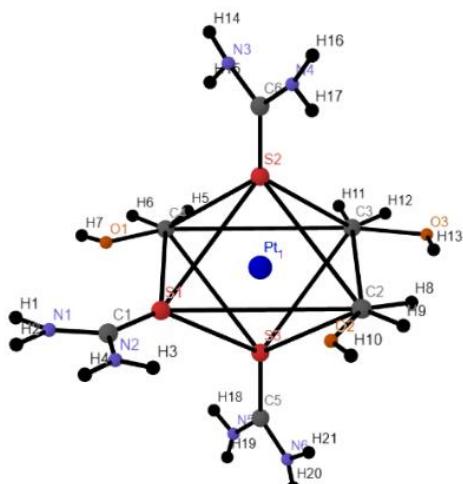


Рисунок 52 – Конформация
[Pt(SCN₂H₄)₃(HOCH₂)₃]

| Атомы | Расстояние (Å) | Атомы | Расстояние (Å) | Атомы | Расстояние (Å) |
|----------|----------------|----------|----------------|----------|----------------|
| Pt1 – C2 | 2,031 | C6 – N4 | 1,470 | O1 – H7 | 0,837 |
| Pt1 – C3 | 2,031 | C5 – N5 | 1,470 | C4 – H6 | 1,012 |
| Pt1 – C4 | 2,031 | C5 – N6 | 1,470 | C4 – H5 | 1,012 |
| Pt1 – S1 | 2,056 | N1 – H1 | 0,880 | O2 – H10 | 0,837 |
| Pt1 – S2 | 2,237 | N1 – H2 | 0,880 | C2 – H8 | 1,012 |
| Pt1 – S3 | 2,237 | N2 – H3 | 0,880 | C2 – H9 | 1,012 |
| S2 – C6 | 1,722 | N2 – H4 | 0,880 | O3 – H13 | 0,837 |
| S3 – C5 | 1,722 | N5 – H18 | 0,880 | C3 – H11 | 1,012 |
| S1 – C1 | 1,720 | N5 – H19 | 0,880 | C3 – H12 | 1,012 |
| C4 – O1 | 1,173 | N6 – H20 | 0,880 | S1 – C4 | 1,393 |
| C2 – O2 | 1,173 | N6 – H21 | 0,880 | C4 – C3 | 1,397 |
| C3 – O3 | 1,173 | N3 – H14 | 0,880 | C2 – C3 | 1,392 |
| C1 – N1 | 1,309 | N3 – H15 | 0,880 | S1 – C2 | 1,395 |
| C1 – N2 | 1,309 | N4 – H16 | 0,880 | | |
| C6 – N3 | 1,470 | N4 – H17 | 0,880 | | |

В

Таблица 51 – Данные межатомных связей $[\text{Pt}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3\text{HOCH}_2]$

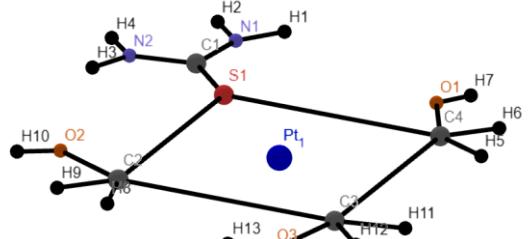


Рисунок 53 – Конформация $[\text{Pt}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3\text{HOCH}_2]$

| Атомы | Расстояние (Å) | Атомы | Расстояние (Å) | Атомы | Расстояние (Å) |
|----------|----------------|----------|----------------|----------|----------------|
| Pt1 – C2 | 2,107 | C1 – N1 | 1,309 | C3 – H11 | 1,013 |
| Pt1 – C3 | 2,107 | N2 – H3 | 0,881 | C3 – H12 | 1,013 |
| Pt1 – C4 | 2,107 | N2 – H4 | 0,881 | O2 – H10 | 0,837 |
| Pt1 – S1 | 2,124 | N1 – H1 | 0,881 | C2 – H8 | 1,013 |
| S1 – C1 | 1,722 | N1 – H2 | 0,881 | C2 – H9 | 1,013 |
| C2 – O2 | 1,172 | O1 – H7 | 0,837 | S1 – C2 | 1,417 |
| C3 – O3 | 1,172 | C4 – H6 | 1,013 | S1 – C4 | 1,430 |
| C4 – O1 | 1,172 | C4 – H5 | 1,013 | C4 – C3 | 1,417 |
| C1 – N2 | 1,309 | O3 – H13 | 0,837 | C3 – C2 | 1,430 |

Г

Таблица 52 – Данные межатомных связей $[\text{Pd}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3\text{HOCH}_2]$

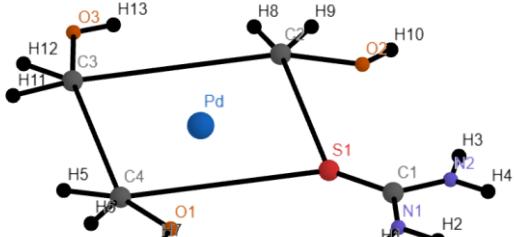


Рисунок 54 – Конформация $[\text{Pd}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3\text{HOCH}_2]$

| Атомы | Расстояние (Å) | Атомы | Расстояние (Å) | Атомы | Расстояние (Å) |
|---------|----------------|----------|----------------|----------|----------------|
| Pd – C2 | 2,322 | C1 – N1 | 1,328 | C3 – H11 | 1,328 |
| Pd – C3 | 2,322 | N2 – H3 | 0,880 | C3 – H12 | 1,328 |
| Pd – C4 | 2,322 | N2 – H4 | 0,880 | O2 – H10 | 0,839 |
| Pd – S1 | 2,340 | N1 – H1 | 0,880 | C2 – H8 | 1,328 |
| S1 – C1 | 1,773 | N1 – H2 | 0,880 | C2 – H9 | 1,328 |
| C2 – O2 | 1,262 | O1 – H7 | 0,839 | C3 – C4 | 1,514 |
| C3 – O3 | 1,262 | C4 – H6 | 1,328 | C3 – C2 | 1,510 |
| C4 – O1 | 1,262 | C4 – H5 | 1,328 | C2 – S1 | 1,516 |
| C1 – N2 | 1,328 | O3 – H13 | 0,839 | S1 – C4 | 1,510 |

Д

Таблица 53 – Данные межатомных связей [Pt(SCN₂H₄)₄(OSO₃)₂]

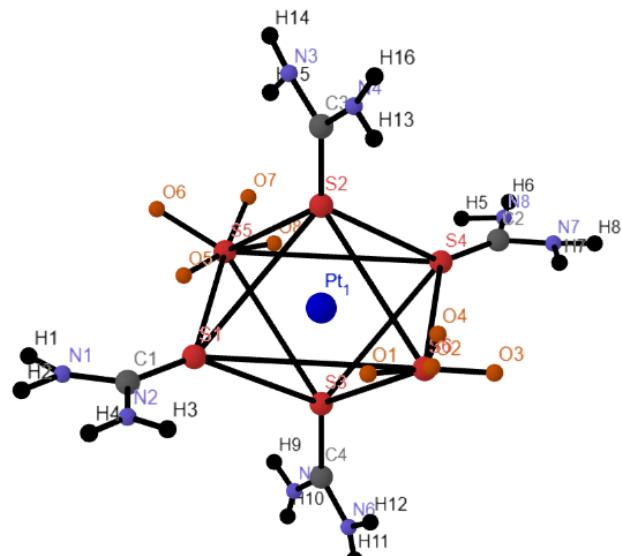


Рисунок 55 – Конформация [Pt(SCN₂H₄)₄(OSO₃)₂]

| Атомы | Расстояние (Å) | Атомы | Расстояние (Å) | Атомы | Расстояние (Å) |
|----------|----------------|----------|----------------|----------|----------------|
| Pt1 – S1 | 2,056 | S5 – O7 | 1,472 | N8 – H5 | 0,882 |
| Pt1 – S5 | 2,056 | S5 – O8 | 1,472 | N8 – H6 | 0,882 |
| Pt1 – S4 | 2,056 | C1 – N1 | 1,471 | N7 – H7 | 0,882 |
| Pt1 – S6 | 2,056 | C1 – N2 | 1,471 | N7 – H8 | 0,882 |
| Pt1 – S2 | 2,238 | N1 – H1 | 0,882 | C4 – N5 | 1,471 |
| Pt1 – S3 | 2,238 | N1 – H2 | 0,882 | C4 – N6 | 1,471 |
| S2 – C3 | 1,719 | N2 – H3 | 0,882 | N5 – H9 | 0,882 |
| S4 – C2 | 1,719 | N2 – H4 | 0,882 | N5 – H10 | 0,882 |
| S1 – C1 | 1,721 | C3 – N3 | 1,471 | N6 – H11 | 0,882 |
| S3 – C4 | 1,721 | C3 – N4 | 1,471 | N6 – H12 | 0,882 |
| S6 – O1 | 1,472 | N3 – H14 | 0,882 | S1 – S5 | 1,420 |
| S6 – O2 | 1,472 | N3 – H15 | 0,882 | S5 – S4 | 1,418 |
| S6 – O3 | 1,472 | N4 – H13 | 0,882 | S4 – S6 | 1,420 |
| S6 – O4 | 1,472 | N4 – H16 | 0,882 | S1 – S6 | 1,418 |
| S5 – O5 | 1,472 | C2 – N8 | 1,471 | | |
| S5 – O6 | 1,472 | C2 – N7 | 1,471 | | |

E

Таблица 54 – Данные межатомных связей $[Pd(SCN_2H_4)_3OSO_3]$

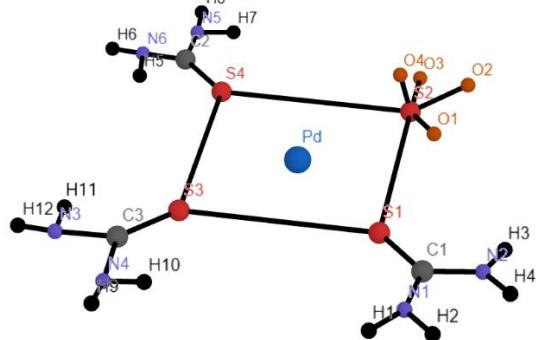


Рисунок 56 – Конформация
 $[Pd(SCN_2H_4)_3OSO_3]$

| Атомы | Расстояние (Å) | Атомы | Расстояние (Å) | Атомы | Расстояние (Å) |
|---------|----------------|----------|----------------|---------|----------------|
| Pd – S1 | 2,351 | S3 – C3 | 1,719 | N6 – H6 | 0,879 |
| Pd – S2 | 2,351 | C3 – N3 | 1,470 | N5 – H7 | 0,879 |
| Pd – S3 | 2,351 | C3 – N4 | 1,470 | N5 – H8 | 0,879 |
| Pd – S4 | 2,351 | N3 – H11 | 0,879 | S2 – O1 | 1,471 |
| S1 – C1 | 1,719 | N3 – H12 | 0,879 | S2 – O2 | 1,471 |
| C1 – N1 | 1,470 | N4 – H9 | 0,879 | S2 – O3 | 1,471 |
| C1 – N2 | 1,470 | N4 – H10 | 0,879 | S2 – O4 | 1,471 |
| N1 – H1 | 0,879 | S4 – C2 | 1,719 | S3 – S4 | 1,510 |
| N1 – H2 | 0,879 | C2 – N6 | 1,470 | S4 – S2 | 1,513 |
| N2 – H3 | 0,879 | C2 – N5 | 1,470 | S1 – S2 | 1,510 |
| N2 – H4 | 0,879 | N6 – H5 | 0,879 | S1 – S3 | 1,513 |

Ж

Таблица 55 — Данные о кристаллах и уточненные детали структур соединений $[Pt(SCN_2H_4)_3(HOCH_2)_3]$, $[Pt(SCN_2H_4)_3HOCH_2]$, $[Pd(SCN_2H_4)_3HOCH_2]$, $[Pt(SCN_2H_4)_4(OSO_3)_2]$, $[Pd(SCN_2H_4)_3OSO_3]$

| Соединение | $[Pt(SCN_2H_4)_3(HOCH_2)_3]$ | $[Pt(SCN_2H_4)_3HOCH_2]$ | $[Pd(SCN_2H_4)_3HOCH_2]$ | $[Pt(SCN_2H_4)_4(OSO_3)_2]$ | $[Pd(SCN_2H_4)_3OSO_3]$ |
|--------------------------|-------------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| Цвет кека | тёмно-жёлтый | тёмно-жёлтый | тёмно-жёлтый | белый | белый |
| Габитус ²⁶ | тетрагонально-дипирамидальный | тетрагональный | тетрагональный | тетрагонально-дипирамидальный | тетрагональный |
| Сингония | гексагональная | тетрагональная | тетрагональная | гексагональная | тетрагональная |
| Пространственная решётка | L ₆ PC | L ₄ | L ₄ | L ₆ PC | L ₄ |
| a (Å) | 5,594 | 4,453 | 4,477 | 6,964 | 7,052 |
| b (Å) | 5,873 | 4,152 | 4,939 | 6,082 | 7,049 |
| c (Å) | 12,706 | 1,718 | 2,142 | 12,620 | 2,350 |
| α (°) | 91,214 | 90,728 | 91,417 | 89,947 | 91,371 |
| β (°) | 91,850 | 90,174 | 90,977 | 90,022 | 90,907 |
| γ (°) | 89,911 | 91,002 | 90,518 | 90,815 | 90,113 |
| Z ²⁷ | 8 | 6 | 6 | 8 | 6 |
| 2θ (°) | 25,0-28,0 | 37,0-39,0 | 46,0-48,0 | 42,5-43,5 | 47,0-48,5 |

²⁶ Габитус – внешний вид кристаллов [118].

²⁷ Z – число формульных единиц [118].

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица 56 – Результаты сорбции после прохождения солянокислого раствора первой колонны

| Номер наблюдения | Температура, °C | pH | Продолжительность, ч | Скорость фильтрования, м/ч | [Pt] ₀ , мг/дм ³ | [Pt], мг/дм ³ | [Pd] ₀ , мг/дм ³ | [Pd], мг/дм ³ | ДОЕ _{Pt} , ммоль/дм ³ | ДОЕ _{Pd} , ммоль/дм ³ |
|------------------|-----------------|-----|----------------------|----------------------------|--|--------------------------|--|--------------------------|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 1 | 25 | 2,2 | 7,7 | 3,02 | 31 | 9 | 11 | 3 | 9,010 | 6,607 |
| 2 | | 2,2 | 7,6 | 3,10 | 29 | 10 | 12 | 3 | 7,790 | 7,562 |
| 3 | | 2,4 | 7,6 | 3,09 | 29 | 10 | 11 | 2 | 8,248 | 7,562 |
| 4 | | 2,5 | 7,7 | 3,11 | 27 | 10 | 12 | 2 | 6,990 | 8,544 |
| 5 | | 2,5 | 7,9 | 3,07 | 27 | 9 | 11 | 3 | 7,518 | 6,892 |
| 6 | 30 | 2,1 | 7,7 | 3,02 | 29 | 10 | 12 | 3 | 7,658 | 7,433 |
| 7 | | 2,2 | 7,6 | 3,10 | 27 | 9 | 12 | 2 | 6,874 | 8,402 |
| 8 | | 2,2 | 7,6 | 3,09 | 27 | 8 | 11 | 2 | 7,332 | 7,562 |
| 9 | | 2,2 | 7,7 | 3,11 | 27 | 8 | 11 | 2 | 7,456 | 7,690 |
| 10 | | 2,4 | 7,9 | 3,07 | 25 | 7 | 11 | 3 | 6,578 | 6,892 |
| 11 | 35 | 2,3 | 7,7 | 3,02 | 34 | 9 | 12 | 3 | 9,910 | 7,433 |
| 12 | | 2,3 | 7,6 | 3,10 | 29 | 9 | 12 | 3 | 7,790 | 7,562 |
| 13 | | 2,5 | 7,6 | 3,06 | 29 | 8 | 12 | 2 | 7,724 | 8,330 |
| 14 | | 2,5 | 7,7 | 3,14 | 27 | 8 | 12 | 2 | 7,048 | 8,615 |
| 15 | | 2,5 | 7,9 | 3,05 | 27 | 9 | 11 | 2 | 7,456 | 7,690 |
| 16 | 40 | 2,2 | 7,6 | 3,09 | 31 | 9 | 12 | 3 | 8,633 | 7,497 |
| 17 | | 2,3 | 7,6 | 3,10 | 29 | 9 | 12 | 3 | 7,790 | 7,562 |
| 18 | | 2,3 | 7,6 | 3,07 | 28 | 10 | 12 | 2 | 7,270 | 8,330 |
| 19 | | 2,5 | 7,7 | 3,09 | 27 | 8 | 12 | 3 | 6,932 | 7,626 |
| 20 | | 2,5 | 7,7 | 3,13 | 27 | 8 | 12 | 2 | 6,990 | 8,544 |
| 21 | 45 | 2,4 | 7,6 | 3,14 | 29 | 9 | 11 | 3 | 8,318 | 6,778 |
| 22 | | 2,4 | 7,6 | 3,10 | 28 | 10 | 12 | 3 | 7,332 | 7,562 |
| 23 | | 2,5 | 7,7 | 3,10 | 27 | 9 | 12 | 3 | 6,932 | 7,626 |
| 24 | | 2,5 | 7,7 | 3,14 | 27 | 9 | 11 | 2 | 7,518 | 7,754 |

Продолжение таблицы 56

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|----|----|-----|-----|------|----|----|----|---|-------|-------|
| 25 | 45 | 2,5 | 7,7 | 3,11 | 27 | 9 | 12 | 3 | 6,990 | 7,690 |
| 26 | | 2,3 | 7,7 | 3,07 | 28 | 9 | 11 | 3 | 7,856 | 6,778 |
| 27 | | 2,3 | 7,7 | 3,11 | 27 | 10 | 12 | 2 | 6,990 | 8,544 |
| 28 | | 2,4 | 7,8 | 3,10 | 27 | 10 | 12 | 3 | 6,932 | 7,626 |
| 29 | | 2,5 | 8,2 | 3,16 | 24 | 8 | 12 | 3 | 5,872 | 8,074 |
| 30 | | 2,5 | 8,1 | 3,15 | 23 | 8 | 11 | 2 | 5,872 | 8,074 |

Таблица 57 – Результаты сорбции после прохождения азотнокислого раствора первой колонны

| Номер наблюдения | Температура, °C | pH | Продолжительность, ч | Скорость фильтрования, м/ч | [Pt] ₀ , мг/дм ³ | [Pt], мг/дм ³ | [Pd] ₀ , мг/дм ³ | [Pd], мг/дм ³ | ДОЕ _{Pt} , ммоль/дм ³ | ДОЕ _{Pd} , ммоль/дм ³ |
|------------------|-----------------|-----|----------------------|----------------------------|--|--------------------------|--|--------------------------|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 1 | 25 | 2,4 | 5,8 | 3,02 | 57 | 14 | 9 | 2 | 16,217 | 4,336 |
| 2 | | 2,4 | 5,6 | 3,05 | 57 | 12 | 10 | 2 | 15,697 | 4,899 |
| 3 | | 2,5 | 5,8 | 2,99 | 54 | 12 | 7 | 2 | 15,697 | 3,062 |
| 4 | | 2,5 | 5,8 | 3,06 | 51 | 13 | 10 | 2 | 14,011 | 5,013 |
| 5 | | 2,6 | 5,9 | 3,01 | 51 | 14 | 8 | 3 | 14,862 | 3,168 |
| 6 | | 2,3 | 5,7 | 3,05 | 57 | 13 | 10 | 2 | 15,879 | 4,956 |
| 7 | 30 | 2,5 | 5,7 | 3,00 | 55 | 13 | 10 | 1 | 15,029 | 5,511 |
| 8 | | 2,5 | 5,8 | 3,09 | 49 | 14 | 7 | 2 | 14,516 | 3,168 |
| 9 | | 2,5 | 5,8 | 3,09 | 49 | 12 | 7 | 2 | 14,516 | 3,168 |
| 10 | | 2,5 | 5,9 | 3,04 | 48 | 12 | 7 | 2 | 14,330 | 3,204 |
| 11 | | 2,4 | 5,7 | 3,02 | 57 | 14 | 10 | 1 | 15,697 | 5,511 |
| 12 | | 2,4 | 5,7 | 3,00 | 57 | 11 | 10 | 2 | 15,697 | 4,899 |
| 13 | 35 | 2,4 | 5,8 | 3,09 | 53 | 13 | 10 | 1 | 14,862 | 5,703 |
| 14 | | 2,5 | 5,8 | 3,09 | 52 | 13 | 10 | 1 | 14,516 | 5,703 |
| 15 | | 2,5 | 5,9 | 3,04 | 52 | 11 | 9 | 2 | 15,029 | 4,486 |

Продолжение таблицы 57

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|----|----|-----|-----|------|----|----|----|---|--------|-------|
| 16 | 40 | 2,3 | 5,6 | 3,02 | 57 | 12 | 10 | 2 | 15,514 | 4,842 |
| 17 | | 2,3 | 5,7 | 3,00 | 56 | 13 | 10 | 1 | 15,363 | 5,511 |
| 18 | | 2,4 | 5,8 | 2,99 | 56 | 13 | 10 | 1 | 15,363 | 5,511 |
| 19 | | 2,5 | 5,7 | 3,02 | 53 | 14 | 10 | 1 | 14,361 | 5,511 |
| 20 | | 2,5 | 5,8 | 3,02 | 53 | 14 | 10 | 1 | 14,528 | 5,575 |
| 21 | 45 | 2,4 | 5,6 | 3,09 | 57 | 12 | 8 | 2 | 16,555 | 3,717 |
| 22 | | 2,5 | 5,7 | 3,11 | 57 | 12 | 10 | 2 | 16,244 | 5,069 |
| 23 | | 2,5 | 5,7 | 3,04 | 57 | 12 | 10 | 2 | 15,697 | 4,899 |
| 24 | | 2,5 | 5,7 | 3,09 | 54 | 14 | 9 | 1 | 15,378 | 5,013 |
| 25 | | 2,6 | 5,8 | 3,09 | 52 | 14 | 10 | 2 | 14,516 | 5,069 |
| 26 | 50 | 2,3 | 5,8 | 3,09 | 53 | 13 | 9 | 1 | 15,207 | 5,069 |
| 27 | | 2,5 | 5,7 | 3,02 | 57 | 11 | 10 | 2 | 15,697 | 4,899 |
| 28 | | 2,5 | 5,8 | 3,07 | 57 | 11 | 10 | 3 | 15,879 | 4,336 |
| 29 | | 2,4 | 5,7 | 3,09 | 55 | 11 | 10 | 3 | 15,378 | 4,386 |
| 30 | | 2,5 | 5,8 | 3,09 | 54 | 11 | 8 | 2 | 15,899 | 3,802 |

Таблица 58 – Результаты сорбции после прохождения солянокислого раствора второй колонны

| Номер наблюдения | Температура, °C | pH | Продолжительность, ч | Скорость фильтрования, м/ч | [Pt] ₀ , мг/дм ³ | [Pt], мг/дм ³ | [Pd] ₀ , мг/дм ³ | [Pd], мг/дм ³ | ДОЕ _{Pt} , ммоль/дм ³ | ДОЕ _{Pd} , ммоль/дм ³ |
|------------------|-----------------|-----|----------------------|----------------------------|--|--------------------------|--|--------------------------|---|---|
| 1 | 25 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 1 | | 2,3 | 8,6 | 3,01 | 9 | 2 | 3 | 0,9 | 3,029 | 1,944 |
| 2 | | 2,4 | 8,7 | 2,98 | 10 | 2 | 3 | 0,9 | 3,534 | 1,944 |
| 3 | | 2,4 | 8,5 | 3,02 | 10 | 3 | 2 | 0,7 | 4,008 | 1,194 |
| 4 | | 2,7 | 8,9 | 2,96 | 10 | 3 | 2 | 0,8 | 4,101 | 1,128 |
| 5 | | 2,7 | 8,9 | 2,89 | 9 | 2 | 3 | 0,9 | 3,006 | 1,929 |
| 6 | 30 | 2,3 | 8,8 | 2,99 | 10 | 2 | 3 | 0,8 | 3,575 | 2,060 |
| 7 | | 2,3 | 8,6 | 3,00 | 9 | 2 | 2 | 0,7 | 3,507 | 1,194 |
| 8 | | 2,3 | 8,7 | 3,02 | 8 | 1 | 2 | 0,9 | 3,052 | 1,026 |

Продолжение таблицы 58

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|----|----|-----|-----|------|----|---|---|-----|-------|-------|
| 9 | 30 | 2,4 | 8,7 | 3,03 | 8 | 2 | 2 | 0,9 | 3,076 | 1,034 |
| 10 | | 2,4 | 9,0 | 2,98 | 7 | 2 | 3 | 0,8 | 2,082 | 2,099 |
| 11 | 35 | 2,5 | 8,6 | 3,01 | 9 | 2 | 3 | 0,9 | 3,029 | 1,944 |
| 12 | | 2,5 | 8,6 | 3,07 | 9 | 2 | 3 | 0,9 | 3,076 | 1,974 |
| 13 | | 2,5 | 8,6 | 3,08 | 8 | 1 | 2 | 0,7 | 2,563 | 2,162 |
| 14 | | 2,8 | 8,6 | 3,07 | 8 | 2 | 2 | 0,9 | 3,076 | 1,034 |
| 15 | | 2,8 | 8,6 | 3,03 | 9 | 2 | 2 | 0,9 | 3,561 | 1,026 |
| 16 | | 2,3 | 8,7 | 3,02 | 9 | 2 | 3 | 1,0 | 3,052 | 1,865 |
| 17 | 40 | 2,4 | 8,7 | 3,06 | 9 | 3 | 3 | 0,9 | 3,076 | 1,974 |
| 18 | | 2,4 | 8,7 | 2,95 | 10 | 2 | 2 | 0,9 | 4,008 | 1,010 |
| 19 | | 2,5 | 8,7 | 3,07 | 8 | 2 | 3 | 1,0 | 2,582 | 1,894 |
| 20 | | 2,5 | 8,6 | 3,06 | 8 | 1 | 2 | 0,9 | 3,076 | 1,034 |
| 21 | | 2,5 | 8,7 | 3,02 | 9 | 2 | 3 | 1,0 | 3,052 | 1,865 |
| 22 | 45 | 2,6 | 8,6 | 3,01 | 10 | 3 | 3 | 0,9 | 3,534 | 1,944 |
| 23 | | 2,6 | 8,7 | 3,00 | 9 | 2 | 3 | 0,9 | 3,052 | 1,959 |
| 24 | | 2,6 | 8,7 | 3,04 | 9 | 2 | 2 | 0,9 | 3,588 | 1,034 |
| 25 | | 2,6 | 8,6 | 3,03 | 9 | 3 | 3 | 0,9 | 3,052 | 1,959 |
| 26 | | 2,4 | 8,6 | 3,01 | 9 | 2 | 3 | 1,0 | 3,029 | 1,851 |
| 27 | 50 | 2,4 | 8,6 | 2,99 | 10 | 1 | 2 | 0,9 | 4,008 | 1,010 |
| 28 | | 2,4 | 8,7 | 2,95 | 10 | 2 | 3 | 1,0 | 3,480 | 1,823 |
| 29 | | 2,7 | 8,7 | 3,03 | 8 | 1 | 3 | 0,9 | 2,563 | 1,974 |
| 30 | | 2,7 | 8,7 | 3,04 | 8 | 2 | 2 | 0,8 | 3,076 | 1,128 |

Таблица 59 – Результаты сорбции после прохождения азотнокислого раствора второй колонны

| Номер наблюдения | Температура, °C | pH | Продолжительность, ч | Скорость фильтрования, м/ч | [Pt] ₀ , мг/дм ³ | [Pt], мг/дм ³ | [Pd] ₀ , мг/дм ³ | [Pd], мг/дм ³ | ДОЕ _{Pt} , ммоль/дм ³ | ДОЕ _{Pd} , ммоль/дм ³ |
|------------------|-----------------|-----|----------------------|----------------------------|--|--------------------------|--|--------------------------|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 1 | 25 | 2,5 | 9,6 | 3,13 | 14 | 3 | 2 | 0,7 | 6,990 | 1,388 |

Продолжение таблицы 59

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|----|----|-----|-----|------|----|---|---|-----|-------|-------|
| 2 | 25 | 2,5 | 9,8 | 3,10 | 12 | 2 | 2 | 0,8 | 5,903 | 1,299 |
| 3 | | 2,7 | 9,8 | 3,11 | 12 | 1 | 2 | 0,7 | 5,942 | 1,416 |
| 4 | | 2,7 | 9,7 | 3,08 | 13 | 3 | 2 | 0,7 | 6,408 | 1,388 |
| 5 | | 2,8 | 9,6 | 3,03 | 11 | 3 | 3 | 1,0 | 6,237 | 2,079 |
| 6 | | 2,6 | 9,6 | 3,14 | 13 | 3 | 2 | 0,7 | 6,408 | 1,388 |
| 7 | 30 | 2,6 | 9,5 | 3,17 | 13 | 2 | 1 | 0,7 | 7,037 | 0,323 |
| 8 | | 2,6 | 9,7 | 3,08 | 14 | 3 | 2 | 0,8 | 6,990 | 1,282 |
| 9 | | 2,6 | 9,6 | 3,09 | 12 | 1 | 2 | 0,7 | 5,747 | 1,370 |
| 10 | | 2,6 | 9,6 | 3,06 | 12 | 3 | 2 | 0,7 | 5,709 | 1,361 |
| 11 | | 2,7 | 9,6 | 3,14 | 14 | 3 | 1 | 0,7 | 7,573 | 0,320 |
| 12 | 35 | 2,6 | 9,6 | 3,19 | 11 | 1 | 2 | 0,9 | 5,347 | 1,198 |
| 13 | | 2,7 | 9,5 | 3,17 | 13 | 2 | 1 | 0,7 | 7,037 | 0,323 |
| 14 | | 2,7 | 9,6 | 3,18 | 13 | 3 | 1 | 0,7 | 7,083 | 0,325 |
| 15 | | 2,6 | 9,8 | 3,14 | 11 | 1 | 2 | 0,7 | 5,382 | 1,425 |
| 16 | | 2,5 | 9,7 | 3,08 | 12 | 1 | 2 | 0,8 | 5,786 | 1,273 |
| 17 | 40 | 2,6 | 9,8 | 3,09 | 13 | 3 | 1 | 0,7 | 7,037 | 0,323 |
| 18 | | 2,6 | 9,6 | 3,16 | 13 | 2 | 1 | 0,7 | 7,037 | 0,323 |
| 19 | | 2,8 | 9,6 | 3,08 | 14 | 3 | 1 | 0,7 | 7,472 | 0,316 |
| 20 | | 2,8 | 9,7 | 3,02 | 14 | 3 | 1 | 0,7 | 7,421 | 0,314 |
| 21 | | 2,6 | 9,7 | 3,15 | 12 | 2 | 2 | 0,7 | 5,903 | 1,407 |
| 22 | 45 | 2,6 | 9,7 | 3,16 | 12 | 2 | 2 | 0,9 | 5,980 | 1,206 |
| 23 | | 2,7 | 9,9 | 3,04 | 12 | 1 | 2 | 0,7 | 5,864 | 1,398 |
| 24 | | 2,7 | 9,6 | 3,13 | 14 | 1 | 1 | 0,7 | 7,573 | 0,320 |
| 25 | | 2,8 | 9,7 | 3,06 | 14 | 3 | 2 | 0,8 | 6,944 | 1,273 |
| 26 | | 2,5 | 9,7 | 3,08 | 13 | 2 | 1 | 0,7 | 6,944 | 0,318 |
| 27 | 50 | 2,6 | 9,9 | 3,11 | 11 | 1 | 2 | 0,7 | 5,382 | 1,425 |
| 28 | | 2,6 | 9,9 | 3,06 | 11 | 2 | 3 | 0,8 | 4,722 | 2,381 |
| 29 | | 2,7 | 9,9 | 3,14 | 11 | 2 | 3 | 0,9 | 4,815 | 2,318 |
| 30 | | 2,7 | 9,7 | 3,17 | 11 | 1 | 2 | 0,7 | 5,382 | 1,425 |

ПРИЛОЖЕНИЕ В



МИСИС
УНИВЕРСИТЕТ
НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ

СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ МИСИС, утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау), созданного в ходе выполнения диссертационной работы:

Способ извлечения платины из низкоконцентрированных растворов аффинажа

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»*

Авторы: Горбачева Валентина Дмитриевна,
Сельницын Роман Сергеевич

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС
№ 14-341-2023 ОИС от « 25 » августа 2023г



Проректор по науке и инновациям


/M.P. Филонов/

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Таблица 60 – Результаты оценивания регрессии (солянокислый раствор, платина)

```

Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) 11.4984470  4.2885974  2.681   0.0133 *
tempC        0.0319221  0.0165729  1.926   0.0665 .
I(tempC^2)   -0.0004320  0.0002212 -1.953   0.0631 .
log(duration) -2.1895330  1.2120784 -1.806   0.0840 .
sFiltr       -0.8446325  0.4180750 -2.020   0.0551 .
pH           0.0040324  0.1244507  0.032   0.9744
pd0          -0.0280293  0.0285885 -0.980   0.3371

Signif. codes:  0 '****' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
Multiple R-squared:  0.5113, Adjusted R-squared:  0.3838
F-statistic: 4.011 on 6 and 23 DF,  p-value: 0.006814

[1] "***** Формальные тесты *****"
      Shapiro-Wilk normality test
data: mymodel$residuals
W = 0.97259, p-value = 0.6122
      Breusch-Pagan test
data: mymodel
BP = 16.654, df = 6, p-value = 0.01064
      RESET test
data: mymodel
RESET = 2.4654, df1 = 2, df2 = 21, p-value = 0.1092

      tempC    I(tempC^2)  log(duration)      sFiltr
136.928691  138.518669     1.808432     1.536208
      pH          pd0
      1.704868   1.297648

[1] "*****"

```

Таблица 61 – Результаты оценивания регрессии (солянокислый раствор, палладий)

```

Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) 4.5528738  6.3520211  0.717   0.481
tempC        0.0191107  0.0170285  1.122   0.273
I(tempC^2)   -0.0002651  0.0002281 -1.162   0.257
log(duration) -1.3702255  1.5932126 -0.860   0.399
sFiltr       0.5502172  0.5647124  0.974   0.340
pH           0.0699660  0.1293448  0.541   0.594
pt0          -0.0125348  0.0115761 -1.083   0.290

Residual standard error: 0.06903 on 23 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.294, Adjusted R-squared:  0.1098
F-statistic: 1.596 on 6 and 23 DF,  p-value: 0.1934

[1] "***** Формальные тесты *****"
      Shapiro-Wilk normality test
data: mymodel$residuals
W = 0.97922, p-value = 0.8044
      Breusch-Pagan test
data: mymodel
BP = 1.3969, df = 6, p-value = 0.966
      RESET test
data: mymodel
RESET = 0.10745, df1 = 2, df2 = 21, p-value = 0.8986

      tempC    I(tempC^2)  log(duration)      sFiltr
133.097891  135.632759     2.876801     2.580583
      pH          pt0
      1.695571   3.468899

[1] "*****"

```

Таблица 62 – Результаты оценивания регрессии (азотнокислый раствор, платина)

```
Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)    
(Intercept) 8.4410755  2.9895829   2.823  0.00963 ** 
tempC       -0.0190879  0.0124372  -1.535  0.13849    
I(tempC^2)   0.0002905  0.0001648   1.763  0.09119 .  
log(duration) -1.3886494  0.9800721  -1.417  0.16992    
sFiltr      -0.3605415  0.2970067  -1.214  0.23710    
pH          -0.2148511  0.1377798  -1.559  0.13256    
pd0         0.0136379  0.0109544   1.245  0.22568    
---
Signif. codes:  0 '****' 0.001 '***' 0.01 '**' 0.05 '*' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.05347 on 23 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.5442, Adjusted R-squared:  0.4252 
F-statistic: 4.576 on 6 and 23 DF,  p-value: 0.003403

[1] "***** Формальные тесты *****"
Shapiro-Wilk normality test
data: mymodel$residuals
W = 0.97094, p-value = 0.5653
Breusch-Pagan test
data: mymodel
BP = 4.1689, df = 6, p-value = 0.6538

RESET test
data: mymodel
RESET = 0.36358, df1 = 2, df2 = 21, p-value = 0.6995

      tempC    I(tempC^2) log(duration)      sFiltr
118.365611  118.010924     1.618009  1.298186
      pH        pd0
1.292690    1.505570

[1] "*****
```

Таблица 63 – Результаты оценивания регрессии (азотнокислый раствор, палладий)

```
Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)    
(Intercept) 0.8444053 13.7091491   0.062  0.9514    
tempC       0.1030645  0.0392399   2.627  0.0151 *  
I(tempC^2)  -0.0013277  0.0005278  -2.516  0.0193 *  
log(duration) -0.8190144  3.8644614  -0.212  0.8340    
sFiltr      0.0023942  1.1083187   0.002  0.9983    
pH          -0.1072904  0.4657343  -0.230  0.8198    
pt0         0.0257585  0.0204040   1.262  0.2194    
---
Signif. codes:  0 '****' 0.001 '***' 0.01 '**' 0.05 '*' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.1722 on 23 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.414, Adjusted R-squared:  0.2611 
F-statistic: 2.708 on 6 and 23 DF,  p-value: 0.03873

[1] "***** Формальные тесты *****"
Shapiro-Wilk normality test
data: mymodel$residuals
W = 0.98672, p-value = 0.9627
Breusch-Pagan test
data: mymodel
BP = 9.362, df = 6, p-value = 0.1542
RESET test
data: mymodel
RESET = 5.2837, df1 = 2, df2 = 21, p-value = 0.01385

      tempC    I(tempC^2) log(duration)      sFiltr
113.536308  116.635668     2.424053  1.741939
      pH        pt0
1.423309    3.190707

[1] "*****
```

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

А



Б



В



Г



ПРИЛОЖЕНИЕ Е



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«МОСКОВСКИЙ ЗАВОД ПО ОБРАБОТКЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ СПЛАВОВ»

«УТВЕРЖДАЮ»

Технический директор
АО «МЗСС»

Кириченко В.П.
2023 г.



АКТ

об испытании и внедрении технологии извлечения платины и палладия из промышленных маточных растворов аффинажа методом сорбции

Настоящий акт составлен о том, что в период с 2020 по 2023 годы на аффинажном производстве АО «МЗСС» начальником группы аффинажа ТО Горбачевой В.Д. были проведены испытания и внедрена технология извлечения платины и палладия из промышленных маточных растворов методом сорбции.

Состав используемых солянокислых растворов, г/дм³: 0,025-0,027 Pt; 0,011-0,012 Pd; 0,060-0,067 Cu; 0,045-0,050 Zn; 0,016-0,018 Fe; 3,46-3,54 Al.

Состав используемых азотнокислых растворов, г/дм³: 0,051-0,057 Pt; 0,007-0,010 Pd; 57,35-57,53 Cu; 5,39-3,44 Zn; 4,34-4,50 Ni.

В ходе испытаний были получены следующие результаты:

1. Наиболее эффективным сорбентом для концентрирования металлов платиновой группы (МПГ) является анионообменный ионит D194. Установлено, что D194 имеет высокую механическую и химическую устойчивость к изменению состава раствора и характеризуется значительной избирательностью по отношению к МПГ.

2. Оптимальный режим сорбции маточных растворов: число стадий сорбции – 2, температура растворов – 30-50 °C. Концентрация HCl и HNO₃ не регламентируется. Это обеспечивает получение фильтратов с остаточной концентрацией платины <0,003 г/дм³ и палладия <0,001 г/дм³.

3. Для десорбции палладия рекомендован 2 М растворы соляной (для солянокислых маточных растворов) / азотной (для азотнокислых маточных растворов) кислот, для десорбции платины – 0,11 % тиомочевинный и 6 М раствор соляной (для солянокислых маточных растворов) / азотной (для азотнокислых маточных растворов) кислот, что обеспечивает не менее 94 % извлечения платины и палладия в элюат.

Комиссия установила, что технология сорбционного извлечения на анионите D194 позволяет извлечь из низкоконцентрированных платинусодержащих растворов аффинажа не менее 90 % платины и не менее 88 % палладия. Лабораторией по контролю производства АО «МЗСС» подтверждено получение платины аффинированной в порошке, соответствующей марке ПлА-2 (ГОСТ 31290-2018), и палладия аффинированного в порошке марки ПдА-2 (ГОСТ 31291-2018).

Рекомендованные параметры сорбции и десорбции платины и палладия подтверждены при промышленной эксплуатации технологической схемы аффинажной переработки отходов основного и аффинажного производства АО «МЗСС».

Акт подписали:

Заместитель технического директора
по науке и инновациям АО «МЗСС»,
к.т.н., доцент кафедры ЦМиЗ НИТУ «МИСиС»

Рогов С.И.

Главный специалист аффинажного производства
АО «МЗСС»

Дорофеев Ю.Н.

Начальник группы аффинажа ТО АО «МЗСС»,
аспирант кафедры ЦМиЗ НИТУ «МИСиС»

Горбачева В.Д.

К.т.н., доцент кафедры ЦМиЗ НИТУ «МИСиС»

Сельницын Р.С.

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«МОСКОВСКИЙ ЗАВОД ПО ОБРАБОТКЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ СПЛАВОВ»

«УТВЕРЖДАЮ»
Технический директор АО «МЗСС»



Б.П. Кириченко
2023 г.

Технологическая инструкция

по извлечению платины и палладия из маточных растворов

ТИ 001-2023

| Инв. № подп. | Подпись и дата | Взам. инв. № | Инв. № фубл. | Подпись и дата |
|--------------|----------------|--------------|--------------|----------------|
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

Дата введения в действие:
«01» 05 2023 г.

Разработано:
Начальник группы аффинажа ТО
«16» 02 2023 г.

| Изм. | Лист | № докум. | Подп., дата |
|-----------|------------|----------|-------------|
| Разраб. | Горбачева | 16.04 | |
| Пров. | Галкин | 16.04 | |
| | | | |
| Н. контр. | Плотникова | 16.04 | |
| Утв. | Кириченко | 16.04 | |

ТИ 001-2023

Технологическая инструкция

| Лит. | Лист | Листов |
|------|------|--------|
| | 1 | 42 |

АО «МЗСС»