

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ КИСЛЫХ ХЛОРИДНО-СУЛЬФАТНЫХ И СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ ВОЛОКНАМИ ФИБАН**С.В. Дрогобужская, А.А. Широкая, С.А. Соловьев**

Светлана Витальевна Дрогобужская *, Анна Александровна Широкая

Лаборатория химических и оптических методов анализа, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Кольский научный центр РАН, Академгородок мкр., 26а, Апатиты, Российская Федерация, 184209

E-mail: drogosv@yandex.ru, drogo_sv@chemy.kolasc.net.ru *, serenity.ksc@mail.ru.

Сергей Александрович Соловьев

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова, 13, Минск, Беларусь, 220072

E-mail: s.solo56@mail.ru

В статических условиях изучена сорбция металлов платиновой группы из кислых хлоридно-сульфатных и сульфатных растворов волокнами ФИБАН АК-22 и ФИБАН А-5, содержащими первичные, вторичные и третичные аминогруппы. Рассчитаны степени извлечения и определены оптимальные условия сорбции платиновых металлов из модельных растворов, установлено влияние температурного режима на процесс сорбции. Показано, что все металлы платиновой группы количественно извлекаются из кислых хлоридно-сульфатных растворов волокном ФИБАН АК-22 независимо от концентрации хлорид-ионов, H_2SO_4 и температуры, при которой происходит сорбция. Извлечение превышает 96% при концентрации серной кислоты вплоть до 3 моль/дм³ и хлорид-иона до 1 моль/дм³, извлечение осмия максимально при концентрации серной кислоты и хлорид-иона 3 моль/дм³. Степень извлечения металлов платиновой группы на ФИБАН А-5 составляет от 50 до 85% и максимальна при повышенной температуре и концентрации H_2SO_4 и хлорид-иона 1 моль/дм³ и снижается при увеличении концентрации серной кислоты. Получены электронные спектры растворов платиновых металлов и дана оценка состояния платиновых металлов в хлоридных и хлоридно-сульфатных растворах. После введения серной кислоты в систему отмечено изменение электронных спектров растворов платины, рутения и осмия, спектры растворов палладия, родия и иридия не изменились. Показана эффективность ФИБАН АК-22 при извлечении платиновых металлов из производственных сульфатных растворов сложного состава с высоким содержанием макрокомпонентов (Ni, Cu, Fe, Te и Se). Отмечены преимущества волокна ФИБАН АК-22 по сравнению с ФИБАН А-5.

Ключевые слова: сорбция, полиакрилонитрильные волокна, ФИБАН, платиновые металлы, хлоридно-сульфатные растворы, сернокислые растворы

SORPTION EXTRACTION OF PLATINUM METALS FROM CHLORIDE – SULFATE AND SULFATE ACIDIC SOLUTIONS BY POLYACRYLONITRILE FIBERS FIBAN**S.V. Drogobuzhskaya, A.A. Shirokaya, S.A. Solov'ev**

Svetlana V. Drogobuzhskaya *, Anna A. Shirokaya

Tananaev Institute of Chemistry, Kola Science Centre of the RAS, Akademgorodok, 26 a, Apatity, 184209, Russia

E-mail: drogosv@mail.ru *, drogo_sv@chemy.kolasc.net.ru, serenity.ksc@mail.ru

Sergey A. Solov'ev

Institute of Physical Organic Chemistry of NASB, Surganova st., 13, Minsk, 220072, Belarus

E-mail: s.solo56@mail.ru

The sorption of platinum group metals by fibers FIBAN AK-22 and A-5 from acidic chloride-sulfate and sulfate solutions was studied under static conditions. FIBAN contains primary, secondary and tertiary amino groups. The degree of extraction of platinum metals is calculated.

The optimal conditions of sorption from the model solutions are determined. The influence of the temperature regime on the sorption process is established. It is shown, that all platinum group metals are quantitatively extracted from acidic chloride-sulfate solutions by fiber FIBAN AK-22 regardless of the concentration of chloride ions, H_2SO_4 and temperature absorption. Extraction exceeds 96% at a concentration of sulfuric acid up to 3 mol/dm^3 and chloride ion up to 1 mol/dm^3 . Extraction of osmium is maximum at a concentration of sulfuric acid and chloride ion 3 mol/dm^3 . The degree of extraction of platinum group metals on FIBAN A-5 is from 50 to 85% and is maximum at elevated temperature and concentrations of H_2SO_4 and chloride ion 1 mol/dm^3 and decreases with increasing concentration of sulfuric acid. Electronic spectra of platinum metal solutions were obtained and the state of platinum metals in chloride and chloride-sulfate solutions was estimated. After the introduction of sulfuric acid into the system, changes in the electronic spectra of platinum (IV), ruthenium and osmium solutions were noted. The spectra of palladium, rhodium and iridium solutions have not changed. When extracting platinum metals from production sulfate solutions of complex composition with a high content of macro components (Ni, Cu, Fe, Te and Se), the efficiency of fiber AK-22 is shown. The advantages of fiber FIBAN AK-22 over FIBAN A-5 are noted.

Key words: sorption extraction, polyacrylonitrile fiber, FIBAN, platinum metals, PGM, chloride-sulfate solutions, sulfate acidic solutions

Для цитирования:

Дрогобужская С.В., Широкая А.А., Соловьев С.А. Сорбционное извлечение платиновых металлов из кислых хлоридно-сульфатных и сульфатных растворов волокнами ФИБАН. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 11. С. 117–125

For citation:

Drogobuzhskaya S.V., Shirokaya A.A., Solov'ev S.A. Sorption extraction of platinum metals from chloride – sulfate and sulfate acidic solutions by polyacrylonitrile fibers FIBAN. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 11. P. 117–125

ВВЕДЕНИЕ

Повышенный интерес к металлам платиновой группы (МПГ) связан с их интенсивным использованием не только в различных отраслях промышленности, но и в других сферах. Потребление платиновых металлов постоянно растёт, основной спрос приходится на платину и палладий [1, 2]. Постоянный контроль рынка платиновых металлов осуществляется оценочным фондом Johnson Matthey [3]. По его данным периодически возникает дефицит МПГ, до 2016 года наблюдался длительный дефицит на платину. Связано это с неизменным объемом первичного предложения при ограниченном росте утилизации металлов. При переработке руд цветных металлов, содержащих МПГ, извлечение платиновых металлов далеко не полное, и значительная часть МПГ теряется с отходами производства. Поэтому в настоящее время актуальны исследования, связанные с разработкой оптимальных технологий переработки вторичного сырья с целью извлечения платиновых металлов [4, 5]. В качестве дополнительных сырьевых источников можно рассматривать отходы горнодобывающих и перерабатывающих производств (пыли, шлаки, хвостохранилища, технологические растворы).

Перспективным направлением в решении данной проблемы является применение сорбционных процессов, позволяющих селективно извлекать целевые компоненты. В настоящее время активно проводятся работы по изучению сорбционного извлечения платиновых металлов на материалах с различными матрицами и структурой [6-9]. В ряду многочисленных сорбентов особое место занимают волокнистые материалы, которые по сравнению с гранулированными отличаются хорошей кинетикой и достаточно удобны для применения. Главные их особенности – это возможность внедрения в матрицу различных функциональных групп за счет химических модификаций, хорошо развитая поверхность волокон и, как следствие, более высокая скорость процессов [10]. В настоящее время известны различные типы волокон: хлопковые [11], углеродные [12], полимерные [13-15] и стекловолокна [16]. Большинство исследований по извлечению платиновых металлов проводилось с хлоридными растворами МПГ [7, 8, 17]. В данной работе для извлечения платиновых металлов использовали полиакрилонитрильные (ПАН) сорбенты ФИБАН. Одним из достоинств этих волокон является устойчивость к агрессивным средам и повышенным температурам. Ранее сорбенты ФИБАН применяли для извлечения палладия [17], рения

[18], меди, ртути и золота [19]. Возможность коллективного извлечения хлоридных комплексов платиновых металлов показана в работе [13]. Основная цель данного исследования – оценить состояние платиновых металлов в растворах в присутствии серной кислоты и изучить ее влияние на сорбцию МПГ волокнами ФИБАН АК-22 и ФИБАН А-5. Учитывая, что немалая часть технологических растворов содержит серную кислоту, исследование поведения платиновых металлов при сорбции в данных условиях является актуальным.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для работы использовали исходные растворы платиновых металлов с массовой концентрацией 1000 мг/дм³, приготовленные на основе реагентов PdCl₂, RhCl₃·4H₂O, Ru(OH)Cl₃, H₂PtCl₆·6H₂O, IrCl₄·H₂O, K₂OsCl₆ и стабилизированные 3 моль/дм³ HCl. Модельные растворы готовили разбавлением исходных, вводили расчетные количества серной кислоты. Сернокислые растворы сложного состава отбирали на медно-никелевом производстве. В работе использовали модифицированные полиакрилонитрильные волокна

ФИБАН АК-22 и А-5, полученные путем полимераналогичных превращений полиакрилонитрильного волокна «нитрон» [17]. Сорбенты синтезированы в Институте физико-органической химии НАН Беларуси. ФИБАН АК-22 получен аминированием ПАН-волокна диэтилентриамином и содержит слабоосновные первичные и вторичные аминогруппы. Синтез ФИБАН А-5 осуществлен аминированием ПАН-волокна N,N-диметиламинопропиламином [20]. В результате реакций аминирования и параллельно протекающего гидролиза нитрильных групп, в волокне образовались вторичные и, преимущественно, третичные аминогруппы и небольшое количество карбоксильных групп. Диаметр волокон составляет 20-30 мкм, что соответствует гранулированному иониту с дисперсностью 300 меш, поэтому скорость сорбции на волокнах на 1-3 порядка выше по сравнению с ионитами [13]. ФИБАН АК-22 и ФИБАН А-5 представляют собой полиамфолиты, однако наличие аминогрупп предполагает возможность образования прочных комплексных соединений с МПГ, обеспечивая хелатные свойства сорбентов ФИБАН. Основные параметры использованных волокон приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики волокон ФИБАН
Table 1. Characteristics of FIBAN fibers

Волокно	ФИБАН АК-22	ФИБАН А-5
Функциональная группа	=NH; -NH ₂ -COOH	-N(CH ₃) ₂ , =NH (преобладают третичные), -COOH
Физическая форма	светло-желтое штапельное, нетканое иглопробивное полотно, поверхностная плотность 0,3-1,0 кг/м ² , толщина 3-12 мм, объемная плотность 0,1 кг/дм ³ (до 0,25 кг/дм ³)	штапельное, нетканое иглопробивное полотно с поверхностной плотностью от 0,3 до 10 кг/м ²
Сорбционная обменная емкость, мг-экв/г	4,33 (по аминогруппам), 0,96 (по -COOH)	3,46 (по аминогруппам) 0,50 (по -COOH)
Рабочий интервал pH	1-8	
Рабочий интервал температур	0-80 °С, кратковременный нагрев до 120 °С	80 °С - максимальная
Стойкость к агрессивным средам	обладает стойкостью в концентрированных растворах HCl, H ₂ SO ₄ , Na ₂ CO ₃ в растворе NaOH – гидролиз с накоплением COOH-групп, устойчив ко всем органическим растворителям	обладает стойкостью к агрессивным средам и органическим растворителям в растворе NaOH – гидролиз с накоплением COOH- групп

Волокна использовали в СГ-форме, подготовку проводили по стандартной методике [21], сорбцию осуществляли в статических условиях при перемешивании фаз в течение 2 ч при соотношении Т:Ж от 1:100 до 1:250. Температуру процесса поддерживали 20 °С или 70-80 °С. Массовую концентрацию МПГ и других элементов опреде-

ляли методами атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборах Optima 8300 и ELAN-9000 DRC-e (Perkin Elmer). Эффективность сорбционного извлечения платиновых металлов оценивали по величинам степеней извлечения (R, %), рассчитанных по формуле 1.

$$R = (C_0 - C)/C_0 \cdot 100 \% \quad (1)$$

где C_0 – исходная концентрация МПГ в растворе, C – равновесная концентрация после сорбции.

Для оценки состояния платиновых металлов в модельных растворах регистрировали электронные спектры (ЭСП) на спектрофотометре UV-VIS SPECORD M40 (Carl Zeiss). ИК спектры сорбентов регистрировали с помощью спектрофотометра Nicolet 6700 (Thermo scientific), образцы готовили по стандартной методике прессованием тонко нарезанных волокон с порошкообразным бромидом калия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наличие в сорбентах соответствующих функциональных групп можно оценить по их ИК

спектрам (рис. 1). ФИБАН АК-22 и ФИБАН А-5 имеют похожие спектры, отличия наблюдаются в областях 775, 950-1050 и 2400-2550 см^{-1} . Обнаружено присутствие полос поглощения, характеризующих нитрильную группу: 2242 см^{-1} , амидную группу: 1551 см^{-1} (N–H) и 1246 см^{-1} (N–H) и полосы, соответствующие аминогруппе: широкая полоса около 3400 см^{-1} (N–H), 1454 см^{-1} (N–CH₃), 1551, 1246 и 1068 см^{-1} (N–H). Полоса 1724 см^{-1} , которую можно отнести к колебаниям группы C=O, проявляется только в спектре ФИБАН АК-22, в области 1300 см^{-1} наблюдаются полосы, которые соотносят со связью C–O, а в области 1177 см^{-1} – C–O–CH₃ [14, 22].

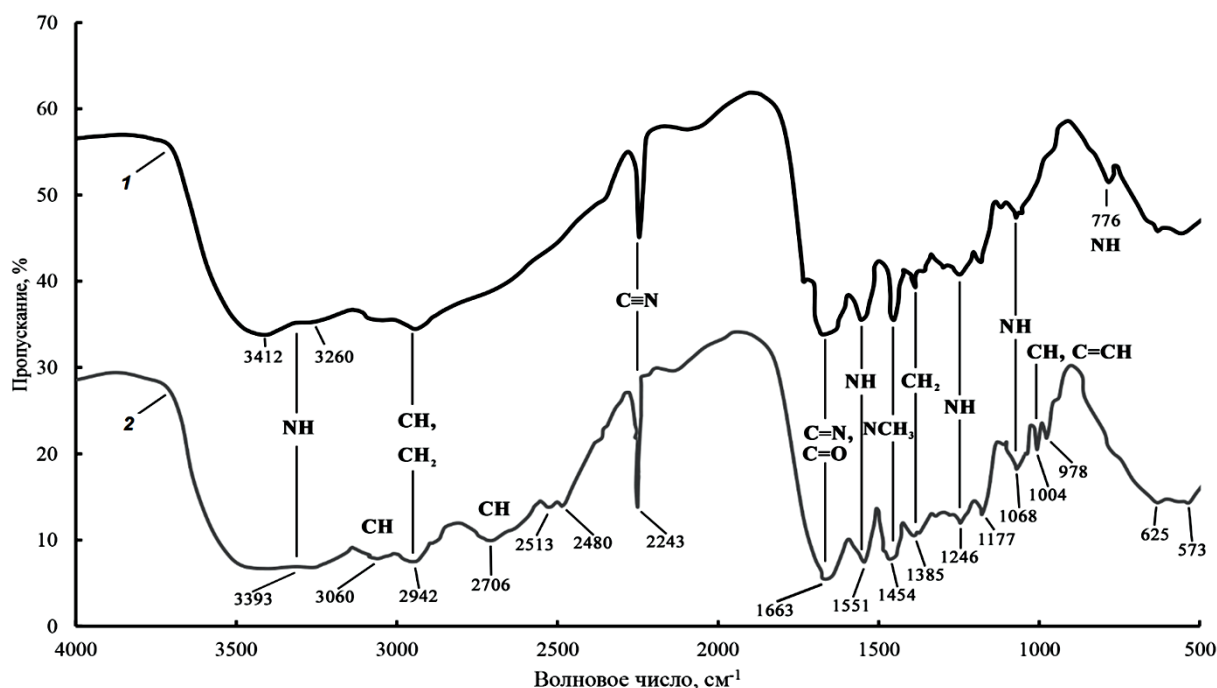


Рис. 1. Инфракрасные спектры волоконистых сорбентов: 1- ФИБАН АК-22, 2 - ФИБАН А-5
 Fig. 1. Infrared spectra of fibrous sorbents: 1 - FIBAN AK-22, 2 - FIBAN A-5

Ранее проведенные исследования по сорбции платиновых металлов из хлоридных растворов показали возможность практически полного извлечения всех МПГ, так как коэффициенты их распределения на ФИБАН достигают значений 10^3 - 10^5 мл/г [13]. Поисковые эксперименты показали возможность сорбции МПГ из растворов, содержащих серную кислоту, что послужило основанием для детального изучения систем, содержащих хлорид-ион и H_2SO_4 (от 0,25 до 3 моль/дм³) в разных концентрационных соотношениях при различных температурах. В итоге изучено влияние серной кислоты на

сорбцию МПГ волокнами ФИБАН АК-22 и ФИБАН А-5 из растворов с постоянной концентрацией Cl^- -ионов (0,5 и 1,0 моль/дм³). Как следует из рис. 2, при концентрации хлорид-иона 0,5 моль/дм³ и варьировании концентрации H_2SO_4 в модельном растворе от 0,25 до 3 моль/дм³ степени извлечения всех платиновых металлов, кроме осмия, волокном ФИБАН АК-22 превышают 98% и практически не изменяются при повышении концентрации серной кислоты. Степень извлечения осмия возрастает с 96 до 98% при увеличении концентрации серной кислоты в растворе.

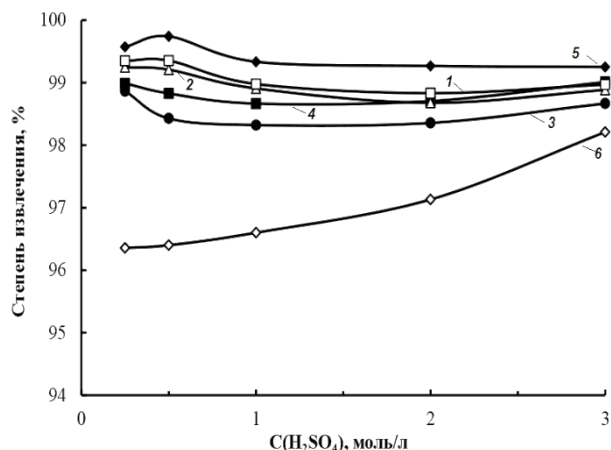


Рис. 2. Зависимость степени извлечения платиновых металлов ФИБАН АК-22 от концентрации серной кислоты, $m_{\text{сорб}} - 0,1 \text{ г}$, $V_{\text{ра-ра}} - 50 \text{ см}^3$, C , мг/дм^3 : 1- Pt, 2,0; 2- Pd, 2,2; 3- Rh, 2,2; 4- Ru, 1,8; 5- Ir, 0,2; 6- Os, 2,0 ($\text{Cl}^- - 0,5 \text{ моль/дм}^3$; $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $n=2$)

Fig. 2. The dependence of the extraction degree of platinum metals on the concentration of sulfuric acid by FIBAN AK-22, $m_{\text{сорб}} - 0.1 \text{ g}$, $V = 50 \text{ cm}^3$, C , mg/dm^3 : 1- Pt, 2.0; 2- Pd, 2.2; 3- Rh, 2.2; 4- Ru, 1.8; 5- Ir, 0.2; 6- Os, 2.0 ($\text{Cl}^- - 0.5 \text{ mol/dm}^3$; $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $n=2$)

Иная картина наблюдается при извлечении платиновых металлов волокном ФИБАН А-5. Концентрацию H_2SO_4 изменяли от 0,5 до 3,0 моль/дм^3 при постоянной концентрации Cl^- -иона (0,5 и 1,0 моль/дм^3) и температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$ и $70 \text{ }^\circ\text{C}$. С повышением концентрации H_2SO_4 при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ резко падает степень извлечения родия и рутения, сорбция остальных металлов снижается на 10-15% независимо от концентрации хлорид-иона. При $70 \text{ }^\circ\text{C}$ резко снижается степень извлечения осмия, а также иридия, извлечение платины и палладия падает до 40% при концентрации серной кислоты 1 моль/дм^3 , а затем немного возрастает. При повышенной температуре степень извлечения всех МПГ находится в диапазоне 60-90% и снижается на 15-20% (за исключением рутения) при повышении концентрации H_2SO_4 до 3 моль/дм^3 .

Таким образом, серная кислота оказывает более существенное влияние на извлечение платиновых металлов волокном ФИБАН А-5. Максимальное извлечение группы металлов возможно при $70 \text{ }^\circ\text{C}$ и концентрации Cl^- -иона 1 моль/дм^3 и $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} < 1 \text{ моль/дм}^3$ (рис. 3).

Для оценки состояния МПГ в растворах получены электронные спектры свежеприготовленных (разбавленных непосредственно перед измерением до концентраций, указанных в описании графика) хлоридных растворов платиновых металлов (рис. 4а), хлоридных растворов сразу после введения в них серной кислоты и тех же растворов после выдерживания в течение одного месяца (рис. 4б).

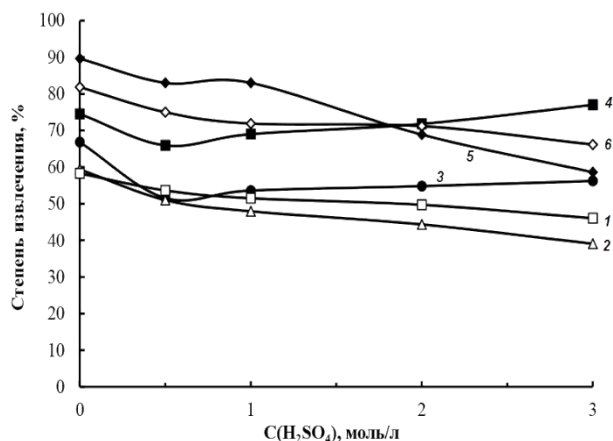


Рис. 3. Зависимость степени извлечения платиновых металлов ФИБАН А-5 от концентрации H_2SO_4 : $m_{\text{сорб}} - 0,1 \text{ г}$, $V_{\text{ра-ра}} - 25 \text{ см}^3$, C , мг/дм^3 : 1- Pt, 0,8; 2- Pd, 3,1; 3- Rh, 2,7; 4- Ru, 2,2; 5- Ir, 2,0; 6- Os, 2,1; ($\text{Cl}^- - 1,0 \text{ моль/дм}^3$; $70 \text{ }^\circ\text{C}$; $n=2$)

Fig. 3. The dependence of the extraction degree of platinum metals on the concentration of H_2SO_4 by FIBAN A-5: $m_{\text{сорб}} - 0.1 \text{ g}$, $V = 25 \text{ cm}^3$, C , mg/dm^3 : 1- Pt, 0.8; 2- Pd, 3.1; 3- Rh, 2.7; 4- Ru, 2.2; 5- Ir, 2.0; 6- Os, 2.1; ($\text{Cl}^- - 1.0 \text{ mol/dm}^3$; $70 \text{ }^\circ\text{C}$; $n=2$)

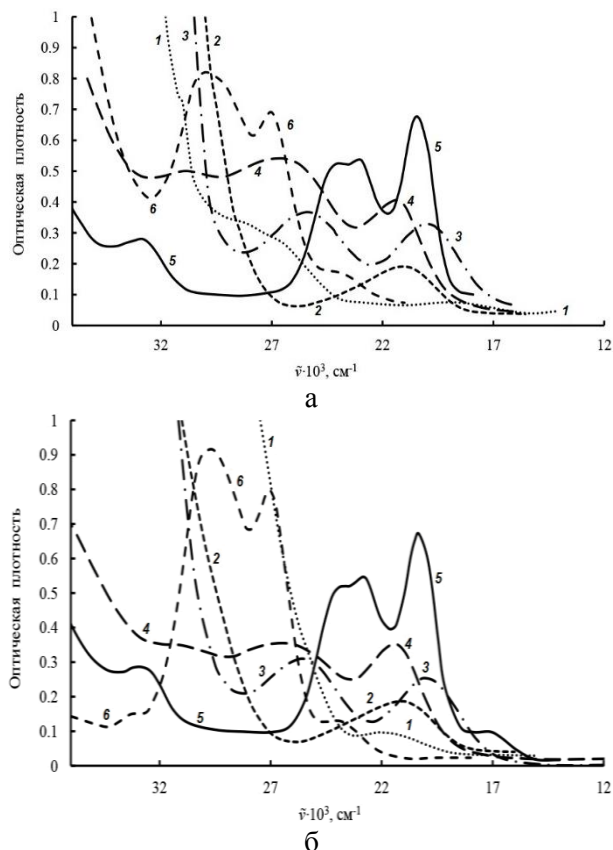


Рис. 4. Спектры растворов платиновых металлов, а – хлоридных, свежеприготовленных; б – хлоридных с 2 моль/дм^3 H_2SO_4 , время установления равновесия 1 месяц, C , мг/дм^3 : 1- Pt, 20; 2- Pd, 100; 3- Rh, 400; 4- Ru, 20; 5- Ir, 100; 6- Os, 20

Fig. 4. Spectra of solutions of platinum metals, а – chloride, freshly prepared; б – chloride with 2 mol/dm^3 of H_2SO_4 , equilibrium time is 1 month; C , mg/dm^3 : 1- Pt, 20; 2- Pd, 100; 3- Rh, 400; 4- Ru, 20; 5- Ir, 100; 6- Os, 20

На основании литературных данных и с учетом полученных спектров можно предположить, что в этих условиях в хлоридных растворах присутствуют комплексные соединения типа $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{IrCl}_6]^{3-}$, $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ и аквазированные формы: $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$, $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$, $[\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$. Полосы поглощения рутения с максимумами в области 21000, 26000 и 30000 cm^{-1} (рис. 4а) можно отнести к акваформам $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$, $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ и продукту гидролиза $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ [22]. Согласно [23, 24], электронный спектр родия может соответствовать формам $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$. Известно, что соединения Ir(IV) способны восстанавливаться до Ir(III) в присутствии хлорид-ионов. Спектр с максимумами поглощения в области 20000 cm^{-1} и 23000-24000 cm^{-1} , согласно [25], может соответствовать комплексу $[\text{IrCl}_6]^{3-}$, хлоридные комплексы $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ и $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ в данной области имеют слабые полосы, которые трудно идентифицировать [23]. Таким образом, иридий может присутствовать в растворах в двух степенях окисления.

После введения в хлоридные растворы H_2SO_4 формы и положения спектров комплексных соединений палладия, родия и иридия не изменились (рис. 4б). В то же время, изменения фиксируются в спектре поглощения раствора платины в области 24000-29000 cm^{-1} , осмия в области $> 32000 \text{ cm}^{-1}$ и наблюдается изменение интенсивности полосы поглощения рутения в области 25000-32000 cm^{-1} .

В хлоридно-сульфатных растворах, согласно данным [23], палладий присутствует в виде хлоридных комплексных соединений, поэтому изменений в полученном спектре не фиксируется. Полагают, что в 3 моль/дм³ H_2SO_4 доминирует форма $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, устойчивость которой сохраняется в технологических растворах в присутствии большого количества цветных металлов. Глубина аквазации комплекса $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ зависит от солевого фона, доминирующей формой в хлоридно-сульфатных растворах считают $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$, которая устойчива в производственных хлоридно-сульфатных растворах. Образование сульфатных комплексов родия из хлоридных возможно в более жестких условиях, отсутствие изменений в спектре служит тому доказательством. Переход хлоридных комплексов Ir(IV) в сульфатные со смешанной степенью окисления возможен только при нагревании, поэтому полагают, что в хлоридно-сульфатном растворе сохраняются $[\text{IrCl}_6]^{3-}$, $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ и аквазированные хлоридные формы, о чем также свидетель-

ствует отсутствие изменений в спектре. В хлоридно-сульфатных растворах в равновесных условиях сосуществуют $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$. Изменение интенсивности полосы 24000-29000 cm^{-1} может свидетельствовать о возрастании концентрации формы $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, которой соответствует данный максимум. В промышленных растворах платина существует в виде неаквазированных, негидролизированных хлоркомплексов. Образование сульфатных комплексов возможно при более высокой температуре и концентрации H_2SO_4 . В хлоридно-сульфатных растворах рутения (IV) хлоридные комплексы подвергаются изменению, о чем говорит снижение интенсивности полос поглощения в спектре. Комплекс осмия, который согласно литературным данным идентифицируется как $[\text{OsCl}_6]^{2-}$, в присутствии серной кислоты может подвергаться аквазации и гидролизу с образованием, в первую очередь, $[\text{Os}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$. В спектре отсутствует максимум в области $> 32000 \text{ cm}^{-1}$ и возрастает интенсивность других полос. Образование сульфатных комплексов возможно при нагревании раствора в течение нескольких часов. Формы существования осмия в технологических растворах практически не исследованы.

Данных о составе сульфатных комплексов МПГ опубликовано меньше: известно о существовании в сульфатных растворах соединений типа $[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $[\text{Pd}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{HSO}_4]^+$, $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})(\text{HSO}_4)_3]^-$, $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{SO}_4)_9]^{8-}$, $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{4+}$, $[\text{RuO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, $[\text{Rh}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^-$, $[\text{Rh}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ при концентрации сульфат-иона от 0,5 до 5 моль/дм³ и температуре от 20 °C до 65 °C [25].

При переработке сульфидных медно-никелевых руд платиновые металлы перераспределяются по всему технологическому циклу, проходят через пирометаллургические операции, концентрируются в черновом металле и поступают на электролитическое рафинирование никелевых и медных анодов. Технологические растворы, в которых присутствуют платиновые металлы, могут быть как хлоридные, серноокислые, так и смешанные. Установить состояние платиновых металлов в реальных технологических растворах не всегда представляется возможным из-за высокого матричного фона при низких концентрациях МПГ. Можно предположить, что они существуют в виде хлоридных или сульфатных комплексов в зависимости от технологического цикла.

Волокна ФИБАН использованы для извлечения платиновых металлов из технологических

кислых хлоридно-сульфатных и сульфатных растворов сложного состава: водного выщелачивания пыли и сернокислых технологических растворов горно-металлургического комбината. Состав растворов приведен в табл. 2, степени извлечения МПГ – в табл. 3. Сорбцию (раствор 1) проводили

при температуре 20 °С в течение 2-х ч на ФИБАН АК-22. Раствор получен в процессе водного выщелачивания пыли медно-никелевого производства, представляет собой слабый сернокислый раствор с высоким содержанием меди и теллура.

Таблица 2

Элементный состав технологических растворов
Table 2. Concentration of elements in technological solutions

Элемент	Cu	Ni	Co	Fe	Se	Te	Rh	Ru	Pd	Os	Ir	Pt
Раствор	Концентрация, г/дм ³						Концентрация, мг/дм ³					
1	10,2	0,18	0,0038	0,097	0,0006	2,71	0,17	0,14	0,0063	-	0,034	0,0005
2	20,5	0,24	0,0044	0,16	0,0007	12,1	2,60	14,7	0,0046	-	1,10	0,0024
3	17,3	0,27	0,007	0,27	0,0005	7,02	0,35	2,65	0,33	-	0,23	0,41
4	8,80	9,24	0,24	5,71	0,33	4,87	76,8	105,1	0,10	5,1	25,2	0,0028
5	0,35	0,26	0,006	0,11	26,7	0,010	0,081	0,52	0,010	427,3	0,100	0,0015

Примечание: при определении МПГ холостое загрязнение соответствовало уровню 10-20 нг/дм³
Note: when determining MGM, background pollution corresponded to the level of 10-20 ng / dm³

Из полученных данных видно (табл. 3), что при использовании ФИБАН АК-22 степень извлечения платиновых металлов при однократном контакте изменяется от 75 до 99,9% (в зависимости от металла), при этом извлечение теллура не превышает 2%. При сорбции из растворов, содержащих 100 г/дм³ серной кислоты, большие концентрации меди и теллура, извлечение МПГ составляет от 55 до 94% (раствор 2) и 65-92% (раствор 3). Сорбцию проводили при температуре 70 °С в течение 2 ч. Неполнота сорбции родия и рутения, скорее всего, связана с их высокими концентрациями в растворе,

поэтому следует изменить соотношение фаз, увеличив массу сорбента.

Волокно ФИБАН А-5 опробовано для извлечения платиновых металлов из оборотного раствора, поступающего на первую стадию сульфатизации (раствор 4) при получении концентрата металлов – спутников платины. Раствор содержал макроколичества меди, никеля, железа и теллура, концентрация серной кислоты – порядка 2 моль/дм³. Массовые концентрации матричных элементов и МПГ в растворе 4 указаны в той же таблице.

Таблица 3

Степень извлечения МПГ из технологических растворов
Table 3. Degree of extraction of MPG from technological solutions

Раствор	Сорбент	Условия, Т:Ж	Степень извлечения ($n = 3$), R, %					
			Rh	Ru	Pd	Os	Ir	Pt
1	ФИБАН АК-22	1:100	75	97	98	-	76	99.9
2	ФИБАН АК-22	1:100	55	56	94	-	73	88
3	ФИБАН АК-22	1:100	92	65	67	-	79	59
4	ФИБАН А-5	1:125, без нейтрал.	23	25	32	19	22	39
		1:125, нейтрал. до pH~1	40	40	30	48	47	77
5	ФИБАН АК-22	1:100, без нейтрал.	89	90	88	99	90	99
		1:100, нейтрал. до pH~3	87	89	90	99	90	99

Сорбцию проводили при комнатной температуре в течение 2 ч. Степени извлечения МПГ волокном А-5 невысокие при однократном контакте фаз и составляют 22-39% при сорбции из исходного кислого раствора и 30-77% – из раствора, нейтрализованного до pH~1. Следует отметить, что раствор содержит высокие концентрации родия, рутения и иридия, для повышения полноты извлечения следует увеличить массу твердой фазы.

Ранее было показано, что ФИБАН АК-22 эффективен при извлечении МПГ из сернокислых растворов (~2 моль/дм³ H₂SO₄), содержащих высокие концентрации селена. Для сравнения результатов они представлены в табл. 2 и 3 (раствор 5). В данном эксперименте получены высокие степени извлечения, которые составляют от 87 до 99% при сорбции как из исходного кислого раствора, так и нейтрализованного до pH~3. Приведенные данные

показывают, что волокно ФИБАН АК-22 более эффективно для извлечения МПГ из растворов с высоким содержанием макрокомпонентов.

ВЫВОДЫ

Установлено, что полиакрилонитрильное волокно ФИБАН АК-22, содержащее в качестве функциональных групп первичные и вторичные

аминогруппы, проявляет способность к избирательной сорбции платиновых металлов из кислых хлоридно-сульфатных и сульфатных растворов. Показано преимущество волокна ФИБАН АК-22 по сравнению с волокном ФИБАН А-5 при извлечении МПГ из растворов сложного состава.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИХТРЭМС КНЦ РАН в.н.с. Касикову А.Г. и с.н.с. Залкинд О.А.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Безневольский Б.И., Варганын С.С.** Основные направления освоения и развития минерально-сырьевой базы благородных металлов. *Разведка и охрана недр*. 2013. № 4. С. 23–27.
2. **Ларичкин Ф.Д., Новосельцева В.Д., Глушенко Ю.Г.** Платиноиды: ресурсы, производство, рынки, перспективы. *Записки горн. ин-та*. 2013. Т. 201. С. 39–42.
3. PGM Market Report Johnson Matthey. Электронный ресурс. Режим доступа: www.matthey.com Дата обращения 02.04.2018.
4. **Бодуэн А.Я., Петров Г.В., Диаките Л.Л.** Концентрирование благородных металлов при переработке шлакопылевых отходов сульфидных руд. *Записки горн. ин-та*. 2013. Т. 202. С. 164–166.
5. **Бобович Б.Б., Савко А.П.** Оработанные автомобильные катализаторы – крупный источник вторичных драгоценных металлов. *Изв. МГТУ «МАМИ»*. 2012. В. 14. № 2. Т. 2. С. 21–25.
6. **Адеева Л.Н., Миронов А.В.** Сорбция платины (IV) и палладия (II) на хелатной смоле Purolite S920. *Вестн. Омского ун-та*. 2013. № 4. С. 128–131.
7. **Сипкина Е.И.** Сорбционные материалы для извлечения платины (IV) из хлоридных растворов. *Изв. вузов. Прикл. химия и биотех.* 2015. Т. 15. № 4. С. 7–19.
8. **Лебедева О.В., Пожидаев Ю.Н., Сипкин Е.И., Покровская М.А.** Полимерные сорбенты для извлечения платины (IV) из кислых растворов. *Вестн. ИрГТУ*. 2013. Т. 72. № 1. С. 102–107.
9. **Lim A., Song M.H., Cho C.W., Yun Y.S.** Development of Surface-Modified Polyacrylonitrile Fibers and Their Selective Sorption Behavior of Precious Metals. *Appl. Sci.* 2016. V. 12. N 6. P. 378. DOI: 10.3390/app6120378.
10. **Lin W., Hsieh Y.-L.** Kinetics of metal ion absorption on ion-exchange and chelating fibers. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. V. 10. N 35. P. 3817–3821. DOI: 10.1021/ie960315g.
11. **Deng H., Ning J., Wang X.** Amino-functionalized cotton fiber for enhanced adsorption of active brilliant red X-3B from aqueous solution. *Microsc. Res. Tech.* 2016. V. 79. N 12. P. 1200–1207. DOI: 10.1002/jemt.22778.
12. **Дрогобужская С.В., Русова Н.В.** Сорбционные свойства активированного углеродного волокнистого материала по отношению к благородным металлам. *Дизайн. Материалы. Технология*. 2013. Т. 30. № 5. С. 43–47.
13. **Дрогобужская С.В., Касиков А.Г., Широкая А.А., Соловьев С.А.** Сорбционное извлечение платиновых металлов полиакрилонитрильным волокном ФИБАН. *Труды КНЦ РАН*. 2015. № 5. С. 326–329.
14. **Филиппович С.Д., Акулич З.И., Шункевич А.А., Грачек В.И.** Новые волокнистые аниониты на основе полиакрилонитрильных волокон. *Изв. Нац. Акад. наук Беларуси*. 2014. № 2. С. 81–85.

REFERENCES

1. **Beznevolskiy B.I., Vartanyan S.S.** The main directions of exploration and development of mineral resource base of precious metals. *Razvedka Okhrana Nedr.* 2013. N 4. P.23–27 (in Russian).
2. **Larichkin F.D., Novosel'tseva V.D., Glushchenko Yu.G.** Platinoids: resources, production, markets, prospects. *Zapiski Gorn. In-ta*. 2013. V. 201. P. 39–42 (in Russian).
3. PGM Market Report Johnson Matthey // www.matthey.com. 02.04.2018.
4. **Boduen A.Ya., Petrov G.V., Diakite L.L.** Concentration of noble metals during processing of slag-dust waste of sulphide ores. *Zapiski Gorn. In-ta*. 2013. V. 202. P. 164–166 (in Russian).
5. **Bobovich B.B., Savko A.P.** Spent car catalysts - a large source of secondary precious metals. *Izv. MGTU "MAMI"*. 2012. V. 2. N 2(14). P. 21–25 (in Russian).
6. **Adeeva L.N., Mironov A.V.** Sorption of platinum (IV) and palladium (II) on chelate resin Purolite S920. *Vestn. Omskogo Un-ta*. 2013. N 4. P. 128–131 (in Russian).
7. **Sipkina E.I.** Sorption materials for the extraction of platinum (IV) from chloride solutions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Priklad. Khim. Biotekhn.* 2015. V. 15. N 4. P.7–19 (in Russian).
8. **Lebedeva O.V., Pozhidaev Yu.N., Sipkin E.I., Pokrovskaya M.A.** Polymer sorbents for extraction of platinum (IV) from acid solutions. *Vestn. IrGTU*. 2013. V. 72. N 1. P. 102–107 (in Russian).
9. **Lim A., Song M.H., Cho C.W., Yun Y.S.** Development of Surface-Modified Polyacrylonitrile Fibers and Their Selective Sorption Behavior of Precious Metals. *Appl. Sci.* 2016. V. 12. N 6. P. 378. DOI: 10.3390/app6120378.
10. **Lin W., Hsieh Y.-L.** Kinetics of metal ion absorption on ion-exchange and chelating fibers. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. V. 10. N 35. P. 3817–3821. DOI: 10.1021/ie960315g.
11. **Deng H., Ning J., Wang X.** Amino-functionalized cotton fiber for enhanced adsorption of active brilliant red X-3B from aqueous solution. *Microsc. Res. Tech.* 2016. V. 79. N 12. P. 1200–1207. DOI: 10.1002/jemt.22778.
12. **Drogobuzhskaya S.V., Rusova N.V.** Sorption properties of activated carbon fibrous material with respect to noble metals. *Dizain. Mater. Tehnol.* 2013. N 5(30). P. 43–47 (in Russian).
13. **Drogobuzhskaya S.V., Kasikov A.G., Shirokaya A.A., Soloviev S.A.** Sorption extraction of platinum metals by polyacrylonitrile fiber FIBAN. *Trudy KNTs RAN*. 2015. N 5. P. 326–329 (in Russian).
14. **Filippovich S.D., Akulich Z.I., Shunkevich A.A., Grachek V.I.** New fibrous anion exchangers based on polyacrylonitrile fibers. *Izv. Nats. Akad. Nauk Belarusi*. 2014. N 2. P. 81–85 (in Russian).

15. **Labreche Y., Livelyb R.P., Rezaeia F., Chena G.** Post spin in ginfusionofpoly (ethyleneimine) in to polymer/silicahol-low fiber sorbents for carbondioxidecapture. *Chem. Eng. J.* 2013. V. 221. P. 166-175. DOI: 10.1016/j.cej.2013.01.086.
16. **Rivera L.O., Bakaev V.A., Banerjee J., Mueller K.T.** Characterization and reactivity of sodium aluminoborosilicate glass fiber surfaces. *Appl. Surf. Sci.* 2016. N 370. P. 328–334. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.02.173.
17. **Бондарева В.В., Трошкина И.Д., Брыксин Д.А., Волощенко А.С., Чирков А.С.** Извлечение палладия (II) из солянокислых растворов волокнистым сорбентом ФИБАН АК-22. *Сорбц. и хромат. процессы.* 2007. Т. 7. № 3. С. 469-472.
18. **Эй Мин, Шилияев А.В., Трошкина И.Д.** Сорбция рения из минерализованных растворов. *Сорбц. и хромат. процессы.* 2013. Т. 13. № 2. С. 199-206.
19. **Kautzmann R.M., Sampaio C.H., Cortina J.L., Soldatov V.** The use of fibrous ion exchangers in gold hydrometallurgy. *JOM.* 2002. V. 54. N 10. P. 47-51. DOI: 10.1007/BF02709222.
20. **Егиазаров Ю.Г., Черчес Б.Х., Ермоленко Е.Н.** Применение pH-метрии для исследования термостабильности анионита на основе полиакрилонитрильного волокна. *Журн. физ. химии.* 2014. Т. 88. № 9. С. 1391–1395. DOI: 10.7868/S0044453714090131.
21. **Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л.** Методы исследования ионитов. М.: Химия. 1976. 208 с.
22. **Liu R.X., Li Y., Tang H.X.** Synthesis and Characterization of Chelating Fibers Containing Imidazoline Group or Thioamide Group. *J. of Applied Polym. Sci.* 2002. V. 83. P. 1608-1616. DOI: 10.1002/app.10156.
23. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей. Под ред. Ю.А. Золотова, Г.М. Варшал, В.М. Ивановой. М.: КомКнига. 2005. 592 с.
24. **Печенюк С.И.** Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов. Л.: Наука. 1991. 248 с.
25. **Егоров С.А., Блохин А.А., Мурашкин Ю.В.** Влияние температурной и ультразвуковой обработки на состояние родия (III) в солянокислых растворах. Матер. межд. конф. по химии и химической технологии. Ереван. 2017. С. 304-306.
26. **Синицин Н.М., Шориков Ю.С., Орлов А.М., Яковенко О.П., Рыжов А.Г.** Изучение поведения комплексных соединений иридия в сульфатохлоридных растворах. *Журн. неорг. химии.* 1978. Т. XXIII. В. 3. С. 741-747.
15. **Labreche Y., Livelyb R.P., Rezaeia F., Chena G.** Post spin in ginfusionofpoly (ethyleneimine) in to polymer/silicahol-low fiber sorbents for carbondioxidecapture. *Chem. Eng. J.* 2013. V. 221. P. 166-175. DOI: 10.1016/j.cej.2013.01.086.
16. **Rivera L.O., Bakaev V.A., Banerjee J., Mueller K.T.** Characterization and reactivity of sodium aluminoborosilicate glass fiber surfaces. *Appl. Surf. Sci.* 2016. N 370. P. 328–334. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.02.173.
17. **Bondareva V.V., Troshkina I.D., Bryksin D.A., Voloshchenko A.S., Chirkov A.S.** Extraction of palladium (II) from hydrochloric acid solutions by fibrous sorbent FIBAN АК-22. *Sorbts. Khromat. Prots.* 2007. V. 7. N 3. P. 469-472 (in Russian).
18. **Hey Min, Shilyaev A.V., Troshkina I.D.** Sorption of rhenium from mineralized solutions. *Sorbts. Khromat. Prots.* 2013. V. 13. N 2. P. 199-206 (in Russian).
19. **Kautzmann R.M., Sampaio C.H., Cortina J.L., Soldatov V.** The use of fibrous ion exchangers in gold hydrometallurgy. *JOM.* 2002. V. 54. N 10. P. 47-51. DOI: 10.1007/BF02709222.
20. **Egiazarov Yu.G., Cherches B.Kh., Ermolenko E.N. Shachenkova L.N.** Application of pH-metry for the study of thermostability of anionite based on polyacrylonitrile fiber. *Zhurn. Fiz. Khim.* 2014. V. 88. N 9. P. 1391-1395 (in Russian).
21. **Polyanskiy N.G., Gorbunov G.V., Polyanskaya N.L.** Research methods ion-exchange resins. M.: Khimiya. 1976. 208 p.
22. **Liu R.X., Li Y., Tang H.X.** Synthesis and Characterization of Chelating Fibers Containing Imidazoline Group or Thioamide Group. *J. of Applied Polym. Sci.* 2002. V. 83. P. 1608-1616. DOI: 10.1002/app.10156.
23. **Zolotov Yu.A., Varshal G.M., Ivanova V.M.** Analytical chemistry of platinum group metals. Collection of Review Articles. M.: ComKniiga. 2005. 592 p. (in Russian).
24. **Pechenyuk S.I.** Sorption-hydrolytic deposition of platinum metals on the surface of inorganic sorbents. L.: Nauka. 1991. 248 p. (in Russian).
25. **Egorov S.A., Blokhin A.A., Murashkin Y.V.** Influence of temperature and ultrasonic treatment on the state of rhodium (III) in hydrochloric acid solutions Proc. Int. Conf. on Chemistry and Chemical Technology. Erevan. 2017. P. 304-306.
26. **Sinitsyn N.M. Shorikov Yu.S., Orlov A.M., Yakovenko O.P., Ryzhov A.G.** The study of the behavior of complex compounds of iridium in sulfatohloride solutions. *Zhurn. Neorg. Khim.* 1978. V. XXIII. N 3. P. 741-747 (in Russian).

Поступила в редакцию 25.01.2019

Принята к опубликованию 09.10.2019

Received 25.01.2019

Accepted 09.10.2019