

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:543.426

ИОНООБМЕННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАТИНЫ (II, IV) В ПРИСУТСТВИИ  
ЖЕЛЕЗА (III) ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2015 г. О. Н. Кононова\*, Е. В. Дуба\*, Н. С. Карплякова\*, А. С. Крылов\*\*

\* Сибирский федеральный университет, Институт цветных металлов и материаловедения, Красноярск

\*\* Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики им. Л.В. Киренского, Красноярск

E-mail: cm2@bk.ru

Поступила в редакцию 30.10.2014 г.

Исследовано сорбционное концентрирование платины (II, IV) в присутствии железа (III) на новых образцах отечественных ионитов марки СУВВЕР. При сравнении сорбционных и кинетических свойств новых ионитов с таковыми ранее изученных сорбентов марки Purolite показана более высокая эффективность первых при извлечении ионов платины (II, IV) из сильно- и слабокислых хлоридных растворов. Установлено, что сорбированные ионы платины можно полностью отделить от ионов железа (III) путем раздельного элюирования при помощи 0.01–0.001 М HCl (ионы железа) и раствора тиомочевины (80 г/л) в 0.3 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ионы платины).

*Ключевые слова:* платина, железо, иониты, солянокислые растворы, сорбция.

DOI: 10.7868/S0044453715080166

В настоящее время наблюдается повышающийся спрос на металлы платиновой группы (МПГ). При этом в переработку вовлекаются не только первичные источники благородных металлов, но и вторичное сырье (отработанные катализаторы химических производств и автомобильные катализаторы, электронный лом, а также техногенные отвалы обогатительных фабрик) [1–3].

Следует отметить, что и в первичном, и во вторичном сырье МПГ являются микрокомпонентами на фоне ряда цветных металлов (меди, никеля, кобальта, марганца, цинка) и железа [1, 2]. Поэтому для выделения благородных металлов и удаления сопутствующих компонентов применяются различные методы, в частности, осаждение, экстракцию и сорбцию [2–7]. При этом сорбционные методы концентрирования и разделения выгодно отличаются высокой эффективностью и экологической безопасностью [2–5, 7]. Поскольку при переводе в раствор ионы МПГ образуют разные комплексы, различающиеся по своей устойчивости и кинетической инертности [2, 7–12], большое значение имеет правильный выбор сорбентов, а также условий их применения [2, 7].

Как правило, для выделения МПГ из растворов применяют азотсодержащие аниониты, обладающие высокой сорбционной способностью, позволяющей извлекать ионы благородных металлов как по механизму ионного обмена, так и за счет комплексообразования между атомами азота

функциональных групп ионитов и атомами металлов [13].

Для успешного применения сорбентов в практике извлечения ионов благородных и цветных металлов, в частности, для выделения ионов платины (II, IV) и их отделения от ионов железа (III), необходимо исследовать сорбционную способность выбранных ионитов в условиях различной кислотности и концентрации конкурирующих ионов. Ранее подобные исследования были проведены нами при извлечении ионов платины и родия на ионитах марки Purolite [14, 15]. Данная работа посвящена изучению сорбции ионов платины (II, IV) из хлоридных сильно- и слабокислых растворов в присутствии ионов железа (III) на ряде ионитов марки СУВВЕР, которые являются новыми отечественными сорбентами, результаты исследования которых представлены нами впервые.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для цели данной работы были выбраны иониты СУВВЕР, синтезированные фирмой Syntez<sub>NVK</sub> (группа компаний “Сатурн”, г. Санкт-Петербург). Их физико-химические характеристики приведены в табл. 1. Перед использованием все сорбенты были подготовлены согласно общепринятым методикам и переведены в Cl<sup>-</sup>-форму (аниониты) и в H<sup>+</sup>-форму (хелатные сорбенты) при помощи 2 М HCl. Для сравнения сорбцион-

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики исследуемых макропористых ионитов на основе Ст – ДВБ

Марка ионита	Тип	Функциональная группа	Обменная емкость по $\text{Cl}^-$ иону ( $\text{H}^+$ -иону), ммоль/г	Гигроскопичность, %	Набухаемость, %	Насыпная масса, г/см <sup>3</sup>
CYBBER AX 400	Сильноосновный анионит	ЧАО	1.4	42–50	15	0.67–0.75
CYBBER ALX 220	Слабоосновный анионит	ТАГ	1.5	50–60	15	0.65–0.71
CYBBER CRX 210	Хелатный ионит	ИДУК	(1.1)	55–65	20	0.70–0.80
CYBBER CRX 300	Хелатный ионит	АМФК	(1.2)	46–50	20	0.70–0.77
Purolite A500	Сильноосновный анионит	ЧАО	1.2	53–58	15	0.67–0.70
Purolite S985	Комплексообразующий анионит	ПАГ	2.3	52–57	1.07 г/см <sup>3</sup>	0.67–0.71

Обозначения: Ст – стирол; ДВБ – дивинилбензол; ЧАО – четвертичное аммониевое основание; ТАГ – третичные аминогруппы; ИДУК – иминодиуксусная кислота; АМФК – аминотетрафосфоновая кислота; ПАГ – полиаминные группы.

ных свойств новых ионитов были привлечены ранее изученные нами сорбенты Purolite S985 и A500, физико-химические характеристики которых также приведены в табл. 1. Как следует из приведенных данных, для решения поставленной проблемы были изучены не только сильно- и слабоосновные аниониты, но и хелатные сорбенты.

Исходный рабочий раствор платины с концентрацией 9.669 ммоль/л в 6 М HCl готовили растворением точной навески гексахлороплатиновой кислоты в небольшом объеме концентрированной хлороводородной кислоты и доведением раствора до метки водой [9, 10]. В работе использовали свежеприготовленные растворы платины с концентрацией 0.25 ммоль/л. Исходный рабочий раствор железа (III) с концентрацией 0.89 ммоль/л (50 мг/л) готовили растворением навески хлорида железа (III) 2 М HCl с последующим точным определением его концентрации методом комплексонометрического титрования в присутствии индикатора сульфосалициловой кислоты [16]. В работе использовали растворы Fe(III) с концентрацией 0.05–0.5 ммоль/л.

Концентрацию ионов платины (II, IV) и железа (III) в контактирующих растворах определяли спектрофотометрическим методом соответственно с хлоридом олова (II) и сульфосалициловой кислотой [9, 10, 16, 17]. Для подтверждения ионных состояний платины и железа в исследуемых растворах снимали их электронные спектры поглощения в интервале длин волн 190–700 нм на спектрофотометре “Specol 1300” (Carl Zeiss, Jena-Analytic).

Сорбцию платины и железа проводили в статических условиях из растворов HCl различной концентрации (0.001–2.0 моль/л) при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 100 и при температуре  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . Время установления равновесия, определенное в специальных экспериментах, со-

ставляло 24 ч. По полученным результатам рассчитывали обменную емкость сорбентов (ОЕ), степень извлечения компонентов (R), коэффициенты распределения (D) и коэффициенты разделения (S):

$$\text{ОЕ} = \frac{(C_0 - C_p)V}{g}, \quad (1)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_p) \times 100\%}{C_0}, \quad (2)$$

$$D = \frac{\text{ОЕ}}{C_p}, \quad (3)$$

$$S = \frac{D_{\text{Pt}}}{D_{\text{Fe}}}, \quad (4)$$

где  $C_0$  – концентрация платины или железа в исходном растворе, ммоль/л;  $C_p$  – то же в равновесном растворе;  $V$  – объем раствора, л;  $g$  – навеска ионита, г.

Раман-спектры исследуемых ионитов снимали на раман-фурье-спектрометре RFS 100/S Bruker. Спектры получали в результате 300 сканирований в интервале  $100\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ .

Кинетические свойства изучаемых ионитов исследовали методом “ограниченного объема” [18–20], по результатам которого рассчитывали кинетические параметры (скорость процесса, время полуобмена, коэффициенты диффузии).

Элюирование платины (II, IV) и железа (III) после их извлечения из раствора ионитами осуществляли посредством 0.001–0.01 М HCl (десорбция железа) и раствора тиомочевины (80 г/л) в 0.3 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (десорбция платины).

Все полученные результаты подвергали статистической обработке. Средняя ошибка эксперимента для трех параллельных измерений не превышала 6%.

**Таблица 2.** Сорбционное извлечение платины (II, IV) в присутствии железа (III) различной концентрации ( $C_0$  (Pt) = 0.25 ммоль/л)

Марка ионита	Параметры сорбции	$C_0$ (Fe), ммоль/л							
		0.5		0.25		0.1		0.05	
		$C_0$ (HCl), моль/л							
		2.0	0.001	2.0	0.001	2.0	0.001	2.0	0.001
СУВВЕР AX 400	lg D	2.4 ± 0.12	4.9 ± 0.25	4.9 ± 0.31	4.9 ± 0.32	5.0 ± 0.30	4.9 ± 0.32	5.0 ± 0.32	5.0 ± 0.30
	R, %	96 ± 4	96 ± 3	~100	~100	~100	~100	~100	~100
СУВВЕР ALX 220	lg D	2.7 ± 0.16	2.3 ± 0.14	5.0 ± 0.30	5.0 ± 0.30	5.0 ± 0.31	5.0 ± 0.31	5.0 ± 0.30	5.0 ± 0.30
	R, %	95 ± 4	95 ± 4	~100	~100	~100	~100	~100	~100
СУВВЕР CRX 210	lg D	1.9 ± 0.11	2.3 ± 0.13	4.9 ± 0.32	4.9 ± 0.31	5.0 ± 0.32	5.0 ± 0.32	5.0 ± 0.30	5.0 ± 0.31
	R, %	88 ± 5	95 ± 4	~100	~100	~100	~100	~100	~100
СУВВЕР CRX 300	lg D	2.1 ± 0.13	2.2 ± 0.14	5.0 ± 0.30	5.0 ± 0.30	5.0 ± 0.31	5.0 ± 0.30	5.0 ± 0.30	5.0 ± 0.30
	R, %	92 ± 5	94 ± 5	~100	~100	~100	~100	~100	~100
Purolite S985	lg D	—	—	0.8 ± 0.04	1.7 ± 0.085	—	—	—	—
	R, %	—	—	11 ± 0.55	85 ± 4	—	—	—	—
Purolite A500	lg D	—	—	0.2 ± 0.01	1.9 ± 0.093	—	—	—	—
	R, %	—	—	14 ± 0.81	88 ± 5	—	—	—	—

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как уже указывалось выше, ионы железа (III) всегда сопутствуют благородным металлам при их извлечении из первичных и вторичных источников и оказывают мешающее влияние на этот процесс. Поэтому исследование сорбционного концентрирования платины и ее отделения от железа представляет научный и практический интерес. Выбранные нами для изучения солянокислые среды являются наиболее распространенными в производственных условиях.

Ионное состояние платины в сильно- и слабо-кислых хлоридных растворах хорошо изучено в работах [2, 9–12]. В этих средах равновероятно существование платины в степени окисления как 2+, так и 4+. Это объясняется близостью значений стандартных редокс-потенциалов в системах  $[PtCl_6]^{2-}/[PtCl_4]^{2-}$  ( $E^0 = +0.726$  В) и  $[PtCl_4]^{2-}/Pt^0$  ( $E^0 = +0.780$  В) [2].

В зависимости от кислотности среды, концентрации хлорид-ионов и температуры в водных растворах могут образовываться различные аква- и аквагидроксохлоридные комплексы платины (II) и платины (IV). Так, в растворах с концентрацией HCl более 3 моль/л доминирует гексахлороплатинат (IV)  $[PtCl_6]^{2-}$ . По мере разбавления этого раствора и с ростом величины pH в системе появляются комплексы платины (II), которые сосуществуют в разных пропорциях с комплексами платины (IV):  $[Pt(H_2O)_nCl_{4-n}]^{n-2}$ ;  $[Pt(H_2O)_k(OH)_mCl_{4m-k}]^{k-2}$ ;  $[Pt(OH)_nCl_{4-n}]^{2-}$ ;

$[Pt(H_2O)_nCl_{6-n}]^{n-2}$ ;  $[Pt(H_2O)_k(OH)_mCl_{6m-k}]^{k-2}$ ;  $[Pt(OH)_nCl_{6-n}]^{2-}$  (где  $n = 1; 2; k = 1; 2; m$  изменяется от 1 до 6) [2, 9–12].

Ионное состояние железа (III) в сильноокислых хлоридных растворах представлено присутствием, главным образом, хлороферрат (III)-ионов  $[FeCl_4]^-$ . С ростом pH раствора до значения 2–3 происходит вследствие гидролиза образование как катионных комплексов  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ ;  $[Fe(H_2O)_5OH]^{2+}$ ;  $[Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+$ , так и анионных  $[Fe(OH)Cl_3]^-$ ;  $[Fe(OH)_2Cl_2]^-$  [21–23].

Таким образом, присутствие в исходном растворе платины (II, IV) и железа (III) анионных комплексов позволяет использовать для их сорбционного извлечения аниониты, а легкая склонность железа (III) к гидролизу с образованием катионных комплексов открывает перспективу к их разделению путем элюирования.

Предварительно нами было изучено сорбционное извлечение платины (II, IV) и железа (III) из их индивидуальных растворов при концентрации HCl от 0.001 до 2.0 моль/л. Было выявлено, что все исследуемые иониты при любой кислотности контактирующего раствора извлекают оба компонента практически полностью, т.е. на уровне 98–100%. Поэтому представляло интерес исследовать сорбционное концентрирование платины в присутствии железа (III) из солянокислых растворов при разных содержаниях в них Fe(III)-ионов. Результаты представлены в табл. 2.

**Таблица 3.** Сорбционное извлечение железа (III) в присутствии ионов платины (II, IV) ( $C_0(\text{Pt}) = 0.25$  ммоль/л)

Марка ионита	Параметры сорбции	$C_0(\text{Fe})$ , ммоль/л					
		0.5		0.25		0.1	
		$C_0(\text{HCl})$ , моль/л					
		2.0	0.001	2.0	0.001	2.0	0.001
CYBBER AX 400	$\lg D$	$1.7 \pm 0.11$	$1.7 \pm 0.11$	$0.3 \pm 0.02$	$0.3 \pm 0.02$	$0.04 \pm 0.002$	$0.03 \pm 0.002$
	$R, \%$	$82 \pm 4$	$83 \pm 4$	$64 \pm 4$	$64 \pm 4$	$10 \pm 0.61$	$8 \pm 0.5$
CYBBER ALX 220	$\lg D$	$1.7 \pm 0.11$	$1.7 \pm 0.11$	$0.3 \pm 0.02$	$0.3 \pm 0.02$	$0.05 \pm 0.003$	$0.04 \pm 0.002$
	$R, \%$	$82 \pm 4$	$82 \pm 5$	$64 \pm 4$	$64 \pm 4$	$9 \pm 0.5$	$8 \pm 0.5$
CYBBER CRX 210	$\lg D$	$1.6 \pm 0.11$	$1.6 \pm 0.10$	$0.3 \pm 0.02$	$0.3 \pm 0.02$	$0.04 \pm 0.002$	$0.04 \pm 0.002$
	$R, \%$	$81 \pm 4$	$82 \pm 5$	$63 \pm 4$	$64 \pm 4$	$10 \pm 0.61$	$8 \pm 0.5$
CYBBER CRX 300	$\lg D$	$1.7 \pm 0.11$	$1.7 \pm 0.11$	$0.3 \pm 0.02$	$0.3 \pm 0.02$	$0.04 \pm 0.002$	$0.05 \pm 0.003$
	$R, \%$	$83 \pm 5$	$83 \pm 5$	$64 \pm 3$	$64 \pm 4$	$9 \pm 0.5$	$9 \pm 0.5$
Purolite S985	$\lg D$	—	—	$3.0 \pm 0.19$	$3.1 \pm 0.18$	—	—
	$R, \%$	—	—	~100	~100	—	—
Purolite A500	$\lg D$	—	—	$3.0 \pm 0.20$	$3.4 \pm 0.21$	—	—
	$R, \%$	—	—	~100	~100	—	—

Как видно из этих данных, все иониты CYBBER обнаруживают высокую сорбционную способность при извлечении ионов платины (II, IV) на фоне ионов железа (III) различной концентрации, причем эта способность практически не зависит от кислотности контактирующего раствора. Влияние последней еще можно проследить при концентрации Fe(III)-ионов 0.5 ммоль/л, однако уменьшение исходной концентрации железа (III) до 0.25–0.05 ммоль/л стирает эти небольшие различия. Полученные данные выгодно отличают иониты CYBBER от ионитов Purolite, сорбционная способность которых по отношению к благородному металлу значительно уступает таковой первых (табл. 2). Таким образом, можно заключить, что присутствие в исследуемых системах ионов железа (III) в концентрациях 0.05–0.5 ммоль/л не снижает сродство изучаемых ионитов к извлекаемым ионам платины (II, IV).

При этом степень извлечения ионов железа (III) в присутствии ионов платины (II, IV) заметно снижается, практически достигая уровня ошибки эксперимента при снижении исходной концентрации Fe(III) до 0.1 ммоль/л (табл. 3). И в этом случае иониты CYBBER выгодно отличаются от ионитов Purolite, у которых весьма высокое сродство к ионам железа (III). В табл. 4 приведены значения коэффициентов разделения ионов платины и железа для исследуемых ионитов при исходной концентрации железа (III) 0.5 ммоль/л. Как видно из приведенных данных, коэффициенты разделения превышают единицу, что указывает на возможность разделения извлекаемых

ионов. Эта возможность намного возрастает при снижении исходной концентрации Fe(III) до 0.01–0.25 ммоль/л.

Итак, исследуемые иониты при совместном извлечении ионов платины (II, IV) и железа (III) проявляют независимо от кислотности среды большую селективность к платине даже при исходной концентрации Fe(III), вдвое превышающую таковую Pt (II, IV) (табл. 2 и 3). Такое поведение ионитов может быть обусловлено, с одной стороны, ионным состоянием железа (III), т.е. присутствием в системе не только анионных, но и катионных комплексов. С другой стороны, известно [19, 20, 24], что ионит обычно более селективен к ионам с большим зарядом и меньшим ионным радиусом. Поскольку ионные радиусы Pt(IV) и Fe(III) составляют соответственно 0.055 и 0.064 нм [25], можно предположить большую селективность изучаемых ионитов к двухзарядным хлоридным комплексам платины по сравнению с однозарядными хлоридными комплексами железа.

**Таблица 4.** Коэффициенты разделения платины (II, IV) и железа (III) на исследуемых ионитах ( $C_0(\text{Pt}) = 0.25$  ммоль/л;  $C_0(\text{Fe}) = 0.5$  ммоль/л)

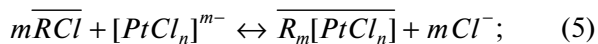
$C_0(\text{HCl})$ , моль/л	Коэффициенты разделения для ионита CYBBER			
	AX 400	ALX 220	CRX 210	CRX 300
2.0	5	4	2	2
0.001	2	4	4	4

Далее с целью выяснения механизма сорбционного извлечения Pt(II, IV) и Fe(III) нами были сняты рамановские спектры ионитов в исходных формах, а также после их насыщения из исследуемых растворов. На рис. 1 и 2 представлены фрагменты этих спектров на примере слабоосновного анионита СУВВЕР АLХ 220 и хелатного ионита с функциональными группами иминодиуксусной кислоты CRX 210.

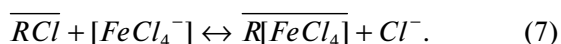
Из сравнения раман-спектров обоих ионитов в исходных формах и после насыщения индивидуальным раствором платины (рис. 1 и 2, спектры 1 и 2) видно, что в последнем случае появляются пики при 317 и 342 см<sup>-1</sup>. Эти изменения отвечают колебаниям связей N → Pt, соответствующим комплексообразованию в фазе ионита. Кроме того, эти пики связаны с присутствием анионов [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> и [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> в фазе ионита в результате анионного обмена [26].

В рамановских спектрах ионитов, насыщенных ионами железа (III), по сравнению с ионитами в исходной форме (рис. 1 и 2, спектры 1 и 3) появляются полосы в области 330–320 см<sup>-1</sup>, соответствующие присутствию в фазе ионита хлороферрат (III)-ионов [26]. В раман-спектрах ионитов СУВВЕР АLХ 220 и CRX 210 в исходной форме и после насыщения ионами платины и железа при совместном присутствии (рис. 1 и 2, спектры 1 и 4) появляются так же, как и в случае насыщения ионами платины (II, IV) (рис. 1 и 2, спектр 2), два пика при 317 и 342 см<sup>-1</sup>, соответствующие хлоридным комплексам платины (II) и платины (IV), сосуществующим в фазе сорбента в результате комплексообразования и ионного обмена [26]. В области 330–320 см<sup>-1</sup> полос колебания хлороферрат (III)-ионов не наблюдается, вероятно, ввиду большей селективности ионитов к платине. Другие характеристические частоты полученных нами раман-спектров приведены в табл. 5.

Таким образом, приведенные данные указывают на смешанный механизм сорбции хлоридных комплексов платины (II, IV) из солянокислых сред на слабоосновном анионите АLХ 220, который схематично можно представить следующим образом:



где  $L = Cl^-$ ;  $n = 4; 6$ ;  $m = 2$ . Процесс сорбционного извлечения железа (III) в солянокислой среде происходит на АLХ 220 согласно анионному обмену:



В случае совместного присутствия в системе ионов платины (II, IV) и железа (III) процесс их

**Таблица 5.** Характеристические частоты в раман-спектрах ионитов СУВВЕР АLХ 220 и CRX 210 [26]

Частота, см <sup>-1</sup>	Идентифицируемые связи и соединения
1450–1200; 3100–2800; 1452	C–H (линейные)
2915–2900; 2870–2845	–CH <sub>2</sub> –
2900–2880	–C–H
2975–2950; 2885–2860	–CH <sub>3</sub>
3500–3000	N–H
3800–3000	–O–H
1435–1420	–C–OH
800–600	–C–Cl
~1760	–CH <sub>2</sub> –COOH
1000	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> –
833–810; 890–845; 900–800	C–H (в ДВБ)
1650–1550; 900–650	Амины

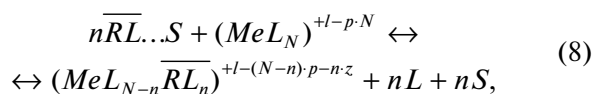
**Таблица 6.** Кинетические параметры сорбционного извлечения платины (II, IV) в присутствии железа (III) из солянокислых растворов (C<sub>0</sub>(Pt) = 0.25 ммоль/л; C<sub>0</sub>(Fe) = 0.89 ммоль/л; C<sub>0</sub>(HCl) = 2.0 моль/л)

Марка ионита	t, с	D <sub>S</sub> × 10 <sup>7</sup> , см <sup>2</sup> /с	v <sub>ср</sub> × 10 <sup>4</sup> , ммоль/(г с)	d, см
СУВВЕР АХ 400	14.0	1.46	1.1	0.095 ± 0.05
СУВВЕР АLХ 220		1.31		0.095 ± 0.05
СУВВЕР CRX 210		1.43		0.078 ± 0.04
СУВВЕР CRX 300		1.10		0.078 ± 0.04

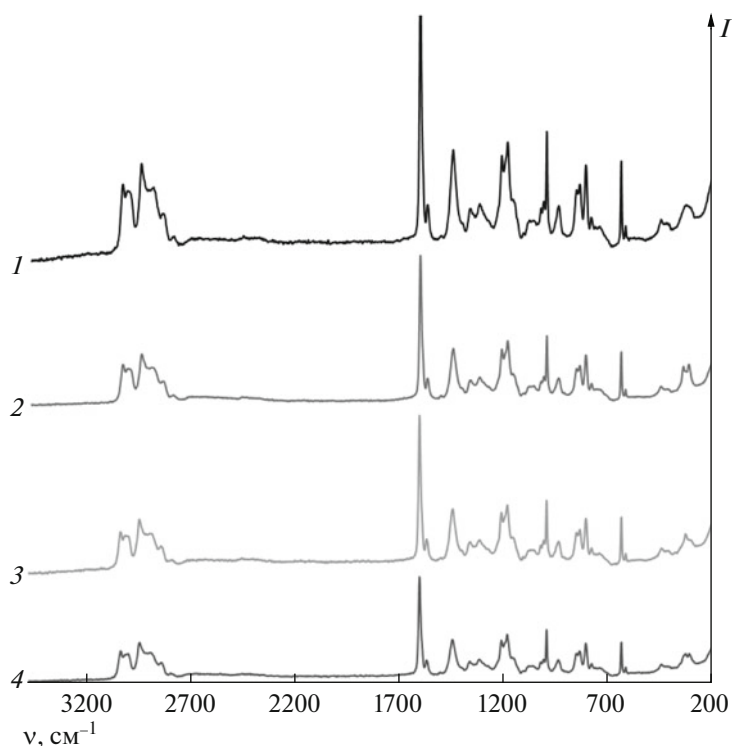
Обозначения: t – время полуобмена, D<sub>S</sub> – средний коэффициент диффузии, v<sub>ср</sub> – средняя скорость процесса, d – средний радиус зерна.

извлечения на анионите АLХ 220 характеризуется приведенными выше уравнениями ((5)–(7)).

Для хелатного ионита CRX 210 с функциональными группами иминодиуксусной кислоты процесс поглощения исследуемых ионов можно представить схематично в следующем виде [13, 27, 28]:



где L – лиганд с зарядом p; Me – ион переходного металла с зарядом l и координационным числом



**Рис. 1.** Фрагменты рамановских спектров анионита CYBBER ALX 220; 1 – в исходной  $\text{Cl}^-$  форме; 2 – насыщенный раствором Pt; 3 – насыщенный раствором Fe; 4 – насыщенный раствором Pt и Fe;  $C_0(\text{HCl}) = 2.0$  моль/л;  $C_0(\text{Pt}) = 0.5$  ммоль/л;  $C_0(\text{Fe}) = 1.5$  ммоль/л.

$N$ ;  $n$  – число функциональных обменных групп  
 $RL$  с зарядом  $z$ ;  $S$  – растворитель.

Поскольку исследование ионитов CYBBER проводится впервые, нами были изучены их кинетические свойства при сорбционном концентрировании платины (II, IV) в присутствии железа (III). Предварительно выявляли гелевый тип кинетики согласно классической модели Бойда [19, 20, 24] с соответствующими критериями, а затем рассчитывали кинетические параметры, приведенные в табл. 6.

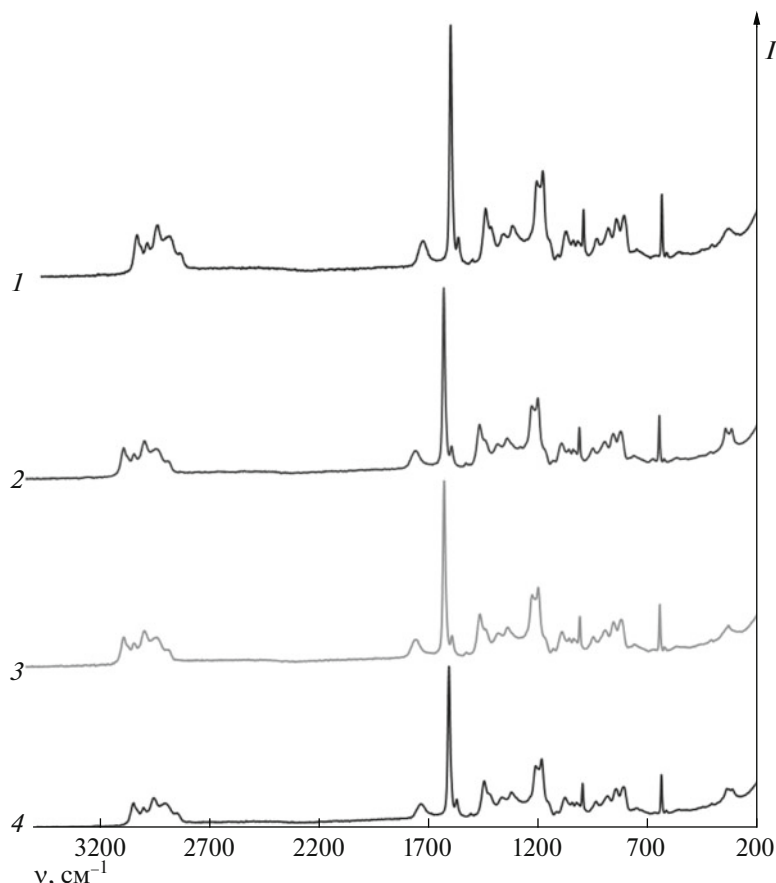
Как следует из представленных данных, исследуемые иониты CYBBER обладают хорошими кинетическими свойствами, на что указывает высокая скорость процесса и небольшие значения времени полубмена. Как было выявлено нами в работе [14] при аналогичном исследовании ионитов Purolite S985 и A500, и скорость, и величины коэффициентов диффузии уменьшались на порядок, а время полубмена – на порядок увеличивалось. Таким образом, полученные кинетические параметры также свидетельствуют о большей селективности к ионам платины исследуемых ионитов CYBBER.

Далее представляло интерес разделение ионов платины и железа после их сорбции на изучаемых ионитах. Ранее нами было показано, что присут-

ствие ионов Fe(III), хотя и не снижает селективность сорбентов к ионам платины (II, IV), однако оказывает мешающее влияние, зависящее от исходной концентрации ионов железа (III) (табл. 2 и 3). И лишь при концентрации последних 0.1 ммоль/л и менее их извлечение исследуемыми ионитами практически достигает уровня ошибки эксперимента (табл. 3). Поэтому проблема отделения ионов благородного металла от железа (III) остается актуальной. По этой причине нами было осуществлено разделение исследуемых ионов путем раздельного элюирования.

Для этой цели в качестве элюента для ионов железа (III) были использованы 0.01–0.001 М растворы HCl при температуре 50°C. Повышение температуры ускоряет данный процесс, позволяя осуществить его в течение 3–4 ч, в то время как при температуре 20°C этот процесс продолжается ~12 ч. Поскольку ионы железа (III) при pH 2–3 подвергаются гидролизу [21–23], процесс десорбции протекает полностью, т.е. со степенью извлечения железа (III) ~100% даже при исходной концентрации Fe(III) при сорбции 0.89 ммоль/л.

После десорбции ионов железа (III) проводили элюирование ионов платины посредством раствора тиомочевины (80 г/л) в 0.3 М серной кислоте. При этом степень извлечения платины из исследуемых ионитов составила 93–96%.



**Рис. 2.** Фрагменты рамановских спектров хелатного ионита CYBBER CRX 210; 1 – в исходной  $H^+$ -форме; 2 – насыщенный раствором Pt; 3 – насыщенный раствором Fe; 4 – насыщенный раствором Pt и Fe;  $C_0(HCl) = 2.0$  моль/л;  $C_0(Pt) = 0.5$  ммоль/л;  $C_0(Fe) = 1.5$  ммоль/л.

Следовательно, на основании полученных данных можно рекомендовать исследуемые иониты CYBBER к внедрению в технологические схемы по извлечению платины в присутствии железа из производственных солянокислых растворов.

Авторы выражают глубокую благодарность фирме Syntez <sub>НПК</sub> группы компаний “Сатурн” (г. Санкт-Петербург) и лично А.В. Барбанову за любезно предоставленные для исследования образцы ионитов CYBBER.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новые, нетрадиционные источники платиновых металлов. УралGeoСервис, 2007. № 7. С. 1. ([http://www.uralgold.ru/pt\\_innova.html](http://www.uralgold.ru/pt_innova.html)).
2. Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М. Аналитическая химия металлов платиновой группы. М.: Едиториал УРСС, 2003. 592 с.
3. Извлечение металлов из вторичного сырья в Японии // Металлургический бюллетень. 2007. № 10. С. 3.
4. Wu K.A., Wisecarver K.D., Abraham M.A. Rhodium, Platinum and Palladium Recovery from New and Spent Automotive Catalysts // Proc. of the 17<sup>th</sup> Int. Precious Metals Institute Conf., Austin, 1993. P. 343.
5. Палант А.А., Левчук О.М., Брюквин К.А. // Цветные металлы. 2012. № 5. С. 42.
6. Raju B., Kumar J.R., Lee J.Y. et al. // J. Hazard. Mater. 2012. V. 227–228. P. 142.
7. Печенюк С.И. // Вестник Кольского научн. центра РАН. 2013. № 2. С. 64.
8. Буслева Т.М. // Соросовский образовательный журн. 1999. Т. 11. С. 45.
9. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. М.: Мир, 1969. 486 с.
10. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972. 617 с.
11. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высш. школа, 1985. 455 с.
12. Синицын Н.М., Буслева Т.М. Химия галогенидных комплексов металлов платиновой группы. М.: Росвузнаука, 1992. 79 с.
13. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. 356 с.

14. *Kononova O.N., Melnikov A.M., Borisova T.V. et al.* // Hydrometallurgy. 2011. 105. P. 341.
15. *Мельников А.М., Кононова О.Н., Павленко Н.И. и др.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 6. С. 1129. (Russian J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. No. 6. P. 1018.)
16. *Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д. и др.* Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975. 531 с.
17. *Марченко З., Бальцежак М.* Методы спектрофотометрии в УФ- и видимой областях в неорганическом анализе. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 711 с.
18. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л.* Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
19. *Гельферих Ф.* Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.
20. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1979. 336 с.
21. *Ремп Г.* Курс неорганической химии. М.: Мир, 1974. 837 с.
22. *Cotton F.A., Wilkinson G.* Advanced Inorganic Chemistry. A Comprehensive Text. New York: Wiley and Sons, 1969. 410 pp.
23. *Угай Я.А.* Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 2002. 527 с.
24. *Маринский Я.* Ионный обмен. М.: Мир, 1968. 327 с.
25. *Барон Н.М., Квят Э.И., Подгорная Е.А. и др.* Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1967. 182 с.
26. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
27. *Либинсон Г.С.* Физико-химические свойства карбоксильных катионитов. М.: Наука, 1969. 112 с.
28. *Херинг Р.* Хелатообразующие иониты. М.: Мир, 1971. 279 с.