

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»

На правах рукописи



Егоров Сергей Александрович

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РОДИЯ(III) ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор
Блохин Александр Андреевич

Санкт-Петербург – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Состояние родия(III) в хлоридных растворах	12
1.2 Поведение родия при аффинаже платиновых металлов и при переработке списанных автомобильных катализаторов	17
1.2.1 Аффинаж родия	17
1.2.2 Извлечение родия из отработанных автомобильных катализаторов.....	21
1.3 Методы извлечения родия(III) из растворов	24
1.3.1 Методы осаждения, цементации и электролиза	24
1.3.2 Экстракционные методы	29
1.3.3 Сорбционные методы	38
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	57
2.1 Материалы и их подготовка	57
2.1.1 Используемые иониты	57
2.1.2 Синтез гексахлорородиата аммония и комплекса родия(III) с тиомочевинной	59
2.2 Условия проведения экспериментов	60
2.3 Методы анализа	65
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	68
3.1. Изучение влияния температуры и времени выдерживания родийсодержащих хлоридных растворов на формы нахождения в них родия(III)	68
3.2 Равновесие сорбции родия(III).....	80
3.2.1 Влияние концентрации хлороводородной кислоты на сорбцию родия(III) из индивидуальных и многокомпонентных хлоридных растворов.....	80
3.2.2 Влияние ионов сопутствующих металлов на сорбцию родия(III)	83
3.2.3 Изотермы сорбции родия(III) из его индивидуальных и многокомпонентных хлоридных растворов	86
3.2.4 Влияние хлорида аммония на сорбцию родия(III)	89
3.2.5 Исследование форм нахождения родия(III) в фазе ионитов S984 и S914 с помощью методов спектроскопии диффузного отражения и комбинационного рассеяния	93
3.2.5.1 СДО образцов ионитов S914 и S984	96
3.2.5.2 Спектры КР образцов ионитов	99
3.3 Кинетика сорбции родия(III).....	103
3.3.1 Оценка значений равновесной емкости ионита S914 и анионита S984 по родию(III)	104
3.3.2 Кинетика сорбции родия(III) на анионите S984 из 4 М раствора HCl	105

3.3.3 Кинетика сорбции родия(III) на анионите S984 из многокомпонентных хлоридных растворов	113
3.3.4 Кинетика сорбции родия(III) на анионите S984 в присутствии в растворе хлорида аммония	115
3.3.5 Кинетика сорбции родия(III) на ионите S914 из 4 М раствора HCl	116
3.3.6 Влияние концентрации хлороводородной кислоты на кинетику сорбции родия(III) на ионите S914	128
3.4 Десорбция родия(III).....	129
3.4.1 Оценка полноты десорбции родия(III) из ионитов S984 и S914 растворами различного состава в статических условиях	129
3.4.2 Кинетика десорбции родия(III) из анионита S984.....	132
3.5 Технологические исследования	138
3.5.1 Извлечение родия(III) на ионите S914	139
3.5.1.1 Извлечение в динамических условиях.....	139
3.5.1.2 Извлечение в статических условиях в двухступенчатом режиме.....	142
3.5.2 Извлечение родия(III) на анионите S984 из 4 М раствора HCl в динамических условиях	145
3.5.2.1 Извлечение родия(III) из 4 М раствора HCl	145
3.5.2.2 Извлечение родия(III) из раствора, содержащего хлорид аммония	149
3.5.3 Извлечение родия(III) из отработанных растворов, образующихся в процессе аффинажа ПМ на заводе АО «УРАЛИНТЕХ».....	153
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	156
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	158

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Аффинаж платиновых металлов (ПМ) сопровождается образованием большого количества маточных и промывных растворов с относительно высоким остаточным содержанием ПМ. При доизвлечении ПМ из таких растворов с помощью традиционно используемых методов осаждения их в виде малорастворимых соединений, цементации или электролиза далеко не всегда достигается требуемая полнота выделения ПМ, и образуются твердые продукты с низким содержанием ПМ, выделение последних из которых в свою очередь представляет собой сложную проблему. В связи с этим образующиеся отработанные растворы зачастую просто выпаривают до т.н. сухих солей, которые складывают и хранят до «лучших времен». Окончательно не решен и вопрос извлечения ПМ из растворов, получаемых в процессе гидрометаллургической переработки списанных автомобильных катализаторов (АК). При этом в обоих случаях речь идет о хлоридных растворах. Из всех ПМ особые затруднения вызывает извлечение родия. Как в отработанных аффинажных растворах, так и в растворах, остающихся после извлечения ПМ из АК, остаточная концентрация родия заметно превышает концентрацию основных ПМ – платины и палладия, и может достигать несколько десятков и даже сотен мг/л.

Между тем родий является не только одним из наименее распространенных, но и самым дорогостоящим из ПМ. В связи с этим проблема повышения полноты извлечения родия и сокращения его потерь является весьма **актуальной**.

Среди различных методов извлечения ПМ из хлоридных растворов различного состава наряду с упомянутыми выше методами, а также метода жидкостной экстракции, весьма перспективным с точки зрения полноты извлечения, экологичности и простоты аппаратного оформления является метод ионообменной сорбции.

Степень разработанности темы исследования

Имеется большое число публикаций, посвященных исследованию сорбции ПМ, включая родий, на ионообменных сорбентах различной функциональности. Выявлены иониты, применение которых обеспечивает глубокое извлечение платины и палладия. В тоже время во многих работах показано, что родий, как правило, извлекается менее полно, чем платина и палладий. Даже сорбенты, используемые в технологии молекулярного распознавания, не всегда проявляют должную селективность к Rh(III). Это связано, по-видимому, с особенностями состояния Rh(III) в хлоридных растворах, в которых он находится преимущественно в форме малоактивных кинетически инертных аквахлоридных комплексов. Кроме того, рекомендации по выбору оптимальных условий сорбционного извлечения Rh(III), сделанные различными авторами, носят противоречивый характер: одни из авторов считают, что лучшие результаты достигаются при сорбции из слабокислых растворов с концентрацией $\text{HCl} \leq 2$ моль/л, другие – из 4–6 М растворов HCl, практически отсутствуют данные о влиянии NH_4Cl на сорбцию Rh(III), многие исследования проведены на экспериментальных образцах сорбентов. Глубокого извлечения родия при сорбции можно добиться путем предварительного введения в растворы SnCl_2 , образующего с родием хорошо сорбируемые лабильные комплексы. К сожалению, этот способ вряд ли может быть использован в производственной практике вследствие того, что при переработке реальных растворов большая часть вводимого SnCl_2 будет затрачиваться на восстановление других компонентов (Fe(III), Cr(VI), Se(IV) и др.), присутствующих в реальных производственных растворах в концентрациях, существенно превышающих концентрацию родия, и образование осадков, что будет осложнять производственный процесс. В работе¹ показано, что предварительное выдерживание раствора, полученного в результате выщелачивания ПМ из продукта обогащения платиносодержащей хромовой руды

¹ Tatarnikov, A. V. Treatment of platinum flotation products / A. V. Tatarnikov, I. Sokolskaya, Y. M. Shneerson, A. Y. Lapin, P. M. Goncharov // Platinum Metals Review. – 2004. – V. 48. – Is. 3. – P. 125-132.

ЮАР путем гидрохлорирования, при температуре 90 °С в течение 6 ч приводит к повышению степени сорбционного извлечения Rh(III) на слабоосновном макропористом анионите от 70 до 97 %. Авторы высказали предположение, что наблюдаемый эффект обусловлен тем, что при повышенных температурах Rh(III) в растворах переходит в сорбционно активную форму – $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, хотя доказательств справедливости этого предположения не привели. По нашему мнению, этот подход является весьма многообещающим.

Цели и задачи

Целью диссертационной работы является исследование влияния температуры и продолжительности выдерживания хлоридных растворов на состояние содержащегося в них Rh(III) и на сорбцию Rh(III) ионообменными смолами различной функциональности, нахождение оптимальных условий подготовки растворов и выявление наиболее избирательных к Rh(III) типов промышленно выпускаемых ионитов, выбор способа десорбции Rh(III) и оценка результатов, достигаемых при сорбционном извлечении Rh(III) из многокомпонентных хлоридных растворов.

Для выполнения поставленной цели необходимо решить следующие основные задачи:

1) изучить влияние температуры и времени выдерживания родийсодержащих хлоридных растворов с разной концентрацией Cl^- -иона на формы нахождения в них Rh(III);

2) получить сравнительные данные о равновесии и кинетике сорбции и десорбции Rh(III) на ионитах различной функциональности из хлоридных растворов, предварительно выдержанных при комнатной и повышенной температурах, в отсутствии и присутствии Fe(III), Al(III), Zn(II), Sn(IV) и Ce(III);

3) подобрать состав раствора для десорбции Rh(III) и условия проведения десорбции, на основании данных по сорбции-десорбции Rh(III) выбрать тип ионита;

4) рассмотреть природу сорбции Rh(III) на отобранных ионитах с разными функциональными группами;

5) оценить результаты, достигаемые при сорбционном извлечении Rh(III) в динамических условиях и в статических условиях в многоступенчатом режиме.

Научная новизна

Установлено, что выдерживание родийсодержащих хлоридных растворов при повышенной температуре в течение заданного промежутка времени ускоряет и повышает полноту реакций анионизации, т.е. полноту замещения молекул воды во внутренней координационной сфере Rh(III) на Cl⁻-ионы.

Получены систематические данные о равновесии сорбции Rh(III) на ионообменных смолах различной функциональности в широком диапазоне концентраций HCl в отсутствии и присутствии NH₄Cl и Zn(II), Al(III), Fe(III), Sn(IV) и Ce(III). Показано, что предварительное выдерживание растворов при повышенной температуре приводит к заметному возрастанию коэффициентов распределения Rh(III), при повышении концентрации HCl от 2 до 6 моль/л емкость ионитов по Rh(III) увеличивается, а из всех опробованных ионитов наиболее высокую избирательность к Rh(III) проявляют аниониты с полиаминными функциональными группами и вслед за ними иониты с тио- и изотиомочевинными функциональными группами. Зафиксировано отрицательное влияние NH₄Cl на способность ионитов к сорбции Rh(III).

При изучении кинетики сорбции Rh(III) в интервале температур от 20 до 60 °C установлено, что скорость его сорбции на ионите с тиомочевинными группами ниже, чем на анионите с полиаминными группами и сильно зависит от температуры. Доказано, что скоростьюлимитирующей стадией сорбции Rh(III) на анионите является внутренняя диффузия, в то время как на ионите с тиомочевинными группами – одновременно внутренняя диффузия и химическая реакция, скорости которых близки. Дана оценка значений эффективных коэффициентов диффузии Rh(III), констант скорости химической реакции и эффективных энергий активации.

При опробовании растворов различных реагентов для десорбции Rh(III) из ионитов предпочтение было отдано подкисленным HCl растворам тиомочевины. Скорость десорбции Rh(III) из анионита с полиаминными группами раствором тиомочевины при комнатной температуре крайне низка, резко увеличивается при повышении температуры и лимитируется скоростью реакции комплексообразования Rh(III), сорбированного анионитом, с тиомочевинной.

На основании анализа спектров диффузного отражения (СДО), комбинационного рассеяния (КР) образцов ионитов и электронных спектров пропускания растворов сделано заключение, что анионит с полиаминными функциональными группами сорбирует Rh(III) по механизму анионного обмена, в то время как ионит с тиомочевинными функциональными группами — преимущественно за счет комплексообразования с его функциональными группами.

В ходе проведения экспериментов по сорбционному извлечению Rh(III) из модельных растворов различного состава в статических и динамических условиях установлено, что после выдерживания растворов при повышенной температуре степень извлечения Rh(III) достигает 95–99 %, а его остаточная концентрация в растворах снижается до 2–5 мг/л, что на 10–15 % выше и в 5–10 раз ниже по сравнению с теми же показателями, достигаемыми при сорбции из растворов, не прошедших подготовку. Лучшие результаты обеспечивает использование анионитов с полиаминными функциональными группами.

Теоретическая и практическая значимость

Данные о формах нахождения аквахлоридных комплексов Rh(III) в растворах в зависимости от температуры и продолжительности выдерживания растворов, концентрации HCl и NH₄Cl, результаты исследований по сорбции Rh(III) ионитами различной функциональности и информация о природе его сорбции на некоторых ионитах могут быть использованы как справочные данные при разработке процессов извлечения родия из растворов различного происхождения.

Обоснован и отработан способ глубокого извлечения Rh(III) из многокомпонентных хлоридных растворов, включающий операции перевода Rh(III) в сорбционно активную форму путем предварительного выдерживания растворов при температуре не менее 80 °С в течение заданного времени, сорбцию его на анионите с полиаминными функциональными группами и десорбцию Rh(III) из анионита подкисленным раствором тиомочевины при температуре не менее 56 °С, эффективность которого подтверждена результатами экспериментов, проведенных на модельных растворах, а также данными, полученными сотрудниками АО ГК «Русредмет» при извлечении Rh(III) из отработанного раствора аффинажного завода АО «УРАЛИНТЕХ».

Методология и методы исследования

Эксперименты по сорбции и десорбции Rh(III) проводились в статических и динамических условиях. Кинетика изучалась по методу ограниченного объема. Электронные спектры поглощения и пропускания растворов снимали на спектрофотометрах Shimadzu UV2400 и СФ-2000. Концентрацию Rh(III) в растворах определяли фотоколориметрическим методом. СДО образцов ионитов сняты к.х.н., доцентом Захаровой Н. В. на спектрофотометре Specord M40 с фотометрическим шаром на кафедре химической нанотехнологии и материалов электронной техники СПбГТИ(ТУ). Спектры КР образцов ионитов были получены сотрудниками ресурсного центра «Оптические и лазерные методы исследования вещества» научного парка СПбГУ под руководством зам. директора, к.ф.-м.н. Поволоцкой А. В. на экспресс-рамановском спектрометре Senterra (Bruker).

Положения, выносимые на защиту

– результаты изучения влияния температуры и времени выдерживания растворов с различной концентрацией HCl и NH₄Cl на формы нахождения в них Rh(III);

– сравнительные данные о равновесии сорбции Rh(III) на ионитах различной функциональности в широком интервале концентраций HCl в отсутствии и присутствии Zn(II), Al(III), Sn(IV), Fe(III), Ce(III) и NH₄Cl из хлоридных растворов, предварительно выдержанных при комнатной температуре и при температуре 80 °C;

– механизм сорбции Rh(III) на ионитах с полиаминными и с тиомочевинными функциональными группами;

– результаты изучения кинетики сорбции Rh(III) на макропористых ионитах с полиаминными и с тиомочевинными функциональными группами из хлоридных растворов различного состава;

– данные о десорбции Rh(III) из ионитов с полиаминными и тиомочевинными функциональными группами растворами различного состава и результаты исследования кинетики десорбции Rh(III) из анионита с полиаминными функциональными группами подкисленным раствором тиомочевины;

– результаты, полученные при сорбционном извлечении Rh(III) из хлоридных растворов сложного состава, выдержанных при комнатной и при температуре 80 °C, путем его сорбции на ионитах с полиаминными и с тиомочевинными функциональными группами и последующей десорбцией.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов проведенных исследований подтверждается хорошей воспроизводимостью данных, полученных при многократном повторении экспериментов, использованием в работе надежных как классических, так и современных методов исследований и обработки экспериментальных данных.

Материалы диссертации представлены и обсуждены на XXI и XXIII Международных Черняевских конференциях по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Екатеринбург, 2016 и Новосибирск, 2022), V Международной конференции по химии и химической технологии (Ереван, 2017), Международной научно-практической конференции «Интенсификация

гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование» (Санкт-Петербург, 2018), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019).

По теме диссертации опубликованы 4 статьи в журналах, включенных в список рекомендованных ВАК РФ, 3 из которых включены в международные реферативные базы Scopus или Web of Science, тексты 3 докладов и тезисы 3 докладов, получен патент РФ на изобретение.

Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературы (161 наименование). Диссертация изложена на 175 страницах, включая 17 таблиц и 62 рисунка.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Состояние родия(III) в хлоридных растворах

Технология аффинажа и переработки вторичного сырья платиновых металлов (ПМ), например, отработанных автомобильных катализаторов, основаны на взаимодействиях, протекающих в водных растворах комплексных хлоридов.

Поскольку состояние ионов металлов в растворах определяет выбор технологии их извлечения, представлялось целесообразным, прежде чем приступить к рассмотрению методов извлечения родия(III), привести основные сведения о его формах существования в хлоридных растворах.

Исследованию состояния родия в хлоридных водных растворах посвящено большое число работ [1–10]. Наиболее устойчивой и, в принципе, единственной степенью окисления родия в данных растворах (в отсутствии в растворах хлорида олова(II)) является степень окисления +3. Система $\text{Rh(III)} - \text{H}_2\text{O} - \text{Cl}^-$ характеризуется сложными превращениями, включая реакции анации, аквафикации, гидролиза, изомеризации и полимеризации, скорость и полнота которых существенно зависят от исходной химической формы родия, концентрации соляной кислоты, Cl^- -иона, самого родия, температуры, солевого фона, времени выдержки раствора. При этом степень окисления центрального атома остаётся неизменной. В результате могут образовываться различные по составу аквахлоридные комплексы общего состава $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{6-n}]^{n-3}$, где $0 < n < 6$ [1, 2]. Ориентировочные сведения об относительном содержании различных комплексов родия(III) в хлоридных растворах в зависимости от концентрации Cl^- -иона, опубликованные в работе [1], приведены на рис. 1.

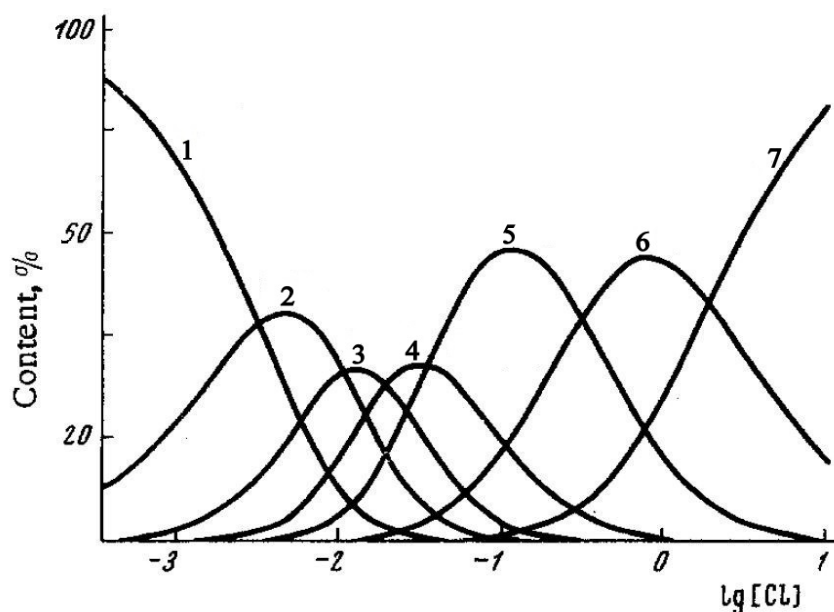


Рисунок 1 – Кривые распределения родия(III) между хлоридными комплексами: $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (1), $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ (2), $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ (3) и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ (4), $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ (5), $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ (6), $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ (7) в зависимости от концентрации свободного хлорид-иона [1]

Таким образом, по достижении состояния равновесия в родийсодержащих хлоридных растворах в зависимости от концентрации HCl (от 0,1 до 11 моль/л) могут сосуществовать акватированный ион $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, аквахлоридные комплексы $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ и гексахлоридный комплекс $[\text{RhCl}_6]^{3-}$. Для комплексов $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ обнаружены цис- и транс-изомеры, а для комплекса $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ – фас- и мер-изомеры [2, 8]. Транс-изомеры, содержащие во внутренней сфере четное число молекул воды, обладают наименьшей реакционной способностью.

Цвет хлоридных комплексов родия(III) в водных растворах HCl варьируется от желтого до различных оттенков красного в зависимости от концентрации Cl^- -иона и состава раствора, температуры и продолжительности выдерживания. Например, раствор, получаемый в результате растворения оксида родия(III) в разбавленной HCl , имеет желтый цвет, но после продолжительного выдерживания или при нагревании до кипения раствор становится розовым [3, 6].

Все вышеперечисленные аквахлоридные комплексы указанного выше

состава были выделены с помощью хроматографических методов, и затем определены их спектральные характеристики [7, 9].

Хорошо известна [3] кинетическая инертность аквахлоридных комплексов родия(III) $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{6-n}]^{n-3}$, реакции обмена молекул воды, находящихся во внутренней координационной сфере этих комплексов, на Cl^- -ион или иные лиганды протекают с весьма низкой скоростью. Образование аквахлоридных комплексов родия(III) было исследовано как при изучении акватации иона $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, так и при взаимодействии акватированного иона $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ с HCl [4–6, 8, 10]. Координационно насыщенный гексахлоридный комплекс родия(III) $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ кинетически существенно более лабилен и, следовательно, реакционноспособен по сравнению с аквахлоридными комплексами [11]. Он подвергается акватации при концентрации Cl^- -иона меньшей 6 моль/л. В растворах с концентрацией HCl от 4 до 6 моль/л преобладающими формами нахождения родия(III) являются комплексы $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ [12]. При снижении концентрации Cl^- -иона образуются и начинают доминировать аквахлоридные комплексы с бóльшим содержанием воды. Аквахлоридные комплексы родия(III) обладают кислотными свойствами, процесс гидролиза начинается при $\text{pH} > 2,9$. В нейтральных и кислых средах процесс гидролиза идет через акватацию исходной частицы и характеризуется небольшими скоростями и высокими значениями энергии активации. Процесс замещения воды на Cl^- -ион в координационной сфере аквакомплекса $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ протекает чрезвычайно медленно, например, при температуре 90 °С в растворах смеси 2,267 М HClO_4 и 0,1–11 М HCl ($\mu = 4$) система приходит в состояние, близкое к равновесию, в течение 8–9 недель [1], причём, как утверждают авторы данной работы, даже при $C_{\text{Cl}^-} = 11$ моль/л доля родия(III), находящегося в растворе в виде $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, не превышает 85 %. В то же время в работе [7] было показано, что аквахлоридные комплексы, в форме которых родий(III) первоначально находился в 8 М растворе LiCl в присутствии 0,05 моль/л HClO_4 , количественно переходят в комплекс $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ при кипячении раствора в течение 1,5 ч.

Рассчитанные разными авторами [4, 8, 13] ступенчатые константы устойчивости хлороаквакомплексов родия(III) трудно сравнивать из-за различных

условий их определения и отсутствия надежных сведений о приближении исследуемых систем к состоянию равновесия.

Кроме того, в растворах с концентрацией HCl не менее 6 моль/л может происходить полимеризация (димеризация) гексахлоридных комплексов родия(III) с образованием биядерного комплекса $[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]^{3-}$, представляющего собой сросшиеся по грани исходные мономерные октаэдры [9, 10]. Электронный спектр поглощения раствора, содержащего биядерный комплекс $[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]^{3-}$, заметно отличается от спектра раствора, содержащего моноядерный комплекс $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, и характеризуется не двумя, как это имеет место для спектра раствора моноядерного комплекса, а только одной полосой поглощения с максимумом при $\lambda = 513$ нм несколько большей интенсивности, чем соответствующая полоса, присутствующая на спектре раствора моноядерного комплекса. При разбавлении растворов с течением времени происходит разрушение димерных комплексов.

Характерной особенностью ПМ, в том числе и родия(III), является их склонность к образованию в растворах устойчивых комплексов с тиомочевинной [14]. Тиомочевинные комплексы родия(III) более устойчивы, чем хлоридные, поэтому при введении тиомочевины в хлоридные растворы при нагревании протекает реакция замещения Cl^- -ионов, находящихся во внутренней координационной сфере родия(III), на молекулы тиомочевины с образованием комплексов состава $[\text{Rh}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Rh}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и $[\text{Rh}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_3\text{Cl}_3]$ в зависимости от соотношения концентраций тиомочевины и Cl^- -иона. При этом связь между родием(III) и тиомочевинной осуществляется преимущественно через атом серы [15–19]. Характерный цвет тиомочевинных растворов родия – желтый. Скорость образования тиомочевинных комплексов родия(III) в растворах при комнатной температуре низка, но заметно увеличивается при повышении температуры [20, 21].

В присутствии в хлоридных растворах хлорида олова(II) родий(III) может образовывать комплексы желтого (при $C_{\text{HCl}} < 2$ моль/л) и красного цвета (при $C_{\text{HCl}} > 2$ моль/л) общего состава $[\text{Rh}(\text{SnCl}_3)_n\text{Cl}_{6-n}]^{3-}$, где n может принимать значения от 1 до 5, в зависимости от концентрации родия(III), олова(II), Cl^- -ионов и температуры,

наиболее устойчивым среди которых является комплекс $[\text{Rh}(\text{SnCl}_3)_3\text{Cl}_3]^{3-}$ [22]. В хлоридных растворах с молярным соотношением $[\text{Sn}] : [\text{Rh}] > 6 : 1$ большая часть комплексов родия(III) восстанавливается оловом(II) до более лабильных комплексов родия(I) состава $[\text{Rh}(\text{SnCl}_3)_5]^{4-}$ [23–26]. Имеющиеся сведения об образовании биядерных комплексов $[\text{Rh}_2(\text{SnCl}_3)_n\text{Cl}_{6-n}]^{4-}$ довольно противоречивы. По мнению авторов работы [27], биядерные комплексы могут присутствовать в хлоридных растворах с концентрацией родия(III) порядка 0,1 моль/л, а при разбавлении растворов до концентрации родия(III) 10^{-4} моль/л биядерные комплексы быстро разрушаются с образованием моноядерных комплексов. Авторами работы [22] в 3 и 9 М растворах HCl с концентрацией родия(III) 1,0 и 3,8 ммоль/л соответственно при молярном соотношении $[\text{Sn}] : [\text{Rh}]$ от 0,5:1 до 10:1 присутствие биядерных комплексов не было обнаружено. В то же время авторы работ по изучению экстракции родия(III) из хлоридных растворов [28, 29] сделали заключение, что в 4 М растворе HCl с концентрацией родия(III) 0,0125 моль/л при молярном соотношении $[\text{Sn}] : [\text{Rh}] = 4 : 1$ [28] и в 5–9 М растворе HCl с концентрацией родия(III) $5 \cdot 10^{-4}$ М при молярном соотношении $[\text{Sn}] : [\text{Rh}] \geq 10 : 1$ [29] образуются комплексы состава $[\text{Rh}_2(\text{SnCl}_3)_n\text{Cl}_{6-n}]^{4-}$, где n может принимать значения от 2 до 4.

В процессе аффинажа ПМ для отделения от примесей неблагородных металлов хлоридные комплексы родия(III) переводят в нитритные комплексы, образующиеся путем замещения Cl^- -ионов во внутренней координационной сфере на ион NO_2^- . Нитритные комплексы хорошо растворимы в водных растворах и не гидролизуются. Светло-желтый комплекс $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ образуется при кипячении $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ с избытком нитритов щелочных металлов [27]. Смешанные нитрохлоридные комплексы $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_n\text{Cl}_{6-n}]^{3-}$ образуются при взаимодействии $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ со стехиометрическим количеством NaNO_2 без нагревания или при действии на гексанитритный комплекс родия(III) HCl [16]. При нагревании комплекса $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ с избытком концентрированной HCl обычно образуется комплекс $[\text{Rh}(\text{NO}_2)\text{Cl}_5]^{3-}$. Последний NO_2^- -ион замещается на Cl^- -ион только при

длительном кипячении с концентрированной HCl [27].

1.2 Поведение родия при аффинаже платиновых металлов и при переработке списанных автомобильных катализаторов

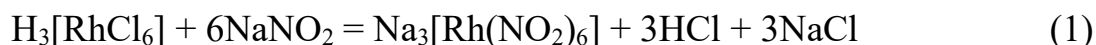
1.2.1 Аффинаж родия

На аффинаж ПМ поступает «шлиховая платина» и осмистый иридий, выделяемые при разработке и обогащении россыпей, и концентраты, выделяемые в результате обогащения и гидрометаллургической обработки анодных шламов электролиза никеля и меди, переработки лома вторичных ПМ, отработанных автомобильных катализаторов и других отходов, содержание родия в которых может варьироваться от 0,1 до 6,5 % [30]. Технологические схемы аффинажа ПМ насчитывают десятки взаимосвязанных операций, в ходе реализации которых помимо целевых продуктов образуются оборотные растворы и полупродукты. [31, 32, 33]. В настоящее время обычно в нашей стране и за рубежом для вскрытия сырья, содержащего ПМ, используется процесс гидрохлорирования (растворение в HCl в присутствии Cl_2), значительно реже встречается царсководочное вскрытие (растворение в HCl и HNO_3 в соотношении 3:1). В процессе гидрохлорирования или царсководочного вскрытия до 60 % содержащегося в сырье родия переходит в раствор. Остальную часть родия (до 40 %) переводят в раствор сплавлением с BaO_2 с последующим растворением спека в растворе HCl.

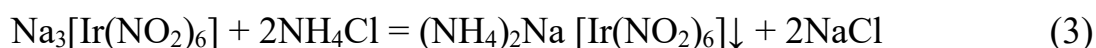
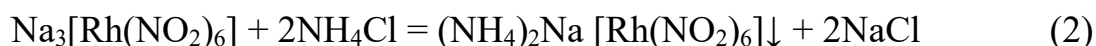
В ходе извлечения и очистки (аффинажа) платины, палладия и иридия путем осаждения платины в виде гексахлороплатината(IV) аммония $(NH_4)_2[PtCl_6]$, палладия в виде палладозоамина $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ и иридия в виде гексахлороиридата(IV) аммония $(NH_4)_2[IrCl_6]$, родий практически полностью остается в маточных растворах. При реализации экстракционной технологии аффинажа платины, палладия и иридия родий также остается в растворах (рафинатах). Таким образом, на стадию аффинажа родия поступают в основном растворы после аффинажа первых трех ПМ, относительное содержание ПМ в

которых, %: Rh 5–30, Pt 0–15, Pd 0,1–5, Ir 0–10, Ru 0–2 [8, 16, 30, 33, 34].

Согласно принятой на большинстве аффинажных заводов технологии, растворы, поступающие на аффинаж родия, вначале обычно упаривают до плотности 1,6–1,7 г/см³ и концентрации HCl не более 230 г/л [30]. Затем растворы направляют на нитрование с целью перевода хлорокомплексов родия и других ПМ в нитритные комплексы:



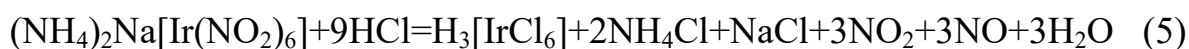
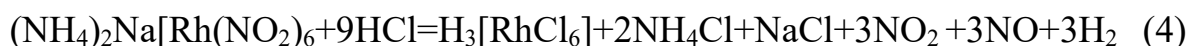
Перед нитрованием растворы разбавляют водой до плотности 1,24 г/см³. Процесс нитрования проводят раствором NaNO₂ плотностью 1,32 г/см³ при температуре 85–90 °С. Затем растворы дополнительно разбавляют горячей водой и выдерживают при температуре 100 °С в течение 3 ч. Плотность растворов не должна превышать 1,22 г/см³, чтобы не произошло высаливание родия. Полнота нитрования достигается при pH 3,8–4,5 [30]. После нитрования и прогрева растворы охлаждают, отстаивают и направляют на выделение родий-иридиевого концентрата, содержащего смешанные соли натрия и аммония АНГ (аммоний-натрий гексанитрородиат(III) (NH₄)₂Na[Rh(NO₂)₆] и аммоний-натрий гексанитроиридат(III) (NH₄)₂Na[Ir(NO₂)₆], образующиеся при добавлении к растворам 25 %-ного раствора NH₄Cl [32, 35]:



Соответствующие соли, содержащие нитритные комплексы платины, палладия и рутения, хорошо растворимы и остаются в водной фазе. Маточные растворы после осаждения I-го АНГ декантируют и отстаивают, а осадок I-го АНГ распульповывают 8%-ным раствором NH₄Cl. Пульпу проверяют на полноту отмывки от палладия, меди и никеля, раствор после отделения от твердого направляют на высаливание.

Цикл высаливания включает совокупность ряда последовательных операций: растворение АНГ в HCl, нитрование, высаливание, растворение гексанитрородиата(III) натрия Na₃[Rh(NO₂)₆] (НГ) в воде, осаждение карбонатов неблагородных металлов, получение АНГ высокой степени чистоты [8, 33–35].

Осадок I-го АНГ растворяют в HCl (на 1 л концентрированной кислоты берут 0,5 л воды) при температуре 80 °С:



Для высаливания родия в виде гексанитрородиата(III) натрия $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ (НГ) по реакции (1) в раствор при температуре 90 °С при перемешивании вводится сухой NaNO_2 (2–3 кг на 1 кг растворенного АНГ) до прекращения пенообразования и начала кристаллизации соли. В результате выпадает первый НГ. При этом примеси платины, палладия и рутения практически полностью, иридий на 99 % остаются в маточном растворе, а до 99 % родия высаливается в виде соли НГ. Далее соль НГ промывают раствором NaNO_2 и растворяют в горячей воде. Полученный раствор обрабатывают насыщенным раствором Na_2CO_3 плотностью 1,146 г/см³ для осаждения карбонатов и гидроксидов неблагородных металлов таких, как железо, сурьма, свинец, которые отфильтровывают после отстаивания. Затем в растворы при перемешивании вводится 25 %-ный раствор NH_4Cl , в результате чего по реакциям (2) и (3) осаждается второй АНГ родия и оставшаяся часть иридия [3, 32, 36, 37]. Обычно операцию высаливания повторяют 3–4 раза. Если после повторения этой операции АНГ практически не содержит примесей ПМ и цветных металлов, то он поступает на растворение в HCl. Полученный раствор упаривают, фильтруют и направляют на электролитическое выделение родия. Электролиз проводят в электролизной ванне с титановым катодом и анодом из родированного титана при плотности тока 45–50 А/дм² в течение 18–20 ч [30, 32–34]. Для предотвращения выделения нерастворимого гидроксида $\text{Rh}(\text{OH})_3$ кислотность электролита поддерживают на уровне 80–90 г/л путем периодического добавления HCl. По окончании электролиза раствор из ванн сливают, не захватывая осыпавшийся катодный родий, катоды извлекают и промывают дистиллированной водой. Металл щеткой снимают с катода, промывают, сушат при температуре 90 °С, измельчают и просеивают. Порошок катодного родия загружают в платиновую лодочку и прокаливают в токе водорода в трубчатой печи при температуре 1000–1100 °С в течение 2–3 ч для восстановления включений $\text{Rh}(\text{OH})_3$

или Rh_2O_3 до металла. Полученный металл охлаждают в атмосфере водорода или азота до 70–80 °С, измельчают и просеивают через сито. Далее производят очистку родия от SiO_2 провариванием в HF и от свинца провариванием в разбавленной 1:5 HNO_3 при 80 °С [33–36]. Очищенный родий вновь довосстанавливают в токе водорода, анализируют на наличие примесей и аттестуют как товарный продукт.

В процессе аффинажа благородных металлов на всех аффинажных заводах образуются большие объемы отработанных растворов, содержащие ПМ в количествах от нескольких десятков до нескольких сотен мг/л. Для извлечения ПМ из отработанных растворов в настоящее время обычно используются методы осаждения в виде малорастворимых соединений, цементации и электролиза [11, 30, 31, 33]. Однако при этом часто не достигается глубокое извлечение ПМ из растворов, и, кроме того, образуются твердые продукты с низким содержанием ПМ, дальнейшая переработка которых с целью выделения целевых компонентов вызывает существенные затруднения. Особые трудности сопряжены с извлечением родия. В связи с этим остаточное содержание родия в отработанных растворах после проведения операций по доизвлечению ПМ обычно заметно превосходит содержание в них других ПМ. Согласно действующих нормативов, предельная допустимая остаточная концентрация суммы ПМ в растворах, которые можно было бы направлять на сброс, не должна превышать 1–3 мг/л. Поскольку допустимый уровень содержания ПМ в отработанных растворах не достигается, главным образом, из-за присутствия родия в повышенных количествах, в настоящее время на многих аффинажных заводах отработанные растворы выпаривают до т.н. сухих солей, и последние складировуют и хранят до «лучших времен».

Таким образом, разработка эффективного способа глубокого извлечения родия из отработанных аффинажных растворов позволила бы приблизиться к ликвидации проблемы получения и хранения сухих солей, а также предоставила возможность вернуть содержащийся в отходах родий в производственный цикл, тем самым повысив его общее извлечение из поступающего на аффинаж сырья.

1.2.2 Извлечение родия из отработанных автомобильных катализаторов

В настоящее время свыше 90 % производимого родия используется в автомобильных катализаторах [37, 38]. В процессе эксплуатации катализаторы теряют свою активность, и их заменяют на новые. В связи с этим списанные автомобильные катализаторы в последние годы рассматриваются как важный дополнительный сырьевой источник родия, а также платины и палладия.

Автомобильные катализаторы представляют собой керамическую подложку с сотовой структурой, на поверхность которой нанесены оксиды $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 или ZrO_2 с введенными в них палладием, платиной и родием. Керамическая подложка изготовлена из кордиерита ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) или подобного химически стабильного керамического материала. Среднее общее содержание палладия, платины и родия в катализаторе составляет $\sim 2,0$ г/кг: Pt 0,3–1,0, Pd 0,2–0,8 и Rh 0,05–0,1; однако общее содержание ПМ может достигать и 5,0 г/кг в зависимости от типа автомобиля. [39, 42, 45, 47, 48].

Извлечению ПМ, включая родий, из отработанных автомобильных катализаторов посвящено большое число работ [38–55]. Как правило, отработанные катализаторы вначале измельчают, затем подвергают высокотемпературному обжигу для удаления включений кокса, после чего направляют на извлечение ПМ пиро- или гидрометаллургическими методами.

В настоящее время пирометаллургия является наиболее распространенным методом, используемым для извлечения ПМ из отработанных автомобильных катализаторов [49]. В пирометаллургических процессах катализаторы подвергают плавке в электродуговой печи при высоких температурах порядка 1500–1900 °C при добавлении компонентов флюса (Al_2O_3 , CaO или SiO_2) и металлов-коллекторов (Cu, Fe, Sn или Ni). В результате образуются сплавы металла-коллектора с ПМ и шлаки, получаемые из керамической основы [40, 42, 46, 47]. Из-за разной плотности шлак всплывает, а сплав коллектора с ПМ концентрируется в нижней части печи. Из сплава отливают аноды, и проводят процесс анодного растворения, в ходе которого растворяется и затем восстанавливается на катоде до 99 % металла-

коллектора, а ПМ остаются в анодном шламе. Содержание ПМ в анодных шламах достигает 20–25 % [32, 40, 43, 46]. Применение в качестве коллектора свинца, который использовался с 1980 года на таких зарубежных заводах, как Inco, Johnson Matthey или Impala Platinum, не позволяет достичь степени извлечения родия выше 70–80 % при степени извлечения платины и палладия порядка 95 % и приводит к загрязнению окружающей среды образующимся токсичным PbO [47, 48]. В связи с этим в работах [42, 47] рекомендуется использовать в качестве металла-коллектора медь, никель или железо, что должно позволить повысить степень извлечения родия до 90 %. При содержании суммы ПМ в концентрате (анодном шламе) 20–25 % его отправляют на аффинажные заводы.

Помимо плавки к пирометаллургическим процессам также относят методы хлорирования, обработки парами металлов и нагрева-заковки [46]. Методы обработки парами металлов и нагрева-заковки не обеспечивают извлечение родия более 60 %. Хлорирование необожженного образца отработанного автомобильного катализатора при температуре 550–750 °C с последующей обработкой его водяным паром позволило в лабораторных условиях достичь извлечения родия порядка 93 % [40, 46, 49], однако сложная конструкция используемого оборудования и его возможная коррозия, использование токсичного хлора и образование CO делают этот процесс труднореализуемым в промышленных масштабах.

Применяемые для переработки отработанных автомобильных катализаторов гидрометаллургические процессы, как правило, основаны на растворении каталитического слоя, содержащего ПМ, действием растворов HCl в смеси с окислителями: HNO_3 (царсководочная смесь), Cl_2 (гидрохлорирование), H_2O_2 , I_2 , $NaClO$, $NaClO_3$, и др. [40, 42, 48, 50, 51] и могут включать те или иные дополнительные операции. Если обобщить результаты опубликованных работ [48, 50, 51], можно сделать заключение, что наиболее распространенным и эффективным методом является выщелачивание ПМ из катализаторов 6–12 М растворами HCl в присутствии Cl_2 или H_2O_2 , при использовании которого может быть достигнуто 95–98 %-ное извлечение платины и палладия, и, в лучшем случае, 70–80 %-ное извлечение родия.

В работах [52, 53] приведены данные по автоклавному выщелачиванию ПМ из отработанных автомобильных катализаторов раствором NaCN. Выщелачивание проводилось при давлении 0,6–1,5 МПа, соотношении NaCN к катализатору равном (2–4):1 и температуре процесса 160 °С. В этих условиях степень перехода родия в раствор достигает 92 %, палладия – 98 % и платины – 96 %. Однако при автоклавном выщелачивании наблюдаются существенные потери NaCN вследствие его нестабильности при повышенных температурах, а необходимость применения NaCN накладывает ограничения на возможность реализации этого метода.

В последнее время также ведутся исследования по выщелачиванию ПМ из отработанных автомобильных катализаторов под действием микроволнового излучения [42, 48]. Так, например, в работах [54, 55] образцы отработанных автомобильных катализаторов смешивали с 5–10-кратным количеством по отношению к массе катализатора смеси $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NaClO_3 и обжигали в микроволновой печи при температуре 500 °С в течение 30–60 мин. Продукт обжига выщелачивали водой или 1 М раствором HCl при нагревании в микроволновой печи. При этом в раствор переходило до 96 % родия, 99 % палладия и 85 % платины.

Вопрос извлечения ПМ, особенно родия, из растворов, получаемых в ходе гидрометаллургической переработки катализаторов, окончательно не решен. Известные способы переработки растворов, получаемых в результате выщелачивания ПМ из катализаторов, которые будут рассмотрены в следующем разделе, не обеспечивают требуемую глубину извлечения родия. В настоящее время активно ведутся исследования [46, 47, 51] по поиску оптимального способа извлечения ПМ, в том числе родия, непосредственно из растворов, образующихся после выщелачивания автомобильных катализаторов.

1.3 Методы извлечения родия(III) из растворов

1.3.1 Методы осаждения, цементации и электролиза

Химические методы извлечения и разделения благородных металлов, основанные на реакциях осаждения малорастворимых соединений, до настоящего времени не утратили своей актуальности и до сих пор широко применяются на таких предприятиях как, например, Красцветмет (Россия), Lonmin (Южная Африка), INCO (Канада) [30, 33, 56].

Для извлечения родия из хлоридных растворов могут использоваться различные осадители [27]. Так, например, из кислых растворов родий можно выделять в виде сульфида при добавлении сероводорода, сульфида натрия либо тиосульфата натрия в присутствии коллектора – сульфида меди [16, 49]. Родий из хлоридных растворов при добавлении щелочи можно осадить в виде гидроксида, при этом наиболее полное его осаждение при комнатной температуре достигается при $\text{pH} = 5\text{--}7$ [16, 36]. Так, в работе [57] после выщелачивания автомобильного катализатора, содержащего 264 мкг/г платины, 405 мкг/г палладия и 119 мкг/г родия, раствором 0,8 об. % H_2O_2 и 9 М HCl при 60 °С в течение 2,5 часов родий извлекали из получившегося хлоридного раствора после последовательного выделения платины в виде $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ и палладия в виде $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ путем осаждения в виде гидроксида $\text{Rh}(\text{OH})_3$ действием раствора KOH . Правда, авторы [57] не привели значение достигнутой степени извлечения родия.

Для извлечения микроколичеств ПМ из разбавленных растворов применяются также органические осадители. В аналитической практике довольно широко используется классический метод осаждения ПМ, включая родий, в виде сульфидов, с помощью тиомочевины [16, 27]. В раствор вводят избыток тиомочевины (2–5 г на 1 мг суммы ПМ), добавляют концентрированную серную кислоту и нагревают на песчаной бане до температуры 210 °С. После охлаждения раствор разбавляют водой и отфильтровывают выделившийся осадок сульфидов

ПМ, содержащий незначительные количества цветных металлов. Степень извлечения ПМ при использовании этого метода достигает в лучшем случае 90 %. Из растворов, содержащих тиомочевину, ПМ можно осадить виде сульфидов и другим способом. Так, в работе [20] предложено осажждать ПМ из элюатов, получаемых в результате десорбции ПМ из ионообменной смолы подкисленным раствором тиомочевины, путем доведения рН раствора до 11,5–12,0 и последующего кипячения раствора в течение 1 ч. Степень осаждения ПМ, включая родия, в виде сульфидов при этом достигает 99 %.

В работах [16, 27] описан метод разделения родия и иридия, основанный на осаждении родия 2-меркаптобензотиазолом. В основе его лежит обработка хлоридных растворов концентрированной серной кислотой в смеси с сульфатом натрия, кипячение раствора до появления паров SO_3 , последовательная обработка 1–2 %-ным щелочным раствором 2-меркаптобензотиазола и сульфата титана(III). При этом наблюдается образование осадка соединения родия(II) с 2-меркаптобензотиазолом, а иридий остается в растворе. Понятно, что это чисто аналитический метод.

В работе [36] приводятся данные об извлечении родия из хлоридных растворов путем его осаждения этилендиамином. При этом родий осаждается в форме малорастворимой соли состава $(\text{enH}_2^{2+})(\text{enH}^+)[\text{RhCl}_6]$. В работах [58, 59] приведены данные об осаждении Pd(II), Pt(IV) и Rh(III) ароматическими аминами: 4-бутиланилином, 4-гексиланилином [58] и п-фенилендиамином [59]. Установлено, что более 90 % Pd(II) и Pt(IV) осаждается, например, 4-гексиланилином при концентрации HCl 1–2 моль/л, а Rh(III) в этих условиях осаждался всего на 7,5 %. При повышении концентрации HCl до 3–8 моль/л степень осаждения Rh(III) повышалась до уровня более 85 %, в то время как степень осаждения Pd(II), Pt(IV) снижалась до уровня не более 5 %. При использовании п-фенилендиамина для избирательного осаждения Rh(III) из модельных растворов, соответствующих по составу растворам, образующимся после выщелачивания автомобильного катализатора, с концентрацией HCl 5 и 8 моль/л степень

осаждения Rh(III) достигла 82 %, в то время как степень осаждения Pd(II) и Pt(IV) не превысила 2 %. Избирательное осаждение Rh(III) авторы объясняют образованием стабильных ионных пар с протонированными молекулами осадителей.

Для извлечения ПМ из отработанных аффинажных растворов и растворов после выщелачивания автомобильных катализаторов широкое распространение в производственной практике получил метод цементации с использованием в качестве восстановителя таких металлов, как железо, цинк, алюминий или медь. Перед проведением непосредственно цементации сильноокислые исходные растворы должны быть предварительно нейтрализованы до pH 2–4. При повышении кислотности растворов увеличивается вероятность растворения выделяющегося металла, а присутствие в растворах солей (хлоридов натрия и аммония) в высоких концентрациях приводит к уменьшению степени извлечения ПМ. Следует иметь в виду, что при реализации этого метода образуются продукты цементации с низким содержанием ПМ, что вызывает необходимость проведения дополнительных операций по их дальнейшей переработке [27, 44, 56, 60]. При этом процесс цементации прост в оформлении, легко контролируем, при его применении остаточная концентрация большинства ПМ (но не родия) в растворах может быть существенно снижена. Например, при выделении родия цементацией на порошке цинка из многокомпонентного раствора, полученного в результате выщелачивания автомобильных катализаторов и экстракционного извлечения из него Fe(III), Pt(IV) и Pd(II), при добавлении к раствору 70 мг/л цинка удалось извлечь до 80 % родия [61]. Правда, авторы [62–64] сообщают, что при расходе цинка 100 мг/л им удалось выделить ~ 99 % родия, но эти данные получены при работе с чистыми хлоридными или сульфатными растворами родия(III), практически не содержащими других компонентов. В работе [43] приведены данные о применении алюминия в виде крошки для цементации платины и родия из растворов. Цементацию проводили при температуре 60 °С. Показано, что для того, чтобы получить удовлетворительные результаты по извлечению платины, минимальное количество вводимого алюминия должно быть в 100 раз больше

требуемого по стехиометрии. Но и в этих условиях степень извлечения родия не превысила 65 %. В работе [65] родий и платину из хлоридного раствора, также полученного в ходе переработки автомобильных катализаторов, извлекали цементацией на алюминиевом стержне в присутствии ионов свинца. Платина и родий восстанавливались совместно со свинцом. Продукт восстановления представлял собой твердый порошок, образующийся на поверхности алюминиевого стержня. К сожалению, применение этого способа не обеспечило приемлемого извлечения не только родия, но и платины: степень извлечения платины составила 60 %, родия – 65 %.

Для извлечения ПМ из маточных аффинажных растворов и рафинатов, образующихся в ходе реализации экстракционной технологии аффинажа, находят применение и электрохимические процессы, основанные на восстановлении ПМ на катоде. При этом следует учитывать, что при электролизе хлоридных растворов на аноде выделяется хлор [27, 44, 67]. Проблему выделения хлора можно решить путем разделения электродного пространства электролизера на катодное и анодное пространство при помощи катионообменной мембраны [68]. Это препятствует переходу Cl^- -ионов в анодное пространство и приводит к протеканию преимущественно другого анодного процесса: вместо выделения хлора на аноде будет выделяться кислород.

В работе [68] приведены данные, полученные при электролитическом выделении ПМ из рафинатов палладиевого и платинового аффинажных экстракционных каскадов, содержащих, г/л: Rh 0,2–0,3, Pt 0,5, Pd 0,8–2,0, Ir 0,7–1,0, Fe $\leq$ 0,01 и HCl 130–150 и органические вещества (ТБФ, нефтяные сульфоксиды (НСО), октанол), частично переходящие в рафинат при экстракции. Электролиз проводили в титановом электролизере емкостью 250 литров с титановыми катодами и графитовыми анодами при плотности тока более 25 А/дм³ после нейтрализации рафината до концентрации HCl 10–20 г/л. Содержание ПМ, включая родий, в растворах после проведения электролиза снизилось до уровня 10–30 мг/л. По данным авторов [69], максимальная степень извлечения родия в ходе электролиза хлоридного раствора при плотности тока 10 А/дм² и времени

электролиза 40 ч достигла 90 %. В работе [70] для электрохимического извлечения родия из хлоридного раствора ($C_{Rh} = 110$ мг/л) с $pH = 2$ предложено использовать модифицированную электрохимическую циклонную ячейку, в которой катодом служил цилиндр из нержавеющей стали, анодом – трубка из нержавеющей стали, расположенная внутри цилиндра. При соблюдении выявленных оптимальных условий в течение 2 ч степень извлечения родия составила 91 %.

В принципе, повысить извлечение металлов, включая ПМ, из растворов можно путем использования т.н. трехмерных электродов, имеющих высокоразвитую поверхность, что повышает интенсивность массообмена [68,71,72]. В патенте [73] приведено описание электрохимической технологии извлечения благородных металлов из рафината после экстракционного выделения палладия и платины, содержащего помимо неорганических компонентов, мг/л: Rh 275, Au <10, Ag 90,5, Pt 471, Pd 2200, Ir 540, Ni 104, Pb 24,6, Fe 41,0, следы экстрагентов, мг/л: ТБФ 200, нефтяные сульфоксида 1430, керосин 185, октанол 28, и 68 г/л HCl. Раствор нейтрализовали до кислотности 25 г/л по HCl и подвергали первой электрохимической обработке в электролизере с титановым катодом и графитовым анодом при плотности тока 1750 А/м^2 и напряжении 10 В в течение 1 ч. После первой электрохимической обработки и фильтрации раствор содержал, мг/л: Rh 2,6, Au 2, Pt 19,7, Pd 2,5, Ir 9,2, Ni, Pb, Fe <2,5, ТБФ, октанол <10,0, керосин 22, нефтяные сульфоксиды 45. Далее раствор пропускали через две последовательно соединенные камеры электролизера с трехмерным графитовым катодом при плотности тока 60 А/м^2 и скорости циркуляции электролита $2,0 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. В итоге, по данным авторов [73], после двухстадийной электрохимической обработки с промежуточной фильтрацией содержание благородных металлов снизилось до уровня, мг/л: Au, Ag, Rh <1 мг/л, Pd 1,3, Pt 2,9, Ir 3,8. Однако данные по остаточной концентрации родия, представленные в этом патенте, заметно отличаются от реальных цифр: в производственных растворах Приокского завода цветных металлов после реализации описанного выше процесса остаточная концентрация родия осталась на уровне 12–18 мг/л.

Рассмотрение представленных в этом разделе способов извлечения родия из растворов позволяет сделать вывод о том, что некоторые из них достаточно энергозатратны и неэкологичны, для реализации других требуется либо большое количество реагентов, либо строгое поддержание тех или иных параметров процессов (рН, температура процесса, состав раствора и т.п.). Полученные разными авторами данные порой противоречивы. В целом, подавляющее большинство описанных выше методов не обеспечивает достаточно глубокое извлечение родия из растворов, и, кроме того, в результате их применения образуются твердые продукты с низким содержанием родия и других ПМ, дальнейшая переработка которых вызывает существенные затруднения. Это, в свою очередь, требует разработки новых, более быстрых, простых и более экономичных методов извлечения, к числу которых относится жидкостная экстракция и ионообменная сорбция.

1.3.2 Экстракционные методы

В последние годы за рубежом и в нашей стране наблюдается тенденция к применению при аффинаже ПМ экстракционных процессов.

В принципе, для экстракции родия могут быть использованы экстрагенты различных классов: нейтральные, анионообменные, катионообменные экстрагенты и экстрагенты, способные образовывать комплексные соединения с экстрагируемым металлом.

Из нейтральных экстрагентов одним из первых для извлечения ПМ из хлоридных растворов был опробован широко распространенный экстрагент три-н-бутилфосфат (ТБФ). По данным работы [33] коэффициенты распределения ПМ при использовании ТБФ достигают максимальных значений при экстракции из 3–5 М растворов HCl и составляют: Pt(II, IV) 18,8; Os(IV) 6,0; Ir(IV) 2,8; Pd(II) 2,3; Ru(IV) 0,6; Rh(III) 0,01. Таким образом, ТБФ можно использовать для отделения суммы ПМ от родия. Авторам работы [28] удалось повысить степень извлечения родия(III) до 99 % при экстракции его ТБФ из 3 М раствора HCl с концентрацией

родия(III) 0,0125 моль/л путём предварительного введения в раствор хлорида олова(II), образующего с родием(III) кинетически лабильные и хорошо экстрагируемые комплексы, которым авторы приписывают состав $[\text{Rh}_2\text{Cl}_{6-n}(\text{SnCl}_3)_n]^{4-}$. Оптимальные условия процесса: мольное соотношение добавляемого хлорида олова(II) к родию(III) = 4:1, температура 60 °С, соотношение фаз 1:1, время контакта 5 мин. Практически полная реэкстракция была достигнута путем обработки органической фазы 0,0028 М раствором NaClO_3 в 4 М HCl . Данный метод также был успешно применен и для извлечения родия(III) из 4 М раствора HCl в присутствии 0,0014 моль/л иридия(III) при той же исходной концентрации родия(III) [74]. В более поздней работе [29] разделение Rh(III) и Ir(IV) экстракцией ТБФ велось из 5–9 М растворов HCl . Исходные концентрации Rh(III) и Ir(IV) были равны 0,0005 и 0,00025 моль/л соответственно, концентрация ТБФ варьировалась от 0,5 до 2 моль/л. Было показано, что введение хлорида олова(II) в количестве 0,01 моль/л позволило повысить коэффициент разделения Rh и Ir от 30 до 1750, однако общая степень извлечения родия(III) при этом не превысила 90 %.

Ряд работ [25, 75, 76] посвящен извлечению родия(III) экстрагентами класса фосфиноксидов, такими как Cyanex 921 (триоктилфосфиноксид) и Cyanex 923 (триалкилфосфиноксид, в котором присутствуют октильные и гексильные радикалы в различном соотношении). Авторы работы [75] пытались извлечь родий(III) из модельного раствора, состав которого аналогичен составу раствора, получаемого при выщелачивании отработанных автомобильных катализаторов, ммоль/л: Rh(III) 5; Pt(IV) 1,5; Pd(II) 6; Fe(III) 75; Mo(VI) 4,5; Pb(II) 3; Cu(II) 5; Ni(II) 2; Co(II) 3; Mn(VII) 2; Cr(VI) 0,6; Si(IV) 15; Al(III) 5, макрокомпонент – HCl 6,0 моль/л, путем экстракции растворами Cyanex 921 в толуоле. Было показано, что степень извлечения родия(III) при экстракции непосредственно из раствора приведенного состава не превысила 50 %. Введение в растворы SnCl_2 позволило резко повысить полноту перехода родия(III) в органическую фазу: при дозировке SnCl_2 , равной 250 ммоль/л, степень извлечения родия(III) достигла ~98 %. Реэкстракцию проводили в 2 ступени 4,0 М HNO_3 при температуре 60 °С.

Применение в качестве экстрагента Cyанex 923 для извлечения родия(III) из тех же растворов после обработки их SnCl_2 также позволяет достигнуть глубокого (до 98 %) извлечения родия(III) [25].

Существенным недостатком способа, основанного на переводе родия(III) в форму комплексов с участием SnCl_2 и избирательной экстракции последних, является высокий расход SnCl_2 , поскольку при переработке реальных растворов большая часть вводимого SnCl_2 будет затрачиваться на восстановление других компонентов (Fe(III) , Cr(VI) , Se(IV) и др.), присутствующих в реальных производственных растворах в концентрациях, существенно превышающих концентрацию родия, и образование осадков.

По данным, приведенным в работе [76], экстрагируемость родия(III) триоктилфосфиноксидом из 2 М раствора HCl содержащего, мг/л: Rh(III) 50; Pt(IV) 550; Fe(III) 430; Cu(II) 5,6; Ni(II) 26; Mn(VII) 4,8; Cr(VI) 15; Si(IV) 15, можно повысить с 23 до 98 % посредством добавления AlCl_3 до его концентрации 2 моль/л и повышения концентрации HCl до 3 моль/л. Это, по мнению авторов, достигается за счёт увеличения концентрации Cl^- -иона в растворе, что позволило перевести инертные аквахлоридные комплексы родия(III) в более лабильные и лучше экстрагируемые комплексы: гексахлоридный комплекс или аквахлоридные комплексы, содержащие во внутренней координационной сфере меньше молекул воды. Реэкстракцию родия(III) из органической фазы осуществляли 2 М раствором KOH .

Поскольку ПМ в хлоридных растворах находятся в виде анионных комплексов, для их извлечения чаще всего применяются анионообменные экстрагенты: соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) и амины различной основности. Они имеют более высокую емкость и селективность к ПМ по сравнению с ТБФ и фосфиноксидами, однако реэкстракция из них ПМ вызывает существенные затруднения.

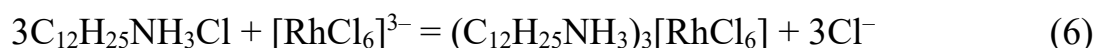
Соли ЧАО эффективно экстрагируют хлорокомплексы Pt(IV) , Ir(IV) и Pd(II) , в то же время как коэффициенты распределения Rh(III) при экстракции из растворов ЧАО существенно ниже. При этом реэкстракция ПМ затруднена и может

быть осуществлена только при разрушении экстрагента, например, концентрированной HNO_3 . В работах [77, 78] были предложены методы извлечения ПМ (Pt(IV) , Pd(II) , Ir(III) , Ir(IV) , Ru(IV) , Ru(III)) из хлоридных растворов экстракцией солями ЧАО (раствором хлорида тетраоктиламмония в дихлорэтане и раствором хлорида трикаприлметиламмония (Aliquat 336) в толуоле. При этом коэффициенты распределения родия(III) между водной и органической фазами ($\text{O:B} = 1:1$) при использовании в качестве экстрагента, например, раствора хлорида тетраоктиламмония в дихлорэтане в диапазоне концентраций соляной кислоты от 2 до 8 моль/л не превышали 1.

Несколько лучшие результаты достигнуты при использовании слабоосновных экстрагентов. В работе [79] изучалась экстракция Ir(IV) , Ru(III) и Rh(III) из хлоридных растворов с исходной концентрацией каждого по 100 мг/л с использованием в качестве экстрагента Alamine 336, представляющего собой смесь насыщенных алифатических третичных аминов (R_3N). Наибольшая степень извлечения Rh(III) порядка 41 % была достигнута при экстракции из 0,1 М раствора HCl с использованием в качестве экстрагента раствора 15 % -го раствора Alamine 336 в смеси деканола (5 %) с керосином ($\text{O:B} = 1:1$). При экстракции Rh(III) из 1 М HCl было экстрагировано только 32 % Rh(III) . После проведения 3-х последовательных ступеней суммарный процент экстракции Rh(III) не превысил 41 %. По мнению авторов, это связано с тем, что уже на первой стадии экстракции извлекался хорошо экстрагируемый комплекс $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, тогда как другие преобладающие аквахлоридные комплексы Rh(III) оставались в растворе. В работе [80] приведены данные по применению в качестве экстрагента 2 %-ного раствора триоктиламина (ТОА) в толуоле для извлечения Pt(IV) и Rh(III) из 8 М раствора HCl , содержащего 625 мг/л Pt(IV) и 104 мг/л Rh(III) . При соотношении $\text{O:B} = 1:1$ за одну ступень экстракции степень извлечения и Pt(IV) составила 97 %, а Rh(III) – только 21 %. На извлечение Rh(III) практически не повлияло изменение концентрации ТОА в диапазоне 2–24 мас. %, а также проведение экстракции в многоступенчатом режиме. При попытке реэкстрагировать родий(III) 4–8 М растворами HNO_3 при температуре 30–50 °C оказалось, что родий раствором

данного состава из органической фазы практически не реэкстрагируется. По мнению авторов, родий переходил в органическую фазу в форме комплекса $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$, а последний может подвергаться димеризации и прочно связывается с экстрагентом в форме внешнесферного комплекса $(\text{R}_3\text{NH})_3[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]$, что и осложнило реэкстракцию.

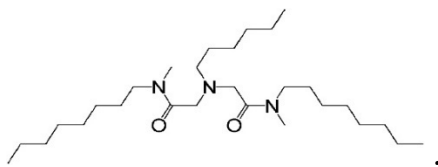
Сравнение двух экстрагентов различной основности: представителей третичных аминов ТОА и первичных аминов н-додециламина $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$ в виде 0,1 М растворов в хлороформе для извлечения родия(III) из 6 М раствора HCl с исходной концентрацией Rh(III) 0,002 моль/л при соотношении О:В=1:1 показало, что степень извлечения родия(III) ТОА составила всего 5 %, а н-додециламином – 88 % [81]. Авторы высказали предположение, что причиной плохой экстракции родия ТОА является пространственные затруднения, препятствующие образованию ассоциатов между протонированными молекулами экстрагента и комплексного аниона $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, в виде которого родий преимущественно находится в водной фазе. В то же время непонятно, почему тогда стерический фактор не сказывается на экстракции $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ н-додециламином. По мнению авторов, Rh(III) при экстракции н-додециламином переходит в органическую фазу в соответствии с уравнением:



Близкие результаты по извлечению родия(III) хлоридом н-додециламина (степень извлечения 88 %) были получены авторами [82] при экстракции из раствора, содержащего 6 моль/л LiCl и 1 моль/л HCl , то есть с почти такой же концентрацией Cl^- -иона.

С целью повышения полноты извлечения родия при использовании в качестве экстрагента третичного амина Alamine 336 авторы работы [29] применили известный прием, использованный при экстракции нейтральными экстрагентами, а именно, вводили в раствор, перед экстракцией родия SnCl_2 в количестве 0,001–0,01 моль/л. Это позволило повысить степень извлечения родия до 98 %. По мнению авторов, родий экстрагировался в форме комплекса $[\text{Rh}_2\text{Cl}_{6-n}(\text{SnCl}_3)_n]^{4-}$.

Авторами [83, 84, 85] приведены сведения о синтезе новых аминных экстрагентов: N-н-гексил-бис(N-метил-N-н-бутилэтиламин)амина (НВМОЕАА) [83], имеющего структурную формулу



бисацилированного диэтилентриамина (БСДЭТА) [84], а также 1-2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-ил-метил-1Н-1,2,4-триазола (ДХПДМ) [85] и результатах, полученных при опробовании этих соединений в виде растворов в смеси толуола и октанола для экстракции Rh(III) из растворов с переменной концентрацией HCl. Установлено, что зависимости коэффициентов распределения Rh(III) между водной и органическими фазами от концентрации HCl при экстракции всеми синтезированными экстрагентами проходят через максимум: вначале при повышении концентрации HCl они растут, достигают максимальных значений, а при дальнейшем повышении концентрации кислоты уменьшаются. Максимальные значения коэффициентов распределения Rh(III) при экстракции растворами НВМОЕАА достигаются при концентрации HCl 1–2 моль/л, БСДЭТ – при концентрации HCl 3 моль/л, ДХПДМ – 2 моль/л. Авторы полагают, что эти экстрагенты преимущественно извлекают родий, присутствующий в водной фазе в форме $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$. Трехзарядный комплекс $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, по их мнению, экстрагируется заметно хуже, а поскольку доля этого комплекса в водной фазе увеличивается при повышении концентрации HCl, экстрагируемость Rh(III) при повышении концентрации HCl уменьшается. Что касается механизма экстракции, то авторы считают, что НВМОЕАА извлекает Rh(III) по анионообменному механизму или, иными словами, за счет образования внешнесферных комплексов, а более стабильные комплексы данного типа получаются в результате образования водородных связей между атомами кислорода молекулы НВМОЕАА и атомами водорода координированной воды в комплексе $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$, БСДЭТА и ДХПДМ при времени контакта водной и органической фаз 5–10 мин экстрагируют Rh(III) по анионообменному механизму, а при увеличении продолжительности

перемешивания до 2–5 ч – по смешанному механизму с одновременным внедрением молекул экстрагента во внутреннюю координационную сферу металла с образованием донорно-акцепторной связи по атому азота. Судя по приведенным данным, выраженных преимуществ по сравнению с традиционными аминными экстрагентами эти экспериментальные экстрагенты не имеют.

В работах [77, 86] описано применение бинарных экстрагентов для извлечения ПМ из хлоридных растворов, однако они экстрагируют родий(III) так же, как и индивидуальные соли ЧАО, т. е. существенно хуже, чем других ПМ.

Для извлечения родия(III) из хлоридных растворов было предложено использовать также серосодержащие и сероазотсодержащие экстрагенты. В работе [87] приведены сравнительные данные по экстракции родия(III) дигексилсульфоксидом (ДГСО) и нефтяными сульфоксидами (НСО) из растворов с переменной концентрацией HCl в интервале от 0,5–6 моль/л. В качестве разбавителя использовали *n*-ксилол в смеси с деканолом, экстракцию проводили при О:В=1:1. Коэффициенты распределения родия(III) при его экстракции 0,03 М раствором НСО ($C_{\text{Rh(III)исх.}} = 0,5$ ммоль/л, время контакта = 5 ч) возрастают по мере увеличения концентрации HCl в водной фазе, достигают максимума ($D_{\text{Rh(III)}} = 3,5$) при концентрации HCl 4 моль/л и при дальнейшем увеличении концентрации HCl снижаются. При извлечении родия(III) 0,5 М раствором ДГСО при тех же исходной концентрации родия(III) и времени контакта зависимость коэффициента распределения родия(III) от концентрации HCl так же проходит через максимум, но при концентрации HCl 5,0 моль/л ($D_{\text{Rh(III)}} = 5,2$), а при экстракции из 6 М HCl $D_{\text{Rh(III)}}$ уменьшается до 3,2. По мнению авторов, увеличение $D_{\text{Rh(III)}}$ с ростом концентрации HCl связано с повышением в растворе доли родия(III), находящегося в форме координационно насыщенного комплекса $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и аквахлоридного комплекса $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$, а уменьшение $D_{\text{Rh(III)}}$ при повышении концентрации HCl – с соэкстракцией HCl. Повысить степень извлечения родия(III) экстракцией НСО от 78 %, достигаемой при экстракции при комнатной температуре, до 99 % можно путем повышения температуры экстракции до 70 °С [88]. Однако НСО термически недостаточно стойки и разлагаются при столь высоких температурах.

Резэкстракцию родия(III) проводили 10 %-ным раствором тиомочевины. За время контакта фаз 4 ч была достигнута степень резэкстракции родия(III) 80 %.

Определенным преимуществом перед серосодержащими экстрагентами могут обладать экстрагенты, в состав функциональных групп которых входят одновременно атомы серы и азота. Однако имеется лишь ограниченное число публикаций по извлечению родия(III) из хлоридных растворов экстрагентами данного типа. Так, в работе [89], изучалась экстракция родия(III) N-аллил-N'-(2-циклопент-1-ен-1-ил-фенил)-тиомочевинной (L) из солянокислых растворов. Экстракцию родия(III) проводили при комнатной температуре и соотношении водной и органической фаз 1:1. Экстракционное равновесие устанавливалось за 3,5 ч. Коэффициенты распределения родия(III) при экстракции из раствора с его концентрацией 0,008 моль/л 0,1 М раствором указанного экстрагента при повышении концентрации HCl от 0,5 до 2,0 моль/л растут, достигают максимального значения $D_{Rh(III)} = 1,8$ при концентрации HCl 2 моль/л, а при дальнейшем повышении кислотности начинают уменьшаться. Авторы объясняют такой ход зависимостей коэффициентов распределения родия(III) от кислотности растворов тем, что преобладающий формой нахождения родия(III) в 2 М растворе HCl является комплекс $[Rh(H_2O)Cl_5]^{2-}$, который, как полагают авторы, имеет наибольшее сродство к экстрагенту, соответственно, увеличение коэффициентов распределения родия(III) при повышении концентрации HCl от 0,5 до 2,0 моль/л обусловлено увеличением в водной фазе доли родия(III) в форме этого комплекса, а их спад при повышении концентрации HCl свыше 2 моль/л – постепенным переходом родия(III) в форму координационно насыщенного хлоридного комплекса $[RhCl_6]^{3-}$. Низкая скорость достижения экстракционного равновесия, а также ИК-спектры, спектры ЯМР ^{13}C и ЭСП экстракта, по мнению авторов, свидетельствуют о том, что родий(III) экстрагируется по механизму комплексообразования путем замещения двух Cl^- -ионов во внутренней координационной сфере родия(III) на две молекулы экстрагента с образованием комплекса $[RhCl_3(H_2O)L_2]$. Аналогичные результаты были получены при изучении экстракции родия(III) другим S, N-содержащим экстрагентом – 1,3-диамил-2-

имидазолидинтионом [90]. Основное отличие от предыдущих результатов состоит в том, что максимальное значение коэффициента распределения родия(III) при экстракции этим экстрагентом достигается при концентрации HCl в водной фазе 0,5 моль/л. В связи с этим авторы сделали заключение, что наиболее хорошо экстрагируемой формой родия(III) является аквакомплекс $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$, и он переходит в экстракт с образованием комплекса $[\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})\text{L}_2]$.

В работе [24] было предложено использовать в качестве экстрагента родия(III) Kelex 100, который представляет собой 7-(4-этил-1-метилоктил)-8-хинолинол. Степень извлечения родия(III) 0,07 М раствором Kelex 100 в толуоле при концентрациях HCl от 0,5 до 10 моль/л не превысила 20 %, а при добавлении 0,05 моль/л SnCl_2 возрастала до 98 % (при концентрации HCl 5 моль/л). При реэкстракции раствором смеси 1,7 моль/л H_2SO_4 – 12 моль/л HNO_3 степень реэкстракции родия(III) составила ~ 70 %.

В одной из работ [91] приведены данные об экстракции родия(III) из раствора, в котором он присутствовал в форме тиомочевинного комплекса $\text{Rh}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_6^{3+}$, катионообменным экстрагентом – ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислотой (Д2ЭГФК). Комплекс $\text{Rh}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_6^{3+}$ быстро образовывался даже при высоких концентрациях в растворе Cl^- -иона (5 моль/л) при 70 °С и оставался стабильным течение нескольких месяцев. При экстракции 1 М раствором Д2ЭГФК в изопар-М из предварительно нейтрализованного раствора с pH 4,5 степень извлечения родия(III) составила 88,3 %.

Из рассмотренных выше работ можно сделать заключение, что применение большинства предлагаемых экстракционных методов, основанных на применении доступных выпускаемых в промышленности экстрагентов, не позволяет достигнуть глубокого извлечения родия(III) из многокомпонентных хлоридных растворов, за исключением метода, основанного на его предварительном переводе в форму специфических комплексов с участием SnCl_2 с последующей экстракцией последних нейтральными или анионообменными экстрагентами. Однако последний метод имеет ряд существенных недостатков, основной из которых обусловлен большим расходом SnCl_2 вследствие протекающих побочных реакций

с компонентами, присутствующими в реальных растворах, и выделением осадков. Зачастую вызывает определенные затруднения и рекстракция родия(III) из органической фазы. Кроме того, общими недостатками процессов жидкостной экстракции является загрязнение перерабатываемых растворов зачастую токсичными органическими веществами – компонентами экстрагентов вследствие их естественной растворимости в водных растворах и механического уноса за счет эмульгирования, а также их пожаро- и взрывоопасности.

1.3.3 Сорбционные методы

Одним из наиболее эффективных и избирательных современных методов извлечения, разделения и концентрирования ПМ является ионообменная сорбция. Ионообменные смолы нетоксичны и не подвержены воспламенению, а оборудование для осуществления процесса сорбции является достаточно простым. Сорбционные методы экологически чистые, их применение не приводит к дополнительному загрязнению перерабатываемых растворов.

Известно большое число сорбентов, применяющихся для концентрирования и разделения ПМ. Эти сорбенты различаются природой функциональных групп, а также природой матрицы, на которой тем или иным способом закреплены эти группы. В связи с тем, что основные формы нахождения ПМ в наиболее распространенных хлоридных растворах являются анионные хлоридные и аквахлоридные комплексы, для извлечения и разделения ПМ, в том числе родия, наиболее широкое распространение получили аниониты различной основности и комплексообразующие иониты. Однако и катиониты, главным образом сульфокатиониты, иногда находят применение при разделении родия и других ПМ. Например, известен метод разделения родия(III) и иридия(III) [27, 92, 93], основанный на избирательной сорбции родия(III) в виде катионного комплекса, образующегося при действии тиомочевина на хлоридный раствор, на сульфокатионите Dowex 50W-X8.

Обзор работ, посвященных применению сильноосновных и слабоосновных анионитов для извлечения, разделения и концентрирования ПМ, в том числе родия(III), опубликованных до 2020 г., приведен в статьях [11, 94–96].

Авторами [97] были проведены эксперименты по разделению Rh(III) и Pt(IV) путем сорбции из хлоридного раствора на сильноосновных анионообменниках марок Bio-Rad AG1-x2, AG1-x8 и AGMP-1 на стирольной матрице. Было установлено, что емкость ионов по Rh(III) не зависит от концентрации HCl. Наибольшая степень извлечения Rh(III) при его исходной концентрации 0,0001 моль/л при сорбции на анионите AG1-x8 при концентрации HCl 1 моль/л была равной 20 %, а платины при ее исходной концентрации в 10 раз выше – 70 %. Похожие результаты были получены в работе [98] при изучении сорбции ПМ на сильноосновном анионите с функциональными группами $-N^+(CH_3)_3$ на стирольной матрице и в работе [99] при извлечении Rh(III) из 6 М раствора HCl на сильноосновных анионитах Merrifield, полученных с использованием производных этилендиамина, тетраметилендиамина и гексаметилендиамина. Структура этих анионитов представлена на рис. 2.

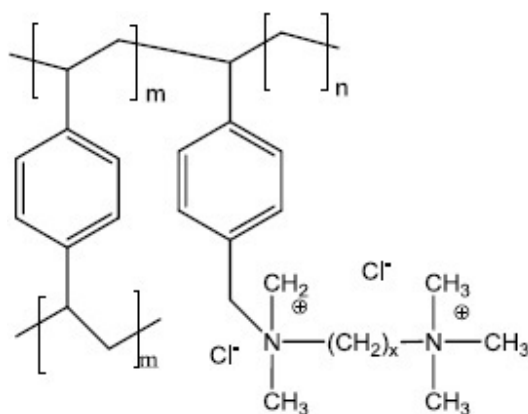


Рисунок 2 – Структурная формула смол Merrifield, где x – это число групп $-CH_2$ в производных этилендиамина, тетраметилендиамина или гексаметилендиамина (в авторской версии)

Согласно полученным данным, степень извлечения родия(III) при сорбции на этих анионитах из хлоридных растворов не превышала 10–20 %.

Авторами [100] при сорбционном извлечении ПМ из хлоридных растворов после выщелачивания автомобильных катализаторов было предложено предварительно пропитывать сильноосновные аниониты Amberlite IRA-400 и IRA-411 п-сульфонатотиакаликс(6)ареном для достижения большей сорбционной емкости. Исходные растворы содержали, мг/л: Rh 88,21; Pd 231,16; Pt 139,10; Zr 67,52; Ce 1467,75; Ba 711,55; Al 751,31; La 222,41 и Y 12,18; и имели pH от 1 до 4. Было установлено, что пропитывание смол п-сульфонатотиакаликс(6)ареном лишь в незначительной степени повышает сорбционную емкость ионитов по родию(III). Степень извлечения родия(III) анионитом IRA-400 после пропитки увеличилась от 19,5 до 31,6 %, а ионитом IRA-411 – от 17,0 до 24,5 %.

Существенно более высокое сродство к родию(III) проявляют слабоосновные аниониты. Авторы работ [101–104] исследовали сорбцию платины (степень окисления платины авторы не указали) и родия(III) на сильноосновном анионите Purolite A500 и слабоосновном анионите Purolite S985 с полиэтиленполиаминными функциональными группами как из свежеприготовленных, так и из выдержанных в течение 3 месяцев 0,01–2 М растворов HCl в отсутствии и присутствии Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II) и Fe(III) с суммарным содержанием 1 г/л, в статических (Т:Ж= 1:100) и динамических условиях (Н:Д = 1:20, высота слоя сорбента 3 см, скорость пропускания раствора 1,5 мл/мин). Исходная концентрация родия(III) и платины в этих растворах составляла 0,25–0,5 ммоль/л. Авторы, без достаточных на то оснований, считают, что доминирующими формами родия(III) в свежеприготовленных 2 М растворах HCl являются комплекс $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, тогда как в 0,01 М растворах HCl – комплексы $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$, а после выдерживания 0,01 М раствора HCl в течение 3 месяцев – комплексы $[\text{Rh}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{3-}$ и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$. Степень извлечения родия(III) на анионитах Purolite A500 и Purolite S985 из свежеприготовленного 2 М раствора HCl как в статических, так и в динамических условия составила 55 и 93 % соответственно, из 0,01 М раствора – 69 и 97 %. Степень извлечения платины при этом варьировалась в пределах от 89 до 99 %. При сорбции из выдержанных 0,01 М растворов HCl степень извлечения родия(III) на анионите Purolite A500 уменьшилась до 60, на анионите Purolite S985

– до 80 %, что авторы приписали «старению» растворов, т.е. образованию в них трудносорбируемых и кинетически инертных комплексов $[\text{Rh}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{3-}$ и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$. По мнению авторов, сильноосновный анионит Purolite A500 сорбирует родий(III) по чисто анионообменному механизму, а слабоосновный анионит Purolite S985 – по смешанному механизму: частично по механизму анионного обмена и частично по механизму комплексообразования между родием(III) и полиаминными группами. Последнее, как считают авторы, подтверждается присутствием в Раман-спектре анионита Purolite S985, насыщенного родием(III), полосы поглощения в области $300\text{--}380\text{ см}^{-1}$. Для десорбции ПМ был выбран 2 М раствор HCl , при использовании которого, по данным авторов, степень десорбции родия(III) из анионита Purolite S985 достигла 88 %, а из анионита Purolite A500 – 98 %, что выглядит более чем странно, если учесть, что часть экспериментов по сорбции родия(III) проводилась из растворов с той же концентрацией HCl (2 моль/л).

В работе [105] были проведены исследования равновесия и кинетики сорбции $\text{Rh}(\text{III})$ из хлоридных растворов на слабоосновном анионите Diaion WA21J, синтезированном на стирольной матрице, с полиэтиленполиаминными функциональными группами. Время установления равновесия при сорбции $\text{Rh}(\text{III})$ на этом анионите составило 10 ч, скорость процесса сорбции $\text{Rh}(\text{III})$ лимитировалась внутренней диффузией. Степень извлечения $\text{Rh}(\text{III})$ при сорбции из 10 %-ного раствора HCl (3,3 моль/л), содержащего, мг/л: $\text{Rh}(\text{III})$ 8,9; $\text{Pd}(\text{II})$ 43,9; $\text{Pt}(\text{II})$ 29,5; $\text{Al}(\text{III})$ 999,8; $\text{Fe}(\text{III})$ 560; Si 312,9; Zn 242,0; Pb 42,8; Mn 736,3; Ca 221,3; Mg 391,9; Ni 377; Cu 20,4; La 13,1; Ba 2,3; Cr 53,9, достигла 90 %. При десорбции родия(III) из анионита 0,1 М раствором тиомочевины в 1 М HCl или в 1 М H_2SO_4 удалось перевести в раствор до 79 % сорбированного родия(III) [106].

В работе [107] приведены данные по опробованию слабоосновного макропористого анионита Amberlite IRA-93 с вторичными аминогруппами для извлечения ПМ из 4 М раствора HCl , содержащего, мг/л: $\text{Pt}(\text{II})$ 280, $\text{Pd}(\text{II})$ 340, $\text{Rh}(\text{III})$ 380, $\text{Al}(\text{III})$ 6450, $\text{Fe}(\text{III})$ 1610, $\text{Ce}(\text{III})$ 947, $\text{Pb}(\text{II})$ 397. При пропускании раствора через колонку с анионитом степень извлечения $\text{Rh}(\text{III})$ достигла лишь

61 % при степени извлечения Pt(II) и Pd(II) 97 и 99 % соответственно. Анионит также сорбировал 13 % алюминия, 32 % железа, 18 % церия и 80 % свинца от их количества в пропущенном растворе. По мнению авторов, низкая степень извлечения объясняется инертностью аквахлоридных комплексов родия(III) общего состава $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{6-n}]^{n-3}$, в форме которых он может находиться в растворе. Степень десорбции родия(III) из анионита 6 М раствором HCl при комнатной температуре составила 80 %.

В работе [108] в динамических условиях исследовалась сорбция родия(III), палладия(II) и платины(IV) из хлоридных растворов с концентрацией родия(III) 0,36 мг/л на слабоосновном анионите на стирольной матрице, содержащем диэтилентриаминные группировки (POL-ДЭТА). Показано, что степень извлечения родия(III) достигает максимального значения (96 %) при сорбции из 6–7 М HCl и уменьшается как при снижении, так и повышении концентрации HCl. Путем сравнения спектров диффузного отражения насыщенного родием(III) анионита и электронных спектров поглощения родийсодержащих растворов было установлено, что в фазе анионита родий(III) находится преимущественно в виде комплексов $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$, причем, по мнению авторов, при извлечении родия(III) из 1 М HCl при температуре 20 °C и времени контакта фаз 0,5–6 ч родий(III) в фазе анионита может находиться только в виде комплекса $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, а при сорбции при температуре 100 °C – в виде комплексов, в состав которых входят функциональные группы анионита, Cl⁻-ионы и молекулы H₂O. Теми же авторами предложен способ группового концентрирования родия(III), палладия(II) и платины(IV) [109]. Способ включает последовательные операции доведения концентрации HCl в исходном растворе до 6–10 моль/л с целью перевода основной части родия(III) в комплекс $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, разбавлении раствора до концентрации HCl 0,5–1,5 моль/л 1 М ацетатным буфером с целью уменьшения концентрации Cl⁻-иона и сорбции ПМ из полученного раствора путем пропускания через колонку с анионитом POL-ДЭТА. Согласно приведенным данным [109], степень извлечения всех ПМ из раствора, содержащего по 1 мг/л Pd, Pt, Rh, Ru и Ir, при реализации этого способа достигла 99 %. Недостатком данного способа являются

необходимость существенного разбавления раствора после его доукрепления по HCl (в 5–20 раз) и, следовательно, увеличение общего объема раствора и снижение в нем концентрации извлекаемых ПМ.

В работе [110] были проведены исследования по сорбции родия(III) рядом анионитов японского производства: Sumichelate MC-10, Diaion WA10, WA21, SA20A и SA21A. Sumichelate MC-10 представляет собой макропористый анионит, содержащий функциональные группы полиэтиленполиаминов, точный состав которых, как и природа матрицы авторами не указаны, Diaion WA10 – анионит на акрилатной матрице с третичными аминогруппами, Diaion WA21 – анионит на стирольной матрице с полиэтиленаминными группами, аниониты Diaion SA20A и Diaion SA21A – сильноосновные аниониты. Сорбция родия(III) проводилась из хлоридных растворов с одной и той же исходной концентрацией родия(III) $9,33 \cdot 10^{-4}$ моль/л в отсутствии и присутствии SnCl_2 (отношение массы ионита к объему раствора 1:300). Коэффициенты распределения родия(III) при сорбции из 4 М раствора HCl составили: на Sumichelate MC-10 – 400, на Diaion SA20A – 100, SA21A – 79 и WA21 – 250. После введения в растворы SnCl_2 в концентрации $9,03 \cdot 10^{-3}$ моль/л коэффициенты распределения родия(III) при сорбции на ионите Sumichelate MC-10 увеличились в 4 раза, на анионитах Diaion SA20A, SA21A, WA21 в 3, 20 и 40 раз соответственно. Авторы объясняли этот эффект переходом родия в форму комплекса $[\text{Rh}(\text{SnCl}_3)_5]^{4+}$, который более избирательно сорбируется на анионитах, чем хлоридный комплекс $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и аквахлоридные комплексы. Для десорбции родия(III) из насыщенных как в присутствии, так и в отсутствие SnCl_2 анионитов были опробованы растворы H_2SO_4 и HCl при добавлении окислителей, таких как H_2O_2 , HNO_3 , NaClO_3 и NaClO . Полная десорбция родия(III) из ионита Sumichelate MC-10 произошла при одном контакте с раствором смеси 4 М HCl и NaClO_3 (концентрацию последнего авторы не привели), но при этом ионит разрушился.

В работе [23] этих же авторов было установлено, что в отсутствие SnCl_2 химически модифицированный хитозан, структурная формула которого представлена на рис. 3, практически не способен к сорбции родия(III) из 1,2 М

раствора HCl с исходной концентрацией родия(III) $9,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л, но при введении в раствор SnCl_2 начинает сорбировать родий(III).

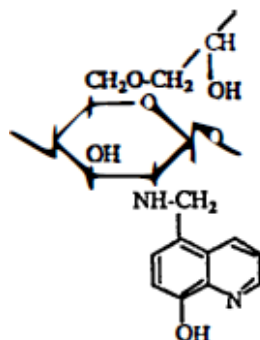


Рисунок 3 – Структурная формула химически модифицированного хитозана

Его емкость по родию(III) достигает максимального значения (0,92 моль/кг при мольном соотношении $[\text{SnCl}_2]:[\text{Rh(III)}]>6$. То есть авторы работы [23, 110] использовали известный прием, применявшемся при экстракционном извлечении родия.

В работе [111] для извлечения ПМ из раствора, образующегося при комплексной переработке продуктов флотации из платиносодержащих хромовых руд Южной Африки, применяли макропористый анионит Россион 11 на стирольной основе с первичными, вторичными и третичными аминогруппами. Степень извлечения всех ПМ, за исключением родия, достигала 95–98 %. Неполноту извлечения родия(III) (менее 70 %) авторы объясняли образованием в растворе плохо сорбируемых форм $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{6-n}]^{n-3}$. В связи с этим исходный хлоридный раствор было решено нагревать при температуре 90 °С для перевода родия(III) в наиболее сорбируемую форму $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, после чего отправлять его на стадию сорбции. При этом было установлено, что при предварительном нагревании раствора в течение 2 ч степень извлечения родия(III) на данном сорбенте не превышает 76 %, и только увеличение продолжительности выдерживания до 6 ч позволяет достичь удовлетворительной глубины его извлечения (не менее 97 %). ПМ, в том числе и родий, десорбировали из анионита горячим (60–80 °С) раствором тиомочевины. В работе [112] при изучении сорбции родия(III) из

многокомпонентных 4 М растворов HCl на некоторых образцах ионитов с различными функциональными группами были выявлены наиболее селективные к родию иониты: аниониты на акрилатной матрице с полиэтиленполиаминными функциональными группами Purolite S984 и Purolite S985. При сорбции родия(III) на анионите Purolite S985 из 4 М раствора HCl, содержащего, г/л: Sn(IV) 2, Ce(III) 2, Al(III) 10, Fe(III) 5, Zn(II) 5, с исходной концентрацией родия(III) 40 мг/л в динамических условиях концентрация родия в первых 60 уд. об. пропущенного раствора снизилась в 10 раз по сравнению с его концентрацией в исходном растворе, что соответствует степени извлечения 90 %. Степень десорбции родия(III) раствором, содержащим 70 г/л тиомочевины и 0,3 моль/л HCl, при температуре 55 °C составила 97,2 %. Также авторами был опробован способ выделения родия(III) из элюатов в виде сульфида, предложенный в работе [19], путем доведения pH элюатов до 11,5–12,0 и их кипячения: степень осаждения родия(III) при этом составила 99,5 %.

Авторы [113] исследовали сорбцию родия(III) из 0,1–3 М растворов HCl с исходной концентрацией родия(III) от 25 до 50 мг/л на анионите, синтезированном ими путем сополимеризации пентаэтиленгексамин и 1,3,5-триазины, получившем название ТАРЕНА. Эксперименты показали, что максимальная емкость по родию(III) ТАРЕНА составила 198 мг/г при сорбции из 3 М раствора HCl и 100 мг/г при сорбции из 0,1 М раствора HCl с исходной концентрацией родия 50 мг/л. Сорбция родия(III) ТАРЕНА, по мнению авторов, происходит по двум различным механизмам в зависимости от концентрации HCl в растворе: по анионообменному при относительно высокой концентрации HCl (3 моль/л) и по механизму комплексообразования при ее низкой концентрации (0,1 моль/л). Родий(III) из ТАРЕНА практически полностью (не менее чем на 99 %) десорбировался 3%-ным раствором тиомочевины в 1,0 М HCl. Показано, что в циклах сорбции–десорбции в динамических условиях ионит можно использовать не менее 5 раз без потери сорбционной способности (степень извлечения родия(III) остается на уровне ~95 %).

В работе [114] рассмотрена возможность сорбционного концентрирования благородных металлов из хлоридных растворов после выщелачивания горных пород на сверхсшитом полистироле Стиросорб-514. С целью перевода благородных металлов в форму хорошо сорбируемых ионных ассоциатов в раствор предварительно добавляли различные гетероциклические амины: 4-бензилпиперидин (4-BPP), 4-(2-фенилвинил)пиридин (4-PVP) и 4-(2-фенилэтилен)пиридин (4-PEP). Показано, что лучшие результаты обеспечивает применение 4-BPP. После введения в 1 М раствор HCl 4-BPP в количестве 0,01 моль/л степень извлечения родия(III) на Стиросорб-514 достигла 84 %, а Ru, Pd, Ir, Pt и Au – 98 %. Повышение концентрации HCl приводит к уменьшению степени извлечения родия(III) (до 50 % из 6 М раствора HCl). Лучшие результаты по десорбции благородных металлов достигнуты при использовании 1 М раствора HCl в смеси этанол: изопропанол в объёмном соотношении 1:1. Степень десорбции родия(III) при этом составила 70 %.

Ряд работ [115–118] посвящен сорбции ПМ из хлоридных и сульфатных растворов волокнистыми ионитами на основе полиакрилонитрила (ПАН) ФИБАН АК-22 и А-5, первый из которых был получен аминированием ПАН-волокна диэтилентриамином, второй – N,N-диметиламинопропиламином. Волокнистые иониты имеют большую поверхность и потому обладают хорошими кинетическими характеристиками. Сорбция ПМ изучалась из 2 М раствора HCl или 1 М раствора H₂SO₄ и из тех же растворов после их нейтрализации до pH 1 и 3. Было показано, что при сорбции при температуре 70–80 °С в течение 2 ч из многокомпонентных как хлоридных, так и сульфатных растворов степень извлечения родия(III) на ФИБАН АК-22 достигает 89 % независимо от того, проводилась ли сорбция непосредственно из кислых растворов или из растворов после их частичной нейтрализации, а степень извлечения родия(III) на ФИБАН А-5 – 40 и 76 % из сульфатного и хлоридного растворов соответственно с pH 1. Десорбция родия(III) в данных работах не изучалась, авторы предлагают сжигать волокна.

В работе [119] описаны результаты исследования сорбции родия (III) из 2 М раствора HCl и раствора с той же концентрацией по Cl⁻-иону, но нейтрализованного до pH 3, на макропористом анионообменнике АНС-80, синтезированном на основе сополимера метилакрилата и дивинилсульфида и содержащем первичные и вторичные аминогруппы, а также карбоксильные группы. Исходная концентрация родия(III) в растворах варьировалась от 0,25 до 2,15 ммоль/л, отношение массы сорбента к объёму раствора 1:100. При сорбции из раствора с pH 3 с концентрацией родия(III) 1,4 ммоль/л при температуре 50 °С и времени контакта анионита с раствором 4 ч степень извлечения родия(III) превысила 99 %. Для достижения такой же степени извлечения из 2 М растворов HCl время контакта необходимо было повысить до 24 ч. На основании анализа снятых спектров диффузного отражения образцов АНС-80, авторы сделали вывод, что АНС-80 способен сорбировать из слабокислых растворов (pH=3) по смешанному механизму (анионообменному механизму и механизму комплексообразования) не только анионный комплекс $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$, но и катионные комплексы $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ благодаря наличию в анионите карбоксильных групп.

В лабораторных и промышленных масштабах были синтезированы т.н. комплексообразующие или хелатообразующие иониты с различными специфическими функциональными группами, предназначенные для селективного извлечения ценных компонентов. Из ионитов этого класса для концентрирования и разделения ПМ, в том числе родия(III), из хлоридных растворов различного состава, предложены сорбенты, с серо- или одновременно с серо- и азотсодержащими функциональными группами [11, 94–96, 120–122]. Избирательные свойства таких ионитов зависят от вида функциональных групп, их взаимного расположения и пространственной конфигурации (стерические эффекты), а также от физико-химических свойств полимерной матрицы.

Авторы работ [20, 123] одними из первых применили ионит с изотиомочевинными функциональными группами, маркированный как Monivex, для извлечения ПМ из хлоридных растворов сложного состава. Было установлено,

что ионит, синтезированный на гелевой матрице, сорбировал ПМ значительно хуже, чем макропористый ионит с теми же функциональными группами. При сорбции из 0,05 М растворов HCl с исходной концентрацией ПМ, г/л: Rh 3,53; Pd 19,34; Pt 16,53; Ru 3,5; Ir 3,1, при Т:Ж = 1:50 и времени контакта 120 мин емкость макропористого ионита Monivex по ПМ составила, мг/г: Rh 111,7; Pd 439; Pt 482; Ru 150,5; Ir 163,1, а при увеличении концентрации HCl до 6 моль/л снизилась до Rh 59,6; Pd 119,5; Pt 231,5; Ru 134,2; Ir 151. При использовании этого ионита при сорбции ПМ из 4 М растворов HCl сложного состава, содержащих, г/л: Pd 3,607; Pt 7,792, Rh 0,260; Ir 0,194; Ru 0,255; Cu 1,050; Ni 2,280; Fe 5,136, в динамических условиях при пропускании первых 4 уд. об. раствора (объем ионита в колонке – 75 мл) достигалось глубокое (до 99 %) извлечение платины, палладия и иридия, а степень извлечения родия и рутения при этом составила 88 %. Для десорбции ПМ из насыщенного ионита авторы предложили использовать раствор 50 г/л тиомочевины в 0,5 М HCl. Полнота десорбции платины и палладия при температуре 20 °С составила 98 %, родий при этом не элюировался. При повышении температуры до 90 °С родий начал десорбироваться, степень его десорбции достигла 80 %. Для выделения ПМ из тиомочевинных десорбатов pH раствора доводили до значения 11,5 и выдерживали при температуре кипения в течение 1 ч. При этом выделялись сульфиды ПМ. В дальнейшем ионит Monivex был опробован для извлечения ПМ из растворов после выщелачивания штейна, полученного при переработке руды Рифа Меренский (ЮАР) [123]. ПМ выщелачивали из штейна раствором HCl в токе Cl₂, после чего продуктивный раствор пропускали через колонны с Monivex. В ходе сорбции в динамических условиях до момента наступления проскока ПМ (родия и рутения – после пропускания 4 уд. об., платины, палладия и иридия – 5 уд. об.) степень извлечения родия и иридия оказалась равной 97,6 %, а платины и палладия – 99,9 %. Степень десорбции ПМ (Pd и Pt при комнатной температуре, а Rh и Ru при 90 °С) из ионита при элюировании тиомочевинным раствором приведенного выше состава достигла 99 %.

В работе [124] исследована сорбция родия(III) полиметилсульфидом из

индивидуальных хлоридных растворов. Полиметиленсульфид (ПМС) относится к сорбентам поликонденсационного типа и содержит в полимерной цепи чередующиеся метиленовые и метиленсульфидные группы. Он представляет собой мелкодисперсный порошок, нерастворимый в воде. Сорбент был использован в воздушно-сухой (ПМС) и диспергированной в воде форме (ПМС-М). Образцы ПМС и ПМС-М имели практически одинаковые характеристики при сорбции родия(III) при комнатной температуре. Повышение температуры сорбции от 20 до 50 и 90 °С привело к повышению степени извлечения родия(III) на образце ПМС от 55 до 73,5 и 93 %, а на ПМС-М – от 56 до 98,3 и 99 % соответственно. Большую эффективность ПМС-М по сравнению с ПМС авторы приписали его большей дисперсности. По мнению авторов, при сорбции хлоридных комплексов родия(III) на ПМС и ПМС-М происходит постепенное разрушение всех связей $Rh-Cl^-$ -ион и образование новых связей $Rh-S$ (на ИК спектре комплекса Rh с ПМС отсутствуют полосы соответствующих валентных колебаний связи ν_{M-Cl} ; а в РФЭС сигналы, характерные для энергии связи электронов $2p_{3/2}$ атомов хлора). Авторы предположили, что конечным продуктом сорбции родия(III) является иммобилизат с соотношением $Rh^{3+}: S^0: S^- = 1: 3: 3$ (рис. 4).

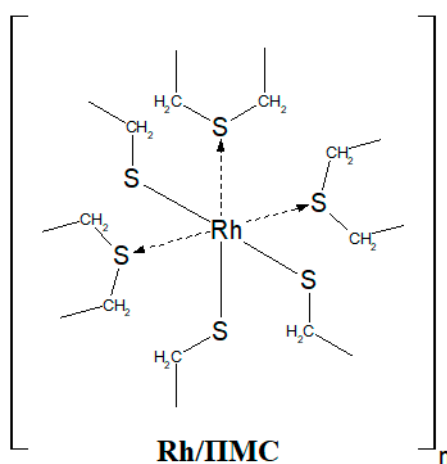


Рисунок 4 – Структурная формула комплекса Rh с ПМС

Вопрос регенерации этих ионитов оставлен без обсуждения.

Близкую к образцу ПМС-М сорбционную способность в отношении

родия(III) при температуре 50 °С имеет S,N-содержащий сорбент МИТХАТ, представляющий собой гетероцепный низкомолекулярный олигомер, содержащий третичную аминогруппу и чередующиеся метиленовые и метиленсульфидные группы в цепи [125]. Авторы полагают, что при сорбции родия(III) на этом ионите образуется меркаптотиозефирный комплекс родия(III).

В работе [126] изучали возможность сорбционного извлечения ПМ, включая родий, из реального производственного раствора – отработанного электролита, выведенного из процесса электролитического рафинирования золота после осаждения из него золота сульфитом натрия, состава, мг/л: Rh 40; Au 2,5; Ag 41; Pt 185; Pd 270; Ir 42, на макропористом ионите Purolite S920 с изотиомочевинными функциональными группами. При пропускании раствора через колонку с ионитом достигалось практически полное извлечение платины, палладия, золота и иридия (не менее 97 %), в то время как степень извлечения родия не превысила 70–80 %. Десорбция проводилась 0,8 М раствором тиомочевины в 0,3 М HCl при температуре 50–60 °С. Было элюировано до 96 % родия, 98 % палладия, 88 % платины и 46 % иридия.

Результаты исследования кинетики сорбции родия(III) на ионите S920 из 1 и 3 М растворов HCl представлены в работах [127, 128]. На основании значений энергий активации (38 кДж/моль [127], 19,8 кДж/моль [128]) и характера критериальных зависимостей авторы данных работ сходятся во мнении, что скоростьлимитирующей стадией этого процесса является преимущественно внутренняя (гелевая) диффузия. В работе [129] приведены данные, полученные в результате изучения кинетики процесса десорбции родия(III) из ионита Purolite S920. Установлено, что скорость этого процесса при комнатной температуре крайне низка, но повышение температуры до 50 °С приводит к ее существенному увеличению. Авторы пришли к выводу, что скоростьлимитирующей стадией десорбции родия(III) из ионита раствором тиомочевины является, главным образом, скорость химической реакции образования комплексов родия(III) с тиомочевинной, которая также сильно зависит от температуры. Близкие значения эффективных энергий активаций процесса десорбции родия из ионита

(~92 кДж/моль) и энергии активации реакции образования комплексов родия с тиомочевинной в водном растворе (~95 кДж/моль), рассчитанные в ходе работы, подтвердили предположения авторов.

Авторы работы [130] для повышения селективности ионита Purolite S920 к родию опробовали известный прием, основанный в переводе родия в форму комплексов с хлоридом олова(II). В процессе пропускания многокомпонентного хлоридного раствора состава, г/л: Rh(III) 0,2; HCl 72,9; NH₄Cl 53,5; Al(III) 2,7; Fe(III) 1,23; Sn(IV) 5,9, который был введен SnCl₂ в количестве 0,04 моль/л, через колонку ионитом Purolite S920 достигалось практически количественное извлечение родия(III) (до 99 %). По мнению авторов, ионит сорбирует родий, находящийся в растворе в виде комплексов с SnCl₂, в основном по механизму комплексообразования с образованием смешаннолигандных комплексов, в состав которых входят одновременно ионы SnCl₃⁻ и изотиомочевинные группы ионита. Степень десорбция родия(III) из насыщенного ионита раствором 50 г/л тиомочевины в 1 М HCl при температуре 60 °С не превысила 60 %.

В работе [131] проводилась оценка возможности совместного извлечения платины(IV), палладия(II) и родия(III) из хлоридного раствора, полученного при выщелачивании отработанных автомобильных катализаторов, на макропористом комплексообразующем ионите с изотиомочевинными функциональными группами (Dow XUS 43600.00). Исходные растворы с концентрацией HCl 2,35 моль/л содержали, ммоль/л: Rh 0,033; Pt 0,129; Pd 0,125; Na 1,086; Mg 8,188; Al 265,7; Si 1,442; K 0,640; Ca 2,046; Ti 0,105; V 0,020; Cr 0,115; Mn 0,965; Fe 3,152; Co 0,085; Ni 0,690; Cu 0,011; Zn 0,956; Pb 0,333; Se 2,174. Эксперименты проводили в статических условиях: 5 мл влажной смолы приводили в контакт с 200 мл раствора и смесь перемешивали в течение 24 ч. Максимальная степень извлечения родия(III) в данных условиях составила 75,3 %, в то время как платины(IV) и палладия(II) – 99 %. Была изучена десорбция родия(III) при комнатной температуре с использованием растворов различного состава: 2 М раствора NaSCN; 2 М раствора HCl; 1 М раствора тиомочевины в 2 М HCl и 1 М раствора тиомочевины в 2 М NaOH. Данные растворы оказались неэффективными: максимальное значение

степени десорбции родия(III) (12,3 %) было получено при использовании в качестве элюента раствора тиомочевина в 2 М HCl. Авторы пришли к выводу о необходимости проведения десорбции при повышенной температуре.

В работе [132] исследовали сорбцию родия(III) из хлоридных растворов с различной концентрацией HCl (0,3–5 моль/л) и исходной концентрацией родия(III) 1 ммоль/л в отсутствии и в присутствии NaCl (0,7–4,7 моль/л) на макропористом ионите МРХ-317, синтезированным на акрилатной матрице и содержащим функциональные группы фосфиноксида и тиомочевина. Предполагалось, что присутствие NaCl в свежеприготовленном хлоридном растворе обеспечит перевод основной части родия(III) в лабильный комплекс $[\text{RhCl}_6]^{3-}$. Степень извлечения родия(III) при сорбции на этом ионите из 0,3 М и 5 М растворов HCl в отсутствии NaCl составила 79 и 82 % соответственно. При добавлении в 0,3–1 М растворы HCl NaCl до концентрации 4,7 моль/л степень извлечения родия(III) снизилась до 52 %. По мнению авторов, это объясняется тем, что родий(III) сорбируется на этом ионите преимущественно по анионообменному механизму, при этом Cl^- -ион, находящийся в растворе в избытке, конкурирует с комплексами родия(III). Кроме того, при сорбции трехзарядного иона $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ могут возникать стерические затруднения.

Важную роль в концентрировании, разделении и рафинировании ПМ играет технология молекулярного распознавания [56, 94, 133, 134]. В технологии молекулярного распознавания для избирательной сорбции ПМ используются сорбенты марки SuperLig, производимые компанией IBC Advanced Technologies. Данные сорбенты могут селективно связывать ионы ПМ даже в сильноокислом растворе, содержащем конкурирующие ионы в высоких концентрациях. Высокая селективность и хорошая кинетика сорбции приводят к эффективному разделению ПМ. Разработчики этой технологии не дают подробного описания применяемых сорбентов, а имеющиеся публикации носят в основном рекламный характер. Известно только, что эти сорбенты представляют собой химически модифицированные кремнеземы, содержащие группы, которые обеспечивают специфическое координационное связывание ионов ПМ или, иными словами, их

молекулярное (ионное) распознавание. Обзор такого рода сорбентов, которые выпускаются под торговой маркой SuperLig, приведен в работах [94, 135, 136]. Сделан вывод, что наиболее высокую избирательность к Ag(I), Au(III), Pd(II) и Pt(II, IV) при сорбции из 1–4 М растворов HCl проявляет сорбент на основе диоксида кремния, содержащий группы N-аллил-N'-пропилтиомочевины. Степень извлечения указанных металлов при комнатной температуре достигает 98–99 %, а сорбционное равновесие устанавливается в течение 2–20 мин. Количественному сорбционному извлечению не создает помех ни 1000-кратный избыток цветных металлов, Al(III), Fe(III) и Bi(III), ни высокий солевой фон (до 250 г/л NaCl). Степень извлечения Rh(III) в данных условиях не превышает 70 %. Отмечено, что извлечение Rh(III) может быть повышено до 98–99 % или путем проведения сорбции при температуре 95 °С, или путем добавления в раствор SnCl₂. При этом десорбция родия(III) вызывает затруднения: при использовании в качестве десорбирующего раствора 10%-ного раствора тиомочевины при температуре 95 °С степень десорбции родия(III) не превысила 50–60 %. В то же время сорбированные ионы Ag(I), Au(III), Pd(II) и Pt(II, IV) раствором тиомочевины количественно десорбируются при комнатной температуре.

Авторы патента [137] опробовали сорбент на основе кремнезема с привитыми группами триалкилпентаэтиленгексамина (рис. 5) для извлечения комплекса родия(III) [RhCl₆]³⁻ в динамических условиях из 6 М раствора HCl, содержащего 1 моль/л NiCl₂, с исходной концентрацией родия(III) 10 мг/л.

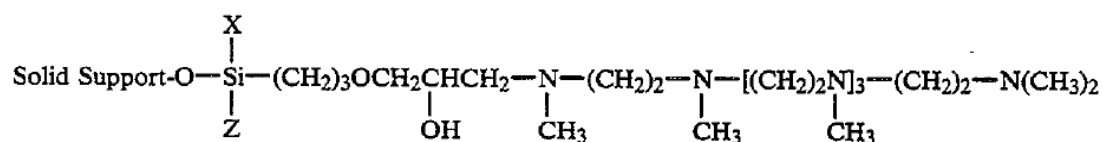


Рисунок 5 – Структурная формула сорбента на основе кремнезема с привитыми группами триалкилпентаэтиленгексамина

В ходе пропускания раствора через колонку с этим ионитом было достигнуто практически количественное извлечение родия. Десорбцию родия(III) проводили 4 М раствором (NH₄)₂SO₄, при этом родий(III) полностью десорбировался.

В патенте [138] описан синтез сорбентов на основе кремнезема с функциональными группами разветвленных или неразветвленных, макроциклических или немакроциклических полиалкиленполиаминов. Один из таких сорбентов, структурная формула которого представлена на рис. 6, был опробован для извлечения Rh(III), Ru(III) и Ir(III) из 9 М раствора HCl, содержащего, г/л: Rh(III), Ru(III) и Ir(III) по 0,1; Pd(II) и Pt(IV) по 1,0; Cu(II) 10 и Fe(III) 20.

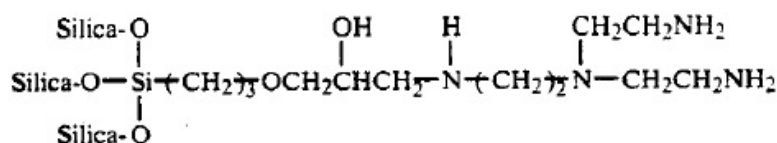


Рисунок 6 – Структурная формула сорбента на основе кремнезема с привитыми группами полиалкиленполиамина

Степень извлечения Rh(III), Ru(III) и Ir(III) достигла 98–99 %. Сведения об извлечении Pd(II) и Pt(IV) авторы не привели. Десорбцию Rh(III), Ru(III) и Ir(III) проводили путем последовательного пропускания через ионит 0,1 М HCl при температуре 90 °С и затем 5 М раствора NH₄Cl при температуре 25 °С. При этом степень десорбции Rh(III) и Ru(III) достигла 98 %, а Ir(III) не превысила 70 %.

По данным [133, 134, 139], компания Tanaka Kikinzoku Kogyo (Япония) с середины 1990-х годов использует технологию молекулярного распознавания для извлечения родия(III) в промышленном масштабе из растворов, образующихся после переработки отработанных автокатализаторов и других материалов. Родий(III), как полагают авторы технологии, извлекается в виде аниона [Rh(H₂O)Cl₅]²⁻ и/или [RhCl₆]³⁻ при использовании сорбента, маркированного как SuperLig 190. О составе сорбента SuperLig 190 известно лишь то, что в его состав входит 18-краун-6, связанный с полистиролом [96]. Сообщается, что данная смола может эффективно извлекать родий, но только в отсутствии платины. В присутствии больших количеств платины рекомендуется предварительно извлекать платину сорбентом SuperLig 133, который не сорбирует родий. Данные о десорбции родия(III) из сорбентов SuperLig не приведены.

Несмотря на очевидные достоинства технологии молекулярного распознавания, ее существенным недостатком является высокая стоимость используемых в ней сорбентов. Кроме того, в большинстве имеющихся публикаций отсутствует описание состава функциональных групп сорбентов, предложенных для извлечения родия, да и других ПМ, что вызывает затруднения при оценке возможности применения этой технологии для глубокого извлечения родия.

*

*

*

На основании приведенных в литературном обзоре данных из всех рассмотренных выше методов извлечения родия(III) из хлоридных растворов различного состава наиболее перспективным с точки зрения полноты извлечения родия(III), экологичности и простоты аппаратного исполнения представляется метод ионообменной сорбции. Несмотря на свои достоинства, ионный обмен в настоящее время в технологии ПМ применяется достаточно редко. По-видимому, это связано, с тем, что многие работы по сорбции ПМ, в том числе и родия, направлены на решение аналитических задач, а работы, посвященные использованию ионного обмена для решения реальных практических задач, ограничены, в лучшем случае, укрупненными лабораторными испытаниями разработанных в них способов.

Если исключить из рассмотрения сорбенты, используемые в технологии молекулярного распознавания, и экспериментальные образцы ионитов, среди рассмотренных выше реально производимых товарных ионитов наиболее избирательными к родию(III) выглядят полиаминные и изотиомочевинные иониты, хотя нельзя исключать из рассмотрения и иониты иной функциональности. При этом методы извлечения родия, основанные на применении полиаминных и изотиомочевинных ионитов, как правило, не обеспечивают требуемой глубины извлечения родия(III) из хлоридных растворов сложного состава, а рекомендации

по выбору оптимальных условий сорбционного извлечения родия, сделанные различными авторами, носят противоречивый характер. Так, например, одни из авторов считают, что лучшие результаты достигаются при сорбции (и экстракции) родия(III) из слабокислых растворов с концентрацией $\text{HCl} \leq 2$ моль/л, другие – из 4–6 М растворов HCl . Глубокого извлечения родия при сорбции (как и при экстракции) можно добиться путем предварительного введения в растворы SnCl_2 , образующего с родием хорошо сорбируемые (и экстрагируемые) комплексы. Однако в силу ряда упомянутых выше ограничений этот метод вряд ли может быть применен при переработке реальных многокомпонентных растворов. Вообще, реакции обмена лигандов в аквахлоридных комплексах родия(III) протекают с весьма низкой скоростью. Поэтому противоречивые данные, полученные разными авторами не только при выборе оптимальных условий сорбции родия(III), но и при оценке устойчивости тех или иных аквахлоридных и гексахлоридного комплексов родия(III) и областях их доминирования в растворах, могут быть обусловлены тем, что не во всех экспериментах было достигнуто состояние равновесия.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Материалы и их подготовка

2.1.1 Используемые иониты

В работе исследовали сорбцию родия(III) на различных товарных ионообменниках, производимых компаниями «Purolite» (Великобритания) слабоосновных анионитах Puromet MTS9840 с диэтилентриаминными, Puromet MTS9841 с триэтилентетраминными и Puromet MTS9850 с полиэтиленполиаминными функциональными группами, точный состав которых неизвестен, Purolite A111 с третичными аминогруппами, комплексообразующих ионитах Puromet MTS9140 с тиомочевинными, Puromet MTS9200 с изотиомочевинными, Purolite S924 с тиольными функциональными группами, Purolite S924/K, содержащем одновременно тиольные и карбоксильные группы и сильноосновном анионите Purolite A500CPlus с функциональной группой ЧАО, далее обозначенных как S984, S9841, S985, A111, S914, S920, S924, S924/K и A500. Все иониты, кроме S985, – макропористые, S985 – гелевый. Основные сведения об опробованных ионитах приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Основные характеристики используемых сорбентов

Наименование сорбента	Матрица	Структура	Функциональные группы	Полная обменная емкость, г-экв/л набухшего ионита	Удельный объем, мл/г
Аниониты					
Puromet MTS9840	акрилатная	макропористый	$\text{-C}(=\text{O})\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	2,8	2,6
Puromet MTS9841	акрилатная	макропористый	$\text{-C}(=\text{O})\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	3,4	2,5
Puromet MTS9850	акрилатная	гелевый	$\text{-C}(=\text{O})\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_n\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$, где $n > 1$	2,4	3,1
Purolite A500CPlus	стирольная	макропористый	$\text{-N}(\text{CH}_3)_3$	1,2	3,2
Purolite A111	стирольная	макропористый	$\text{-N}(\text{CH}_3)_2$	1,7	2,4
Комплексообразующие иониты					
Puromet MTS9200	стирольная	макропористый	$\text{-S}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}$	2,8*	3,7
Puromet MTS9140	стирольная	макропористый	$\text{-NH}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{S}$	1,0	2,9
Purolite S924	стирольная	макропористый	-SH	2,0*	4,0
Purolite S924/K	стирольная	макропористый	$\text{-SH}, \text{-COOH}$	– **	3,3

*Емкость по ртути по данным производителя

** Экспериментальный образец, сведения отсутствуют

Подготовку сорбентов проводили по стандартной методике [140]. Все иониты после кондиционирования были переведены в протонированную форму обработкой 1 М раствором HCl с последующей промывкой дистиллированной водой.

Головной раствор родия готовился растворением точно взятой навески $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде, рабочие растворы – разбавлением головного раствора. Растворы прочих реагентов готовились растворением точно взятых навесок соответствующих солей или разбавлением концентрированных растворов кислот. В работе использовали реактивы квалификации ХЧ и ЧДА.

Концентрацию растворенных веществ в головных растворах уточняли с помощью аналитических методов.

2.1.2 Синтез гексахлорородиата аммония и комплекса родия(III) с тиомочевинной

Получение $(\text{Na})_3[\text{RhCl}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

К 0,05 М раствору $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]$ добавили расчетное количество NaCl и раствора HCl в соответствии с методикой [141]. Выделившиеся кристаллы отфильтровали, промыли спиртом и высушили в эксикаторе.

Получение $[\text{Rh}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

К 0,05 М раствору $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]$ добавили расчетное количество раствора тиомочевины. Выделившиеся кристаллы, имеющие ярко-желтый цвет, отфильтровали, промыли спиртом и высушили в эксикаторе [15, 16]. Содержание серы в синтезированном соединении оказалось равным 27,0 масс. %. Согласно расчету, содержание серы в комплексе $[\text{Rh}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_6]\text{Cl}_3$ составляет 28,9 масс. %, в комплексе $[\text{Rh}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ – 27,1 масс. %, $[\text{Rh}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_3\text{Cl}_3]$ – 21,9 масс. %. Таким образом, наиболее близким по составу к синтезированному комплексу является комплекс $[\text{Rh}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

2.2 Условия проведения экспериментов

Влияние условий подготовки родийсодержащих хлоридных растворов на состояние в них родия(III) исследовали с помощью метода электронной спектроскопии. Эксперименты сводились к следующему: готовили растворы заданного состава и выдерживали их в течение различных промежутков времени при комнатной температуре (20–22 °C) либо при температуре 40, 60 и 80 °C в стеклянной колбе, снабженной обратным холодильником, на колбонагревателе в течение 4–7 ч в зависимости от концентрации HCl в растворе, после чего снимали их электронные спектры.

Концентрацию родия(III), сопутствующих компонентов и HCl в растворах задавали заранее.

Рабочие растворы после приготовления перед тем, как приводить их в контакт с ионитами, выдерживали при комнатной температуре в течение 14 сут или при температуре 80 ± 3 °C в стеклянной колбе, снабженной обратным холодильником, на колбонагревателе в течение 4–7 ч в зависимости от концентрации HCl в растворе. Растворы с концентрацией HCl 6 моль/л выдерживали при повышенной температуре в течение 4 ч, а с концентрацией HCl 2 и 4 моль/л – 7 ч.

Эксперименты по изучению сорбции и десорбции родия(III) проводили в статических и динамических условиях.

Эксперименты в статических условиях проводили по следующей методике: навески ионитов с фиксированной влажностью массой 0,15 г (в пересчете на сухой ионит) помещали в колбы вместимостью 50 мл и заливали 15 мл растворов заданного состава, предварительно выдержанных при комнатной или при повышенной температуре. Колбы, содержащие растворы в смеси с ионитами, выдерживали в течение 21–23 сут при периодическом перемешивании либо помещали в термостатируемый шейкер Memmert WNB 14 на определенный промежуток времени. При температуре 20 °C колбы в смеси с ионитами перемешивали (с остановками на ночные часы) в шейкере в течение 80 ч, при 33 °C

– 50 ч, при 47 °С – 35 ч, при 60 °С – 24 ч. Перед приведением в контакт с ионитами и после контакта растворы анализировали на родий(III). При изучении десорбции родия(III) иониты отделяли от проанализированных растворов, промывали 2 М раствором HCl, подсушивали на фильтре, переносили в колбы и заливали десорбирующим раствором того или иного состава. После контакта в течение заданного времени определяли концентрацию родия(III) в десорбате. В некоторых экспериментах навеску ионита после десорбции родия(III) помещали в колбу, заливали царской водкой и после выдержки в течение 3–5 мин дозированно добавляли концентрированную хлорную кислоту. Полученную смесь выдерживали в режиме устойчивого слабого кипения до полного растворения ионита. В получившемся растворе определяли концентрацию родия(III).

Значения емкости ионита рассчитывали по уравнениям:

$$E = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m} \quad (7)$$

и

$$E_{об} = \frac{E}{V_{уд}}, \quad (8)$$

где E – емкость ионита, ммоль/г;

$E_{об}$ – объемная емкость ионита, ммоль/л;

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

V – объем раствора, мл;

m – масса навески ионита, г;

$V_{уд}$ – удельный объем ионита, мл/г.

Расчёт удельного количества десорбированного из ионита родия(III):

$$D = \frac{C_p \cdot V}{m}, \quad (9)$$

где D – удельное количество десорбированного из ионита родия(III), ммоль/г.

Значения коэффициентов распределения D рассчитывали по уравнению:

$$D = \frac{E_{об}}{C_p} \quad (10)$$

Кинетику сорбции родия(III) изучали по методу ограниченного объема. При изучении кинетики сорбции в стакан вводили исходный раствор объемом 100 мл или 200 мл, стакан с раствором помещали в термостат и выдерживали до достижения заданной температуры. Затем навеску ионита 1 г (в пересчете на сухую массу) определенного зернения помещали в ячейку с отверстиями, конструкция которой приведена в [142], укрепленную на оси механической мешалки, и приводили в контакт с раствором, после чего сразу включали мешалку. Под действием центробежной силы раствор засасывался через дно внутрь ячейки и затем через боковые отверстия выбрасывался в стакан, проходя при этом сквозь слой ионита. Через определенные промежутки времени (t) отбирали пробы раствора и анализировали на содержание родия(III). Суммарный объем проб не превышал 10 % от общего объема раствора. Отсчет времени начинали с момента приведения ионита в контакт с раствором. Из данных о влиянии зернения ионитов, интенсивности перемешивания на кинетику сорбции, по характеру зависимостей F от $\sqrt{t}$, $-\lg(1-F)$ от t , Bt от t и по результатам обработки экспериментальных данных по описывающим кинетику сорбции моделям: внутридиффузионной, псевдопервого порядка – зависимости $\ln(E_p - E_t)$ от t и псевдовторого порядка – зависимости $1/(E_p - E_t)$ от t , определяли стадию, лимитирующую скорость процесса.

Степень достижения равновесия в момент времени (t) определяли из следующего уравнения:

$$F = \frac{E_t}{E_p}, \quad (11)$$

где F – степень достижения равновесия;

E_t – емкость ионита в момент времени, ммоль/г (ммоль/л);

E_p – равновесная емкость, ммоль/г (ммоль/л).

В тех случаях, когда скорость сорбции родия(III) лимитируется внутренней диффузией, расчет эффективных коэффициентов диффузии родия(III) при сорбции проводили на основании уравнения Бойда-Адамсона-Майерса [143, 144]:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D \cdot \pi^2 n^2 \cdot t}{r_0^2}\right), \quad (12)$$

где D – эффективный коэффициент диффузии, см²/с;

$n = 1, 2, 3 \dots$ – числа натурального ряда;

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

$$r_0 = 0,435 \cdot (r_{max} + r_{min}), \quad (13)$$

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

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

Зависимости значений F от величины Bt табулированы [145]. Таким образом, при расчете значений эффективных коэффициентов диффузии в зерне ионита для каждого экспериментально найденного значения F , соответствующего промежутку времени t , по таблице может быть найдено значение безразмерного параметра времени Bt и построена зависимость Bt от t , а по тангенсу угла наклона определена величина B , а из нее значение эффективных коэффициентов диффузии по уравнению:

$$D = B \cdot r_0^2 / \pi^2 \quad (14)$$

В тех случаях, когда определенное влияние на скорость сорбции родия(III) может оказывать скорость химической реакции, для обработки данных по кинетике использовали уравнения псевдопервого (15) и псевдовторого порядка (16) [144, 146]:

$$E_t = E_p \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}), \quad (15)$$

где k_1 – константа скорости химической реакции псевдопервого порядка.

$$E_t = \frac{t}{\left(\frac{I}{k_2 \cdot E_p^2} + \frac{t}{E_p}\right)}, \quad (16)$$

где k_2 – константа скорости химической реакции псевдовторого порядка.

Те же уравнения использовали при обработке данных по кинетике десорбции. При этом за E_p принимали удельное количество десорбированного

родия при условии его полной десорбции, а за E_t – удельное количество десорбированного родия за время t .

Значения эффективной энергии активации сорбционных процессов (E_a , кДж/моль) рассчитывали на основании температурной зависимости эффективных коэффициентов диффузии (D , см²/с) или на основании температурной зависимости констант химической реакции псевдопервого (k_1) и псевдовторого порядка (k_2) по уравнению Аррениуса.

Кинетику десорбции родия(III) из предварительно насыщенного до определенной емкости ионита после сорбции изучали так же, как и при изучении кинетики сорбции, по методу ограниченного объема. Ионит после сорбции предварительно промывали 2 М раствором HCl, подсушивали на фильтре, помещали в ячейку, приводили в контакт с раствором тиомочевины 70 г/л в 1 М HCl, после чего сразу включали мешалку и далее проводили те же операции, что и при изучении кинетики сорбции.

Эксперименты по сорбции и десорбции родия(III) в статических условиях в двухступенчатом режиме проводили следующим образом: в колбу вводили раствор объемом 30 мл и ионит массой 0,3 г (в пересчете на сухую массу). Ионит и раствор перемешивали механической мешалкой в колбе, помещенной в термостат, в течение 4 ч (время контакта ионита с раствором на одной ступени) при заданной температуре при скорости вращения мешалки 300 об·мин⁻¹. По истечении указанного времени контакта ионит отделяли от раствора и раствор анализировали на родий(III). Затем к раствору добавляли навеску свежего ионита и описанные выше операции повторяли.

Опыты в динамических условиях проводились в стеклянной колонке, содержащей 7 мл ионита фракции 0,2–0,63 мм при соотношении высоты слоя ионита к диаметру колонки 10:1. Средняя объемная скорость пропускания раствора при сорбции и десорбции составляла ~7 мл/ч, или 1 уд. об./ч (уд. об. – удельный объем, т. е. объем раствора, отнесенный к объему находящегося в колонке ионита). При осуществлении операции сорбции и десорбции при повышенной температуре

колонку помещали в термостат Ultrathermostat Type 657 (MTA Kutesz). Пробы раствора отбирали на выходе колонки и анализировали на родий(III) по методикам, приведённым ниже.

2.3 Методы анализа

Концентрацию родия(III) в индивидуальных растворах и растворах, содержащих ионы других металлов, определяли фотоколориметрическим методом, основанным на измерении светопоглощения комплекса родия(III) с иодидом олова(II) [147].

Методика заключалась в следующем: аликвоту исследуемого раствора помещали в мерную колбу на 10 мл. К аликвоте добавляли 2 мл 20 %-го раствора KI и нагревали на кипящей водяной бане в течение 15 мин, охлаждали и добавляли 2 мл 20 %-го раствора SnCl_2 в HCl, затем снова нагревали в течение 5 мин. По истечении указанного времени колбу снимали с водяной бани и охлаждали. Объем раствора после охлаждения доводили до метки дистиллированной водой. Оптическую плотность раствора измеряли при 440 нм на фотоколориметре КФК-2МП и КФК-3-«ЗОМЗ» в кювете с толщиной слоя 1 см. Раствор сравнения – дистиллированная вода. Содержание родия(III) в растворах определяли по калибровочному графику.

Стандартный раствор родия для фотоколориметрического определения готовили по методике [147] путем сплавления порошка металлического родия с пиросульфатом калия с последующим растворением плава в растворе хлороводородной кислоты.

Для построения графика был приготовлен раствор, содержащий 0,2 ммоль/л родия в 1 М HCl. Отбирали пробы 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1 и 1,2 мл, проводили анализ на родий(III) по описанной выше методике. Далее была построена зависимость оптической плотности от содержания родия(III) в пробе, которая представлена на рис. 7. Калибровочный график периодически проверялся.

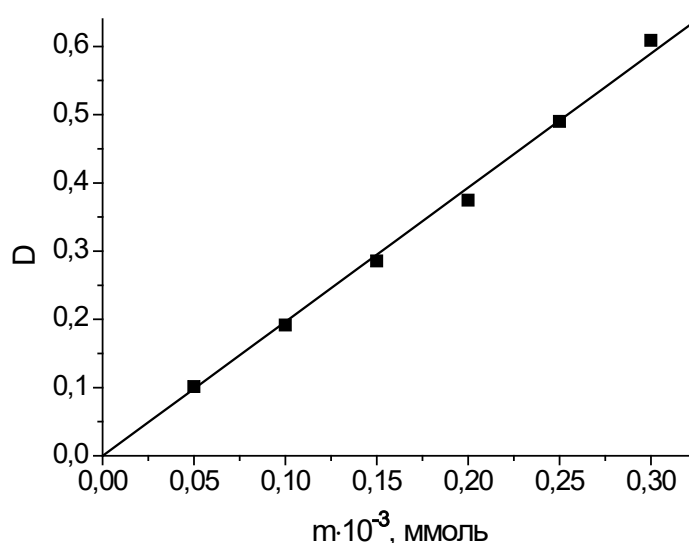


Рисунок 7 – Калибровочный график для определения концентрации родия(III) в растворах

Погрешность определения родия(III) в растворах колебалась в зависимости от его концентрации: в растворах с умеренным и относительно высоким содержанием не превышала 3 %, в растворах с низкой концентрацией достигала 6 %, предел обнаружения родия(III) составил $\sim 0,02$ ммоль/л (~ 2 мг/л).

Для определения родия(III) в тиомочевинных десорбатах использовали тот же фотоколориметрический метод, но после предварительного разложения тиомочевинного комплекса. Методика заключалась в следующем: 1 мл раствора помещали в стеклянный стаканчик, добавляли 1 мл концентрированной HNO_3 . Стаканчик грели 5 мин на плитке, далее добавляли 3 мл концентрированной HCl и кипятили еще около 3 мин до полного прекращения выделения газа. Обработку раствором HCl повторяли. Полученный раствор количественно переносили в мерную колбу вместимостью 10 мл (при необходимости разбавляли) и анализировали родий(III) по описанной выше методике. Естественно, при определении родия(III) в тиомочевинных десорбатах погрешность его определения возрастала.

Электронные спектры поглощения растворов снимали на спектрофотометрах Shimadzu UV2400 и СФ-2000 в кварцевых кюветах с толщиной слоя 1 см.

Спектры диффузного отражения образцов были сняты к.х.н. Захаровой Н. В. на спектрофотометре Specord M40 с фотометрическим шаром на кафедре химической нанотехнологии и материалов электронной техники СПбГТИ(ТУ). В качестве эталона сравнения был использован оксид магния.

Спектры комбинационного рассеяния образцов были сняты сотрудниками ресурсного центра «Оптические и лазерные методы исследования вещества» научного парка СПбГУ под руководством зам. директора, к.ф.-м.н. Поволоцкой А. В. на экспресс-рамановском спектрометре Senterra (Bruker) (геометрия эксперимента: рассеяние назад, лазер твердотельный, длина волны 785 нм, мощность 1мВт под объективом, дифракционная решетка 400 шт/мм, диапазон 90–3690 см^{-1} , объектив 50х (числовая апертура 0,75), апертура 25x1000 мкм (прямоугольная), время съемки однократного спектра от 40 до 100 секунд, число повторов от 6 до 18 штук).

Определение содержания серы в тиомочевинных комплексах родия(III) проводили по следующей методике [148]: навеску комплекса сплавляли со смесью Эшка (смесь двух частей MgO и одной части Na_2CO_3) в фарфоровом тигле в муфельной печи при температуре 800 °С в течение 2 ч. При этом происходило окисление серы и образовывались растворимые сульфаты магния и натрия. Спек растворяли в горячей воде, затем добавляли раствор хлорида бария. Полученный осадок сульфата бария выдерживали на водяной бане в течение 30 мин при температуре, близкой к кипению. Далее его отфильтровывали и промывали горячей водой. Влажный фильтр с осадком помещали в фарфоровый тигель, высушивали и обугливали. После этого тигель с осадком помещали в муфельную печь и прокаливали при температуре 800 °С в течение 20 мин. Затем вынимали тигель из печи, охлаждали и взвешивали. По массе осадка BaSO_4 рассчитывали количество серы в образце.

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Изучение влияния температуры и времени выдерживания родийсодержащих хлоридных растворов на формы нахождения в них родия(III)

Как будет показано ниже, при пропускании родийсодержащих хлоридных растворов, после приготовления выдержанных в течение 14 сут при комнатной температуре, даже через наиболее избирательные к нему иониты, глубокое извлечение родия не достигалось, проскок родия в количестве $\sim 20\%$ от его исходной концентрации наблюдался уже в первых порциях пропущенного раствора. Исходя из литературных данных, недоизвлечение родия(III) может быть связано с тем, что в этих растворах он находится в форме малоактивных кинетически инертных аквахлоридных комплексов, реакции аниции в которых протекают с крайне низкой скоростью. Согласно данным [111], предварительное выдерживание многокомпонентных хлоридных растворов при повышенной температуре позволяет увеличить степень извлечения родия(III) при сорбции на слабоосновных анионитах. Вообще, хорошо известно, что повышение температуры приводит к ускорению химических реакций, в том числе реакций комплексообразования. Есть основания предположить, что положительный эффект, достигнутый в работе [111], обусловлен тем, что выдерживание растворов при высокой температуре привело к превращению аквахлоридных комплексов родия(III) в координационно насыщенный гексахлоридный комплекс, к которому, исходя из общих соображений, аниониты должны проявлять более высокое сродство, чем к сильногидратированным кинетически инертным аквахлоридным комплексам. Если это предположение справедливо, можно было бы надеяться, что выдерживание родийсодержащих растворов при повышенной температуре приведет к увеличению скорости и полноты реакций обмена молекул воды во внутренней координационной сфере аквахлоридных комплексов родия(III) на Cl^- -ионы и к переводу основной части находящегося в растворах родия(III) в

гексахлоридный комплекс, что, свою очередь, позволит повысить глубину извлечения родия(III) при контакте растворов с ионитами. В связи этим нам представлялось целесообразным рассмотреть влияние температуры и времени выдерживания родийсодержащих хлоридных растворов на формы нахождения в них родия(III).

Существенную информацию о том, в виде каких комплексов родий(III) присутствует в тех или иных хлоридных растворах, могут дать электронные спектры поглощения. Каждый аквахлоридный и хлоридный комплекс родия(III) имеет свой характерный электронный спектр (табл. 2). В связи с этим для исследования влияния времени и температуры выдерживания родийсодержащих хлоридных растворов на изменение состояния в них родия(III) и был применен метод электронной спектроскопии. Основные исследования были проведены на растворах с одной и той же концентрацией родия(III) 5 ммоль/л с концентрацией HCl 2, 4, 6 моль/л и растворах с той же концентрацией родия(III), содержащих одновременно HCl и NH₄Cl с различным их соотношением, но с одинаковой суммарной концентрацией Cl⁻-иона 4 моль/л. Родий вводили в растворы в виде раствора трихлорида родия(III).

Выдерживание свежеприготовленных растворов при комнатной температуре проводили в течение разных промежутков времени, продолжительность их выдерживания при повышенных температурах в первой серии экспериментов составила 7 ч.

Таблица 2 – Оптические характеристики гексахлоридного и аквахлоридных комплексов родия(III) в растворе [7, 9]

Комплекс	Длина волны, соответствующая максимуму, λ , нм	
$[\text{RhCl}_6]^{3-}$	518	412
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$	503–507	400
цис- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$	484	384
транс- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$	492	393
фац- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$	474	367
мер- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$	471	370
цис- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$	448	349
транс- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$	450	357
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$	420	327
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	392, 393	303–311

Снятые электронные спектры растворов приведены на рис. 8–13.

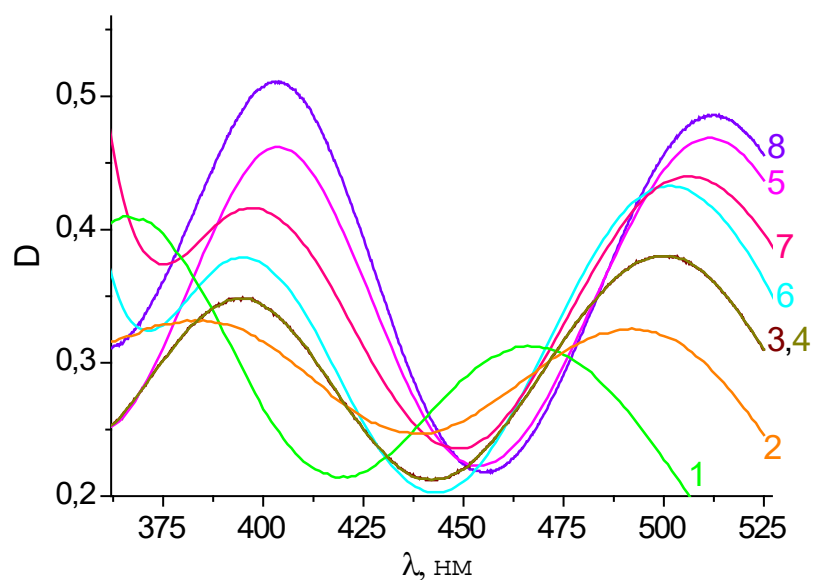


Рисунок 8 – Электронные спектры поглощения 4 М растворов HCl с концентрацией родия(III) 5 ммоль/л: свежеприготовленного (1), выдержанных при комнатной температуре в течение 1 (2), 23 (3), 56 (4) и 389 (5) сут и при температуре 40 (6), 60 (7) и 80 (8) °С в течение 7 ч

Как следует из рис. 8, в спектре свежеприготовленного 4 М раствора HCl присутствуют две полосы поглощения с максимумами при 367 и 467 нм. Согласно табл. 2, максимум на первой полосе поглощения соответствует форме $\text{фак-}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ (367 нм), а максимум на второй полосе находится между максимумами полос, соответствующим формам $\text{цис-}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ (448 нм) или $\text{транс-}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ (450 нм), и $\text{мер-}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ (471 нм) или $\text{фак-}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ (474 нм). Таким образом, в свежеприготовленном 4 М растворе HCl родий(III) находится преимущественно в форме нейтрального аквахлоридного комплекса мер- или $\text{фак-}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ и частично в форме положительно заряженного комплекса транс- или $\text{мер-}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$. При выдерживании раствора при комнатной температуре в течение 1 сут происходит смещение полос поглощения в длинноволновую область, и в спектре проявляются две полосы поглощения с максимумами уже при 381 нм и 492 нм, первый из которых находится между максимумами полос, характерных для комплексов $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ (фак- – 367 нм, мер- – 370 нм) и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ (цис- – 384 нм, транс- – 393 нм), второй соответствует комплексу $\text{транс-}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ (492 нм). При выдерживании раствора в течение 23 сут происходит дальнейшее смещение максимумов полос поглощения в длинноволновую область. Максимум на первой из полос проявляется при длине волны 394 нм, а на второй – 498 нм, что находится между значениями максимумов полос, приписываемых комплексам $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ (цис- – 384 и 484 нм, транс- – 393 и 492 нм) и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ (400 и 503–507 нм). Выдерживание раствора в течение 56 сут не приводит к смещению максимумов полос поглощения по сравнению со спектром раствора, выдержанного в течение 23 сут.

В спектре раствора, выдержанного при комнатной температуре в течение 389 сут, присутствуют интенсивные полосы поглощения с максимумами при 403 и 511 нм. Данные максимумы расположены между максимумами полос, приписываемых комплексам $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ (400 и 503–507 нм) и $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ (412 и 518 нм). Таким образом, в 4 М растворе HCl, выдержанном в течение 389 сут при комнатной температуре, родий(III) присутствует в форме двух комплексов:

координационно насыщенного гексахлоридного комплекса $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и моноаквапентахлоридного комплекса $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$.

Спектры раствора того же состава после выдерживания в течение 7 ч при температурах 40 °C и 60 °C практически идентичны. На них присутствуют полосы поглощения с максимумами 396 и 501 нм (40 °C) и 397 и 506 нм (60 °C), которые расположены в диапазоне длин волн, характерных для комплексов транс- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ (393 нм) и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ (400 и 503–507 нм). Существенно более глубокие изменения наблюдаются в спектре раствора, выдержанного при температуре 80 °C в течение того же времени. Он практически совпадает со спектром раствора, выдержанного при комнатной температуре в течение 389 сут, при том, что максимумы на его полосах поглощения незначительно сдвинуты в длинноволновую область (404 и 513 нм против 403 и 511 нм соответственно). Таким образом, в 4 М растворе HCl, после приготовления выдержанном при температуре 80 °C в течение 7 ч, родий(III) присутствует в форме координационно насыщенного гексахлоридного комплекса $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и моноаквапентахлоридного комплекса $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ при несколько большей доле первого из них по сравнению с раствором, который более года выдерживался при комнатной температуре.

Далее были сняты спектры 6 М растворов HCl с той же концентрацией родия(III), равной 5 ммоль/л (рис. 9). Как следует из рис. 1, приведенном в аналитическом обзоре, в 6 М растворе HCl в условиях достижения равновесия часть родия(III) должна находиться в форме гексахлоридного комплекса $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, часть – в форме комплекса $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$.

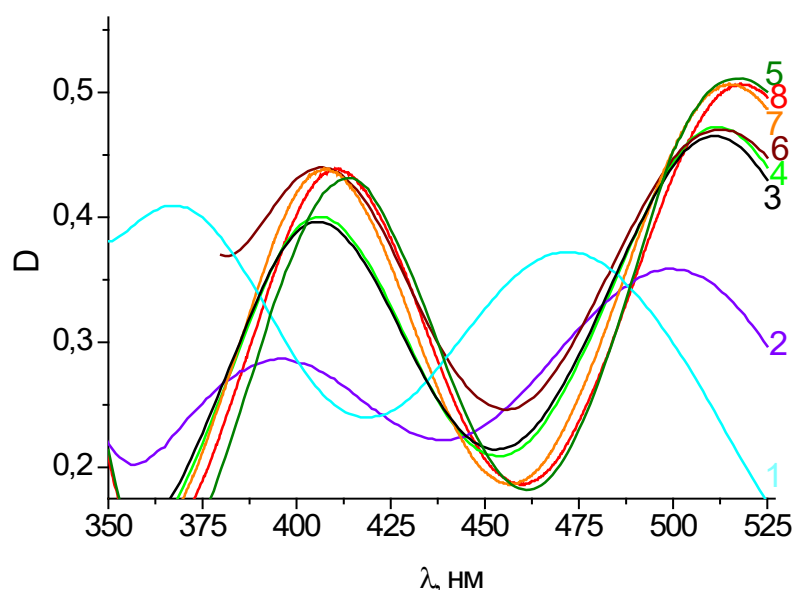


Рисунок 9 – Электронные спектры поглощения 6 М растворов HCl с концентрацией по родию(III) 5 ммоль/л: свежеприготовленного (1) и выдержанных при комнатной температуре в течение 7 ч (2), 21 (3), 34 (4) и 370 сут (5) сут при температуре 40 (6), 60 (7) и 80 (8)°С в течение 7 ч

В спектре свежеприготовленного 6 М раствора HCl (рис. 9) имеются две полосы поглощения с максимумами при 368 и 471 нм. Согласно табл. 2, положение максимумов на первой и второй полосах спектра в целом соответствуют форме $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ (фац- – 367 и 474 нм, мер- – 370 и 471 нм). При выдерживании раствора при комнатной температуре в течение 7 ч полосы поглощения в спектре смещаются в длинноволновую область, максимумы на них приходятся на длины волн 397 и 500 нм, что находятся между положением максимумов полос поглощения, характерных для комплексов $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ (цис - – 384 и 484 нм, транс- – 393 и 492 нм) и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ (400, 503–507 нм). При увеличении продолжительности выдерживания раствора характерные полосы на спектрах поглощения и дальше смещаются в длинноволновую область, т.е. реакции анации аквахлоридных комплексов углубляются. Не вдаваясь детально в описание спектров, отметим только, что в растворе, выдержанном при комнатной температуре в течение 21 и 34 сут, преобладающими формами нахождения родия(III) уже являются комплексы $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ и $[\text{RhCl}_6]^{3-}$. При более

продолжительном выдерживании (более года) 6 М раствора HCl при комнатной температуре родий(III) практически полностью переходит в форму координационно насыщенного хлоридного комплекса $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, максимумы на полосах спектра поглощения которого приходятся на длины волн 412 и 518 нм. К тому же эффекту приводит выдерживание раствора в течение 7 ч при температуре 80 °С. Выдерживание раствора в течение такого же времени при температурах 40 и 60 °С не обеспечивает полного перевода родия(III) в форму $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, максимумы на полосах спектров, снятых при температуре 40 °С (406 и 512 нм) и 60 °С (408 и 514 нм), расположены между максимумами полос, приписываемых комплексам $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ (400 и 507 нм) и $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ (412 и 518 нм).

Сравнение результатов, полученных при снятии спектров 4 и 6 М родийсодержащих растворов HCl, позволяет сделать заключение, что выдерживание растворов при повышенной температуре позволяет существенно ускорить переход аквахлоридных комплексов родия(III) в гексахлоридный или в моноаквапентахлоридный, содержащий во внутренней координационной сфере только одну молекулу воды, т.е. ускорить достижение состояния равновесия, а наибольший эффект достигается при выдерживании растворов при температуре не менее 80 °С. Более того, оказалось, что в 6 М растворе HCl в условиях достижения равновесия родий(III) полностью находится в форме комплекса $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, в то время как согласно литературным данным, приведенным в работе [1] (рис. 1), родий(III) при этих условиях должен присутствовать в виде смеси двух комплексов $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$.

Интересным представлялось оценить, как скажется время и температура выдерживания растворов на состояние родия(III) в 2 М растворе HCl. Электронные спектры поглощения родийсодержащего 2 М раствора HCl приведены на рис. 10.

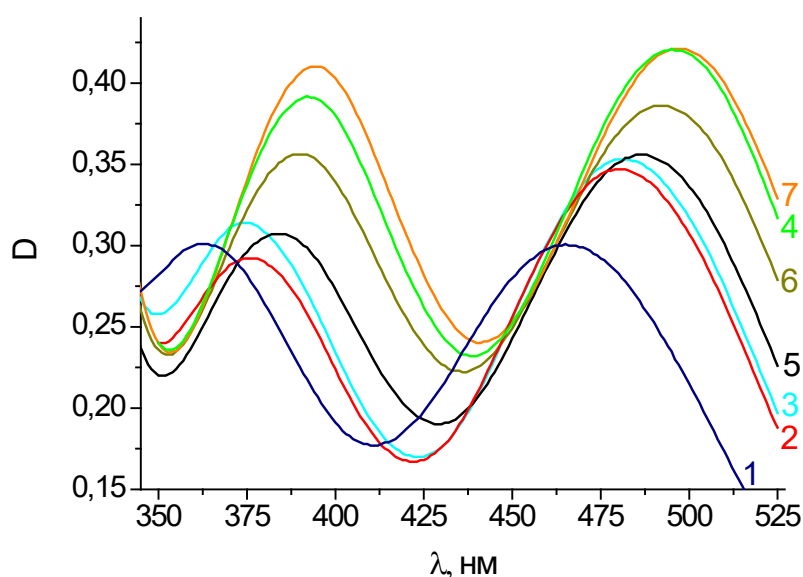


Рисунок 10 – Электронные спектры поглощения 2 М растворов HCl с концентрацией по родию(III) 5 ммоль/л: свежеприготовленного (1) и выдержанных при комнатной температуре в течение 7 (2), 23 (3) и 408 сут (4) и при температуре 80 °С в течение 2 (5), 4 (6), 7 (7) ч

Как видно из рис. 10, в спектре 2 М раствора HCl, выдержанного при комнатной температуре в течение 7 ч, присутствуют две полосы поглощения с максимумами при 363 и 464 нм, что свидетельствует о присутствии в растворе двух комплексов родия(III) $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2^+$ (цис- – 349 и 448 нм, транс- – 357 и 450 нм) и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ (фац- – 367 и 474 нм, мер- – 370 и 471 нм). Спектры раствора, выдержанного при комнатной температуре в течение 7 и 23 сут идентичны (полосы поглощения с максимумами 374 и 481 нм) и свидетельствуют о присутствии родия(III) в форме аквахлоридных комплексов $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$. На спектре раствора, выдержанного при комнатной температуре в течение 408 сут, имеются две полосы поглощения с максимумами при 393 и 495 нм, что свидетельствует о том, что основной формой нахождения в нем родия(III) является комплекс $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$, на спектре которого, согласно данным табл. 2, должны присутствовать полосы с максимумами при 384 или 393 и 484 или 492 нм для цис- и транс-комплексов соответственно. Спектр раствора, выдержанного при температуре 80 °С в течение 7 ч, в целом схож со спектром раствора, выдержанного

при комнатной температуре в течение 408 сут, при том, что максимумы на его полосах поглощения (394 нм и 498 нм) несколько сдвинуты в длинноволновую область, что свидетельствует о том, что в этом растворе наряду с комплексом $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ присутствует и комплекс $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$, в спектре которого максимумы на полосах поглощения должны соответствовать 400 и 503–507 нм. На спектрах раствора, выдержанного при температуре 80 °С в течение 2 и 4 ч, присутствуют полосы с максимумами при 384 и 487 нм и 390 и 492 нм соответственно, что соответствует присутствию в них родия(III) преимущественно в форме комплекса $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$.

Таким образом, независимо от концентрации HCl, выдерживание родийсодержащего раствора при температуре 80 °С в течение 7 ч существенно ускоряет реакции анации аквахлоридных комплексов родия(III) и достижение равновесного состояния. В то же время степень замещения молекул воды на Cl^- -ионы в комплексах родия(III), присутствующих в конечных равновесных растворах, определяется концентрацией хлороводородной кислоты, по крайней мере, в рассмотренном интервале ее концентраций: в 6 М растворе HCl родий(III) находится в форме комплексов $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, в 4 М растворе – смеси комплексов $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$, в 2 М растворе – смеси комплексов $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$.

При снятии спектров родийсодержащих 2 М растворов HCl были получены данные о влиянии времени выдерживания растворов при температуре 80 °С на формы нахождения родия(III). Необходимо было оценить, как влияет время выдерживания растворов при температуре 80 °С на изменение состояния родия(III) в 4 М и 6 М растворах HCl. Полученные данные приведены на рис. 11 и 12.

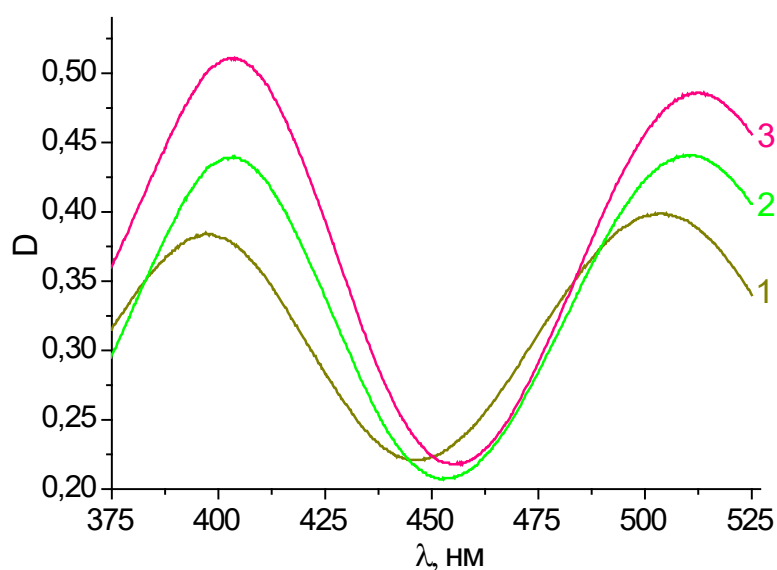


Рисунок 11 – Электронные спектры поглощения 4 М растворов HCl с концентрацией по родию(III) 5 ммоль/л, выдержанных при температуре 80 °С в течение 2 (1), 4 (2), 7 (3) ч

В спектре родийсодержащего 4 М раствора HCl, выдержанного при температуре 80 °С в течение 2 ч, проявляются полосы поглощения с максимумами при 397 нм и 503 нм (рис. 11), которые можно приписать присутствию комплексов $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ и $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5^{2-}$, спектры которых согласно табл. 2 имеют полосы поглощения с максимумами при 384–393 и 484–492 и 400 и 503–507 нм соответственно. Максимумы на полосах поглощения спектра раствора, выдержанного при температуре 80 °С в течение 4 ч, соответствуют длинам волн 402 и 511 нм, а раствора, выдержанного при той же температуре в течение 7 ч – 403 и 512 нм, что свидетельствует о том, что в этих растворах родий(III) находится в форме $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ (400 и 503–507 нм) и $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ (412 и 518 нм).

Эти данные позволяют сделать заключение, что для установления равновесия в родийсодержащих растворах с концентрацией HCl 4 моль/л время их выдерживания при температуре 80 °С должно составлять 4–7 ч.

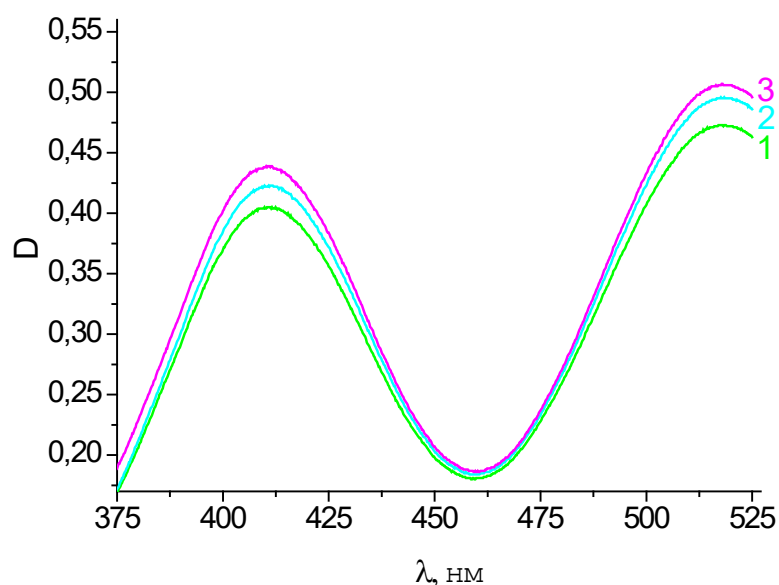


Рисунок 12 – Электронные спектры поглощения 6 М растворов HCl с концентрацией по родию(III) 5 ммоль/л, выдержанных при температуре 80 °С в течение 2 (1), 4 (2), 7 (3) ч

В спектре 6 М раствора HCl (рис. 12), выдержанного при температуре 80 °С в течение 2 ч, присутствуют полосы с максимумами при 410 нм и 517 нм, что свидетельствует о том, что преобладающей формой нахождения родия(III) в этом растворе является комплекс $[\text{RhCl}_6]^{3-}$. Однако переход родия(III) в эту форму при 2-х часовом выдерживании при температуре 80 °С еще неполный, часть его может находиться в форме комплекса $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$. При увеличении времени выдерживания раствора до 4 ч родий(III) практически полностью переходит в форму координационно насыщенного хлоридного комплекса $[\text{RhCl}_6]^{3-}$: в его спектре присутствуют две полосы поглощения с максимумами при 412 и 518 нм. Положение полос поглощения в спектре раствора, выдержанного в течение 7 ч, то же, что и в спектре раствора, выдержанного в течение 4 ч, при некотором повышении их интенсивности. Из этого следует, что для полного перевода родия(III) в комплекс $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ в 6 М растворе HCl достаточно выдерживать раствор при температуре 80 °С в течение 4 ч.

В отработанных аффинажных растворах источником хлорид-иона может быть не только хлороводородная кислота, но и хлорид аммония. Представляло

несомненный интерес рассмотреть, как скажется замена HCl на NH_4Cl при сохранении постоянной концентрации Cl^- -иона (4 моль/л) на формы нахождения родия(III) в растворах, выдержанных как при комнатной температуре, так и при температуре 80 °С. Электронные спектры поглощения комплексов родия(III) в 4 М растворе HCl , в растворе смеси 3 М HCl и 1 М NH_4Cl , растворе смеси 2 М HCl и 2 М NH_4Cl и растворе смеси 1 М HCl и 3 М NH_4Cl приведены на рис. 13.

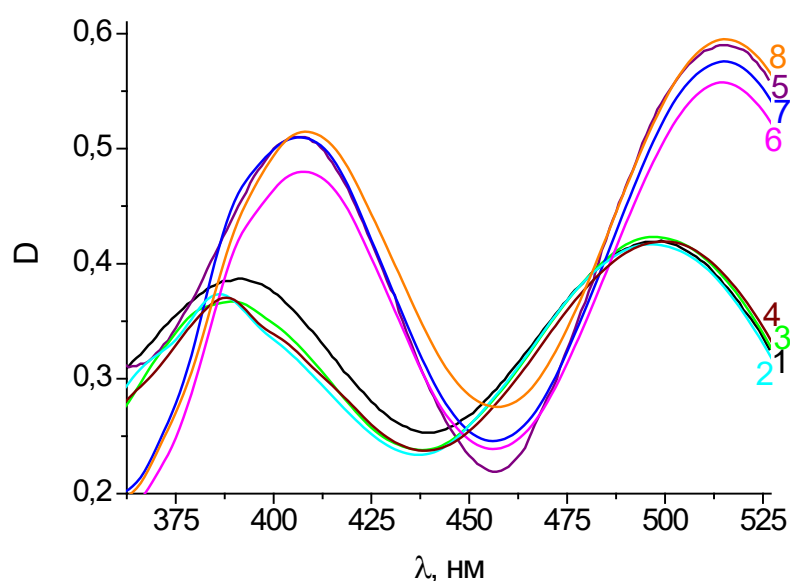


Рисунок 13 – Электронные спектры поглощения 4 М растворов HCl (1, 5), растворов смеси 3 М HCl и 1 М NH_4Cl (3, 7), растворов смеси 2 М HCl и 2 М NH_4Cl (2, 6) и растворов смеси 1 М HCl и 3 М NH_4Cl (4, 8) с концентрацией по родию(III) 5 ммоль/л, выдержанных при комнатной температуре в течение 15 сут (1, 2, 3, 4) и при температуре 80 °С в течение 7 ч (5, 6, 7, 8)

Исходя из данных на рис. 13, положение полос поглощения в спектрах растворов родия(III) в 4 М HCl и в растворах с различным соотношением HCl и NH_4Cl (от 3 к 1 до 1 к 3), но при поддержании неизменной суммарной концентрации Cl^- -иона 4 моль/л, при одинаковых условиях подготовки растворов практически совпадает. Таким образом, доминирующим фактором, от которого зависит состояние родия(III) в хлоридных растворах при условии одинаковой

предварительной подготовки растворов, является суммарная концентрация Cl^- -иона.

3.2 Равновесие сорбции родия(III)

Поскольку чисто хлоридные комплексы родия(III) $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ должны быть слабее гидратированы, чем аквахлоридные, и, к тому же, они более лабильны, представлялось, что перевод аквахлоридных комплексов родия(III) в хлоридные или в аквахлоридные, но с большей степенью замещения молекул воды на Cl^- -ион, а именно, в моноаквапентахлоридный комплекс $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$, позволит повысить полноту сорбционного извлечения родия(III) из хлоридных растворов. В связи с этим было принято решение провести сравнительное изучение сорбции родия(III) на различных ионитах из хлоридных растворов, выдержанных при комнатной температуре и при температуре 80 °C.

3.2.1 Влияние концентрации хлороводородной кислоты на сорбцию родия(III) из индивидуальных и многокомпонентных хлоридных растворов

В отработанных аффинажных растворах и растворах, образующихся в процессе гидрометаллургической переработки отслуживших свой срок автомобильных катализаторов, концентрация хлороводородной кислоты может колебаться в широких пределах. В связи с этим следующим этапом работы явилась оценка влияния концентрации HCl на сорбцию родия(III) из хлоридных растворов с постоянной концентрацией родия(III) 2 ммоль/л и переменной концентрацией HCl 0,5, 1, 2, 3, 4 и 6 моль/л, в отсутствии и присутствии ионов металлов, обычно присутствующих в реальных производственных растворах, введенных в растворы в виде хлоридов, в концентрации, г/л: Fe(III) 5,0, Al(III) 4,2, Zn(II) 4,0, Sn(IV) 6,0, и выявление наиболее селективных к родию(III) ионитов. Эти металлы, за исключением алюминия, способны к образованию с Cl^- -ионом анионных комплексов, которые могут конкурировать при сорбции с хлоридным и аквахлоридными комплексами родия(III). После приготовления растворы делили

на две части: первую часть растворов выдерживали в течение 14–23 сут при комнатной температуре, вторую часть – при температуре 80 °С в течение 7 ч. После этого растворы приводили в контакт с ионитами. Время контакта – 14 сут при периодическом перемешивании. Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 14 и 15.

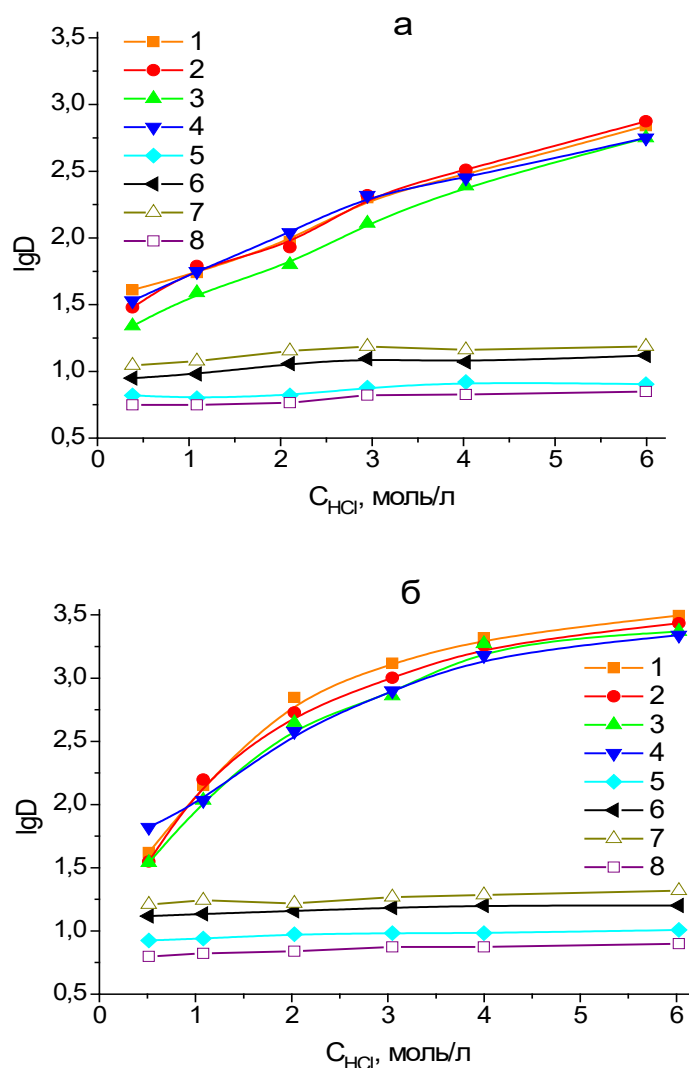


Рисунок 14 – Зависимость коэффициентов распределения родия(III) при сорбции на ионитах S984 (1), S914 (2), S920 (3), S985 (4), A500 (5), A111 (6), S924/K (7) и S924 (8) от концентрации HCl при исходной концентрации родия(III) 0,002 моль/л из растворов, выдержанных при комнатной температуре (а) и растворов, выдержанных при температуре 80 °С (б) в отсутствии ионов посторонних металлов

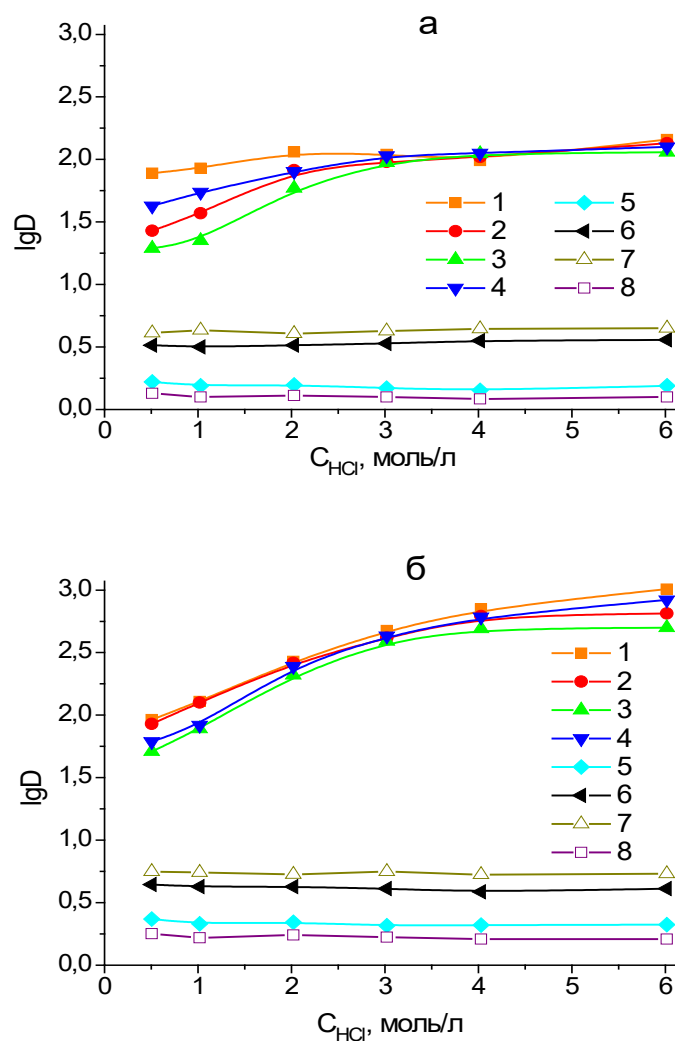


Рисунок 15 – Зависимость коэффициентов распределения родия(III) при сорбции на ионитах S984 (1), S914 (2), S920 (3), S985 (4), A500 (5), A111 (6), S924/K (7) и S924 (8) от концентрации HCl при исходной концентрации родия(III) 0,002 моль/л из растворов, выдержанных при комнатной температуре (а) и растворов, выдержанных при температуре 80 °С (б) в присутствии, г/л: Fe(III) 5,0, Al(III) 4,2, Zn(II) 4,0, Sn(IV) 6,0

Из данных, приведенных на рис. 14 и 15, следует, что наиболее высокой способностью к сорбции родия(III) обладают слабоосновные аниониты на акрилатной матрице с полиэтиленполиаминными функциональными группами S984 и S985 и комплексообразующие иониты S920 и S914 с изо- и тиомочевинными функциональными группами соответственно. При увеличении концентрации HCl коэффициенты распределения родия(III) на данных ионитах возрастают как при сорбции из растворов, выдержанных при комнатной температуре, так и при

сорбции из растворов, выдержанных при температуре 80 °С, в присутствии и отсутствии ионов сопутствующих металлов. При этом коэффициенты распределения родия(III) в присутствии в растворе ионов сопутствующих металлов ниже в ~1,5–3 раза. Предварительное выдерживание растворов при температуре 80 °С приводит к повышению коэффициентов распределения родия(III) при сорбции на ионитах S914 и S920 в ~3–10 раз, S984 и S985 – в 2–8 раза по сравнению с коэффициентами распределения родия(III) при сорбции на тех же ионитах из растворов, выдержанных при комнатной температуре. Возрастание коэффициентов распределения родия(III), по-видимому, связано с увеличением доли родия(III), находящегося в растворах в формах гексахлоридного или моноаквапентахлоридного комплексов, как при повышении концентрации HCl (см. рис. 1), так и при выдерживании раствора при температуре 80 °С (см. данные в разделе 3.1).

Коэффициенты распределения родия(III) на анионитах на стирольной матрице: A500 с группами четвертичного аммониевого основания, A111 с третичными аминогруппами, S924 с тиольными и S924/K, содержащем одновременно тиольные и карбоксильные группы, низки во всем диапазоне концентрации HCl и практически (в пределах погрешности анализа) не зависят от ее концентрации при сорбции из выдержанных как при комнатной, так и при температуре 80 °С растворов.

В дальнейших исследованиях иониты Purolite S924 и S924/K были исключены из рассмотрения в связи их низким сродством к родию(III).

3.2.2 Влияние ионов сопутствующих металлов на сорбцию родия(III)

На следующем этапе работы было изучено влияние на сорбцию родия(III) из хлоридных растворов на ионитах, проявляющих по отношению к нему наиболее выраженное сродство (S984, S985, S914 и S920), железа(III), алюминия(III), цинка(II) и олова(IV), каждого в отдельности. В связи с тем, что в растворах после переработки автомобильных катализаторов достаточно часто присутствует

значительное количество церия(III), также было решено дополнительно изучить и его влияние. Во всех экспериментах концентрация HCl была равной 4 моль/л, а исходная концентрация родия(III) – 2 ммоль/л. Концентрация ионов металлов, вводимых в растворы в виде хлоридов, была равной, г/л: Fe(III) 0,5; 1,0; 2,0; 3,5; 5,0, Al(III) 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,2, Zn(II) 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0, Sn(IV) 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0, Ce(III) 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0. Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 16.

Из приведенных ниже на рис. 16 данных видно, что увеличение концентрации ионов сопутствующих металлов в растворе до значений, на порядок превышающих концентрацию родия(III), не слишком сильно сказывается на способности данных ионитов к сорбции родия(III) из растворов, выдержанных при повышенной температуре. Несколько в большей степени снижаются коэффициенты распределения при сорбции из выдержанных при комнатной температуре растворов. Присутствие ионов Al(III) и Ce(III), не способных к образованию хлоридных комплексов, вообще практически не сказывается на сорбируемости родия(III). Наиболее выраженное отрицательное влияние на сорбируемость родия(III) оказывают Zn(II), Fe(III) и, в меньшей степени, Sn(IV), присутствующие в 4 М растворе HCl преимущественно в форме отрицательно заряженных хлоридных комплексов. Так, например, повышение концентрации Zn(II) от 0,5 до 4,0 г/л приводит к снижению коэффициентов распределения Rh(III) на анионите S984 в 1,5–2 раз, Fe(III) от 0,5 до 5,0 г/л – в 1,2–1,4 раза, Sn(IV) от 0,5 до 6,0 г/л – в 1,1–1,2 раза. Естественно, при совместном присутствии в растворах всех рассмотренных сопутствующих родию(III) компонентов эффект их отрицательного действия на сорбцию родия(III) должен усиливаться.

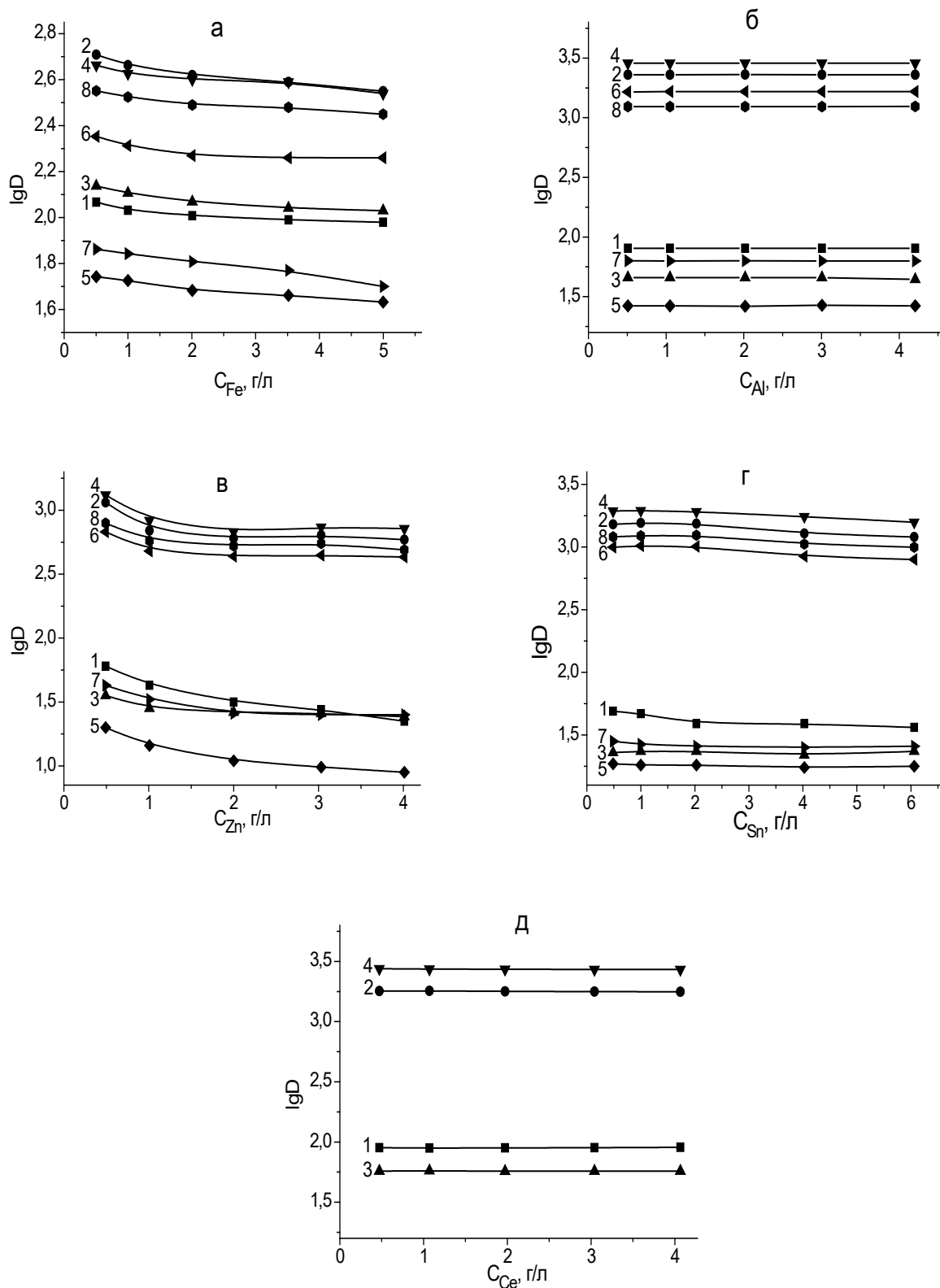


Рисунок 16 – Зависимость коэффициентов распределения родия(III) при сорбции на ионитах S984 (1, 2), S914 (3, 4), S920 (5, 6), S985 (7, 8) от концентрации Fe(III) (а), Al(III) (б), Zn(II) (в), Sn(IV) (г) из 4 М растворов HCl, выдержанных при комнатной температуре (1, 3, 5, 7) и из растворов, выдержанных при температуре 80 °C (2, 4, 6, 8)

3.2.3 Изотермы сорбции родия(III) из его индивидуальных и многокомпонентных хлоридных растворов

Данные о влиянии концентрации HCl и ионов посторонних металлов на сорбцию родия(III) на ионитах с различными функциональными группами, приведенные в разделах 3.2.1 и 3.2.2, получены при приведении ионитов в контакт с растворами с постоянной исходной концентрацией родия(III). В то же время, значения емкости ионитов при прочих равных условиях зависят и от концентрации сорбируемых компонентов. В связи с этим для более полной оценки избирательности и емкостных характеристик исследуемых ионитов А500, А111, S984, S985, S920 и S914 по отношению к родию(III) при сорбции из растворов с различной концентрацией хлороводородной кислоты, а также оценки влияния на них способа подготовки растворов перед сорбцией были сняты изотермы сорбции родия(III) из хлоридных растворов. На данном этапе исследований сорбция проводилась из индивидуального 4 М раствора HCl и из растворов с концентрацией HCl 2, 4 и 6 моль/л в присутствии смеси сопутствующих компонентов с концентрацией, г/л: Fe(III) 5,0, Al(III) 4,2, Zn(II) 4,0, Sn(IV) 6,0. Концентрация родия(III) в исходных растворах изменялась от 0,5 до 3 ммоль/л. Первая серия экспериментов проводилась из модельных растворов, выдержанных после приготовления при комнатной температуре в течение 14 сут, вторая – из растворов, предварительно выдержанных при температуре 80 °С в течение 7 ч. Следует отметить, что, как показали предварительные эксперименты, заданного времени контакта ионитов с растворами (14 сут) с избытком хватает для установления равновесия при сорбции из растворов, выдержанных при повышенной температуре, в то время как изотермы сорбции из растворов, предварительно выдержанных при комнатной температуре, сняты не при соблюдении условия установления равновесия, а в режиме реального времени (14 сут), поэтому их можно трактовать как условные или эффективные изотермы.

Полученные данные представлены на рис. 17 и 18.

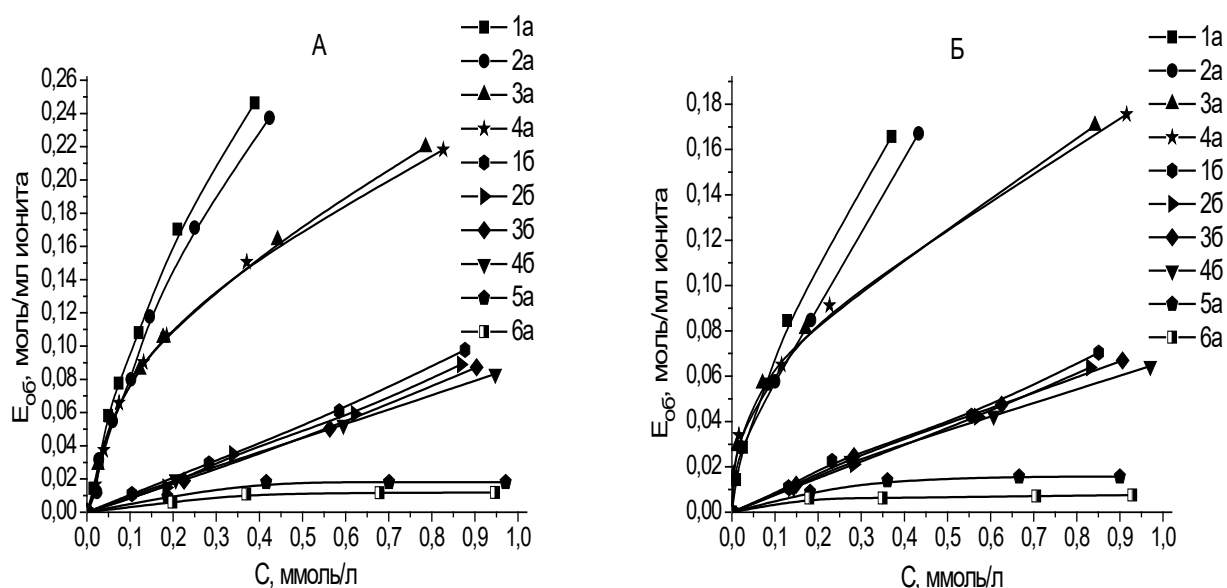


Рисунок 17 – Изотермы сорбции родия(III) на ионитах S984 (1а, 1б), S985 (2а, 2б), S914 (3а, 3б), S920 (4а, 4б), A111 (5а) и A500 (6а) из 4 М HCl в отсутствии (А) и в присутствии (Б), г/л: Fe(III) 5,0, Al(III) 4,2, Zn(II) 4,0, Sn(IV) 6,0, предварительно выдержанных при температуре 80 °С в течение 7 ч (1а, 2а, 3а, 4а, 5а, 6а) и при комнатной температуре в течение 14 сут (1б, 2б, 3б, 4б)

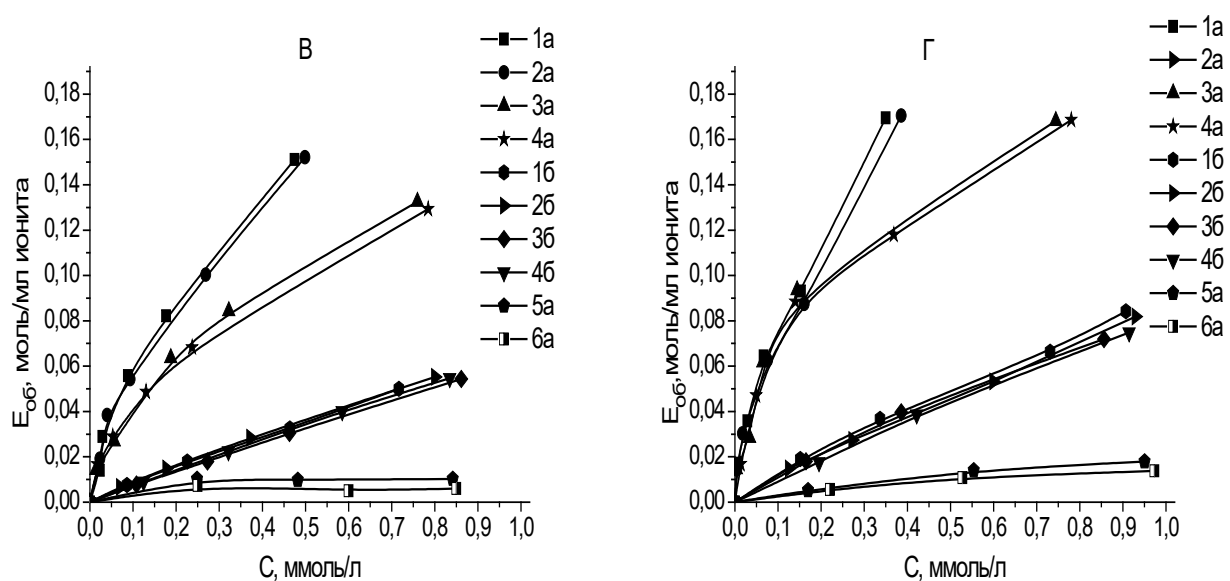


Рисунок 18 – Изотермы сорбции родия(III) на ионитах S984 (1а, 1б), S985 (2а, 2б), S914 (3а, 3б), S920 (4а, 4б), A111 (5а) и A500 (6а) из 2 М (В), 6 М (Г) HCl в присутствии, г/л: Fe(III) 5,0, Al(III) 4,2, Zn(II) 4,0, Sn(IV) 6,0, предварительно выдержанных при температуре 80 °С в течение 7 ч (1а, 2а, 3а, 4а, 5а, 6а) и при комнатной температуре в течение 14 сут (1б, 2б, 3б, 4б)

Из данных, приведённых на рис. 17 и 18, следует, что из всех опробованных

ионитов иониты S984, S985, S920 и S914 имеют наиболее высокие емкостные характеристики по родию(III) во всем диапазоне равновесных концентраций последнего и концентрации хлороводородной кислоты как в отсутствии (4 М HCl), так и присутствии Fe(III), Al(III), Zn(II) и Sn(IV). Предварительное выдерживание растворов при температуре 80 °С приводит к повышению емкости по родию(III) ионитов S984, S985, S914 и S920 в 3–8 раза в зависимости от равновесной концентрации родия(III) и концентрации HCl в растворах. В 4 М растворе HCl в присутствии Fe(III), Al(III), Zn(II) и Sn(IV) в концентрациях, существенно превосходящих концентрацию родия(III), емкость анионитов S984, S985, S914 и S920 по родию(III) при одних и тех же его равновесных концентрациях снижается по сравнению с их емкостью, достигаемой при сорбции из «чистой» 4 М HCl, но не более чем на 10–30 %, в зависимости от равновесной концентрации родия(III). Что касается влияния концентрации HCl, то значения емкости ионитов S984, S985, S914 и S920 по родию(III) при сорбции из растворов с концентрацией HCl 4 моль/л в 1,2–1,4 раза выше, чем из растворов с концентрацией HCl 2 моль/л и в 1,2–1,3 раза ниже, чем из растворов с концентрацией HCl 6 моль/л.

Значения емкости анионитов A500 и A111 по родию(III) при сорбции из 2, 4, 6 М растворов HCl как в присутствии, так и в отсутствии ионов посторонних металлов низки, что находится в полном согласии с ранее полученными данными (см. рис. 14). Таким образом, аниониты, синтезированные на стирольной матрице, с функциональными группами ЧАО $-N^+(CH_3)_3$ или третичного амина $-N(CH_3)_2$ в отличие от акрилатных анионитов с полиэтиленполиаминными группами не проявляют сродство к родию(III). Возможно, это связано со стерическими затруднениями: трехзарядный комплексный анион $[RhCl_6]^{3-}$ вряд ли может связаться одновременно с тремя группами ЧАО или тремя протонированными третичными аминогруппами, находящимися в разных бензольных кольцах матрицы. В то же время при взаимодействии трехзарядного аниона с протонированными полиэтиленполиаминными группами, например, с группой $-NHC_2H_4NHC_2H_4NH_2$ (анионит S984), в которой содержится одновременно 3 атома

азота, которые в кислых растворах протонируются и тем самым приобретают положительный заряд, подобные стерические затруднения возникать не должны.

3.2.4 Влияние хлорида аммония на сорбцию родия(III)

Растворы, образующиеся в процессе переработки автокатализаторов, как правило, не содержат NH_4Cl . В то же NH_4Cl всегда присутствует в отработанных аффинажных растворах, в которые он, например, вводится при аффинаже платины, или образуется при нейтрализации аммиаком кислых растворов при аффинаже палладия. Таким образом, в родийсодержащих производственных растворах, представляющих собой хлоридные растворы, Cl^- -ион может присутствовать частично в составе HCl , частично в составе NH_4Cl . В связи с этим было решено исследовать влияние NH_4Cl на сорбцию родия(III) на ионитах, проявивших наиболее высокое к нему сродство: анионитах S984 и S985, комплексообразующем ионите S914, а также новом ранее не опробованном анионите S9841, недавно появившемся на рынке и попавшем в распоряжение автора, который синтезирован на акрилатной матрице и имеет триэтилететраминные функциональные группы. Функциональные группы этого анионита содержат на один атом азота больше, чем группы анионита S984, вследствие чего от анионита S9841 можно было ожидать более высокую селективность к родию(III). Эксперименты проводили из хлоридных растворов, выдержанных при комнатной температуре и при температуре 80 °C, с постоянной концентрацией родия(III) 2 ммоль/л и Cl^- -ионов 4 моль/л при варьировании мольного соотношения NH_4Cl и HCl от 0:4 до 3:1. Полученные данные представлены на рис. 19.

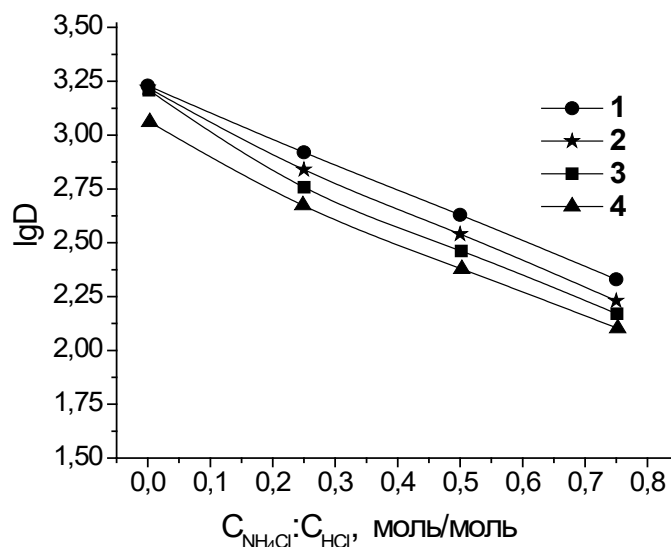


Рисунок 19 – Зависимость коэффициентов распределения родия(III) от соотношения NH_4Cl и HCl в растворе при суммарной концентрации Cl^- -иона 4 моль/л при сорбции на ионитах S9841 (1), S984 (2), S914 (3), S985 (4)

Как следует из рис. 19, частичная замена HCl как источника Cl^- -иона на NH_4Cl при сохранении общей одинаковой концентрации Cl^- -иона приводит к существенному уменьшению коэффициентов распределения родия(III) при сорбции на всех исследуемых ионообменных смолах: чем выше доля NH_4Cl в растворе, тем ниже значения коэффициентов распределения родия(III). При замене 4 М HCl на смесь состава 1 моль/л HCl и 3 моль/л NH_4Cl коэффициенты распределения родия(III) при сорбции на всех опробованных ионитах снижаются в среднем в ~ 10 раз. Наиболее высокой селективностью к родию(III) из опробованных ионообменных смол обладает, как и ожидалось, новый анионит S9841 с триэтилентетрааминными группами. Несколько уступает ему анионит S984 с диэтилентриаминными группами. Далее следует комплексообразующий ионит S914 с тиомочевинными функциональными группами, а затем анионит S985 с полиэтиленполиаминными группами неуставленного состава.

Снижение коэффициентов распределения родия при частичной замене HCl как источника Cl^- -иона на NH_4Cl может быть связано с изменением формы существования родия(III) в растворе. Однако, как было ранее установлено в

разделе 3.1 (рисунок 13), при частичной замене HCl как источника Cl^- -иона на NH_4Cl формы существования родия(III) в растворах остается неизменными. Остается только предположить, что снижение коэффициентов распределения родия(III) в присутствии в растворах NH_4Cl может быть связано с тем, что комплексные хлоридные анионы родия(III), например, $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, способны к образованию с ионом аммония ионных пар (ассоциатов) или, иными словами, внешнесферных комплексов типа $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$ [7, 9], что приводит к снижению концентрации в растворах свободных хлоридных комплексов родия(III) и, тем самым, к ухудшению его сорбции.

Нам представлялось полезным сравнить, как влияет повышение концентрации растворов на значения средних ионных коэффициентов активности хлороводородной кислоты и хлорида аммония, представленных в табл. 3.

Таблица 3 – Зависимость коэффициентов активности ($\gamma_{\pm}$) HCl и NH_4Cl от их концентрации в растворе при 25 °C [149, 150]

HCl		NH_4Cl	
Концентрация, моль/л	$\gamma_{\pm}$	Концентрация, моль/л	$\gamma_{\pm}$
1	0,809	1	0,609
2	1,009	2	0,576
3	1,316	3	0,566
4	1,762	4	0,568

Как видно из табл. 3, с увеличением концентрации NH_4Cl в растворе средние ионные коэффициенты активности заметно снижаются, что свидетельствует об ассоциации ионов аммония и хлорид-ионов, в то время как в растворах хлороводородной кислоты подобное явление не наблюдается, наоборот, средние ионные коэффициенты активности HCl повышаются при увеличении ее концентрации сверх 2 моль/л. Исходя из этих данных, можно считать вполне вероятным образование ассоциатов (ионных пар) между ионами аммония и

трехзарядным хлоридным ($[\text{RhCl}_6]^{3-}$) или двухзарядным аквахлоридным ($[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$) комплексами родия(III).

Для более полной оценки влияния NH_4Cl на емкостные характеристики исследуемых ионитов были сняты изотермы сорбции родия(III) на полиаминных анионитах S9841, S984 и тиомочевинном ионите S914 из 4 М раствора HCl и из раствора смеси 1 моль/л HCl и 3 моль/л NH_4Cl в присутствии компонентов, обычно содержащихся в реальных технологических растворах, г/л: Fe(III) 5,0; Al(III) 4,2; Zn(II) 4,0; Sn(IV) 6,0 (рис. 20). Концентрация родия(III) в исходных растворах изменялась от 0,5 до 5 ммоль/л.

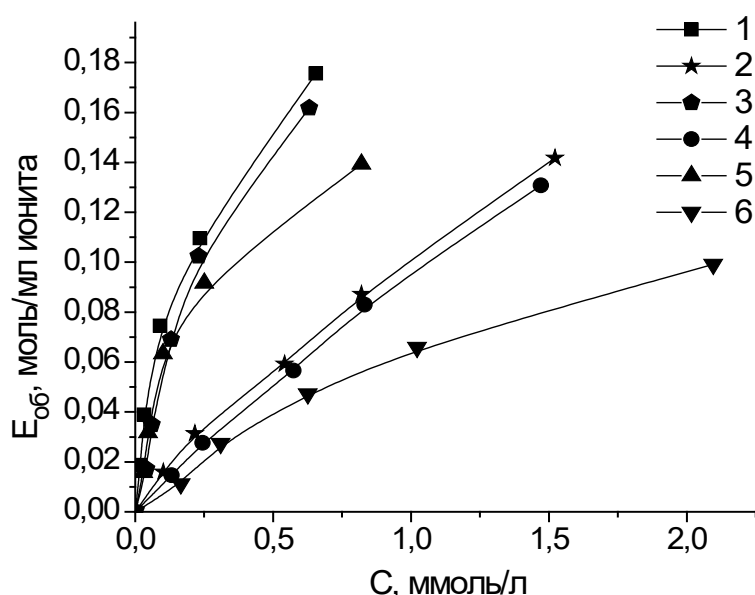


Рисунок 20 – Изотермы сорбции родия(III) на ионитах S9841 (1, 2), S984 (3, 4) и S914 (5, 6) из 4 моль/л раствора HCl (1, 3, 5) и из раствора смеси 1 моль/л HCl и 3 моль/л NH_4Cl (2, 4, 6) в присутствии, г/л: Fe(III) 5,0, Al(III) 4,2, Zn(II) 4,0, Sn(IV) 6,0

Из данных, приведённых на рис. 20, видно, что значения емкости всех опробованных ионитов по родию(III) при сорбции из раствора смеси 1 моль/л HCl и 3 моль/л NH_4Cl в 2,5–6 раз ниже значений емкости, достигаемой при сорбции из 4 моль/л растворов HCl , при равных равновесных концентрациях родия(III). Однако при этом изотермы сорбции родия(III) остаются выпуклыми. Во всем диапазоне равновесных концентраций родия(III) при сорбции как из «чистого»

раствора HCl, так и из раствора, содержащего NH_4Cl , наиболее высокую емкость по родию(III) имеют полиаминные аниониты S9841 и S984. Они превосходят в этом отношении тиомочевинный ионит S914.

3.2.5 Исследование форм нахождения родия(III) в фазе ионитов S984 и S914 с помощью методов спектроскопии диффузного отражения и комбинационного рассеяния

При исследовании сорбции родия(III) на различных ионитах было замечено, что полиаминные аниониты после сорбции родия(III) окрашивались в розовый цвет, присущий хлоридным растворам, из которых велась сорбция родия(III), в то время как тиомочевинный и изотиомочевинный иониты приобретали бежевый цвет. Вообще, растворы, в которых родий(III) присутствует в форме комплексов с тиомочевинной, имеют желтый цвет. Ниже на рис. 21 приведены фотографии 4 М раствора HCl с концентрацией родия(III) 2 ммоль/л и раствора тиомочевины 70 г/л в 1 М HCl с такой же концентрацией родия(III), на рис. 22 – комплексов $(\text{Na})_3[\text{RhCl}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Rh}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, а на рис. 23 и 24 – исходных анионита S984 и ионита S914 в хлоридной (протонированной) форме и фотографии тех же ионитов после насыщения их родием(III). Это наводит на мысль, что полиаминные аниониты и тиомочевинные и изотиомочевинные иониты скорее всего сорбируют родий(III) по различным механизмам, аниониты по механизму анионного обмена или, иными словами, по механизму внешнесферного комплексообразования с комплексами $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и/или $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$, в то время как изотиомочевинные и тиомочевинные иониты сорбируют родий(III) по механизму внутрисферного комплексообразования родия(III) с функциональными группами таких ионитов, т.е. путем обмена части Cl^- -ионов, содержащихся во внутренней координационной сфере металла, на функциональные группы ионитов.

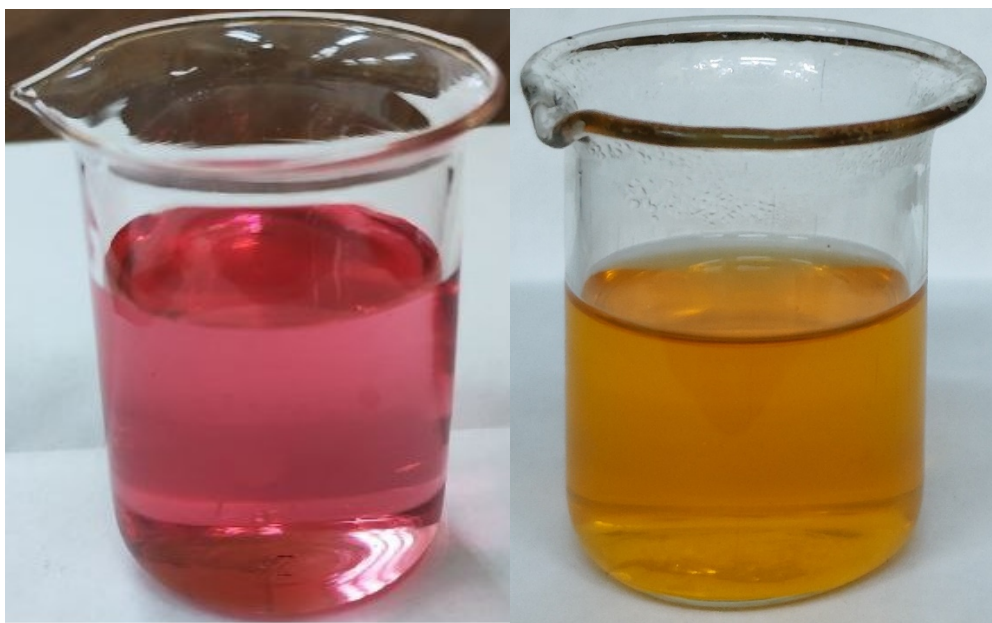


Рисунок 21 – Фотография 4 М раствора HCl с концентрацией родия(III) 2 ммоль/л (слева) и раствора тиомочевины 70 г/л в 1 М HCl с такой же концентрацией родия(III) (справа)



Рисунок 22 – Фотография комплекса $(\text{Na})_3[\text{RhCl}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (слева) и комплекса $[\text{Rh}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (справа)

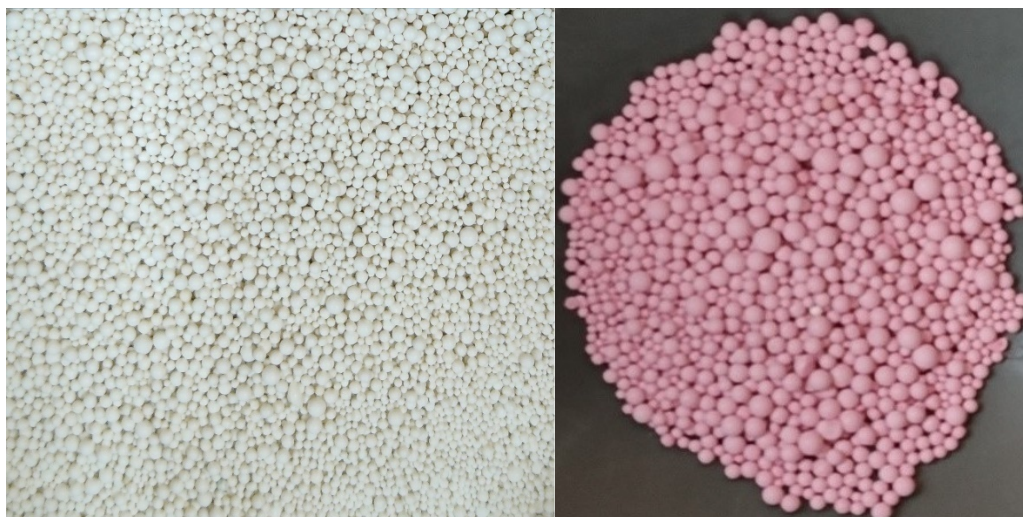


Рисунок 23 – Фотография анионита S984 в хлоридной форме(слева) и насыщенного родием(III) (справа)



Рисунок 24 – Фотография ионита S914 в хлоридной форме (слева) и насыщенного родием(III) (справа)

Для получения более надежной информации о том, в виде каких соединений родий(III) может находиться в фазе ионитов, и, таким образом, о механизме взаимодействия родия(III) с функциональными группами ионитов, были сняты спектры диффузного отражения (СДО) и спектры комбинационного рассеяния (КР) ионитов, насыщенных родием(III). Были подготовлены образцы анионита S984 с диэтилентриаминными функциональными группами и ионита S914 с тиомочевинными функциональными группами, насыщенных родием(III). Насыщение ионитов проводилось из 4 М растворов HCl с концентрацией родия(III)

равной 2 ммоль/л. После насыщения навески ионитов были промыты 2 М раствором HCl и обезвожены на фильтре. Оказалось, что иониты были насыщены родием (III) до практически одинаковой емкости.

Данные о степени насыщения ионитов родием(III) приведены в табл. 4.

Таблица 4 – Значения емкости образцов ионитов по родию(III)

Ионит	Емкость по родию(III), ммоль/г
S984	1,26
S914	1,27

3.2.5.1 СДО образцов ионитов S914 и S984

Вначале были сняты СДО образцов ионитов S914 и S984 в хлоридной форме, точнее, HCl-форме, в отсутствии родия(III) как базовые. СДО образца ионита S914, насыщенного родием(III), сравнивали со СДО тиомочевинного комплекса родия(III) ярко-желтого цвета, предположительно состава $[\text{Rh}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, получение которого описано в экспериментальной части, а также с электронным спектром пропускания раствора тиомочевины 70 г/л в 1 М HCl с концентрацией родия(III) 5 ммоль/л, СДО образца ионита S984 сравнивали с электронным спектром пропускания 6 М раствора HCl, выдержанного при температуре 80 °C в течение 7 ч, в котором родий(III) наиболее полно переходит в форму координационно насыщенного хлоридного комплекса $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ (две полосы поглощения с максимумами при 412 и 518 нм). Полученные данные приведены на рис. 25 и 26.

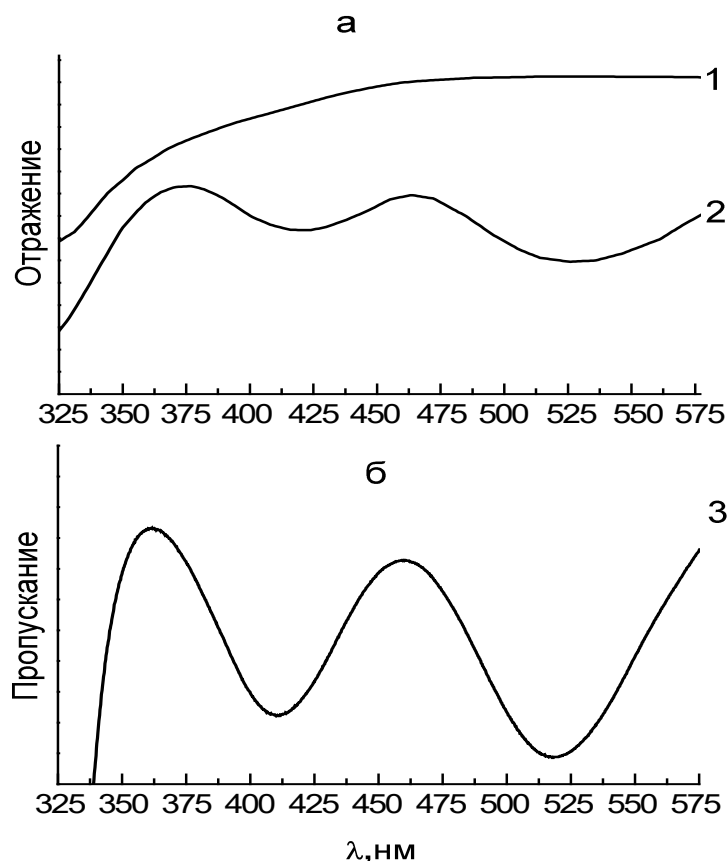


Рисунок 25 – СДО анионита S984 в хлоридной форме (1) и анионита, насыщенного родием(III) (2) (а) и электронный спектр пропускания 6 М раствора HCl с концентрацией родия(III) 5 ммоль/л, выдержанного при температуре 80 °С в течение 7 ч (3) (б)

СДО анионита S984, насыщенного родием(III) (рис. 25) (полосы с минимумами при ~ 423 и 526 нм), в принципе, схож с электронным спектром пропускания 6 М раствора HCl, выдержанного при температуре 80 °С в течение 7 ч (полосы с минимумами при 412 и 518 нм), в котором родий(III) находится преимущественно в виде комплексов $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, однако минимумы на полосах поглощения в СДО анионита несколько смещены в длинноволновую область относительно спектра пропускания раствора. Исходя из этого, можно высказать осторожное предположение, что в фазе анионита может происходить полимеризация (димеризация) $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ с образованием комплекса $[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]^{3-}$. Действительно, концентрация родия(III) в фазе анионита S984 достаточно высока

(объемная емкость 0,48 моль/л), поэтому вполне вероятно, что сорбированный родий(III) в фазе анионита может переходить в димерную форму. В то же время нельзя исключить и то, что эти смещения максимумов полос в СДО родийсодержащего анионита связаны с наложением СДО его матрицы.

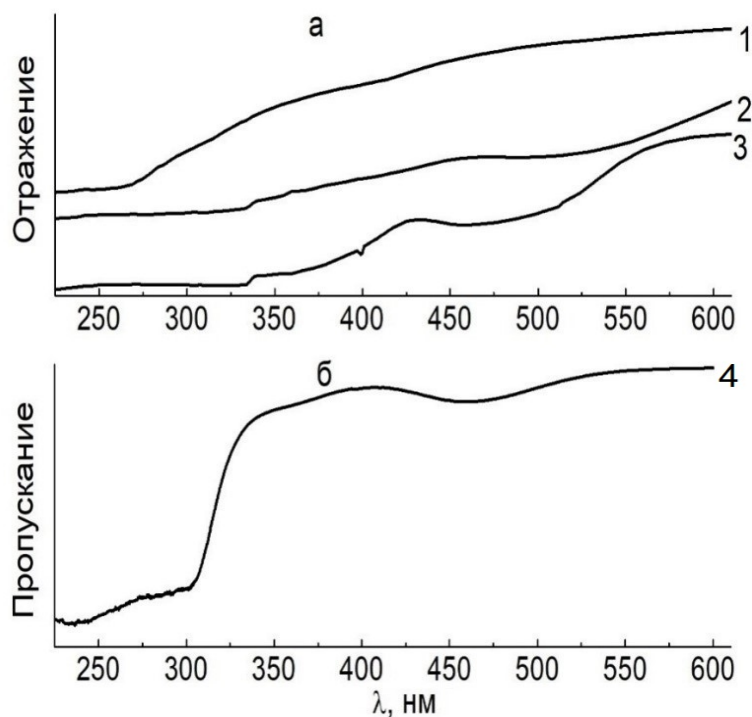


Рисунок 26 – СДО ионита S914 в хлоридной форме (1), насыщенного родием(III) (2) и тиомочевинного комплекса родия(III) $[\text{Rh}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (3) (а) и электронный спектр пропускания раствора тиомочевины 70 г/л в 1 М НСl с концентрацией родия(III) 5 ммоль/л, выдержанного при температуре 56 °С в течение 4 ч (4) (б)

Как можно увидеть из рис. 26, СДО ионита S914 в хлоридной форме и насыщенного родием(III), существенно различаются. В СДО ионита S914, насыщенного родием(III), присутствует широкая полоса отражения от 465 нм до 535 нм с минимумом около 492 нм. Если же обратиться к спектру СДО тиомочевинного комплекса родия(III), он не совпадает с СДО ионита S914, насыщенного родием(III), в нем присутствует широкая полоса отражения от 435 нм до 512 нм с минимумом около 458 нм. Область СДО ионита ~200–300 нм [151], в которой также должна присутствовать полоса характерная для тиомочевинного

комплекса родия(III), не информативна из-за сильного рассеивания матрицы ионита. Таким образом, СДО спектры ионита S914, насыщенного родием(III), и тиомочевинного комплекса родия(III) имеют похожую форму, хотя положения максимумов на них не совпадают. В электронном спектре пропускания раствора тиомочевины 70 г/л в 1 М HCl с концентрацией родия(III) 5 ммоль/л также наблюдается широкая полоса пропускания от 425 до 500 нм с минимумом при 458 нм, что практически идентично СДО тиомочевинного комплекса родия(III). Во всяком случае, в ионите S914, насыщенном родием(III), отсутствуют полосы отражения, которые бы свидетельствовали о присутствии в фазе ионита насыщенных по Cl^- -иону комплексов родия(III).

3.2.5.2 Спектры КР образцов ионитов

На следующем этапе исследований были получены и проанализированы спектры КР исходных образцов ионитов S984 и S914 и образцов, насыщенных родием(III).

Вначале рассмотрим спектры КР исходного анионита S984, т.е. анионита, находящегося в хлоридной форме, анионита S984, насыщенного родием(III), и комплекса $(\text{Na})_3[\text{RhCl}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, а также для наглядности фрагменты наиболее информативной части этих спектров (рис. 27).

Из рис. 27 ниже видно, что спектр КР анионита S984 в хлоридной форме при изменении волнового числа от 100 до 1000 см^{-1} имеет монотонный характер, какие-либо отклонения от пологого хода в нем отсутствуют. Только в области волновых чисел $1000\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ в спектре анионита проявляются несколько полос рассеяния, которые мы не пытались идентифицировать и которые, по-видимому, обусловлены колебанием группировок, входящих в состав матрицы и функциональных групп анионита, поскольку они присутствуют и спектре анионита, насыщенного родием(III), но имеют крайне низкую интенсивность.

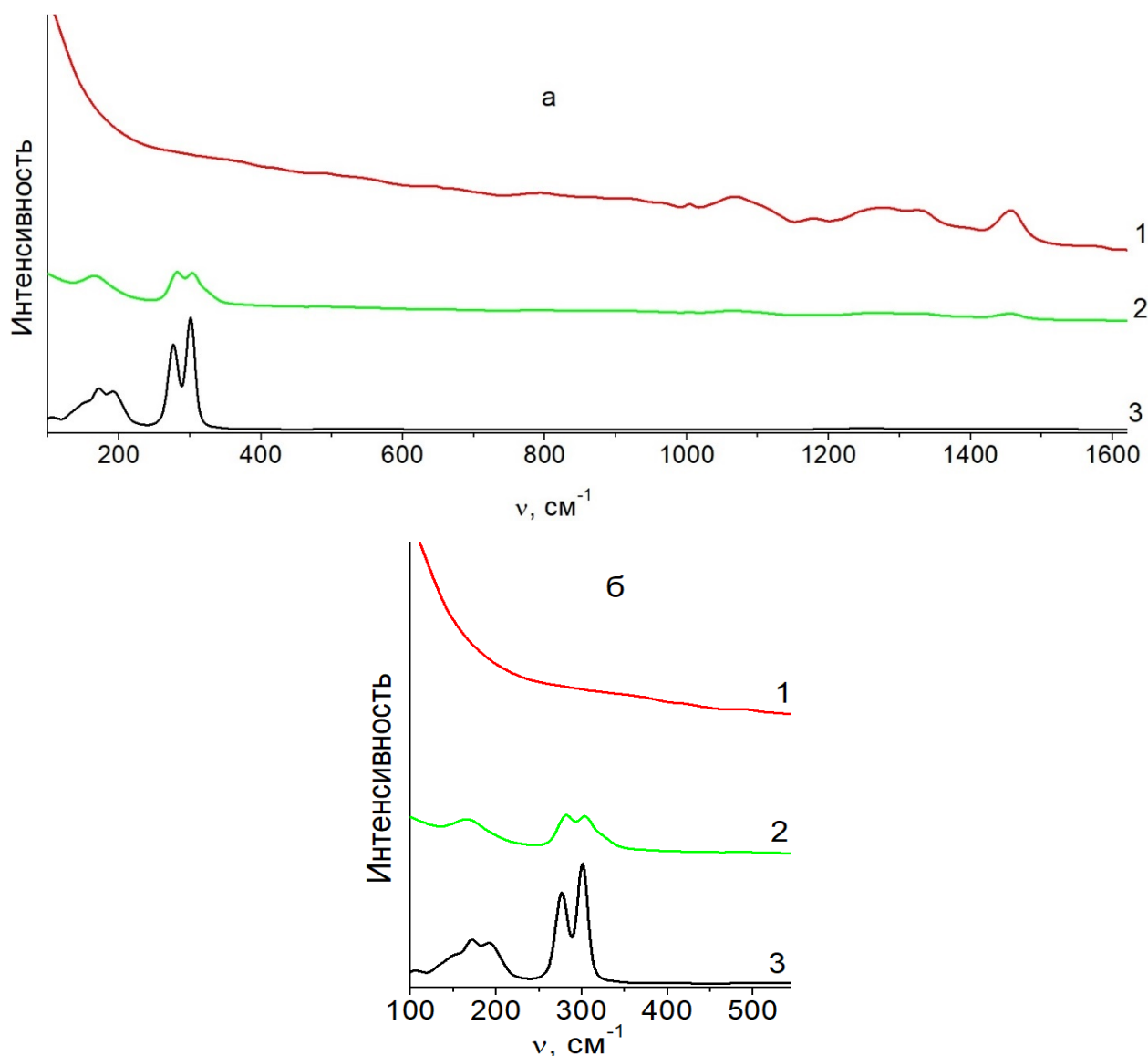


Рисунок 27 – Спектры КР анионита S984 в хлоридной форме (1), насыщенного родием(III) (2) и комплекса $(\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ (3):
а – полные спектры, б – фрагменты спектров

Самое важное, что в спектре анионита, насыщенного родием(III), появляются полосы в области волновых чисел от 150 до 350 с максимумами при 166, 282 и 303 cm^{-1} , которые согласно данным [152, 153, 154] находятся в диапазоне, соответствующем валентным колебаниям связи Rh–Cl. Если обратиться к спектру комплекса $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$, то можно легко заметить сходство его спектра и спектра анионита, насыщенного родием(III): в спектре комплекса присутствуют полоса рассеяния с максимумами при 172 и 192 с плечом при 155 cm^{-1} и полоса рассеяния с максимумами при 277 и 301 cm^{-1} , в спектре родийсодержащего анионита – полосы

с максимумами при 166, 282 и 303 см^{-1} . Максимумы на двух последних из них в пределах погрешности практически совпадают, а раздвоенная полоса в спектре комплекса $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$ с максимумами при 172 и 192 см^{-1} с плечом при 155 см^{-1} в спектре анионита, насыщенного родием(III), проявляется как одна полоса без разрешения с максимумом при 166 см^{-1} .

Таким образом, данные спектроскопии КР полностью подтвердили данные, полученные при снятии СДО, что позволяет вполне обоснованно считать, что на акрилатном анионите S984 с диэтилентриаминными функциональными группами родий(III) сорбируется в форме хлоридных комплексов, т.е. по анионообменному механизму или, иными словами, механизму внешнесферного комплексообразования родия(III) с протонированными аминогруппами.

Как видно ниже на рис. 28, в спектре ионита S914 с тиомочевинными группами, в отсутствие родия(III), проявляются полосы с максимумами при ~ 640 , 741, 805, 1000, 1185, 1448, 1608 см^{-1} , которые присутствуют и в спектре ионита, насыщенного родием(III). При этом в спектре ионита, насыщенного родием(III), появляется достаточно выраженная широкая полоса с максимумом при 290 см^{-1} , который отсутствовал в спектре исходного ионита и, судя по [152], может быть отнесен к валентным колебаниям связи Me-S . В то же время в спектре тиомочевинного комплекса присутствуют двухгорбая полоса с максимумами при 223 и 242 см^{-1} и интенсивная полоса с максимумом при 278 см^{-1} , имеющая плечо с максимумом при 308 см^{-1} . Таким образом, максимумы на наиболее интенсивных полосах в спектрах тиомочевинного ионита, насыщенного родием(III), и тиомочевинного комплекса родия(III) (290 и 278 см^{-1}) не совпадают, хотя по форме эти спектры близки. При этом в спектре ионита S914, насыщенного родием, отсутствуют присущие комплексу $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ полосы с максимумами при 277 и 301 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями связи Rh-Cl . Таким образом, есть основания полагать, что сорбция родия(III) на ионите S914 осуществляется преимущественно по механизму комплексообразования между родием(III) и тиомочевинными функциональными группами ионита с образованием связи Rh-S .

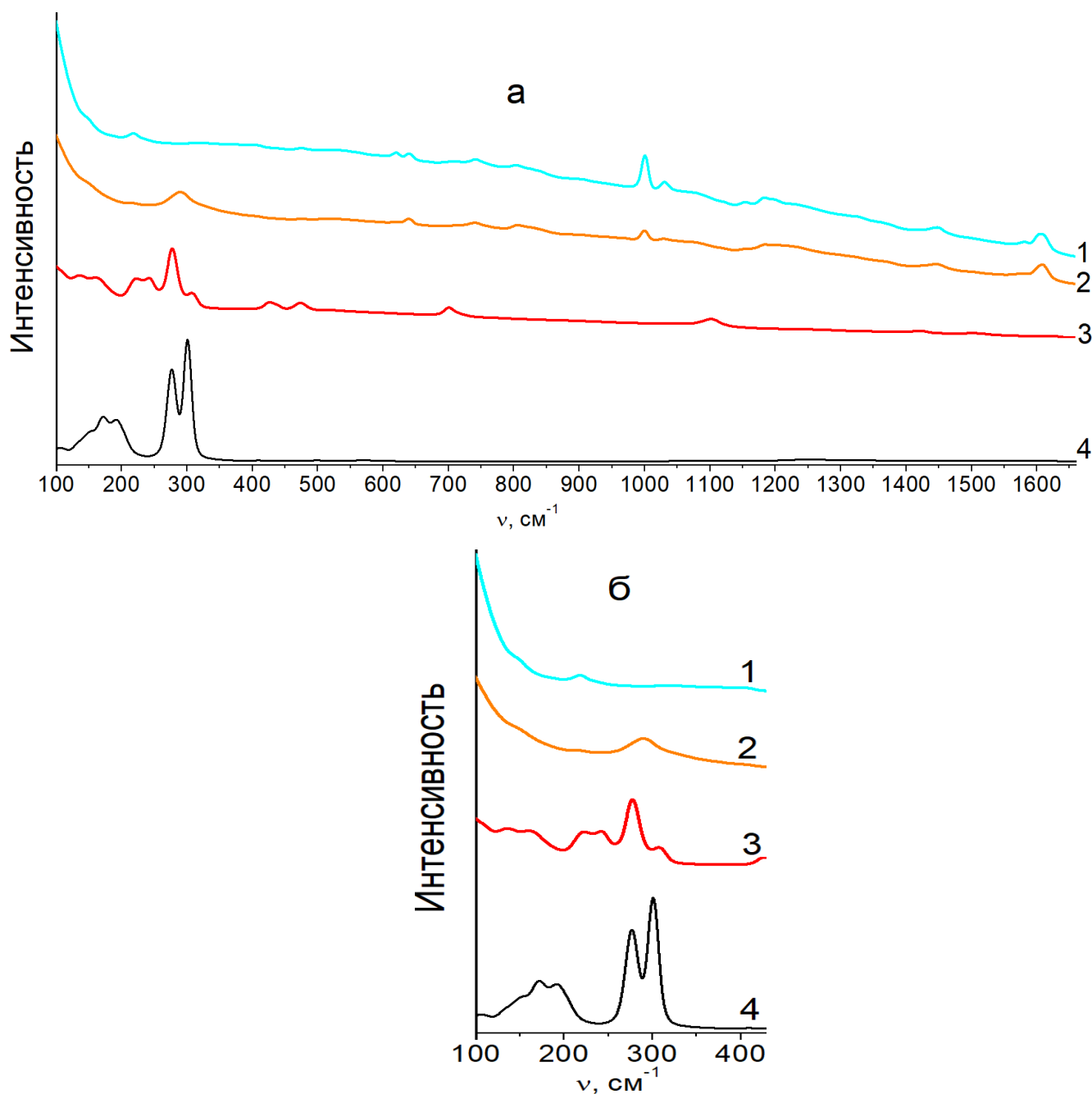
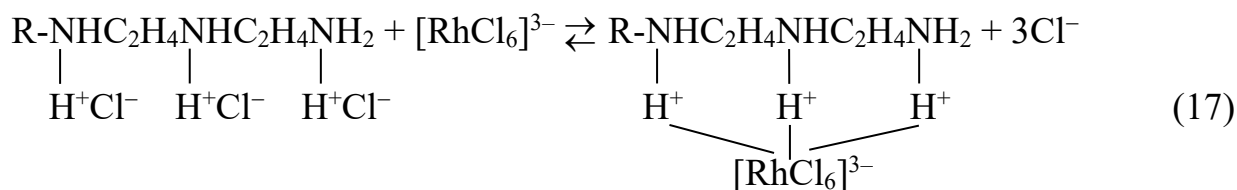


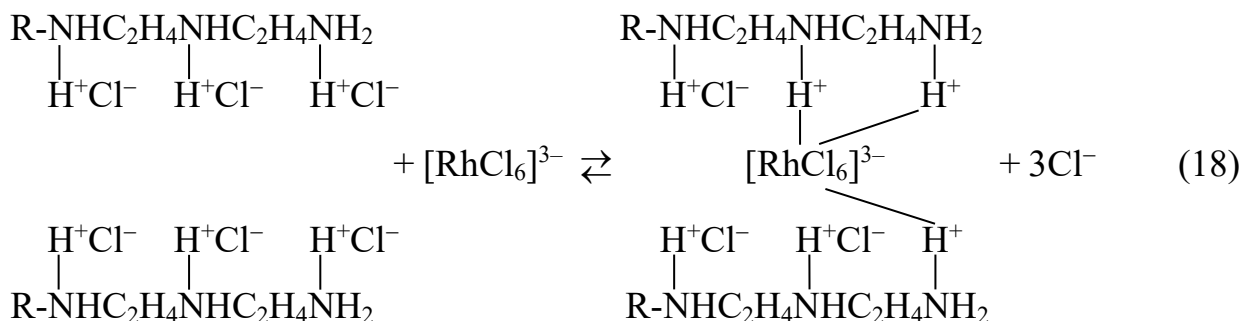
Рисунок 28 – Спектры КР ионита S914 в хлоридной форме (1), насыщенного родием(III) (2), комплексов $[\text{Rh}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (3) и $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (4):
а – полные спектры, б – фрагменты спектров

На основании данных СДО и спектроскопии КР были сделаны выводы о механизмах сорбции родия(III) на анионите S984 и ионите S914. Сорбция родия(III) на анионите S984 с диэтилентриаминными функциональными группами идет по анионообменному механизму или, иными словами, по механизму внешнесферного

комплексобразования между хлоридными комплексами родия(III) и протонированными диэтилентриаминными группами:



или



Сорбция родия(III) на ионите с тиомочевинными группами из 4 М растворов HCl идет преимущественно за счет реакции внутрисферного комплексобразования родия(III) с тиомочевинными группами ионита, т.е. по реакции обмена лигандов, например



3.3 Кинетика сорбции родия(III)

Выбор ионита при разработке ионообменной технологии извлечения тех или иных компонентов из растворов определяется не только его избирательностью и емкостью по извлекаемому иону, полнотой десорбции и легкости осуществления регенерации, но и скоростью протекания процессов как ионообменной сорбции, так и десорбции. Исследование кинетических особенностей сорбции позволяет определить скоростylimитирующую стадию ионообменного процесса – наиболее медленную стадию, которой и определяется скорость всего процесса.

Скоростylimитирующей стадией может быть:

1. диффузия иона через плёнку раствора, окружающую зерно ионита – внешняя диффузия;
2. диффузия иона внутри зерна ионита – внутренняя диффузия;

3. химическое взаимодействие – реакция между сорбируемым компонентом и функциональными группами ионита.

Выявление стадии, определяющей скорость процесса сорбции, возможно путем проведения исследований зависимости скорости процесса от размера зёрен ионита, интенсивности перемешивания системы ионит-раствор, построения характеристических зависимостей F от $\sqrt{t}$, $-\lg(1-F)$ от t , Bt от t , обработки полученных экспериментальных данных по различным кинетическим моделям, расчёта энергии активации.

3.3.1 Оценка значений равновесной емкости ионита S914 и анионита S984 по родию(III)

Предварительно было изучено равновесие сорбции родия(III) на ионитах S914 и S984 из 4 М растворов HCl в отсутствии и присутствии, г/л: Sn(IV) 6,0; Al(III) 4,2; Fe(III) 5,0 и Zn(II) 4,0, с постоянной концентрацией родия(III) 2 ммоль/л, выдержанных при комнатной температуре и при температуре 80 °С. Растворы в контакте с ионитами выдерживали в течение заданного времени при температурах 20, 33, 47, 60 °С при периодическом отборе проб и определении в них содержания родия(III) с целью нахождения времени достаточного для установления равновесия.

Равновесные значения емкости ионитов S914 и S984 по родию(III), равные по 0,20 ммоль/г соответственно, при сорбции из 4 М раствора HCl в отсутствии ионов посторонних металлов при температуре 20 °С, предварительно выдержанного при комнатной температуре 14 сут, были достигнуты за время контакта ионитов с раствором, равному 6 мес., а при сорбции из раствора, предварительно выдержанного при температуре 80 °С – за 7 сут. Равновесное значение емкости ионита S914 по родию(III) при сорбции из 6 М раствора HCl в данных условиях также было равно 0,20 ммоль/г. При более высоких температурах 33, 47 и 60 °С равновесные значения ёмкости ионитов при сорбции из выдержанных при температуре 80 °С растворов достигались за ещё более короткий промежуток

времени за 35, 23 и 11 ч соответственно, в то время как при сорбции из растворов, предварительно выдержанных при комнатной температуре – за 75, 50 и 21 ч соответственно. Равновесные значения емкости по родию(III) ионов S914 и S984 при сорбции из 4 М раствора HCl в присутствии ионов посторонних металлов уменьшились и составили по 0,18 ммоль/г соответственно. При этом, как оказалось, полученные значения равновесной емкости не зависят от температуры сорбции при данной исходной концентрации родия(III).

Поскольку при сорбции из растворов с исходной концентрацией родия(III) 2 ммоль/л из «чистого» 4 М раствора HCl в отсутствии ионов цветных металлов и железа(III) остаточная концентрация родия(III) была мала и находилась на уровне предела его обнаружения, т.е. происходило практически полное поглощение родия(III), оценить, как повлияла температура сорбции на значение равновесной емкости ионов по родию(III), не удалось. В связи с этим при оценке значений энергии активации было принято допущение, что в этом случае температура сорбции не влияет равновесную емкость ионов по родию(III). В то же время при сорбции на обоих ионитах из раствора в присутствии ионов цветных металлов и железа(III) остаточная концентрация родия(III) была достаточно велика (~0,2 ммоль/л), чтобы оценить ее изменение, следовательно, изменение значений емкости ионов. Однако и при сорбции из многокомпонентных растворов оказалось, что при изменении температуры сорбции значения достигнутой в условиях достижения равновесия емкости ионов по родию(III) оставались практически неизменными. Из этого можно сделать заключение, что допущение об отсутствии влияния температуры сорбции на значения емкости ионов по родию(III) при сорбции из «чистого» раствора HCl, в общем, обосновано.

3.3.2 Кинетика сорбции родия(III) на анионите S984 из 4 М раствора HCl

Вначале было рассмотрено влияние размера зерен анионита S984 с диэтилентриаминными функциональными группами на скорость сорбции родия(III) при сохранении постоянства прочих параметров: интенсивности

перемешивания системы и температуры системы раствор-ионит.

На рис. 29 приведены кинетические кривые сорбции родия(III) из 4 М раствора HCl, выдержанного при температуре 80 °С, на анионите S984 при его разном зернении 0,63–1,0 и 0,2–0,4 мм.

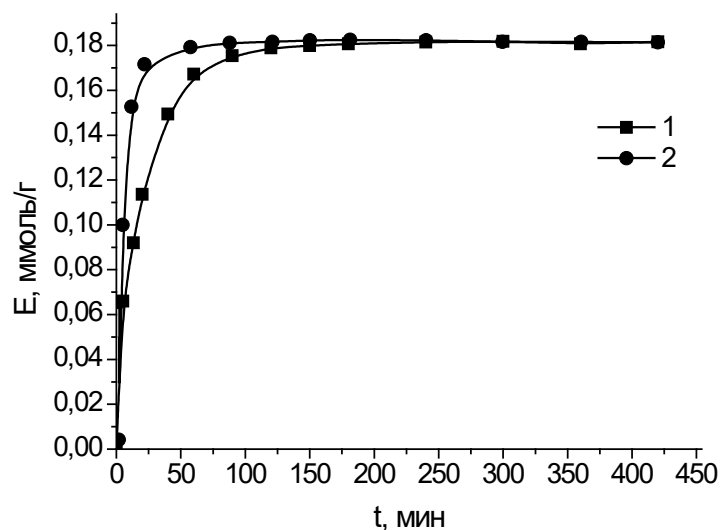


Рисунок 29 – Зависимость емкости анионита S984 при зернении 0,63–1,0 мм (1) и 0,2–0,4 мм (2) при сорбции родия(III) из 4 М раствора HCl, выдержанного при температуре 80 °С, от времени контакта при одинаковой скорости перемешивания 300 об/мин и температуре 20 °С

Из рис. 29 видно, что скорость сорбции родия(III) на анионите более мелкого зернения лишь немногим выше, чем на анионите более крупного зернения при времени контакта анионит-раствор до 200 мин, при увеличении времени контакта кинетические кривые сливаются. Исходя из этого можно было бы предположить, что определенный вклад в скоростьлимитирующую стадию может вносить скорость химической реакции. Однако, так как при низких степенях насыщения анионита экспериментальных точек оказалось недостаточно, нельзя настаивать на этом предположении. Похожая зависимость была получена и при сорбции из раствора, выдержанного при комнатной температуре.

Следующим этапом явилось изучение влияния интенсивности перемешивания на скорость сорбции родия(III) на анионите фракции 0,63–1,0 мм при комнатной температуре. Было установлено, что скорость сорбции родия(III) не

зависит от интенсивности перемешивания (скорость вращения мешалки 150 и 300 об/мин) системы ионит-раствор (рис. 30).

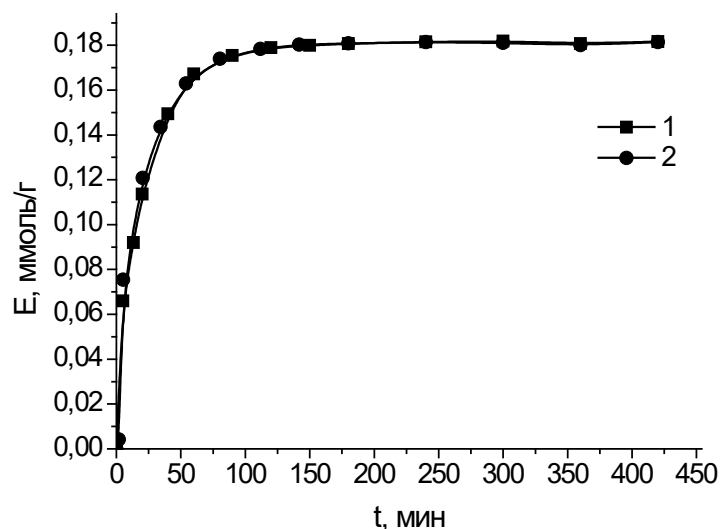


Рисунок 30 – Зависимость емкости анионита S984 зернения 0,63–1,0 мм при сорбции родия(III) из 4 М раствора HCl, выдержанного при температуре 80 °С, от времени контакта при скорости перемешивания 150 (1) и 300 об/мин (2) и температуре 20 °С

Поскольку скорость сорбции родия(III) не зависит от интенсивности перемешивания системы ионит-раствор, внешняя диффузия (диффузия через пленку) не может быть скоростьюлимитирующей стадией при сорбции как из раствора, выдержанного при комнатной температуре, так и из раствора, выдержанного при температуре 80 °С. Наиболее медленной стадией, определяющей скорость всего процесса, может быть внутренняя диффузия (диффузия в зерне) или химическая реакция.

Влияние температуры на кинетику сорбции родия(III) на анионите S984 было исследовано при одном и том же зернении ионита 0,63–1 мм и постоянной скорости вращения мешалки 300 об/мин.

На рис. 31 представлены зависимости емкости анионита S984 по родию(III) из 4 М растворов HCl, один из которых был предварительно выдержан при комнатной температуре, второй – при температуре 80 °С, от времени контакта ионита с раствором, на рис. 32 – зависимости степени достижения равновесия от

времени, а на рис. 33 – критериальные зависимости значений F от $\sqrt{t}$ и $-\lg(1-F)$ от t .

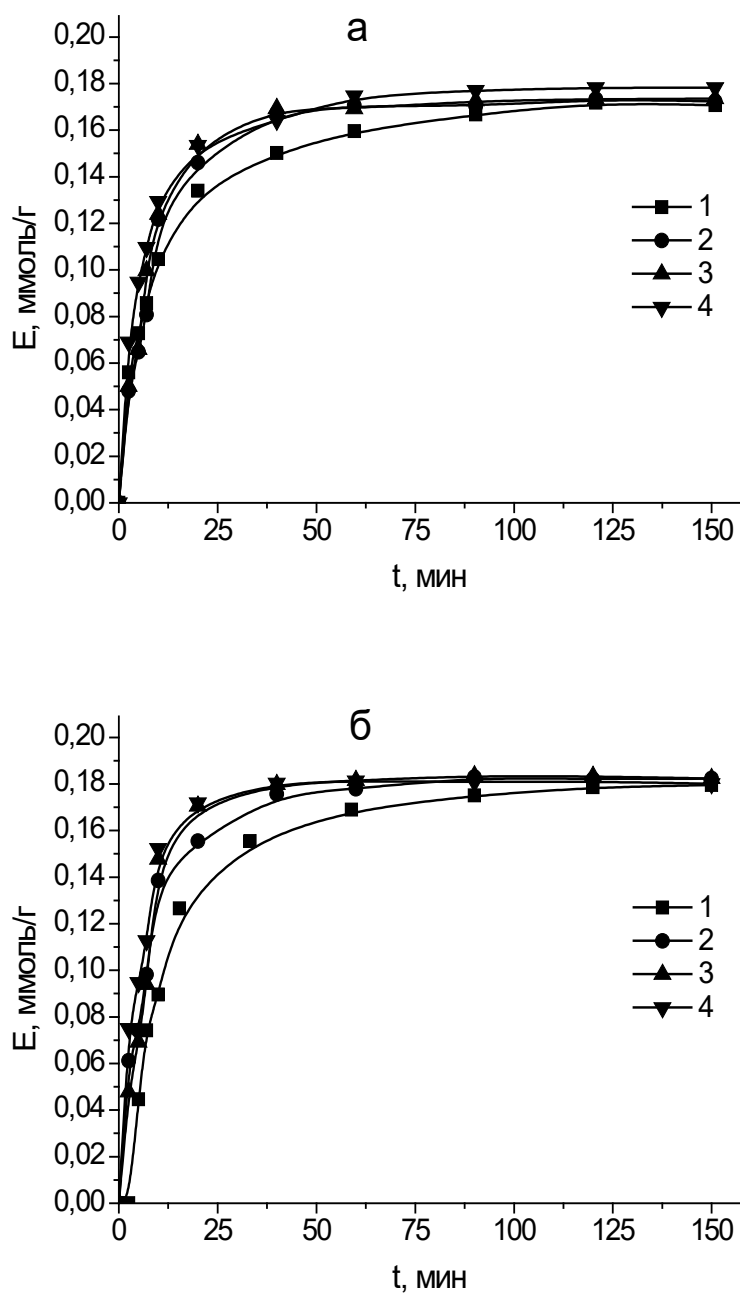


Рисунок 31 – Зависимость емкости по родию(III) анионита S984 при сорбции из 4 М раствора HCl, выдержанного при комнатной температуре (а) и при температуре 80 °C (б), от времени контакта при температуре 20 (1), 33 (2), 47 (3) и 60 (4) °C

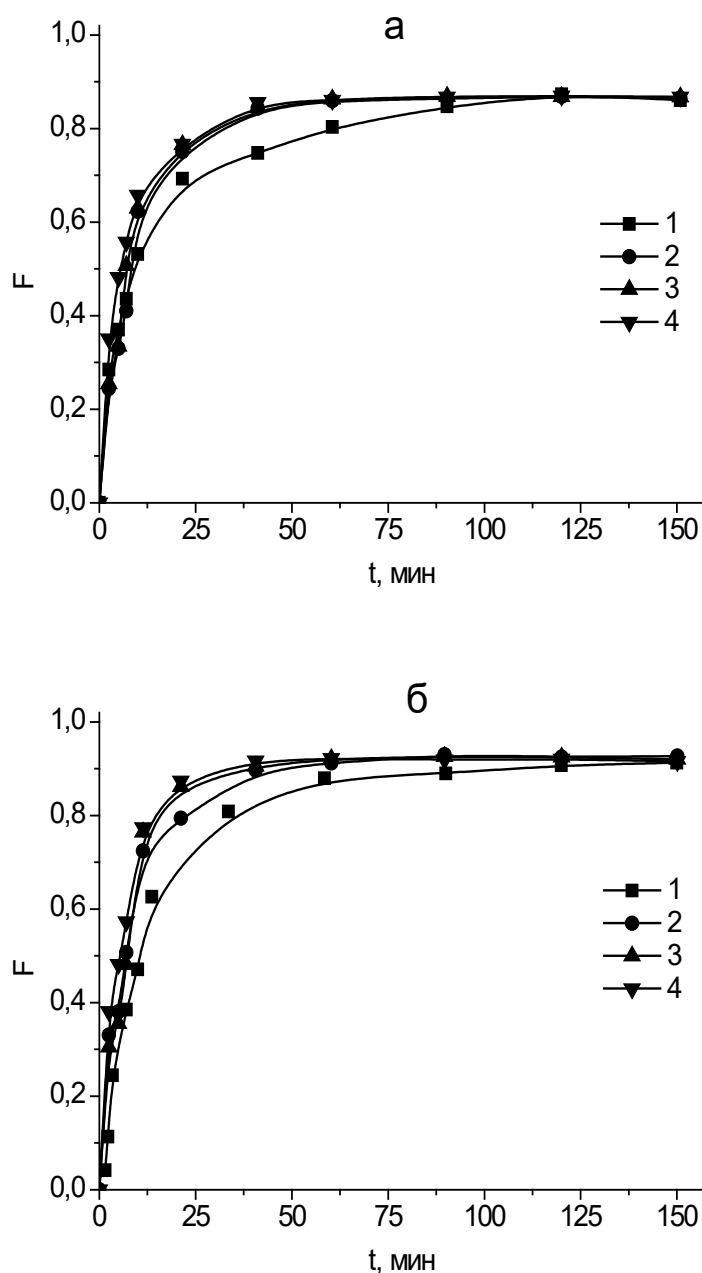


Рисунок 32 – Зависимость степени достижения равновесия сорбции родия(III) на анионите S984 из 4 М раствора HCl, выдержанного при комнатной температуре (а) и при температуре 80 °С (б), от времени контакта при температуре 20 (1), 33 (2), 47 (3) и 60 (4) °С

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что, хотя кинетические кривые сорбции родия(III) из раствора, выдержанного при комнатной температуре и при температуре 80 °С, (рис. 31 и 32) в основном временном интервале близки, при сорбции из предварительно выдержанного при температуре 80 °С раствора

системы несколько быстрее приближаются к состоянию равновесия, чем при сорбции из растворов, выдержанных при комнатной температуре. Так, например, степень достижения равновесия при сорбции при температуре 33 °С из выдержанных при температуре 80 °С растворов, равная 0,85, достигается за время контакта 30 мин, а из выдержанных при комнатной температуре – за 60 мин, а при температуре сорбции 20 °С – за 45 и 90 мин соответственно.

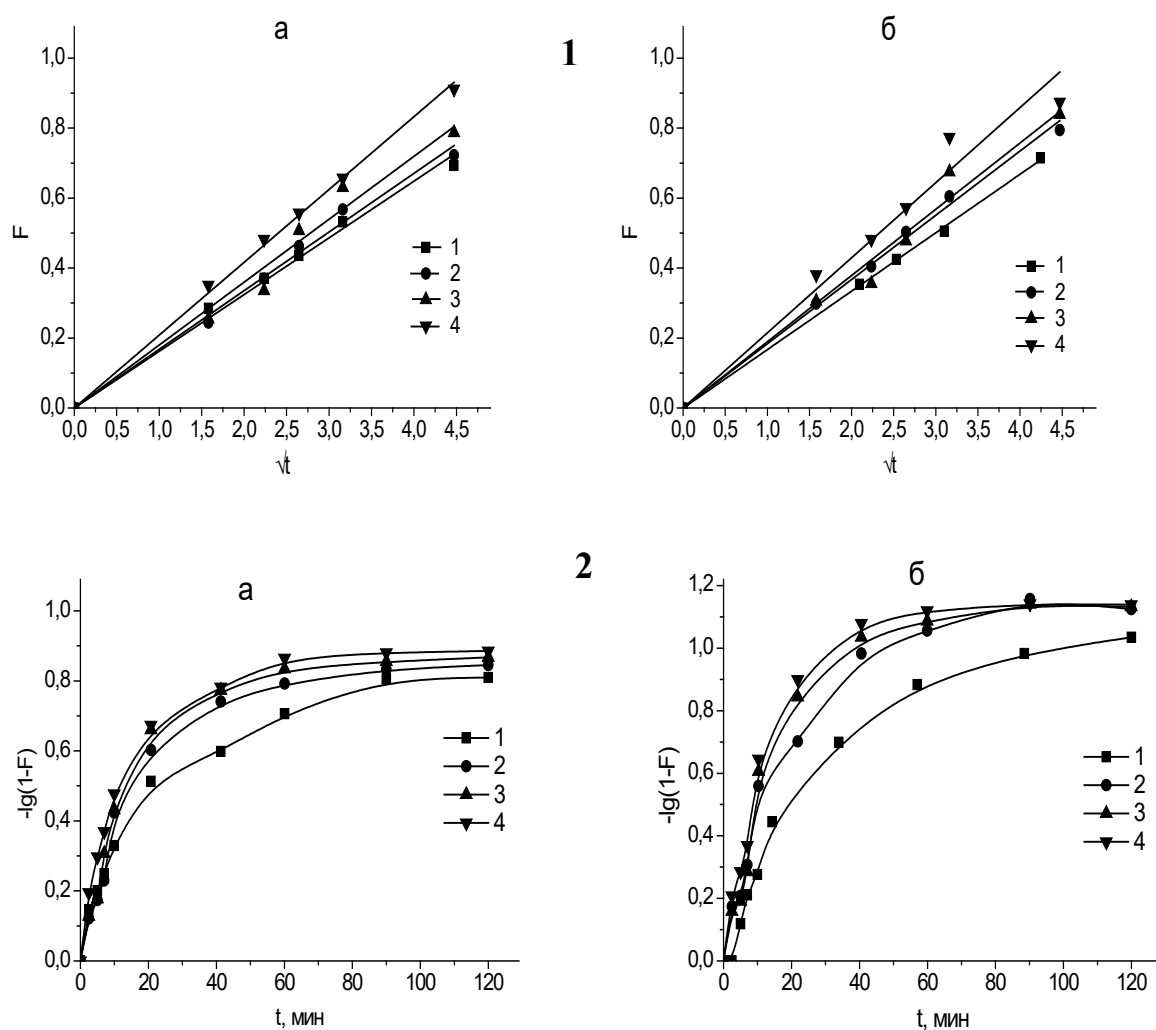


Рисунок 33 – Зависимость F от $\sqrt{t}$ (1) и $-\lg(1-F)$ от t (2) при сорбции родия(III) на анионите S984 из 4 М раствора HCl, выдержанного при комнатной температуре (а) и при температуре 80 °С (б), от времени контакта при температуре 20 (1), 33 (2), 47 (3) и 60 (4) °С

Зависимости $-\lg(1-F)$ от t имеют выпуклую форму, в то время как зависимости F от $\sqrt{t}$ и Bt от t при значениях F до 0,6 представляют собой прямые,

исходящие из начала координат (рис. 33). Такая форма рассмотренных зависимостей характерна для ионообменных процессов, кинетика которых определяется внутренней диффузией [142, 155].

На основании полученных данных для расчёта эффективных коэффициентов внутренней диффузии был использован метод Бойда: были построены зависимости Bt от t , представленные на рис. 34, и из значений тангенса угла наклона были определены значения эффективных коэффициентов диффузии.

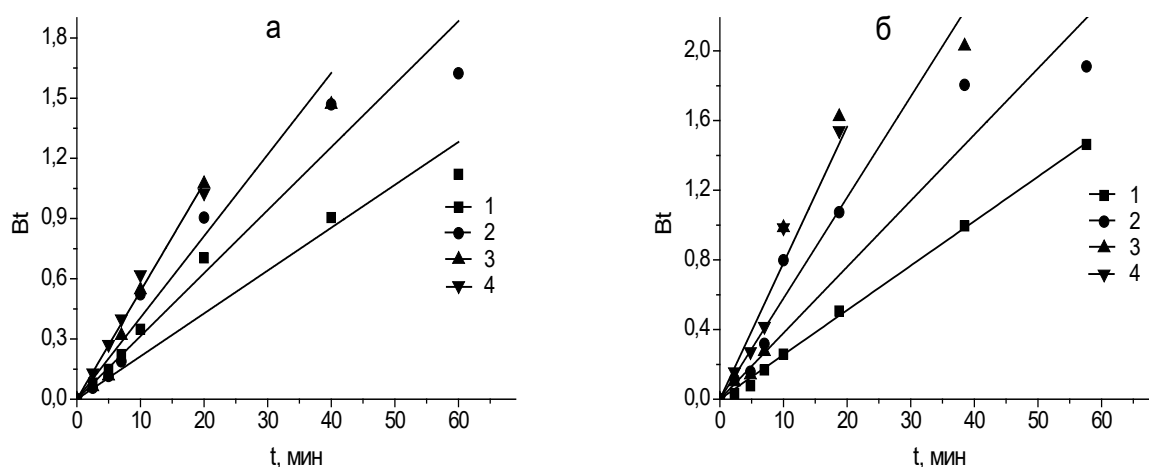


Рисунок 34 – Зависимость Bt от t при сорбции родия(III) на анионите S984 из 4 М раствора HCl, выдержанного при комнатной температуре (а) и при температуре 80 °C (б), от времени контакта при температуре 20 (1), 33 (2), 47 (3) и 60 (4) °C

Прямолинейный характер зависимости Bt от t подтверждает, что скоростьлимитирующей стадией процесса сорбции родия на анионите S984 может являться, главным образом, внутренняя диффузия. Рассчитанные коэффициенты диффузии приведены в табл. 5. Из зависимости коэффициентов диффузии от температуры, представленной на рис. 35, определены значения эффективной энергии активации.

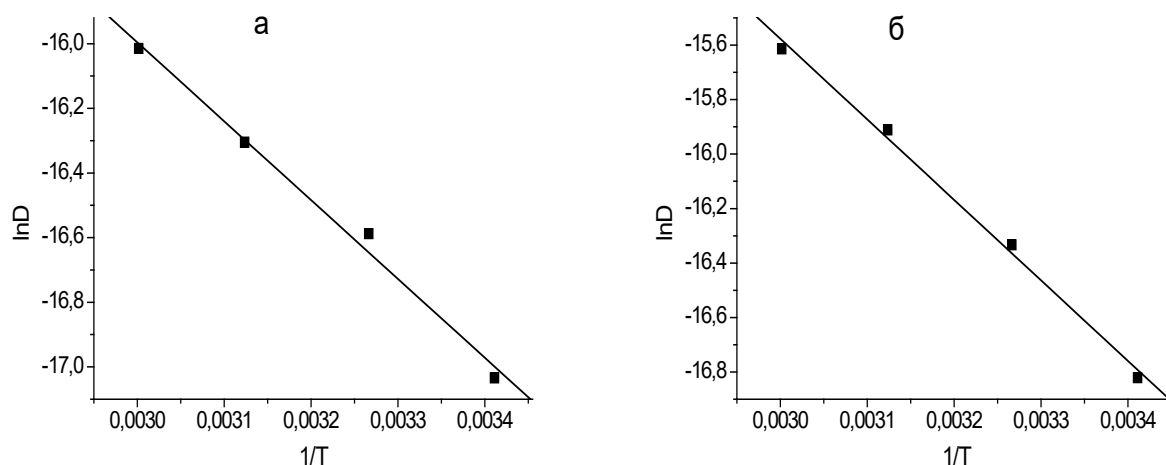


Рисунок 35 – Зависимость эффективных коэффициентов диффузии родия(III) от обратной температуры при сорбции на анионите S984 из 4 М раствора HCl, выдержанного при комнатной температуре (а) и при температуре 80 °С (б)

Таблица 5 – Сводная таблица параметров внутридиффузионной модели кинетики сорбции родия(III) на анионите S984 из 4 М раствора HCl

Раствор	T , К	$D \cdot 10^{-8}$, см ² /с	R^2	E_a , кДж/моль
Выдержанный при комнатной температуре	293	4,0	0,946	20,3±1,3
	306	6,3	0,954	
	320	8,3	0,961	
	333	11,1	0,993	
Выдержанный при температуре 80 °С	293	5,0	0,997	24,6±1,2
	306	8,1	0,936	
	320	12,3	0,925	
	333	16,6	0,976	

Полученные значения эффективной энергии активации (20,3±1,3 и 24,6±1,2 кДж/моль) близки и подтверждают, что скоростью лимитирующей стадией процесса сорбции родия(III) на анионите S984 из 4 М раствора HCl, выдержанного как при комнатной температуре, так и при температуре 80 °С, является внутренняя диффузия (Обычно энергия активации в ионообменных процессах, скорость которых лимитируется внутренней диффузией, может находиться в пределах 16–

50 кДж/моль [142, 155]). При этом найденные значения эффективных коэффициентов диффузии родия(III) при сорбции из раствора, предварительно выдержанного при повышенной температуре, несколько выше, чем при сорбции из растворов, выдержанных при комнатной температуре. Таким образом, предварительное выдерживание растворов при температуре 80 °С приводит к некоторому повышению скорости сорбции родия(III) на анионите S984.

3.3.3 Кинетика сорбции родия(III) на анионите S984 из многокомпонентных хлоридных растворов

На следующем этапе работы было исследовано влияние ионов сопутствующих металлов на скорость сорбции родия(III) на анионите S984 из хлоридных растворов. Сорбцию вели из 4 М растворов, содержащих Fe(III), Al(III), Zn(II), Sn(IV), в тех же концентрациях, что и в предыдущих экспериментах по сорбции родия(III) в статических условиях, с постоянной концентрацией родия(III) 2 ммоль/л при комнатной температуре при одном и том же зернении ионита 0,63–1,0 мм и постоянной скорости вращения мешалки 300 об/мин.

В соответствии с результатами ранее проведенных экспериментов, равновесное значение емкости анионита S984 по родию(III) при сорбции из 4 М раствора HCl в присутствии ионов Sn(IV), Al(III), Fe(III) и Zn(II) в среднем составляет 0,18 ммоль/г, в их отсутствии – 0,20 ммоль/г.

На рис. 36 представлена зависимость емкости анионита S984 по родию(III) из предварительно выдержанного при температуре 80 °С 4 М раствора HCl в отсутствии и в присутствии ионов посторонних металлов от времени контакта ионита с раствором, а на рис. 37 – зависимость степени достижения равновесия от времени.

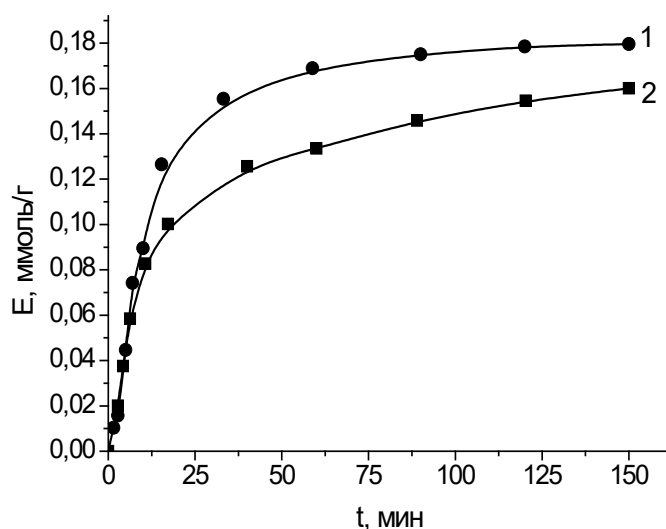


Рисунок 36 – Зависимость емкости по родию(III) анионита S984 при сорбции из 4 М растворов HCl в отсутствии (1) и в присутствии, г/л: Sn(IV) 6,0, Al(III) 4,2, Fe(III) 5,0 и Zn(II) 4,0 (2), выдержанных при температуре 80 °С, от времени контакта при температуре 20 °С

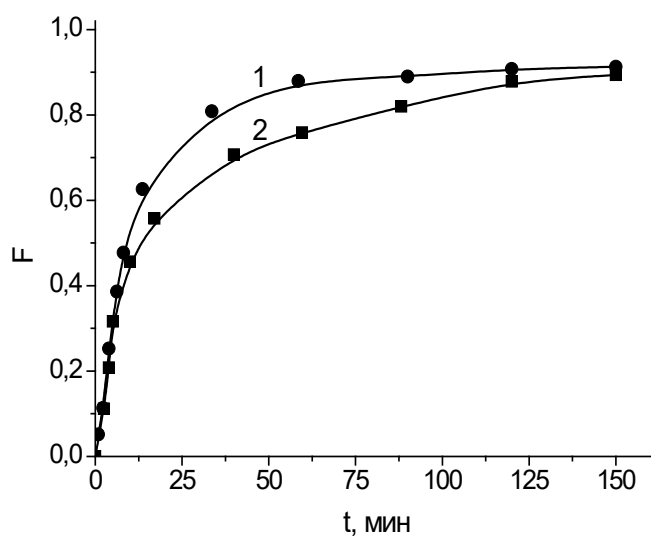


Рисунок 37 – Зависимость степени достижения равновесия сорбции родия(III) на анионите S984 из 4 М раствора HCl в отсутствии (1) и в присутствии, г/л: Sn(IV) 6,0, Al(III) 4,2, Fe(III) 5,0 и Zn(II) 4,0 (2), выдержанных при температуре 80 °С, от времени контакта при температуре 20 °С

Из данных, полученных на рис. 36 и 37, видно, что емкость анионита по родию(III), степень достижения равновесия и соответственно скорость сорбции родия(III) из 4 М растворов HCl в присутствии ионов посторонних металлов ниже в

~1,2–1,3 раза. Так, например, за время контакта 60 мин емкость анионита S984 по родию(III) при сорбции из 4 М раствора HCl при температуре 20 °C из выдержанных при 80 °C растворов в отсутствии ионов посторонних металлов составляет 0,17 ммоль/г, а в присутствии – 0,13 ммоль/г, что соответствует степени достижения равновесия 0,87 и 0,75 соответственно. Отсюда следует, что присутствие в растворе ионов посторонних металлов снижает не только емкость ионитов по родию(III), но и скорость сорбции родия(III) из хлоридных растворов, хотя и не слишком сильно.

3.3.4 Кинетика сорбции родия(III) на анионите S984 в присутствии в растворе хлорида аммония

Присутствие в растворе NH_4Cl может сказываться не только на равновесии, но и на скорости сорбции родия(III). В связи с этим на анионите S984 были проведены сравнительные эксперименты по изучению кинетики сорбции родия(III) из «чистого» 4 моль/л раствора HCl и раствора, содержащего одновременно 1,5 моль/л HCl и 2,5 моль/л NH_4Cl , с одинаковой исходной концентрацией родия(III) 2 ммоль/л. Оба раствора были предварительно выдержаны при температуре 80 °C в течение 7 ч. Скорость перемешивания ионита с раствором поддерживалась постоянной – 300 об/мин.

Значение равновесной емкости по родию(III) анионита S984 из 4 М раствора HCl составило 0,20 ммоль/г, а из раствора смеси смеси 1,5 моль/л HCl и 2,5 моль/л NH_4Cl – 0,15 ммоль/г соответственно.

Полученные зависимости представлены на рис. 38.

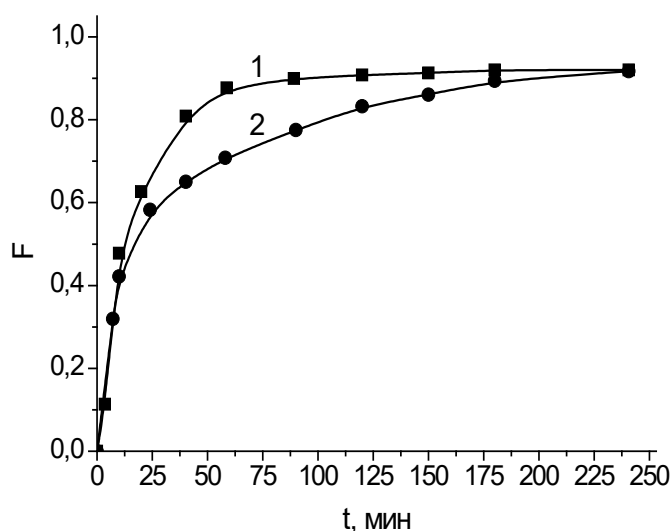


Рисунок 38 – Зависимость степени достижения равновесия сорбции родия(III) на анионите S984 при температуре 20 °С от времени контакта с 4 М раствором HCl (1) и с раствором смеси 1,5 моль/л HCl и 2,5 моль/л NH₄Cl (2), предварительно выдержанных при температуре 80 °С

Как видно из рис. 38, присутствие в растворе NH₄Cl приводит лишь к незначительному снижению скорости сорбции родия(III) во временном интервале 20–240 мин. Так, например, за время контакта анионита S984 с 4 М раствором HCl 90 мин степень достижения равновесия равна 0,9, а с раствором смеси 1,5 моль/л HCl и 2,5 моль/л NH₄Cl – 0,77.

3.3.5 Кинетика сорбции родия(III) на ионите S914 из 4 М раствора HCl

Кинетику сорбции родия(III) на тиомочевинном ионите S914 изучали по той же схеме, что и на анионите S984: вначале рассматривали влияние размера зерен ионита на скорость сорбции родия(III), затем влияние интенсивности перемешивания и, наконец, температуры. Полученные данные приведены на рис. 39–45 и в табл. 6.

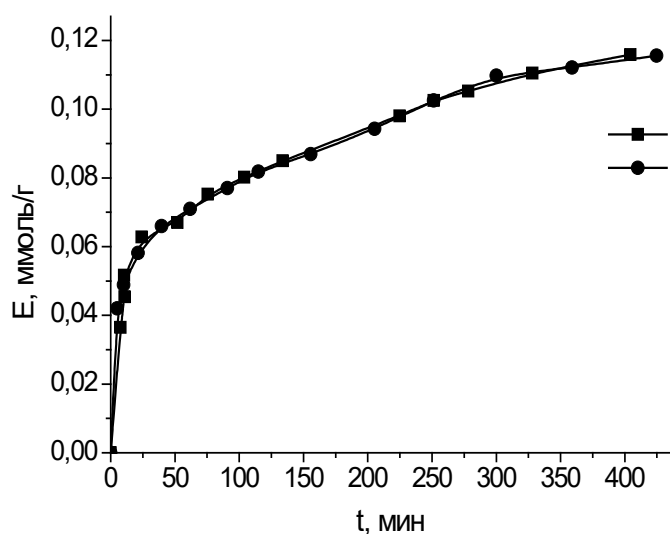


Рисунок 39 – Зависимость емкости ионита S914 при его разном зернении 0,25–0,4 мм (1) и 0,63–1,0 мм (2) при сорбции родия(III) из 4 М раствора HCl, выдержанного при комнатной температуре, от времени контакта при одинаковой скорости перемешивания 300 об/мин и температуре 20 °С

Из рис. 39 видно, что размер гранул не оказывает заметного влияния на скорость сорбции родия(III) на ионите S914. Это дает основание предположить, что на скорость сорбционного процесса может оказывать определенное влияние скорость химической реакции. Такие же зависимости были получены и при сорбции из раствора, выдержанного при температуре 80 °С.

Также было установлено, что скорость сорбции родия(III) не зависит от интенсивности перемешивания (скорость вращения мешалки 150 и 300 об/мин) системы ионит-раствор (рис. 40). Это свидетельствует о том, что скоростьюлимитирующей стадией сорбции родия(III) из 4 М раствора HCl может являться внутренняя диффузия или химическая реакция, но не внешняя диффузия.

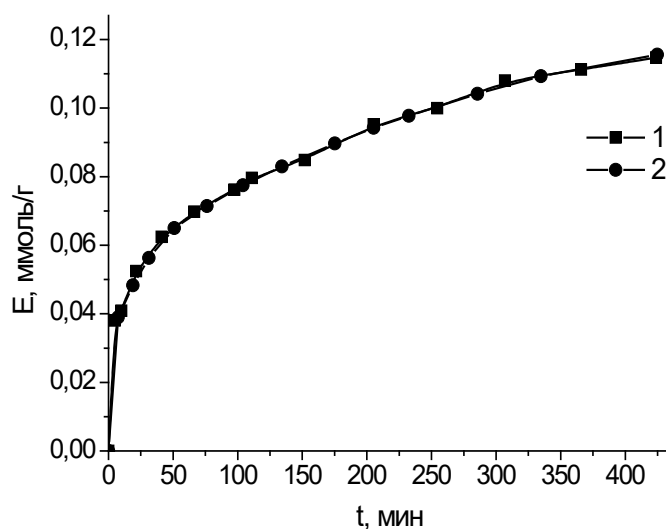


Рисунок 40 – Зависимость емкости ионита S914 при его зернении 0,63–1,0 мм при сорбции родия(III) из 4 М раствора HCl, выдержанного при комнатной температуре, от времени контакта при скорости перемешивания 150 (1) и 300 об/мин (2) и температуре 20 °С

Влияние температуры на скорость сорбции родия(III) из 4 М раствора HCl, выдержанного при комнатной температуре и при температуре 80 °С, было изучено на ионите зернения 0,63–1,0 мм при поддержании постоянной скорости вращения мешалки равной 300 об/мин. Ниже приведены зависимости емкости по родию(III) ионита S914 из 4 М раствора HCl, выдержанного при комнатной температуре и при температуре 80 °С, степени достижения равновесия от времени контакта ионита с раствором (рис. 41 и 42) и критериальные зависимости значений F от $\sqrt{t}$, $-\lg(1-F)$ от t (рис. 43).

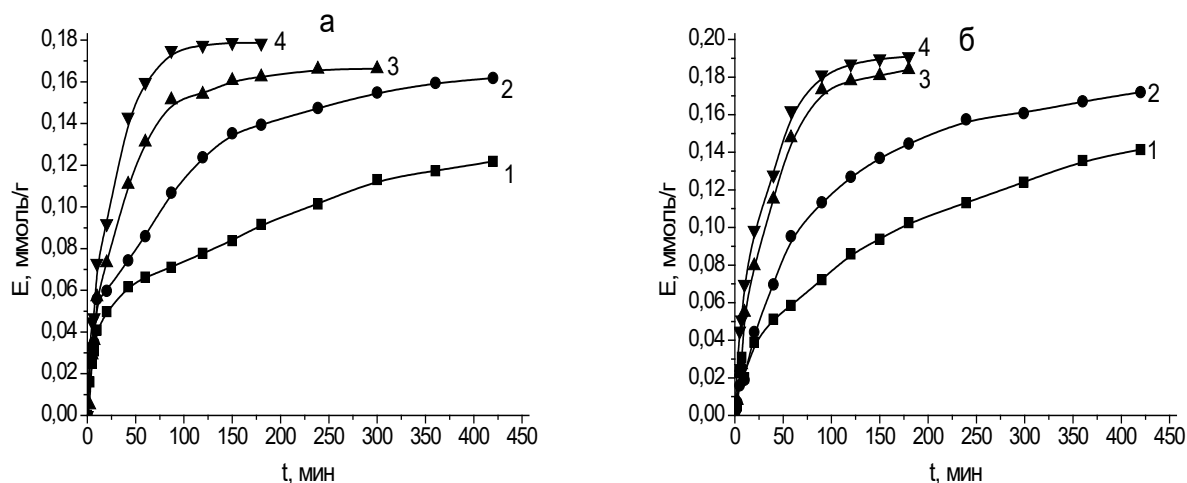


Рисунок 41 – Зависимость емкости ионита S914 по родию(III) при сорбции из 4 М раствора HCl, выдержанного при комнатной температуре (а) и при температуре 80 °С (б), от времени контакта при температуре 20 (1), 33 (2), 47 (3) и 60 (4) °С

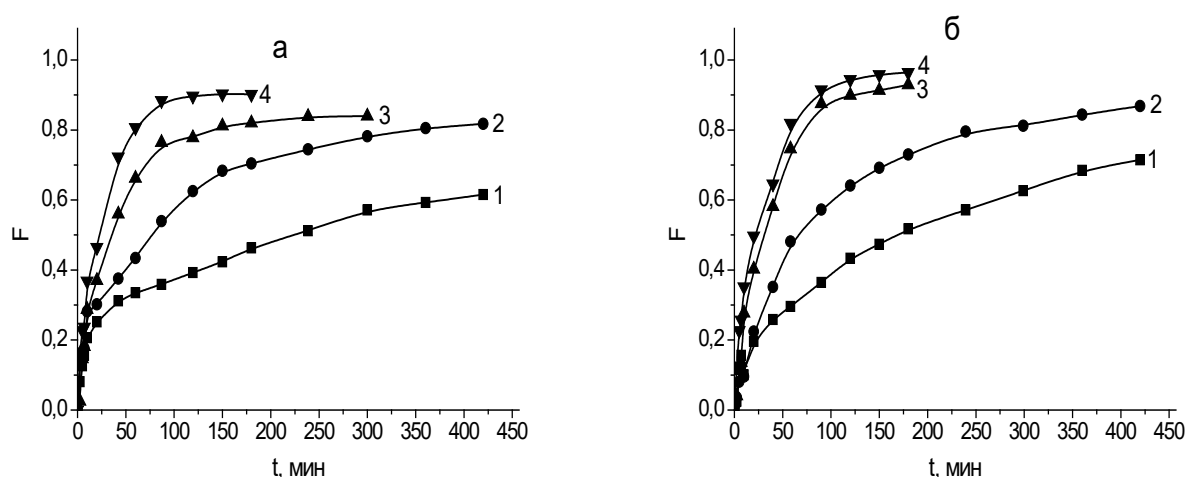


Рисунок 42 – Зависимость степени достижения равновесия при сорбции родия(III) на ионите S914 из 4 М раствора HCl, выдержанного при комнатной температуре (а) и при температуре 80 °С (б), от времени контакта при температуре 20 (1), 33 (2), 47 (3) и 60 (4) °С

Как видно из рис. 41 и 42, на скорость сорбции родия(III) на ионите S914 температура оказывает существенно более сильное влияние, чем на скорость его сорбции на анионите S984. Степень достижения равновесия, равная 0,85, при сорбции родия(III) на анионите S984 при температуре 47 °С из 4 М растворов HCl, выдержанных при комнатной температуре, была достигнута за время контакта 35 мин, выдержанных при температуре 80 °С – за 18 мин, а при сорбции родия(III) на ионите S914 в тех же условиях – за 300 и 80 мин соответственно. Как видно из

приведенных данных, предварительное выдерживание родийсодержащего раствора при температуре 80 °С приводит к возрастанию скорости сорбции родия(III), причем эта тенденция приобретает более выраженный характер по мере увеличения времени контакта ионита с раствором. Кроме того, независимо от способа предварительной подготовки раствора скорость сорбции родия(III) на ионите S914 при комнатной температуре низка и существенно возрастает при повышении температуры до 60 °С.

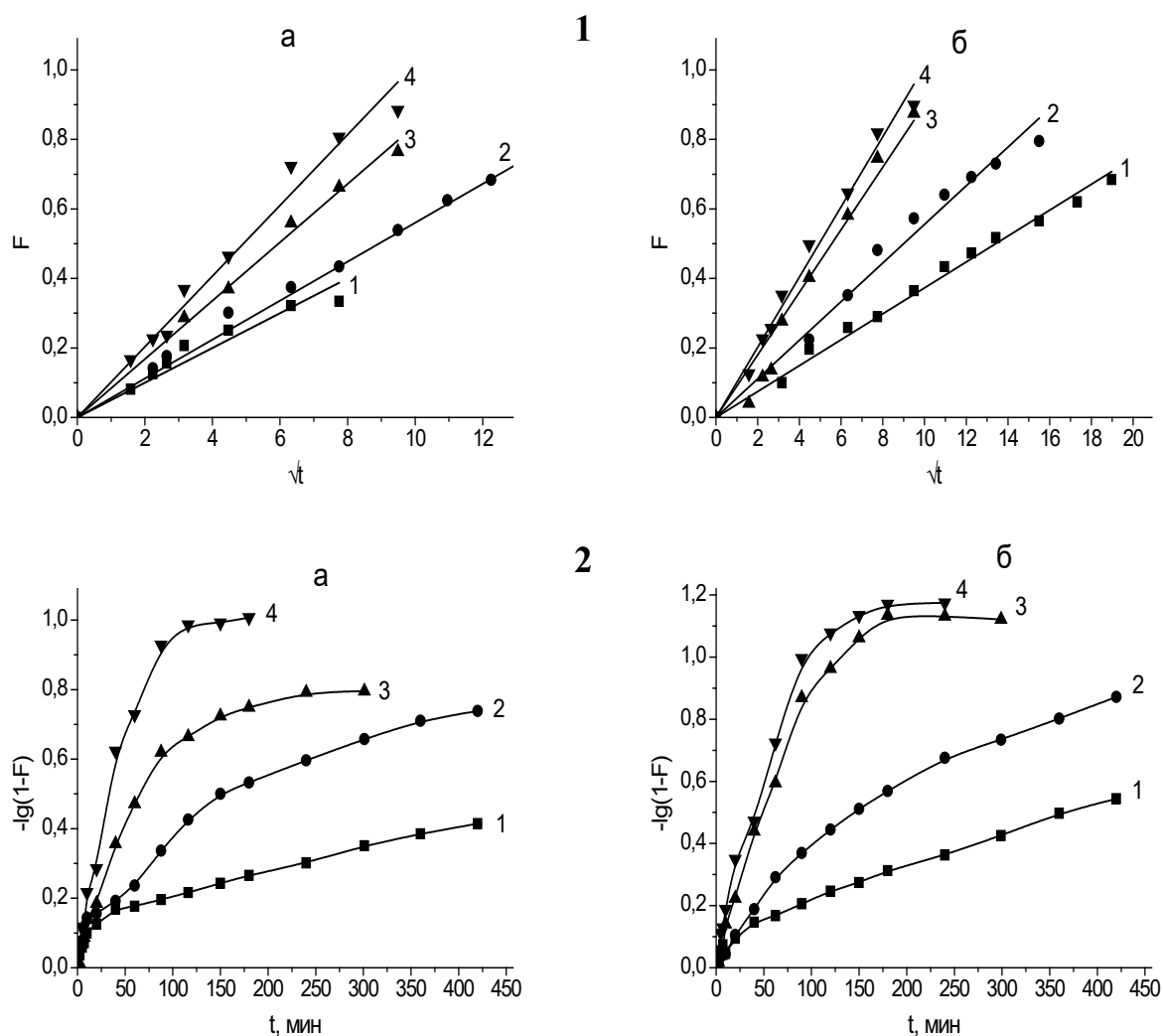


Рисунок 43 – Зависимость F от $\sqrt{t}$ (1) и $-\lg(1-F)$ от t (2) при сорбции родия(III) на ионите S914 из 4 М раствора HCl, выдержанного при комнатной температуре (а) и при температуре 80 °С (б), от времени контакта при температуре 20 (1), 33 (2), 47 (3) и 60 (4) °С

Прямолинейный ход зависимостей F от $\sqrt{t}$ (рис. 43) указывает на то, что

скоростьюлимитирующей стадией сорбции родия(III) на тиомочевинном ионите S914 должна являться внутренняя диффузия. В то же время если зависимости $-\lg(1-F)$ от t при температурах 20 и 33 °С имеют выпуклую форму, что типично для внутридиффузионных процессов, то при температурах 47 и особенно 60 °С при умеренных значениях F эти зависимости приобретают форму, близкую к прямолинейной. Это дает основание предположить, что при повышении температуры механизм сорбции родия(III) на ионите с тиомочевинными функциональными группами может меняться. В принципе, прямолинейный ход зависимостей $-\lg(1-F)$ от t характерен для сорбционных процессов, в которых скоростьюлимитирующей стадией является внешняя диффузия или химическая реакция.

Исходя из того, что определенный вклад в кинетику сорбции родия(III) может вносить внутренняя диффузия, для расчёта эффективных коэффициентов внутренней диффузии, как и ранее, был использован метод Бойда: были построены зависимости Bt от t , представленные на рис. 44, и из значений тангенса угла наклона были определены значения эффективных коэффициентов диффузии. Рассчитанные коэффициенты диффузии приведены в табл. 6, на основании температурной зависимости логарифмов коэффициентов диффузии, представленных на рис. 45, определены значения энергии активации (табл. 5).

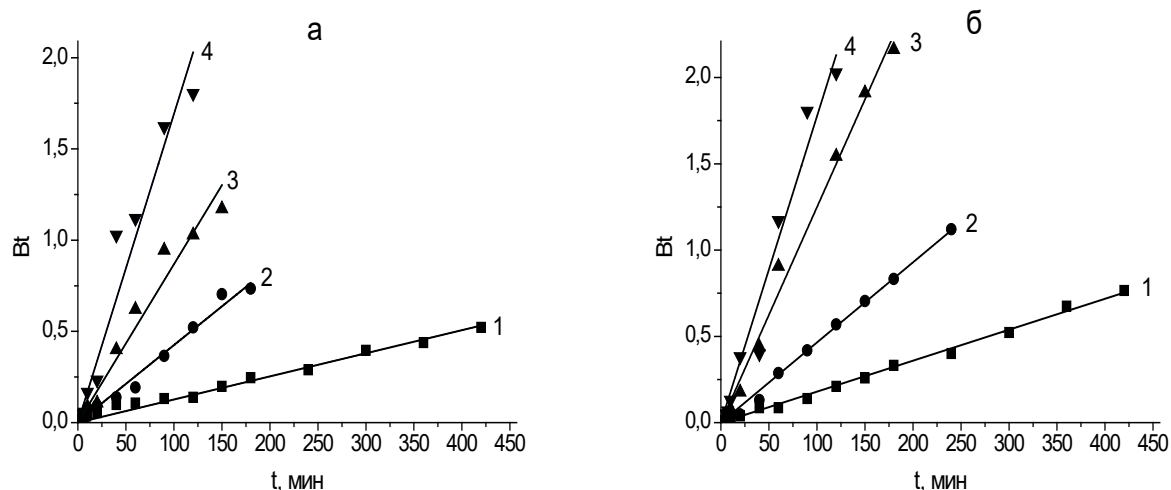


Рисунок 44 – Зависимость Bt от t при сорбции родия(III) на ионите S914 из 4 М раствора HCl, выдержанного при комнатной температуре (а) и при температуре 80 °С (б), от времени контакта при температуре 20 (1), 33 (2), 47 (3) и 60 (4) °С

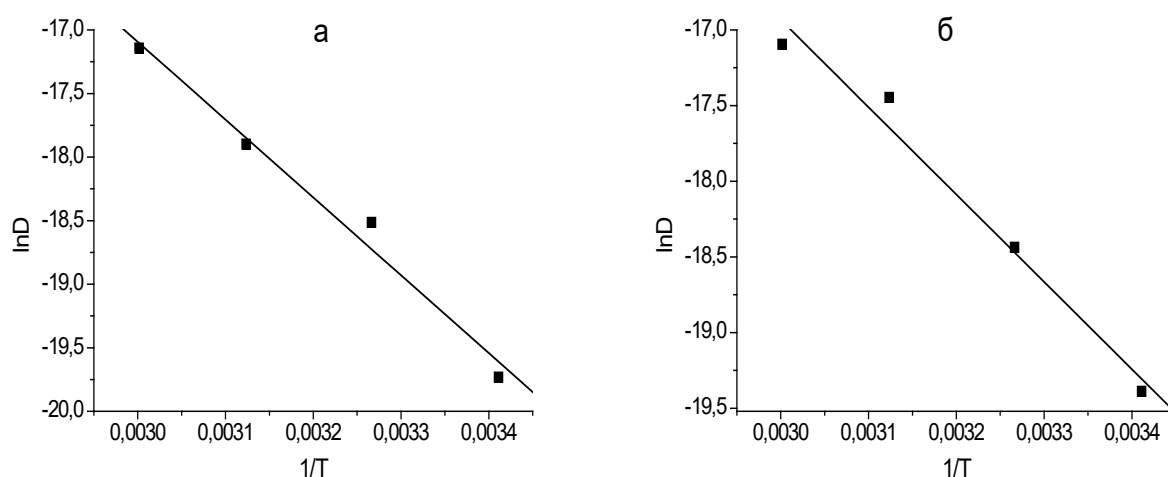


Рисунок 45 – Зависимость эффективных коэффициентов диффузии родия(III) от обратной температуры при сорбции на ионите S914 из 4 М раствора HCl, выдержанного при комнатной температуре (а) и при температуре 80 °С (б)

Таблица 6 – Сводная таблица параметров внутридиффузионной модели кинетики сорбции родия(III) на ионите S914 из 4 М раствора HCl

Раствор	T, K	$D \cdot 10^{-9}, \text{см}^2/\text{с}$	R^2	$E_a, \text{кДж/моль}$
Выдержанный при комнатной температуре	293	2,7	0,996	51,0±4,6
	306	9,0	0,996	
	320	16,9	0,992	
	333	35,9	0,987	
Выдержанный при температуре 80 °C	293	3,8	0,999	48,0±5,1
	306	9,9	0,999	
	320	26,5	0,998	
	333	37,7	0,991	

Полученные значения энергии активации процесса сорбции родия(III) на комплексообразующем ионите S914 (51,0±4,6 и 48,0±5,1 кДж/моль) находятся на верхней границе значений, характерных для внутридиффузионных процессов, и на нижней границе значений, характерных для процессов, скорость которых лимитируется скоростью химической реакции взаимодействия сорбируемых ионов, в нашем случае хлоридных комплексов родия(III) с функциональными группами ионита [142, 155]. Поэтому, как уже упоминалось, вполне вероятно, что скорость процесса сорбции родия(III) на этом ионите зависит как от скорости диффузии родия(III) внутри зерен ионита, так и от скорости химической реакции, т. е. скорости этих двух стадий соизмеримы.

Исходя из того, что определенное влияние на скорость сорбции родия(III) на ионите S914 может оказывать скорость реакции взаимодействия родия(III) с функциональными тиомочевинными группами ионита, была сделана попытка обработать полученные данные по уравнениям, описывающим кинетику сорбции, протекающей по химической реакции псевдопервого (15) и псевдовторого порядка (16) [144, 146].

Вначале была сделана попытка обработать полученные данные по

уравнению, описывающему кинетику сорбции, протекающей по химической реакции псевдопервого порядка (15). Были построены зависимости $\ln(E_p - E_t) = f(t)$ и $\ln k_1 = f(1/T)$, которые представлены на рис. 46 и 47. На основании температурной зависимости констант химической реакции по уравнению Аррениуса произведена оценка значений эффективной энергии активации. Полученные результаты приведены в табл. 7.

Также была сделана попытка обработать полученные данные по уравнению, описывающему кинетику сорбции родия(III), протекающей по химической реакции псевдовторого порядка (16). Были построены зависимости $1/(E_p - E_t) = f(t)$ и $\ln k_2 = f(1/T)$, которые представлены на рис. 48 и 49. На основании температурной зависимости констант химической реакции по уравнению Аррениуса произведена оценка значений эффективной энергии активации. Полученные результаты приведены в табл. 8.

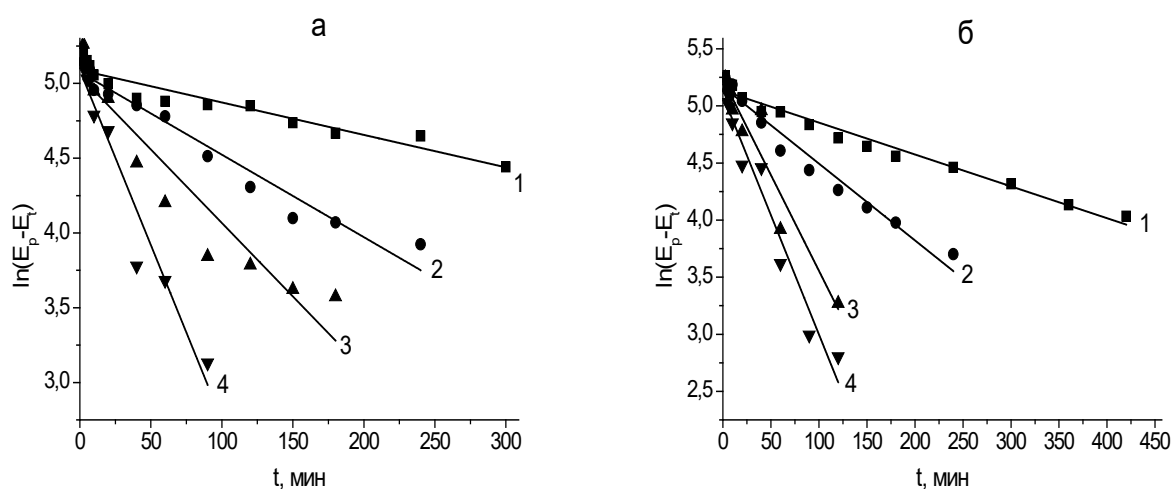


Рисунок 46 – Зависимость $\ln(E_p - E_t)$ от t при сорбции родия(III) на ионите S914 из 4 М раствора HCl, выдержанного при комнатной температуре (а) и при температуре 80 °С (б), от времени контакта при температуре 20 (1), 33 (2), 47 (3) и 60 (4) °С

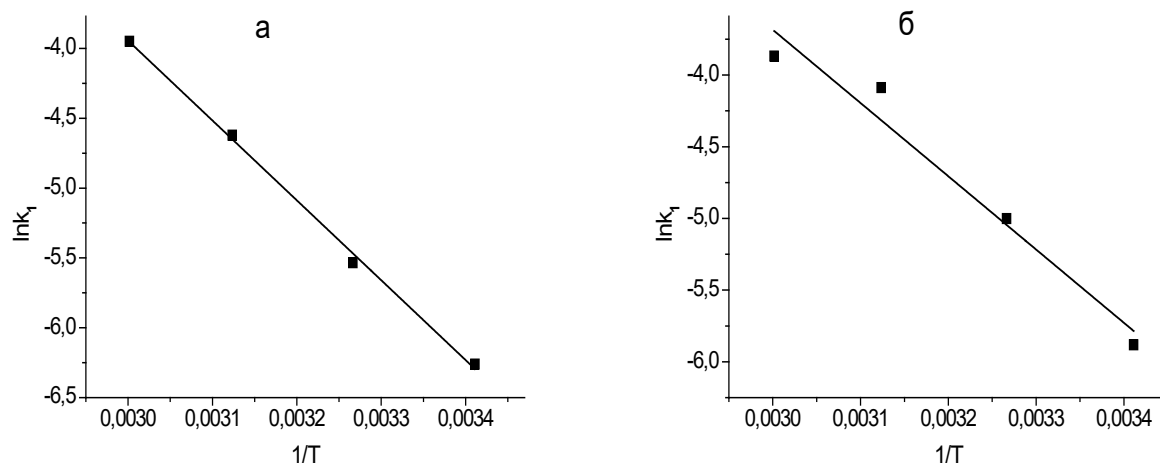


Рисунок 47 – Зависимость констант скорости химической реакции псевдопервого порядка от обратной температуры для ионита S914 при сорбции родия(III) из 4 М раствора HCl, выдержанного при комнатной температуре (а) и при температуре 80 °С (б)

Таблица 7 – Сводная таблица параметров кинетики сорбции родия(III) на ионите S914 из 4 М раствора HCl, протекающей по химической реакции псевдопервого порядка

Раствор	T, K	$k_l \cdot 10^{-3}, \text{мин}^{-1}$	R^2	$E_a, \text{кДж/моль}$
Выдержанный при комнатной температуре	293	1,9	0,956	47,5±1,5
	306	4,0	0,979	
	320	9,8	0,954	
	333	19,3	0,976	
Выдержанный при температуре 80 °С	293	2,8	0,987	42,5±5,0
	306	6,7	0,984	
	320	16,8	0,959	
	333	20,9	0,981	

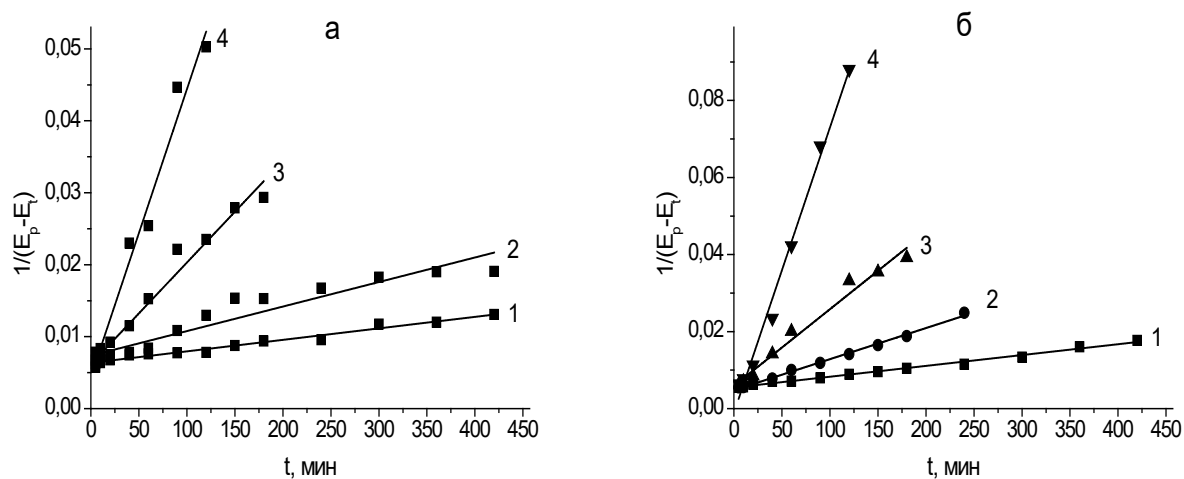


Рисунок 48 – Зависимость $1/(E_p - E_t)$ от t при сорбции родия(III) на ионите S914 из 4 М раствора HCl, выдержанного при комнатной температуре (а) и при температуре 80 °C (б) от времени контакта при температуре 20 (1), 33 (2), 47 (3) и 60 (4) °C

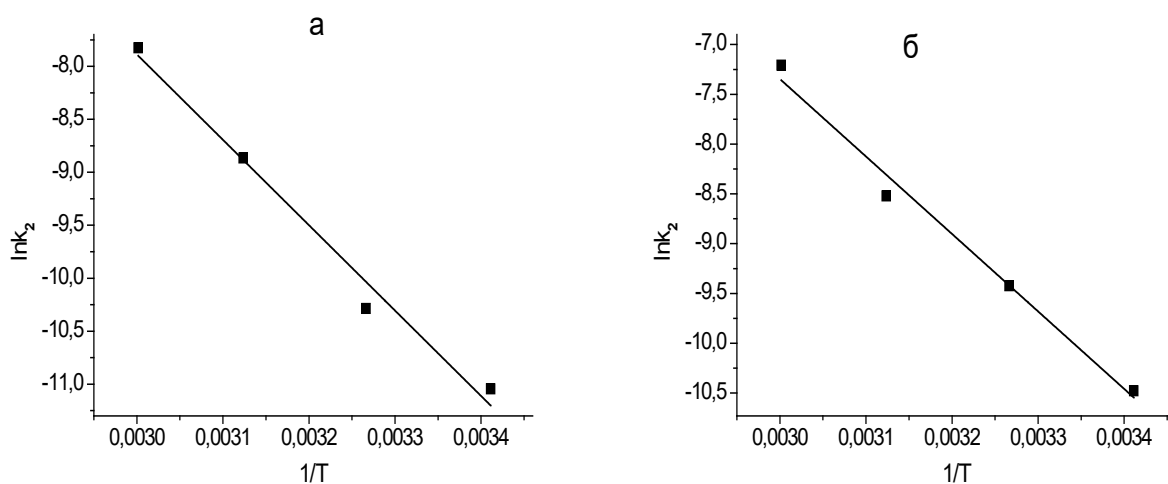


Рисунок 49 – Зависимость констант скорости химической реакции псевдвторого порядка от обратной температуры для ионита S914 при сорбции родия(III) из 4 М раствора HCl, выдержанного при комнатной температуре (а) и при температуре 80 °C (б)

Таблица 8 – Сводная таблица параметров кинетики сорбции родия(III) на ионите S914 из 4 М растворов HCl, протекающей по химической реакции псевдовторого порядка

Раствор	T, K	$k_2 \cdot 10^{-5},$ $г \cdot (мкмоль \cdot мин)^{-1}$	R^2	$E_a, кДж/моль$
Выдержанный при комнатной температуре	293	1,3	0,988	60,4±5,7
	306	4,7	0,949	
	320	9,0	0,986	
	333	29,9	0,986	
Выдержанный при температуре 80 °С	293	2,6	0,996	62,7±10
	306	7,2	0,998	
	320	36,7	0,99	
	333	46,0	0,995	

Как следует из приведенных в табл. 5, 6 и 7 данных, высокие значения коэффициентов детерминации ($R^2 > 0,9$), позволяют судить в пользу применимости как модели псевдопервого, так и псевдовторого порядка для описания химической стадии процесса сорбции родия(III), как, впрочем, и в пользу модели внутридиффузионной кинетики. Из данных, представленных в данных таблицах, следует, что величина энергии активации, рассчитанная по разным моделям, колеблется в пределах от 42,5 до 62,7 кДж/моль. Следовательно, скорость сорбции родия(III) из 4 М раствора HCl на ионите с тиомочевинными функциональными группами может лимитироваться одновременно и скоростью внутренней диффузии, и скоростью химической реакции, протекающей при сорбции родия(III), т. е. скорость диффузии родия(III) внутрь гранул ионита, и скорость химической реакции, протекающей при его сорбции, соизмеримы. В то же время следует оговориться, что примененные при расчетах модели не учитывают то обстоятельство, что при изменении температурного режима скоростьюлимитирующая стадия сорбции родия(III) может меняться. Поэтому полученные значения энергии активации представляют собой усредненные

значения [156].

3.3.6 Влияние концентрации хлороводородной кислоты на кинетику сорбции родия(III) на ионите S914

На следующем этапе работы исследовали влияние концентрации HCl в растворе на кинетику сорбции родия(III) на ионите S914. Сорбцию родия(III) вели из 4 М и 6 М растворов HCl, предварительно выдержанных при температуре 80 °С, при одном и том же зернении ионита 0,63–1,0 мм при комнатной температуре и постоянной скорости перемешивания (300 об/мин).

Равновесные значения емкости ионита S914 по родию(III) из 4 М и 6 М растворов HCl, как это было определено ранее, равны и составляют по 0,20 ммоль/г.

Были построены зависимости емкости по родию(III) ионита S914 (рис. 50) и степени достижения равновесия его сорбции (рис. 51) из 4 и 6 М растворов HCl, предварительно выдержанных при температуре 80 °С.

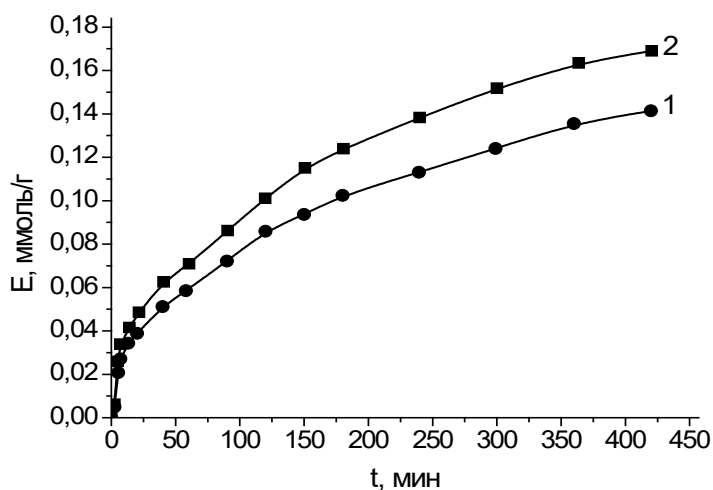


Рисунок 50 – Зависимость емкости по родию(III) ионита S914 при сорбции из 4 М (1) и 6 М (2) растворов HCl, выдержанных при температуре 80 °С, от времени контакта при температуре 20 °С

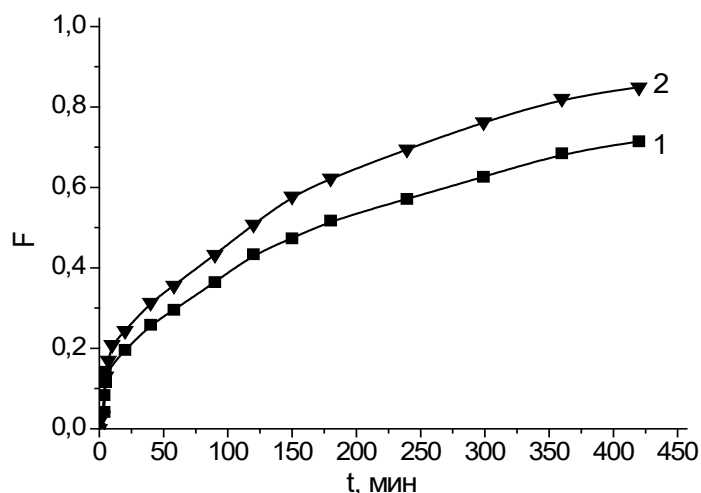


Рисунок 51 – Зависимость степени достижения равновесия сорбции родия(III) на ионите S914 из 4 (1) и 6 М (2) растворов HCl, выдержанных при температуре 80 °С, от времени контакта при температуре 20 °С

Как видно, из полученных данных, сорбция родия(III) из хлоридных растворов с концентрацией HCl 6 моль/л протекает в 1,2–1,3 раза быстрее, чем из растворов с концентрацией HCl равной 4 моль/л. Так, при времени контакта ионита с раствором 240 мин емкость по родию(III) ионита S914 при сорбции из 4 М раствора HCl равна 0,113 ммоль/г, что соответствует степени достижения равновесия 0,57, а из 6 М раствора HCl – 0,138 ммоль/г, что соответствует степени достижения равновесия 0,7.

Таким образом, при увеличении концентрации хлороводородной кислоты в хлоридном растворе возрастает и скорость сорбции родия(III) из данного раствора.

3.4 Десорбция родия(III)

3.4.1 Оценка полноты десорбции родия(III) из ионитов S984 и S914 растворами различного состава в статических условиях

Иониты в сорбционных процессах должны использоваться многократно в циклах сорбции-десорбции. Поэтому при решении вопроса о практическом применении того или иного ионита следует учитывать не только его селективность

и емкость, но и возможность осуществления достаточно полной десорбции извлекаемого компонента. Наиболее универсальным элюентом для десорбции не только родия(III), но и большинства других ПМ из ионитов различной функциональности следует признать подкисленные растворы тиомочевины, причем десорбцию родия(III) растворами тиомочевины следует проводить при повышенной температуре [112, 123, 129]. В то же время в литературе имеются сведения о возможности десорбции родия(III) растворами иного состава [110, 138]. С целью выбора состава десорбирующего раствора, действием которого удалось бы наиболее полно и просто десорбировать родий(III) из ионитов S984 с диэтилентриаминными группами и S914 с тиомочевинными группами, обладающих наиболее выраженным сродством к родию(III), была проведена оценка результатов, достигаемых при использовании в качестве десорбирующих растворов различного состава. Навески ионитов были предварительно насыщены родием(III) из 4 М раствора HCl до практически равной емкости $0,20 \pm 0,005$ ммоль/г, промыты 2 М раствором HCl, подсушены на фильтровальной бумаге, после чего перенесены в колбы и залиты растворами, состав которых приведен в табл. 4. При этом наряду с растворами, данные о применении которых для десорбции родия(III) приведены в литературе [110, 112, 123, 129, 138] – подкисленные растворы тиомочевины, раствор H_2SO_4 , раствор NH_4Cl , были опробованы и растворы иного состава – раствор NH_4NO_3 и раствор HCl с добавкой $SnCl_4$, раствор H_2SO_4 и раствор NH_4Cl . Основанием для опробования растворов HCl с добавкой $SnCl_4$ послужили данные о весьма высоком сродстве к анионитам олова(IV), находящегося в хлоридных растворах в форме анионных хлоридных комплексов [157]. Это позволило надеяться, что хлоридные комплексы олова(IV) смогут вытеснить родий(III) из анионита S984. Что касается раствора NH_4NO_3 , то нитрат-ион также имеет высокое сродство к анионитам. Десорбцию родия(III) подкисленным раствором тиомочевины проводили при температуре 56 °С, а остальными растворами – при комнатной температуре. Полученные данные представлены в табл. 9.

Таблица 9 – Десорбция родия(III) растворами различного состава

Состав десорбирующего раствора	Ионит	Температура процесса, °C	Удельное количество десорбированного родия(III), ммоль/г	Степень десорбции родия(III), %
70 г/л $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ в 1 М HCl	S914	56	0,12	60
	S984		0,17	85
50 г/л $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ в 1 М H_2SO_4	S914	56	0,06	30
	S984		0,11	55
3 М H_2SO_4	S914	20	0	0
	S984		0,1	50
1 М NH_4NO_3 + 0,1 М HNO_3	S914	20	0	0
	S984		0,13	65
5 М NH_4Cl	S914	20	0	0
	S984		0,06	30
20 г/л SnCl_4 в 12 М HCl	S914	20	0,02	1
	S984		0,053	27

Из полученных экспериментальных данных, следует, что наиболее полную десорбцию родия(III) (до 85 %) из насыщенного по родию(III) анионита S984 обеспечивает использование в качестве элюента раствора 70 г/л $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ в 1 М HCl при температуре 56 °C. До 65 % родия(III) удалось десорбировать раствором смеси 1 М NH_4NO_3 и 0,1 М HNO_3 и до ~50 % – раствором 50 г/л $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ в 1 М H_2SO_4 и раствором 3 М H_2SO_4 . Десорбировать родий(III) из насыщенного ионита с тиомочевинными группами S914, но не более чем на 60 %, удалось только раствором 70 г/л $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ в 1 М HCl . Таким образом, с десорбцией родия(III) из тиомочевинного ионита могут S914 могут возникнуть проблемы.

Исходя из полученных результатов в дальнейших экспериментах было принято решение использовать в качестве элюента раствор 70 г/л $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ в 1 М HCl .

3.4.2 Кинетика десорбции родия(III) из анионита S984

На следующем этапе работы изучалась кинетика десорбции родия(III) из слабоосновного анионита S984 с диэтилентриаминными функциональными группами раствором, обеспечивающим наиболее высокую полноту десорбции родия(III), а именно, раствором тиомочевины 70 г/л в 1 М HCl при температуре 56 °C (степень десорбции родия(III) 85 %). Десорбцию родия(III) проводили из анионита, насыщенного родием(III) до емкости 0,18 ммоль/г.

Вначале было рассмотрено влияние размера зерен анионита S984 на скорость десорбции родия(III) при сохранении постоянства прочих параметров: интенсивности перемешивания системы и температуры системы раствор-ионит.

На рис. 52 приведена удельного количества десорбированного родия(III) из анионита S984 при его разном зернении 0,63–1,0 и 0,2–0,4 мм раствором тиомочевины 70 г/л в 1 М HCl от времени контакта при температуре 56 °C и скорости перемешивания 300 об/мин.

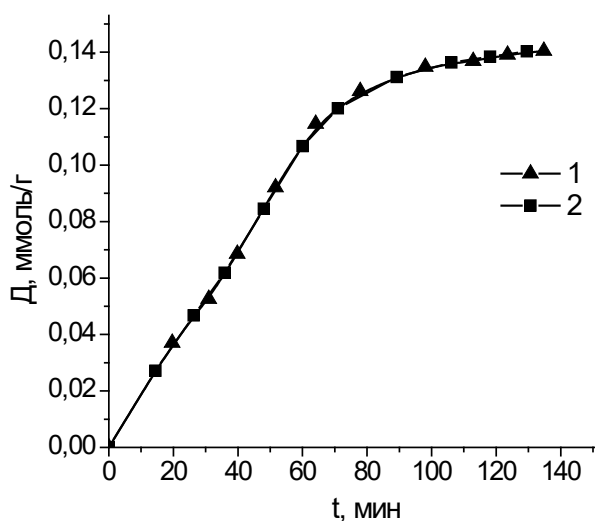


Рисунок 52 – Зависимость удельного количества десорбированного родия(III) из анионита S984 при зернении 0,63–1,0 мм (1) и 0,2–0,4 мм (2) раствором тиомочевины 70 г/л в 1 М HCl от времени контакта при температуре 56 °C и скорости перемешивания 300 об/мин

Из полученных данных видно, что размер гранул не оказывает существенного влияния на скорость десорбции родия(III) из анионита S984. Это дает основания заподозрить, что, скоростьюлимитирующей стадией десорбции родия(III) может быть химическая реакция.

Далее было обнаружено, что скорость десорбции родия(III) не зависит от интенсивности перемешивания (скорость вращения мешалки 150 и 300 об/мин) системы ионит-раствор (рис. 53), что говорит о том, что внешняя диффузия не является скоростьюлимитирующей стадией.

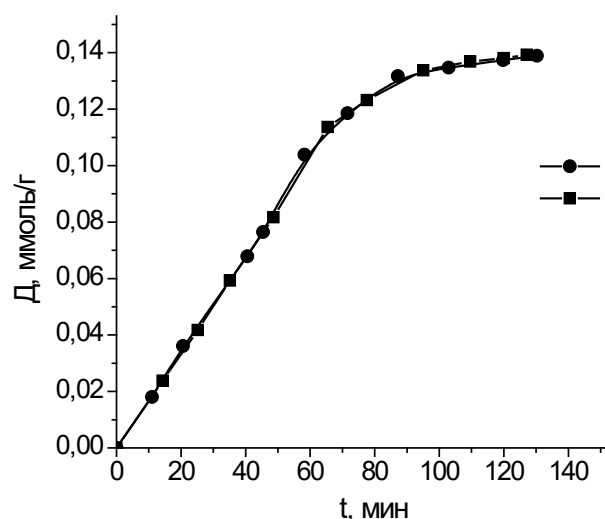


Рисунок 53 – Зависимость удельного количества десорбированного родия(III) из анионита S984 при зернении 0,63–1,0 мм раствором тиомочевины 70 г/л в 1 М HCl от времени контакта при температуре 56 °C и скорости перемешивания 150 (1) и 300 об/мин (2)

Следующим этапом явилась оценка влияния температуры на скорость десорбции родия(III) из анионита S984 зернения 0,63–1,0 мм при поддержании постоянной скорости вращения мешалки равной 300 об/мин. Ниже приведены зависимости удельного количества десорбированного родия(III) из анионита S984 раствором тиомочевины 70 г/л в 1 М HCl и степени десорбции от времени контакта анионита с раствором при температурах 20, 30, 40 и 56 °C (рис. 54 и 55), а на рис. 56 – критериальные зависимости F от $\sqrt{t}$ и $-\lg(1-F)$ от t .

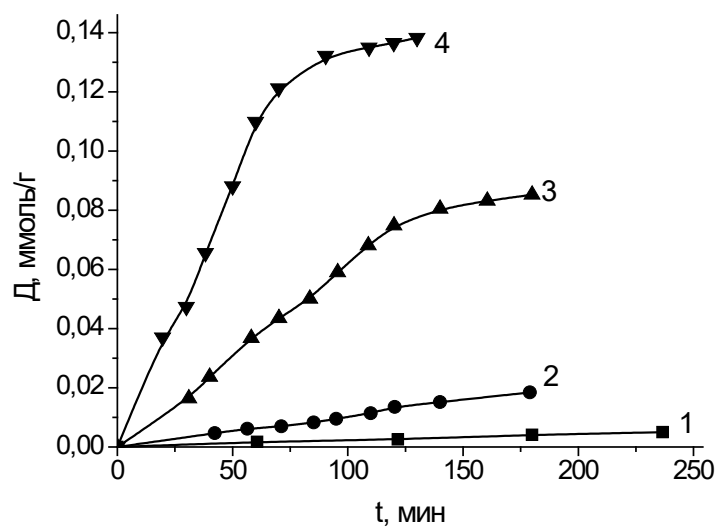


Рисунок 54 – Зависимость удельного количества десорбированного родия(III) из анионита S984 раствором тиомочевины 70 г/л в 1 М HCl от времени контакта при температуре 20 (1), 30 (2), 40 (3), 56 °C (4)

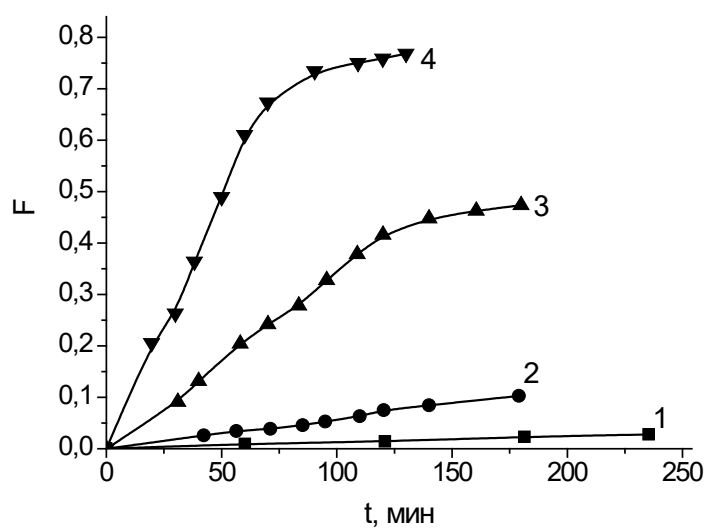


Рисунок 55 – Зависимость степени десорбции родия(III) из анионита S984 раствором тиомочевины 70 г/л в 1 М HCl от времени контакта при температуре 20 (1), 30 (2), 40 (3), 56 °C (4)

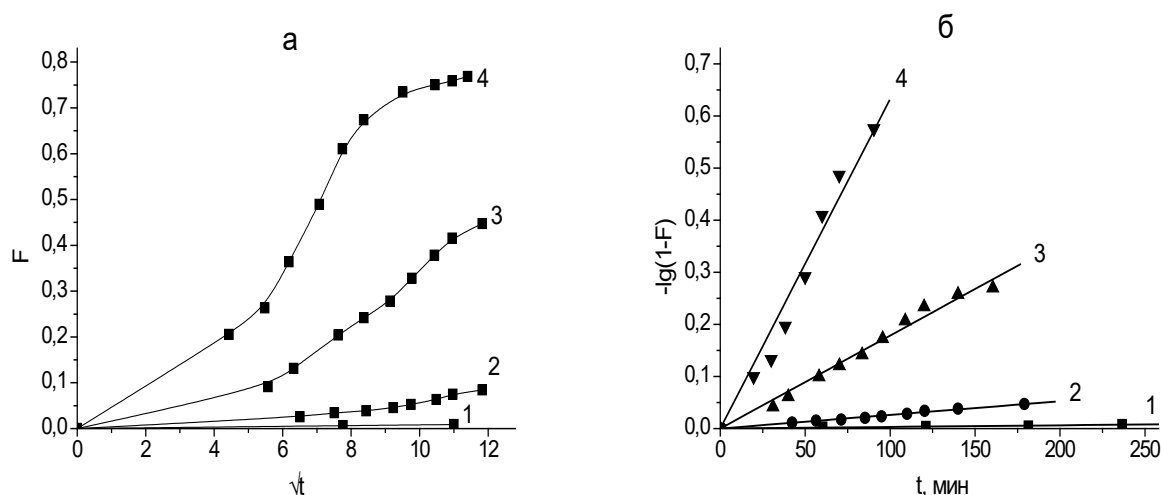


Рисунок 56 – Зависимость F от $\sqrt{t}$ (а) и $-\lg(1-F)$ от t (б) при десорбции родия(III) из анионита S984 раствором тиомочевины 70 г/л в 1 М HCl от времени контакта при температуре 20 (1), 30 (2), 40 (3), 56 °C (4)

Как видно из полученных на рис. 54 и 55 данных, скорость десорбции родия(III) из анионита S984 при комнатной температуре крайне низка и резко возрастает при увеличении температуры, особенно при превышении температуры 40 °C. За время контакта ионита с раствором 120 мин удельное количество десорбированного родия(III) при комнатной температуре составляет 0,002 ммоль/г, при 30 °C – 0,013 ммоль/г, при 40 °C – 0,075 ммоль/г и при 56 °C – 0,136 ммоль/г, что соответствует степени десорбции 0,01, 0,07, 0,42 и 0,76 соответственно.

Отклонение от прямых зависимостей F от $\sqrt{t}$ (рис. 56а) при низких значениях F и прямолинейный ход зависимостей $-\lg(1-F)$ от t (рис. 56б), согласно [142, 155], характерны для процессов, протекающих во внешнEDIFFУЗИОННОЙ области, или процессов, контролируемых скоростью химической реакции, что более вероятно, так как скорость сорбции сильно зависит от температуры.

Исходя из того, что скорость десорбции родия(III) не зависит от размера гранул ионита и от интенсивности перемешивания, а также в связи со столь сильным влиянием температуры на кинетику десорбции родия(III) из анионита S984 было решено обработать полученные данные по уравнениям, описывающим кинетику сорбции, протекающей по химической реакции псевдопервого (15) и псевдовторого порядка (16) [144, 146]. Были построены зависимости $\ln(E_p - E_t) = f(t)$

и $1/(E_p - E_t) = f(t)$ (рис. 57), а на основании температурной зависимости констант химической реакции псевдопервого и псевдвторого порядка (рис. 58) по уравнению Аррениуса произведена оценка значений эффективной энергии активации. Полученные результаты приведены в табл. 10 и 11.

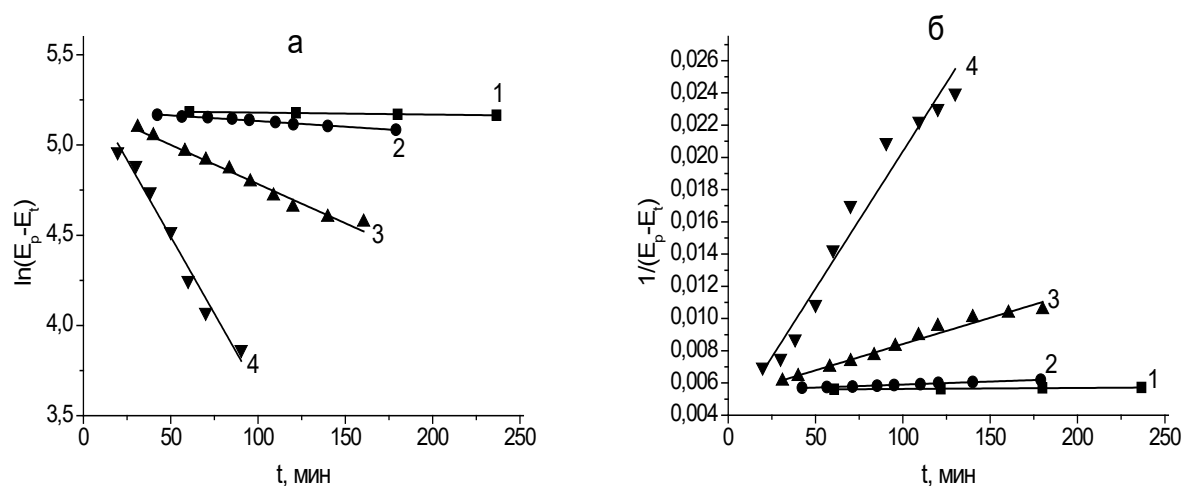


Рисунок 57 – Зависимость $\ln(E_p - E_t)$ от t (а) и $1/(E_p - E_t)$ от t (б) при десорбции родия(III) из анионита S984 раствором тиомочевина 70 г/л в 1 М HCl от времени контакта при температуре 20 (1), 30 (2), 40 (3), 56 (4) °C

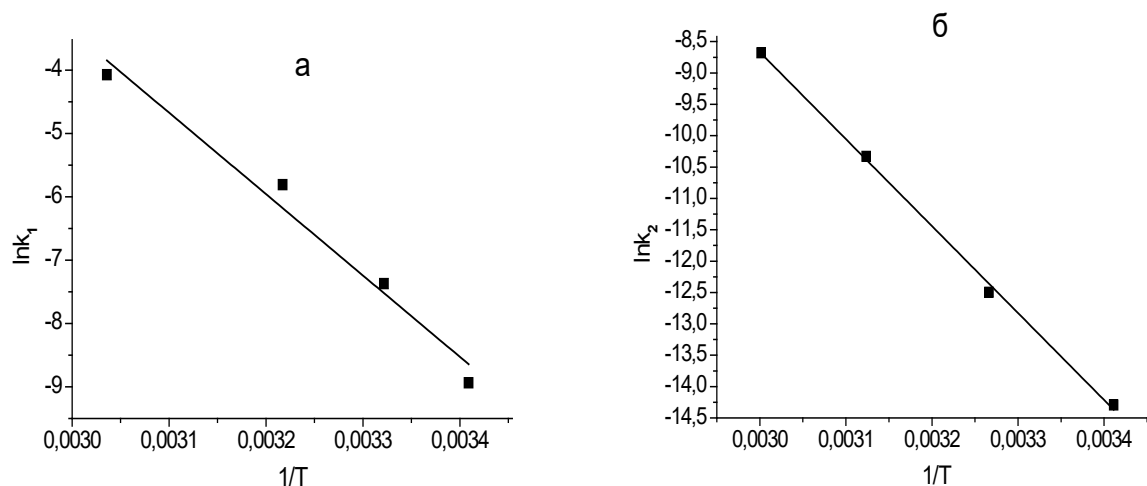


Рисунок 58 – Зависимость констант скорости химической реакции псевдопервого (а) и псевдвторого порядка (б) от обратной температуры для анионита S984 при десорбции раствором тиомочевина 70 г/л в 1 М HCl

Таблица 10 – Сводная таблица параметров кинетики десорбции родия(III) из анионита S984 раствором тиомочевина 70 г/л в 1 М HCl, протекающей по химической реакции псевдопервого порядка

T, K	$k_1 \cdot 10^{-4}, \text{мин}^{-1}$	R^2	$E_a, \text{кДж/моль}$
293	1,1	0,977	106,9±11,5
303	6,3	0,985	
313	43,4	0,980	
329	170,3	0,973	

Таблица 11 – Сводная таблица параметров кинетики десорбции родия(III) из анионита S984 раствором тиомочевина 70 г/л в 1 М HCl, протекающей по химической реакции псевдовторого порядка

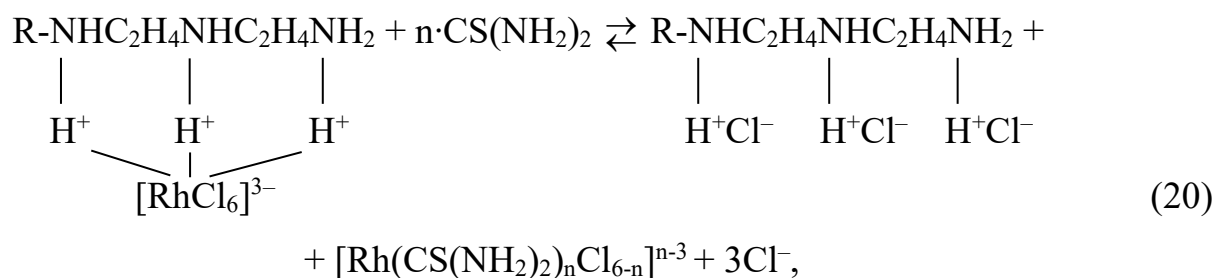
T, K	$k_2 \cdot 10^{-7},$ $\Gamma \cdot (\text{мкмоль} \cdot \text{мин})^{-1}$	R^2	$E_a, \text{кДж/моль}$
293	6,2	0,977	115,3±3,1
303	37,3	0,985	
313	326	0,972	
329	1700	0,961	

Высокие значения коэффициентов детерминации ($R^2 > 0,9$) (табл 10 и 11), позволяют судить в пользу применимости как модели псевдопервого, так и псевдовторого порядка для описания химической стадии процесса десорбции родия(III). Величина энергии активации, рассчитанная по разным моделям, колеблется в пределах от 106,9 до 115,3 кДж/моль, характерна для процессов, скорость которых лимитируется скоростью химической реакции и имеет тот же порядок, что и эффективная энергия активация реакции образования тиомочевинных комплексов родия(III) в растворе тиомочевина (~95 кДж/моль), значение которой было определено в работе [21].

Следовательно, можно утверждать, что скорость десорбции родия(III) из

анионита S984 раствором тиомочевины лимитируется скоростью химической реакции комплексообразования родия(III), сорбированного анионитом, с тиомочевинной с образованием положительно заряженных тиомочевинных комплексов, которые не могут удерживаться положительно заряженными протонированными аминогруппами анионита.

Реакцию десорбции родия(III) из анионита S984 можно описать следующим образом:



где $n = 3-6$.

3.5 Технологические исследования

Для оценки результатов, которые могут быть достигнуты при сорбционном извлечении родия(III) из многокомпонентных хлоридных растворов, и проверки обоснованности предложения предварительно выдерживать родийсодержащие растворы при повышенной температуре на следующем этапе работы исследовали сорбцию родия(III) на анионитах S984 и S9841 и ионите S914 из 4 М раствора HCl, содержащего, г/л: Rh(III) 0,2; Fe(III) 5,0; Al(III) 4,2; Zn(II) 4,0; Sn(IV) 6,0 и Се(III) 2,0, и из 1,5 М раствора HCl того же состава по родию(III) и ионам посторонних металлов в присутствии 2,5 М NH₄Cl в динамических условиях или в статических условиях, но в двуступечном режиме. В качестве сорбентов были выбраны: анионит S984 с диэтилентриаминными группами и относительно недавно синтезированный анионит S9841 с триэтилентетрааминными группами, имеющие лучшие одновременно емкостные и кинетические характеристики по родию(III), и, для сравнения, ионит S914 с тиомочевинными группами, обладающий высокими емкостными характеристиками по родию(III), но осуществление десорбции

родия(III) из которого достаточно проблематично.

3.5.1 Извлечение родия(III) на ионите S914

3.5.1.1 Извлечение в динамических условиях

Хотя результаты проведенных экспериментов свидетельствуют о том, что из всех опробованных ионитов наиболее высоким сродством к родию(III), лучшими кинетическими характеристиками и способностью к регенерации обладают макропористые аниониты на акрилатной основе с полиэтиленполиаминными функциональными группами типа S984, представлялось полезным вначале оценить результаты, которые могут быть достигнуты при использовании для извлечения родия(III) ионитов иной природы – макропористых ионитов на стирольной основе с тиомочевинными функциональными группами, представителем которых является ионит S914.

Сорбцию родия(III) в динамических условиях на ионите S914 с тиомочевинными функциональными группами проводили из 4 М раствора HCl, содержащего, г/л: Fe(III) 5,0; Al(III) 4,2; Zn(II) 4,0; Sn(IV) 6,0 и Ce(III) 2,0. Концентрация родия(III) в первой партии приготовленного исходного раствора составила 0,2, во второй – 0,25 г/л. Растворы перед подачей на сорбцию предварительно были выдержаны при температуре 80 °С в течение 7 ч. Сорбцию родия(III) вначале проводили при комнатной температуре. Как будет видно из рис. 59а, кривая 1, при пропускании через колонку раствора при комнатной температуре, проскок родия(III) произошел уже в первых порциях пропущенного раствора, и концентрация его в растворе на выходе из колонки по мере дальнейшего пропускания раствора резко нарастала. По-видимому, это связано с низкой скоростью родия(III) на тиомочевинном ионите. Поскольку, как это показано в разделе 3.3.5, повышение температуры приводит к существенному ускорению сорбции родия(III), было решено повторить в тех же условиях

эксперимент по извлечению родия(III) из растворов того же состава, но при температуре 56 °С.

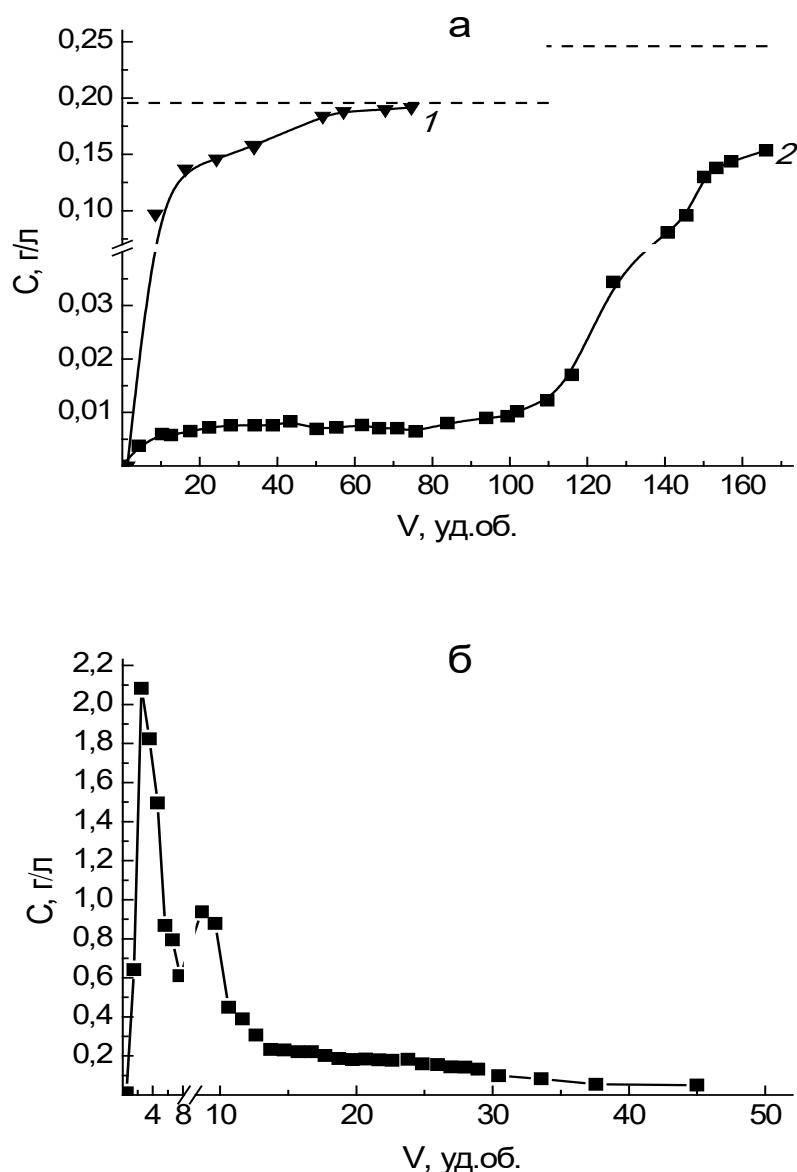


Рисунок 59 – Выходные кривые сорбции родия(III) на ионите S914 при температуре 20 (1) и 56 °С (2) (а) и десорбции родия(III) раствором тиомочевины 70 г/л в 1 М HCl из ионита, насыщенного родием(III), при температуре 56 °С (б) (при проведении десорбции после пропускания первых 8 уд. об. раствора эксперимент был прерван на 14 ч).

Повышение температуры до 56 °С существенно улучшило достигаемые результаты (рис. 59а, кривая 2). Некоторый проскок родия(III) в концентрации 7 мг/л происходит уже в уже в первых объемах раствора, пропущенного через

колонку с ионитом, и при дальнейшем пропускании раствора концентрация родия(III) в выходящем растворе стабилизируется на этом уровне. Лишь после пропускания 75 уд. об. раствора концентрация родия(III) на выходе из колонки начинает постепенно возрастать. Выраженный проскок родия(III) наступил только после пропускания 105–110 уд. об. раствора. Полное насыщение ионита родием(III) не было достигнуто. Концентрация родия(III) в первых 75 уд. об. пропущенного раствора в ~30 раз ниже, чем в исходном растворе, подаваемом в колонку, что равносильно степени извлечения родия(III) не менее 96 %. При этом, естественно, следует принимать во внимание, что, поскольку эксперименты проводились с использованием достаточно миниатюрной колонки с загрузкой ионита 7 мл (внутренний диаметр колонки – 10 мм), зерна ионита, загруженного в колонку, имели диаметр в пределах 0,2–0,63 мм, нельзя исключать проявление пристеночного эффекта, который мог привести к преждевременному проскоку родия(III).

Обобщенные результаты приведены в табл. 12.

Таблица 12 – Сводная таблица параметров динамики сорбции родия(III) на ионите S914 из 4 М раствора HCl в присутствии ионов посторонних металлов

Раствор	Температура сорбции, °C	C_{Rh} в растворе на выходе из колонки в первых 75 уд. об. раствора, г/л	Степень извлечения родия(III) из исходного раствора до проскока, %	Достигнутая емкость по родию(III), мг/мл
Выдержанный при температуре 80 °C	20	0,16	20	3,7
	56	0,007	≥96	28,0

На основании полученных данных можно сделать вывод, что при использовании тиомочевинного ионите S914 в динамических условиях только при осуществлении сорбции при повышенной температуре удастся добиться

достаточно глубокого извлечения родия(III) из многокомпонентных хлоридных растворов.

Десорбция родия(III) была проведена из образца ионита, насыщенного при сорбции при температуре 56 °С. В процессе десорбции (рис. 59б) произошло концентрирование родия(III), его концентрация в наиболее богатой фракции элюата составила 2,1 г/л, в усредненном элюате – 0,5 г/л, что в 10,5 и 2,5 раза соответственно превосходит его концентрацию в растворе, подаваемом на сорбцию. Более того, в наиболее богатых фракциях элюата при их охлаждении наблюдалось выделение кристаллов тиомочевинного комплекса родия(III). Отметим, что та же картина наблюдалась и в других экспериментах при десорбции родия(III) в динамических условиях из других ионитов. Однако применение подкисленного раствора тиомочевины не обеспечило полную десорбцию родия(III) из ионита с тиомочевинными функциональными группами: степень десорбции родия(III) не превысила 56 % [158].

Несмотря на то, что при температуре сорбции 56 °С в динамических условиях можно получить достаточно высокую степень извлечения родия(III), поддерживать высокую температуру в колонке в течение продолжительного времени довольно проблематично. В связи с этим далее было решено попытаться организовать процесс иначе, а именно, в статическом режиме, т.е. путем сорбции родия(III) при повышенной температуре при перемешивании навески ионита в смеси с раствором.

3.5.1.2 Извлечение в статических условиях в двухступенчатом режиме

В качестве исходных растворов для сорбции родия(III) на ионите S914 использовали растворы того же состава по сопутствующим компонентам, что и при сорбции в динамических условиях, один из них с исходной концентрацией родия(III) 0,24 г/л, другой – 0,21 г/л. Первый раствор был выдержан при температуре 80 °С в течение 7 ч, а второй раствор был разделен на две части, первая из которых была выдержана при комнатной температуре в течение 24 ч, вторая – при температуре 80 °С в течение 7 ч. В каждом эксперименте отбирали по 30 мл

исходного раствора, к раствору добавляли по 0,3 г ионита (в пересчете на сухой ионит), т.е. при соотношении объема раствора к навеске ионита 100 : 1, раствор с ионитом перемешивали механической мешалкой в термостате в течение 4 ч (время контакта ионита с раствором на одной ступени) при температуре 20 или 56 °С при скорости вращения мешалки 300 об/мин. По истечении указанного времени контакта ионит отделяли от раствора и отбирали пробу раствора для анализа на родий(III). Затем к оставшемуся раствору добавляли навеску свежего ионита и описанные выше операции повторяли. Полученные данные представлены в табл. 13.

Таблица 13 – Сорбция родия(III) на ионите S914 в статических условиях в двухступенчатом режиме

Исходный раствор	Температура сорбции, °С	Число ступеней	C_{Rh} , г/л		Суммарная степень извлечения родия(III), %
			в исходном растворе	в растворе после контакта с ионитом	
Выдержанный при температуре 80 °С	20	1	0,24	0,16	33,3
		2		0,15	37,5
	56	1	0,21	0,009	95,7
		2		~0,002	99,0
Выдержанный при комнатной температуре	56	1	0,21	0,021	90,0
		2		0,017	91,9

Как видно из данных, представленных в табл. 13, при сорбции из предварительно выдержанного при температуре 80 °С хлоридного раствора при комнатной температуре за две ступени сорбции удастся сорбировать только около 38 % родия, а при температуре 56 °С – до 99 %. Можно сказать, что в данном случае

удалось достичь такого же эффекта, что и при извлечении родия(III) в динамических условиях в разделе 3.5.1.2. В то же время нельзя было исключать, что в случае проведения процесса сорбции при температуре 56 °С для получения высокой степени извлечения родия(III) предварительное выдерживание раствора при температуре 80 °С может не потребоваться. Однако, как видно из табл. 13, степень извлечения родия(III) при температуре 56 °С из раствора, не подвергнутого обработке, т.е. выдержанного при комнатной температуре, составляет 91,9 % , что меньше, чем степень извлечения родия(III) из раствора, предварительно выдержанного при температуре 80 °С (99,0 %). Это подтверждает необходимость предварительной обработки раствора при повышенной температуре.

Таким образом, можно сделать вывод, что повышение температуры сорбции родия(III) на ионите S914 приводит к увеличению степени извлечения родия(III), из растворов, выдержанных как при комнатной температуре, так и при температуре 80 °С. При этом практически полностью сорбировать родий(III) удастся только при повышенной температуре из выдержанного при 80 °С хлоридного раствора.

Десорбцию родия(III) провели из ионита, насыщенного родием(III) за две ступени сорбции при температуре 56 °С из выдержанного при температуре 80 °С раствора до емкости 18,5 мг/г. Навеску насыщенного ионита промыли 2 М раствором HCl, подсушили на фильтровальной бумаге, после чего перенесли в колбу и залили десорбирующим раствором тиомочевины 70 г/л в 1 М HCl. Десорбцию родия(III) проводили при температуре 56 °С по той же методике, что и сорбцию. К иониту на каждой ступени добавляли свежий раствор. Время десорбции родия(III) на одной ступени – 4 ч. Данные по десорбции сведены в табл. 14.

Таблица 14 – Десорбция родия(III) из ионита S914 в статических условиях в двухступенчатом режиме

Температура десорбции, °С	Число ступеней	Емкость ионита по родию(III), мг/г ионита	Суммарное количество десорбированного родия(III), мг/г	Суммарная степень десорбции родия(III), %
56	1	18,5	7,2	38,9
	2		10,3	55,7

Из данных, представленных в табл. 14, видно, что за две ступени десорбции удается десорбировать менее 60 % родия, большая часть которого вымывается из ионита на первой ступени.

Естественно, неполнота десорбции родия(III) из тиомочевинного ионита S914 подкисленным раствором тиомочевины не позволяет рекомендовать его как сорбент для извлечения родия(III).

3.5.2 Извлечение родия(III) на анионите S984 из 4 М раствора HCl в динамических условиях

3.5.2.1 Извлечение родия(III) из 4 М раствора HCl

Сорбцию родия(III) на слабоосновном анионите S984 с диэтилентриаминными группами проводили из 4 М раствора HCl, содержащего, г/л: Rh(III) 0,2; Fe(III) 5,0; Al(III) 4,2; Zn(II) 4,0; Sn(IV) 6,0 и Ce(III) 2,0, который после приготовления был разделен на две части. Одна часть приготовленного раствора была предварительно выдержана при комнатной температуре в течение 14 сут, другая – при температуре 80 °С в течение 7 ч. Десорбция родия(III) из насыщенного анионита осуществлялась раствором тиомочевины 70 г/л в 1 М HCl при температуре 56 °С.

Выходные кривые сорбции родия(III) на анионите S984 приведены на рис. 60а, а на рис 60б представлены выходные кривые его десорбции. Полученные данные представлены в табл. 15.

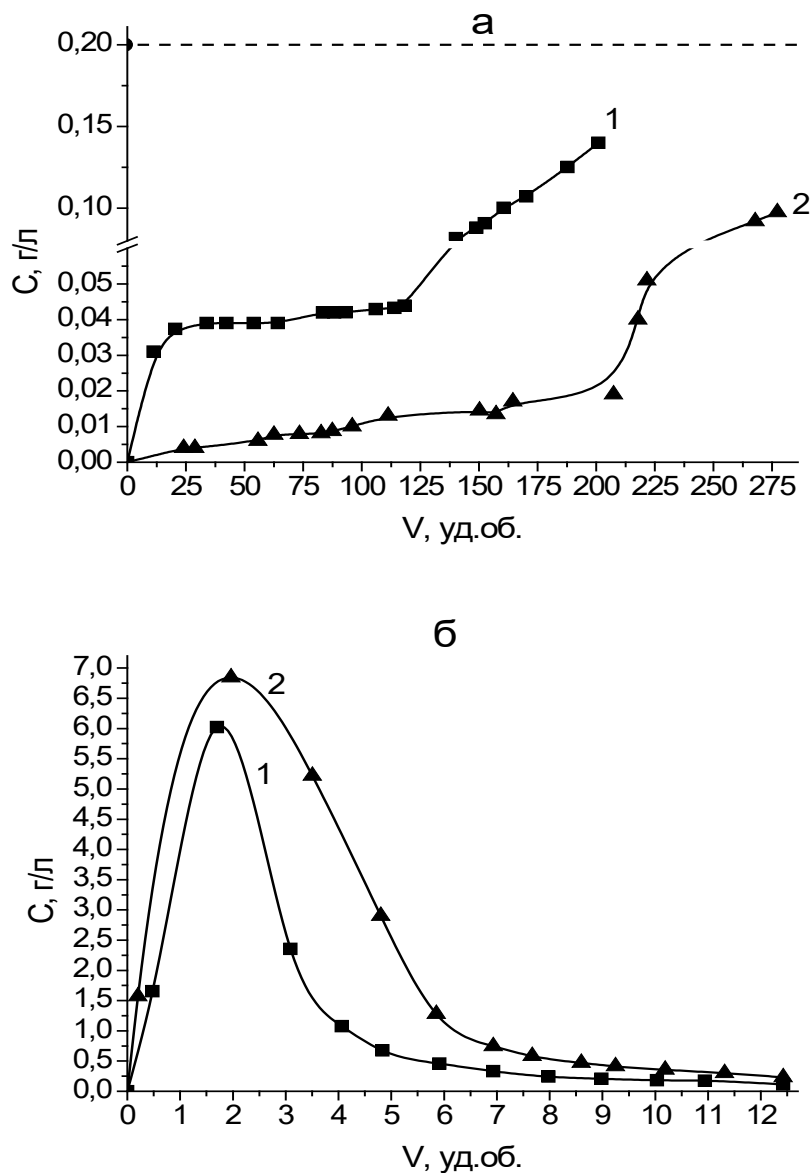


Рисунок 60 – Выходные кривые сорбции родия на анионите S984 из 4 М раствора HCl в присутствии, г/л: Rh(III) 0,2; Fe(III) 5,0; Al(III) 4,2; Zn(II) 4,0; Sn(IV) 6,0 и Се(III) 2,0, предварительно выдержанного при комнатной температуре в течение 14 сут (1) и при температуре 80 °С в течение 7 ч (2) (а) и десорбции родия(III) раствором тиомочевины 70 г/л в 0,3 М HCl при температуре 56 °С из анионита, насыщенного из этого раствора, выдержанного при комнатной температуре в течение 14 сут (1) и при температуре 80 °С в течение 7 ч (2) (б)

Таблица 15 – Сводная таблица параметров динамики сорбции родия(III) на анионите S984 из 4 М растворов HCl в присутствии ионов посторонних металлов

Раствор	C_{Rh} в растворе на выходе из колонки, г/л		Степень извлечения родия(III) из первых 110 (210) уд. об. раствора, %	Емкость по родию(III) до выраженного перегиба (проскока), мг/мл	Достигнутая емкость по родию(III), мг/мл
	в первых 110 уд. об.	в первых 210 уд. об.			
Выдержанный при комнатной температуре	0,04*	0,15*	80 (25)	18,5	27,8
Выдержанный при температуре 80 °С	0,007*	0,01*	≥ 96 (95)	39,3	48,6

* – усредненные значения

Как видно из рис. 60а и данных, представленных табл. 15, при сорбции родия(III) из раствора, выдержанного при комнатной температуре, проскок родия(III) произошел уже в первых порциях пропущенного раствора, концентрация его в растворе на выходе из колонки довольно быстро достигла 0,04 г/л (20 % от его концентрации в исходном растворе) и при дальнейшем пропускании раствора стабилизировалась на этом уровне. Только после пропускания 110 уд. об. раствора концентрация родия(III) в выходящем из колонки растворе начала резко нарастать. При сорбции родия(III) из раствора, предварительно выдержанного при температуре 80 °С, концентрация родия(III) в первых 25 уд. об. пропущенного раствора не превышала 2–3 мг/л. По мере дальнейшего пропускания раствора концентрация родия(III) в растворе на выходе из колонки постепенно нарастала. Явный проскок родия(III) наступил только после пропускания 210 уд. об. раствора. Средняя концентрация родия(III) в первых 110 уд. об. пропущенного раствора составила ~7 мг/л, что соответствует его извлечению 96–97 %, а в первых

210 уд. об. – ~10 мг/л, что соответствует извлечению 95 %. Насыщение анионита родием(III) и в этих экспериментах не было достигнуто.

Таким образом, при сорбции родия(III) на анионите S984 в динамических условиях из многокомпонентного 4 М раствора HCl, выдержанного при температуре 80 °С, удалось снизить остаточную концентрацию родия(III) в первых 110 уд. об. в 5,7 раза (до 0,007 г/л), увеличить на 17 % степень извлечения (до 97 %) и в ~1,7 раза повысить емкость анионита S984 по родию(III) по сравнению с сорбцией родия(III) из раствора, выдержанного при комнатной температуре. Если сравнивать результаты по извлечению родия(III) на анионите S984 и ионите S914 из растворов идентичного состава и прошедших одинаковую подготовку, то оказалось, что достигнутая емкость анионита S984 по родию(III) существенно выше, чем емкость ионита S914 (48,6 против 28,0 мг/мл ионита).

В ходе десорбции родия(III) из анионита, насыщенного из раствора, выдержанного при комнатной температуре, как следует из данных рис. 60б, кривая 1, произошло существенное концентрирование родия(III), его концентрация в наиболее богатой фракции элюата составила 6 г/л, в усредненном элюате – 1 г/л, что в 30 и 5 раз соответственно превосходит его концентрацию в растворе, подаваемом на сорбцию. При десорбции родия(III) из анионита, насыщенного из раствора, предварительно выдержанного при температуре 80 °С (рис. 60б, кривая 2) также произошло существенное концентрирование родия(III), его концентрация в наиболее богатой фракции элюата составила 6,8 г/л, в усредненном элюате – 2 г/л, что в 34 и 10 раз соответственно превосходит его концентрацию в растворе, подаваемом на сорбцию. Однако в обоих случаях десорбция родия(III) прошла неполно: степень десорбции родия(III) из анионита, насыщенного из раствора, который был выдержан при комнатной температуре, составила 54 %, а из анионита, насыщенного из раствора, который был выдержан при температуре 80 °С – 57 %. В связи с этим была проведена повторная обработка анионита, насыщенного из раствора, выдержанного при повышенной температуре, раствором тиомочевины того же состава при той же температуре в статических условиях (в колбе при перемешивании), которая позволила повысить степень десорбции

родия(III) до 80 % [159].

3.5.2.2 Извлечение родия(III) из раствора, содержащего хлорид аммония

На завершающем этапе работы были проведены эксперименты по извлечению родия(III) на слабоосновных анионитах на акрилатной основе S984 с диэтилентриаминными функциональными группами и недавно поступившим в распоряжение авторов S9841 с триэтилентетрааминными группами из модельного раствора с высокой концентрацией хлорида аммония. Сорбция велась из раствора, содержащего, г/л: Rh(III) 0,2; NH₄Cl 133,7 (2,5 моль/л); HCl 54,7 (1,5 моль/л); Fe(III) 5,0; Al(III) 4,2; Zn(II) 4,0; Sn(IV) 6,0 и Ce(III) 2,0, который после приготовления был выдержан при температуре 80 °С в течение 7 ч. Десорбцию родия(III) проводили только из анионита S9841, как показавшего более высокую емкость по родию(III). После насыщения родием(III) анионит S9841 промыли 2 М раствором HCl. Десорбцию родия(III) проводили раствором тиомочевина 70 г/л в 1 М HCl при температуре 56 °С. Выходные кривые сорбции и десорбции приведены на рис. 61, полученные данные сведены в табл. 16.

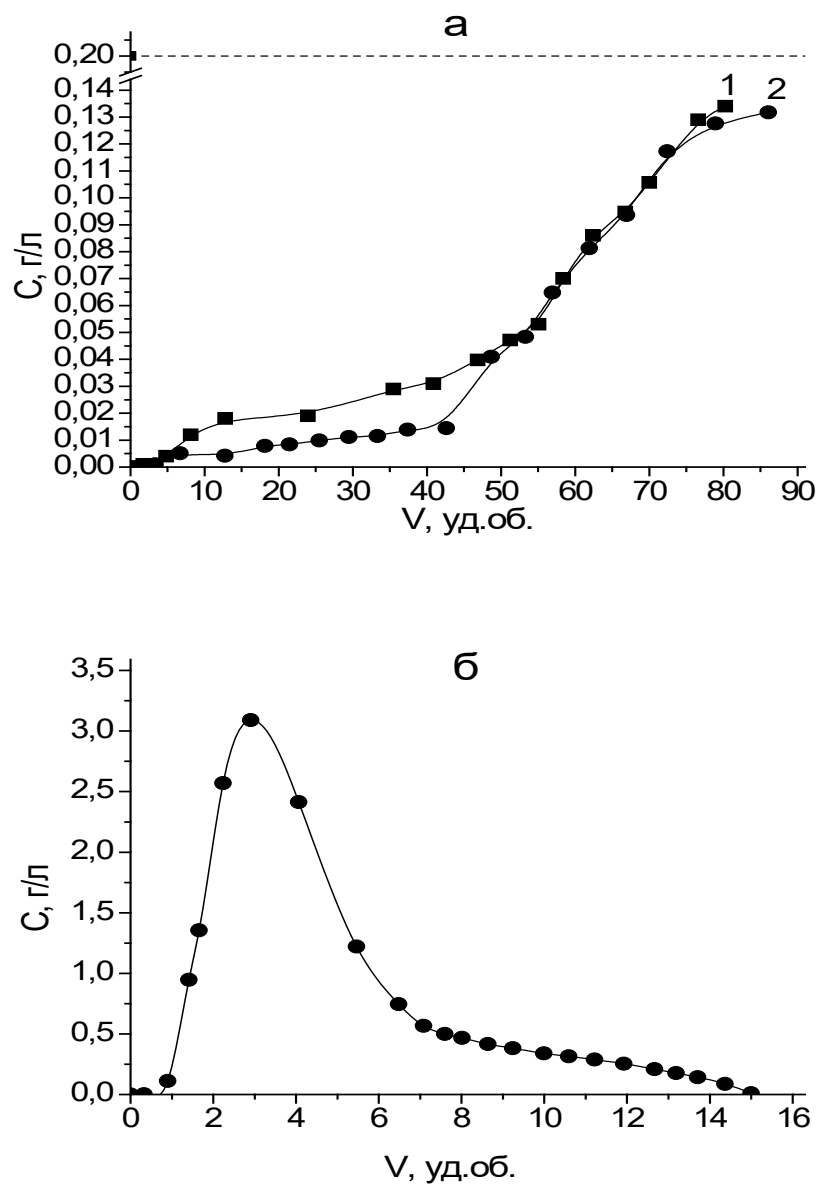


Рисунок 61 – Выходные кривые сорбции родия на анионите S984 (1) и S9841 (2) из хлоридного раствора состава, г/л: Rh(III) 0,2; NH_4Cl 133,7 (2,5 моль/л); HCl 54,7 (1,5 моль/л); Fe(III) 5,0; Al(III) 4,2; Zn(II) 4,0; Sn(IV) 6,0 и Ce(III) 2,0 (а) и десорбции родия из анионита S9841 раствором тиомочевины 70 г/л в 1 моль/л HCl при температуре 56 °C (б)

Таблица 16 – Сводная таблица параметров динамики сорбции родия(III) на анионитах S984 и S9841 из 4 М раствора HCl в присутствии ионов посторонних металлов и хлорида аммония, выдержанного при температуре 80 °С

Ионит	Средняя C_{Rh} в первых 40 уд. об. раствора, г/л	Степень извлечения родия(III) в первых 40 уд. об. раствора, %	Емкость по родию(III) до выраженного перегиба (проскока), мг/мл	Достигнутая емкость по родию(III), мг/мл
S984	0,02	90	7,66	12,8
S9841	0,005	98	8,41	13,7

Из рис. 61а видно, что при сорбции на анионите S984 глубокое извлечение родия(III) (его остаточная концентрация ≤ 2 мг/л) наблюдалось из первых 5–7 уд. об. пропущенного раствора. В ходе дальнейшего пропускания раствора концентрация родия(III) на выходе из колонки начала полого нарастать. Средняя концентрация родия(III) в первых 40 уд. об. пропущенного раствора составила 0,02 г/л. После пропускания 40–45 уд. об. раствора началось резкое повышение концентрации родия(III). Полное насыщение анионита родием(III) достигнуто не было (процесс был остановлен), емкость по родию(III) составила 12,8 мг/мл. В соответствии с данными, полученными в разделе 3.5.2.1, емкость анионита по родию(III) S984 при сорбции из раствора HCl с той же концентрацией Cl⁻-иона, родия(III) и сопутствующих компонентов, но в отсутствии NH₄Cl, достигла 48,6 мг/мл, и на всем протяжении выходная кривая вплоть до явного проскока родия(III) располагалась ниже, из раствора, в котором отсутствовал хлорид аммония, происходило более глубокое извлечение родия(III). Таким образом, сравнение приведенных здесь результатов с данными, полученными в разделе 3.5.2.1, подтверждает отрицательное влияние иона аммония на сорбцию родия(III) на полиаминных анионитах. Выходная кривая сорбции родия(III) на анионите S9841 на основной части ее протяжения располагается заметно ниже, чем выходная

кривая сорбции родия(III) на анионите S984: концентрация родия(III) в первых 20 уд. об. пропущенного раствора не превысила 5 мг/л, что равнозначно степени извлечения родия(III) 98 %. Явный проскок родия(III) наступил после пропускания 40 уд. об. раствора. Насыщение этого анионита родием(III) также не было достигнуто, его емкость по родию составила 13,7 мг/мл. Таким образом, при использовании в качестве сорбента анионита S9841 достигается более глубокое извлечение родия(III), чем при использовании анионита S984. При этом, естественно, следует напомнить, что, поскольку в экспериментах использовалась достаточно миниатюрная колонка (загрузка анионитов по 7 мл) и не выполнялось рекомендуемое соотношение внутреннего диаметра колонки к среднему диаметру зерен ионитов (рекомендуется не менее чем 25 : 1), вполне вероятным было проявление пристеночного эффекта, который приводит к преждевременному проскоку сорбируемого компонента.

В ходе десорбции родия(III) из анионита S9841 (рис. 61б) концентрация целевого компонента в наиболее богатой фракции элюата достигла 3,1 г/л, что в 15,5 раза превосходит его концентрацию в исходном растворе, направляемом на сорбцию. Как и в других экспериментах по десорбции родия(III) в динамических условиях, в наиболее богатых фракциях элюата при их охлаждении происходило выделение кристаллов тиомочевинного комплекса родия(III). Общее количество десорбированного родия(III) составило ~ 13 мг/мл, что соответствует степени его десорбции 95 %. С целью определения остаточного содержания родия(III) в фазе ионита после десорбции было решено провести «мокрое» сжигание анионита S9841. Анионит помещали в колбу, заливали царской водкой и после выдержки в течение 5 мин дозированно добавляли концентрированную хлорную кислоту. Полученную смесь выдерживали в режиме устойчивого слабого кипения до полного растворения анионита. Концентрация родия(III) в получившемся растворе объемом 110 мл не превысила 8,6 мг/л, что соответствует его массе равной 0,95 мг. Содержание родия в анионите после стадии сорбции – 95,9 мг (13,7 мг/мл·7 мл ионита). Исходя из этого, остаточное содержание родия в анионите ~1 %, что

подтверждает практически полное вымывание родия(III) из анионита в процессе десорбции.

Из этого можно сделать осторожное заключение, которое, естественно, нуждается в проверке, что из нового анионита S9841 раствором тиомочевины родий(III) десорбируется заметно полнее, чем из анионита S984.

Таким образом, можно сделать вывод, что хотя частичная замена HCl как источника Cl⁻-иона на NH₄Cl приводит к существенному снижению емкости и, следовательно, селективности к родию(III) полиаминных анионитов S984 и S9841, сохраняется возможность осуществления с их помощью сорбционного извлечения родия(III) из многокомпонентных растворов с высокой концентрацией NH₄Cl, т.е. из отработанных растворов аффинажа ПМ [160].

3.5.3 Извлечение родия(III) из отработанных растворов, образующихся в процессе аффинажа ПМ на заводе АО «УРАЛИНТЕХ»

На заводе АО «УРАЛИНТЕХ» для выделения ПМ из объединенного отработанного раствора используется технология, заключающаяся в двухстадийной цементации ПМ на железном скрапе при температуре 80 °С в течение 6 ч. Однако этот способ не обеспечивает требуемой глубины извлечения ПМ (табл. 17). Сотрудниками АО «ГК «Русредмет» было предложено доизвлекать ПМ из маточного раствора после цементации электролитически по технологии, разработанной Игумновым и соавторами [73]. В результате проведения этой операции из всех ПМ только концентрацию платины и палладия удалось снизить до уровня менее 1 мг/л. В связи с этим далее сотрудниками АО «ГК «Русредмет» был опробован сорбционный способ доизвлечения родия(III), рутения(III) и иридия(III) из маточного раствора после электролиза с высокой концентрацией железа, состав которого представлен в табл. 17, на переданном им образце анионита MTS9841 в динамических условиях. Использовалась колонка с внутренним диаметром 10 мм и высотой слоя сорбента 320 мм. Скорость

пропускания раствора поддерживалась равной 40 мл/ч или 1,6 уд. об./ч. Полученные данные приведены в табл. 17, а выходные кривые сорбции – на рис. 62 [161].

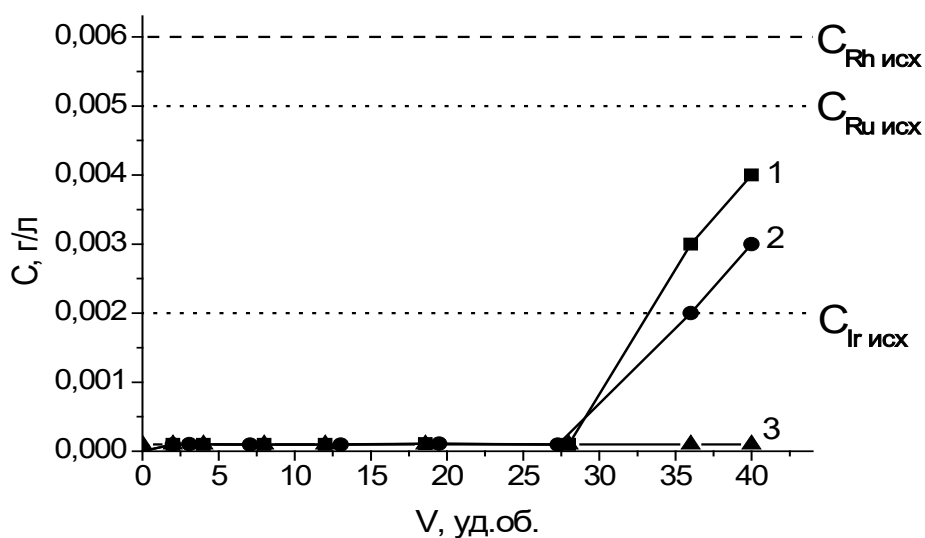


Рисунок 62 – Выходные кривые сорбции родия(III) (1), рутения(III) (2) и иридия(III) (3) в динамических условиях на анионите S9841 из раствора после стадии электролиза

Из приведенных данных видно, что в результате пропускания раствора через колонку с анионитом MTS9841 удалось снизить концентрацию не только родия(III), но и рутения(III) и иридия(III) до требуемого уровня – менее 1 мг/л в первых 28 уд. об. раствора (700 мл). К сожалению, эксперименты до насыщения анионита родием(III) и эксперименты по его десорбции проведены не были.

Таблица 17 – Состав раствора, содержащего ПМ, после цементации, электролиза и сорбции

	Концентрация, г/л													
	Rh	Ru	Pd	Ir	Pt	Ag	Au	Pb	Ni	Cu	Fe	Te	Se	As
	в растворе после цементации													
	0,029	0,049	<0,001	0,006	0,007	0,035	<0,001	0,589	1,387	1,156	51,078	0,220	<0,001	0,098
	в растворе после электролиза													
	0,006	0,005	<0,001	0,002	<0,001	0,002	<0,001	0,562	1,721	0,482	48,31	0,060	<0,001	0,065
Объем пропущен- ного раствора, уд. об.	в растворе после сорбции на анионите MTS9841													
2	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,603	0,028	19,16	0,019	<0,0001	0,021
4	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,078	1,890	1,075	64,98	0,092	<0,0001	0,095
8	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,078	1,890	1,075	64,98	0,092	<0,0001	0,095
12	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,298	1,789	1,312	64,89	0,262	<0,0001	0,089
20	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,298	1,789	1,312	64,89	0,262	<0,0001	0,089
28	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,578	1,723	1,415	68,99	0,248	<0,0001	0,113
36	0,003	0,002	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,588	2,086	1,623	70,36	0,313	<0,0001	0,111
40	0,002	0,003	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,529	1,833	1,659	73,34	0,273	<0,0001	0,118

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. С помощью метода электронной спектроскопии показано, что предварительное выдерживание исходного родийсодержащего хлоридного раствора при температуре 80 °С приводит к существенному увеличению скорости и полноты реакции обмена молекул воды на Cl^- -ион во внутренней координационной сфере Rh(III) , переводу инертных аквахлоридных комплексов Rh(III) в более лабильные хлоридные или в аквахлоридные, но с большей степенью замещения молекул воды на Cl^- -ионы.

2. Установлено, что при сорбции Rh(III) из хлоридных растворов в широком диапазоне концентраций HCl в отсутствии и присутствии ионов Zn(II) , Al(III) , Fe(III) , Sn(IV) , Ce(III) и NH_4Cl , выдержанных при комнатной температуре и при температуре 80 °С, на некоторых перспективных ионитах наиболее высокой способностью к сорбции Rh(III) обладают иониты с полиэтиленполиаминными и тиомочевинными функциональными группами. При увеличении концентрации HCl в растворе коэффициенты распределения Rh(III) на данных ионитах возрастают и снижаются в присутствии ионов сопутствующих металлов и при частичной замене HCl на NH_4Cl . Предварительное выдерживание растворов при температуре 80 °С приводит к повышению коэффициентов распределения Rh(III) при сорбции на тиомочевинных ионитах в $\sim 3\text{--}10$ раз, на полиэтиленполиаминных – в $\sim 2\text{--}8$ раза.

3. С помощью метода спектроскопии диффузного отражения и комбинационного рассеяния света показано, что полиаминный анионит S984 сорбирует Rh(III) по механизму внешнесферного комплексообразования между хлоридными комплексами Rh(III) и протонированными диэтилентриаминными группами (анионный обмен), а тиомочевинный ионит S914 – по механизму внутрисферного комплексообразования Rh(III) с функциональными группами ионита, т.е. по реакции обмена лигандов.

4. Установлено, что скорость сорбции Rh(III) на анионите S984 существенно выше, чем на ионите S914, и меньше зависит от температуры. Сделан вывод о том, что скорость сорбции Rh(III) на анионите S984 лимитируется внутренней диффузией ($E_a = 20,3\text{--}24,6$ кДж/моль), а на ионите S914 – скоростью диффузии Rh(III) внутрь гранул ионита и скоростью химической реакции, протекающей при его сорбции ($E_a = 42,5\text{--}62,7$ кДж/моль). Предварительное выдерживание растворов при температуре 80 °С и увеличение концентрации HCl приводит к некоторому повышению скорости сорбции Rh(III) , а присутствие неблагородных металлов и NH_4Cl – к ее снижению.

5. Доказано, что скоростьюлимитирующей стадией десорбции Rh(III) из анионита S984 является скорость химической реакции комплексообразования

Rh(III), сорбированного анионитом, с тиомочевинной с образованием положительно заряженных тиомочевинных комплексов ($E_a = 106,9-115,3$ кДж/моль).

6. Показана возможность глубокого извлечения Rh(III) при сорбции из хлоридных растворов различного состава, предварительно выдержанных при температуре 80 °С, на анионитах S984 и S9841 с полиаминными функциональными группами в динамических условиях с последующей его десорбцией раствором тиомочевины. Глубокое извлечение Rh(III) на тиомочевинном ионите S914 возможно только путем проведения сорбции при повышенной температуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shlenskaya, V. I. Chloride Complexes of Rhodium(III) Aqueous Solutions / V. I. Shlenskaya, O. A. Efremenko, S. V. Oleinikova, I. P. Alimarin // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Division of chemical science. – 1969. – V. 18. – № 8. – P. 1525-1527.
2. Буслаева, Т. М. Состояние платиновых металлов в солянокислых и хлоридных водных растворах. Палладий, платина, родий, иридий / Т. М. Буслаева, С. А. Симанова // Коорд. хим. – 1999. – Т. 25. – № 3. – С. 151-161.
3. Benguerel, E. Speciation and separation of rhodium(III) from chloride solutions: a critical review / E. Benguerel, G. P. Demopoulos, G. B. Harris // Hydrometallurgy. 1996. – V. 40. – Is. 1-2. – P. 135-152.
4. Palmer, D. A. Kinetics, Mechanism, and Stereochemistry of the Aquation and Chloride Anation Reactions of fac- and mer-Trichlorotriaquorhodium(III) Complexes in Acidic Aqueous Solution. A complete Reaction Scheme for Complex Ions of the General Formula $[\text{RhCl}_n(\text{OH}_2)^{6-n}]^{3-n}$ / D. A. Palmer, G. M. Harris // Inorg. Chem. – 1975. – V. 14. – № 6. – P. 1316-1321.
5. Blasius, E. Hochspannungselektrophoretische Trennung der Aquo und Hydroxochlorokomplexe von Rh(III), Ir(III) und Pt(IV) / E. Blasius, W. Preetz // Z. Anorg. Allgem. Chem. – 1965. – V. 335. – Is. 1-2. – P. 1-15.
6. Wolsey, W. C. Complexes in the Rhodium(III)-Chloride System in Acid Solution / W. C. Wolsey, C. A. Reynolds, J. Kleinberg // Inorg. Chem. – 1963. – V. 2. – № 3. – P. 463-468.
7. Буслаева, Т. М. Химия и спектроскопия галогенидов платиновых металлов / Т. М. Буслаева, Д. С. Умрейко, Г. Г. Новицкий [и др.]. – Минск: Университетское, 1990. – 279 с.
8. Gerber, W. J. Separation and quantification of $[\text{RhCl}_n(\text{H}_2\text{O})^{6-n}]^{3-n}$ ($n = 0-6$) complexes, including stereoisomers, by means of ion-pair HPLC-ICP-MS / W. J. Gerber, K. R. Koch, H. E. Rohwer [et al.] // Talanta. – 2010. – V. 82. – Is. 1. – P. 348-358.
9. Буслаева, Т. М. Состояние платиновых металлов в растворах / Т. М. Буслаева, С.

- А. Симанова // Аналитическая химия платиновых металлов / под ред. Ю. А. Золотова, Г. М. Варшал, В. М. Иванова. – М.: УРСС, 2003. – С. 16-88.
10. Samuels, A. C. Integrated Computational and Experimental Protocol for Understanding Rh(III) Speciation in Hydrochloric and Nitric Acid Solutions / A. C. Samuels, C. A. Boele, K. T. Bennett [et al.] // Inorg. Chem. – 2014. – V. 53. – Is. 23. – P. 12315-12322.
11. Nikoloski, A. N. Review of the Application of Ion Exchange Resins for the Recovery of Platinum-Group Metals From Hydrochloric Acid Solutions / A. N. Nikoloski, K.-L. Ang // Journal Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2014. – V. 35. – Is. 6. – P. 369-389.
12. Geswindt, T. E. Chemical speciation of Rh(III) complexes in acidic, halide-rich media by means of ^{103}Rh NMR spectroscopy: the importance of speciation in the selective separation and recovery of rhodium: PhD thesis / Geswindt Theodor Earl. – Stellenbosch, 2013. – 150 p.
13. James, B. R. Kinetic studies of chloro complexes of rhodium as hydrogenation catalysts / B. R. James, G. L. Rempel // Canadian Journal of Chemistry. – 1966. – V. 44. – P. 233-242.
14. Воробьев-Десятовский, Н. В. Соединения тиомочевины и ее комплексов с солями металлов / Н. В. Воробьев-Десятовский, Ю. Н. Кукушкин, В. В. Сибирская // Коорд. химия. – 1985. – Т. 11. – № 10. – С. 1299–1328.
15. Лебединский, В. В. О соединениях родия с тиомочевинной / В. В. Лебединский, В. С. Волков // Изв. Ин-та платины АН СССР. – 1935. – Вып. 12. – С. 79-91.
16. Федоров, И. А. Родий / И. А. Федоров. – М.: Наука, 1966. – 275 с.
17. Livingstone, S. E. Metal complexes of ligands containing sulphur, selenium, or tellurium as donor atoms / S. E. Livingstone // Q. Rev. Chem. Soc. – 1965. – Is. 4. – P. 386-425.
18. Schmidtke, H.-H. Darstellung und Spektren einiger Rhodium (III)-Komplexverbindungen / H.-H. Schmidtke // Z. Physik. Chem. – 1965. – V. 40. – Is. 1–2. – P. 96-108.
19. Pantani, F. Thiourea complexes of some noble metals: A polarographic determination

- of rhodium / F. Pantani, P. G. Desideri // *Talanta*. – 1960. – V. 5. – Is. 2. – P. 69-74.
20. Warshawsky, A. The separation of platinum group metals (PGM) in chloride media by isothioronium resins / A. Warshawsky, M. B. Fieberg, P. Mihalik, T. G. Murphy, Y. B // *Separation and purification methods*. – 1980. – № 9(2). – P. 209-265.
21. Блохин, А. А. Кинетика десорбции родия из комплексообразующего ионита с тиомочевинными функциональными группами раствором тиомочевины / А. А. Блохин, О. В. Молошнева, Ю. В. Мурашкин [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2011. – Т. 11. – №. 4. – С. 467-472.
22. Narita, H. Inner-sphere structure of rhodium complexes with tin (II) chloride in concentrated hydrochloric acid solution / H. Narita, M. Tanaka, H. Shiwaku [et al.] // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 2013. – V. 86. – Is. 2. – P. 203-209.
23. Alam, M. S. Adsorptive Separation of Rhodium(III) Using Fe(III)-Templated Oxine Type of Chemically Modified Chitosan / M. S. Alam, K. Inoue, K. Yoshizuka [et al.] // *Sep. Sci. Technolog.* – 1998. – V. 33 – P. 655-666.
24. Alam, M. S. Extraction of rhodium from other platinum group metals with Kelex 100 from chloride media containing tin / M. S. Alam, K. Inoue // *Hydrometallurgy*. – 1997. – V. 46. – P. 373-382.
25. Chavan, D. V. Extraction separation of Ir (III) and Rh (III) with Cyanex 923 from chloride media: a possible recovery from spent autocatalysts / D. V. Chavan, P. M. Dhadke // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*. – 2002. – V. 77. – Is. 8. – P. 925-932.
26. Сусоева, А. А. Сорбционное извлечение родия (III) из многокомпонентных хлоридных растворов в присутствии хлорида олова (II) / А. А. Сусоева, А. А. Блохин, Ю. В. Мурашкин [и др.] // *Известия вузов. Цветная металлургия*. – 2016. – №. 5. – С. 35-41.
27. Гинзбург, С. И. Аналитическая химия платиновых металлов / С. И. Гинзбург, Н. А. Езерская, И. В. Прокофьева [и др.]. – М.: Наука, 1972. – 615 с.
28. Zou, L. Solvent extraction of rhodium from aqueous solution of Rh (III)–Sn (II)–Cl– system by TBP / L. Zou, J. Chen, X. Pan // *Hydrometallurgy*. – 1998. – V. 50. – Is. 3.

– P. 193-203.

29. Sun, P. P. Separation of Ir (IV) and Rh (III) from mixed chloride solutions by solvent extraction / P. P. Sun, M. S. Lee // *Hydrometallurgy*. – 2011. – V. 105. – Is. 3-4. – P. 334-340.
30. Борбат, В. Ф. Химия и химическая технология металлов платиновой группы: учебное пособие / В. Ф. Борбат, А. А. Шиндлер. – Омск: Изд-во Ом. гос. ун-та, 2008. – 176 с.
31. Производство драгоценных металлов: информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 14-2016 / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. – М.: Бюро НДТ, 2016. – 173 с.
32. Renner, H. Platinum group metals and compounds / H. Renner, G. Schlamp, I. Kleinwächter [et al.] // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. – 2000. – С. 1-73.
33. Котляр, Ю. А. Металлургия благородных металлов: в 2 т. Т. 2 / Ю. А. Котляр, М. А. Меретуков, Л. С. Стрижко. – М.: МИСиС, Руда и Металлы, 2005. – 391 с.
34. Борбат, В. Ф. Металлургия платиновых металлов / В. Ф. Борбат. – М.: Металлургия, 1977. – 168 с.
35. Масленицкий, И. Н. Металлургия благородных металлов / И. Н. Масленицкий, Л. В. Чугаев, В. Ф. Борбат [и др.]; под ред. Л. В. Чугаева. – М.: Металлургия, 1987. – 432 с.
36. Bernfeld, G. J. Review on the recovery of the platinum-group metals / G. J. Bernfeld, A. J. Bird, R. I. Edwards [et al.] / *Pt Platinum* // ed. G. J. K. Acres, K. Swars. – Berlin, Heidelberg: Springer, 1985. – P. 1-23.
37. Алексахин, А. В. Автомобильные катализаторы – основной резерв отечественного и мирового производства вторичных металлов – платиноидов / А. В. Алексахин, А. С. Кириченко // *Экономика в промышленности*. – 2015. – №. 4. – С. 3-7.
38. Бобович, Б. Б. Отработанные автомобильные катализаторы – крупный источник вторичных драгоценных металлов / Б. Б. Бобович, А. П. Савко // *Известия*

Московского государственного технического университета МАМИ. – 2012. – Т. 2. – №. 2. – С. 21-25.

39. De Aberasturi, J. D. Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters / D. J. de Aberasturi, R. Pinedo, I. R. de Larramendi [et al.] // Minerals Engineering. – 2011. – V. 24. – Is. 6. – P. 50-513.
40. Dong, H. Recovery of platinum group metals from spent catalysts: A review / H. Dong, J. Zhao, J. Chen [et al.] // International Journal of Mineral Processing. – 2015. – V. 145. – P. 108-113.
41. Taninouchi, Y. Recovery of platinum group metals from spent catalysts using iron chloride vapor treatment / Y. Taninouchi, T. H. Okabe // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2018. – V. 49. – Is. 4. – P. 1781-1793.
42. Ding, Y. Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: a review / Y. Ding // Resour. Conserv. Recycl. – 2019. – V. 141. – P. 284-298.
43. Rumpold, R. Recycling of Platinum Group Metals from Automotive Catalysts by an Acidic Leaching Process / R. Rumpold, J. Antrekowitsch // Proceedings of the 5th International Platinum Conference «A Catalyst for Change», Sun City, South Africa, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, September 2012. – P. 695-714.
44. Stankovic, V. Rhodium recovery and recycling from spent materials / V. Stankovic, C. Comninellis // 9th European Symposium on Electrochemical Engineering 9th ESEE. Chania, Greece, 19-23 June 2011. – P. 1-8.
45. Taninouchi, Y. Recovery of Platinum Group Metals from Spent Catalysts Using Electroless Nickel Plating and Magnetic Separation / Y. Taninouchi, T. Watanabe, T. H. Okabe // Materials Transactions. – 2017. – V. 58. – Is. 3. – P. 410-419.
46. Trinh, H. B. A review on the recycling processes of spent auto-catalysts: Towards the development of sustainable metallurgy / H. B. Trinh, J. C. Lee, Y. J. Suh [et al.] // Waste Management. – 2020. – V. 114. – P. 148-165.
47. Padamata, S. K. Recovery of Noble Metals from Spent Catalysts: A Review / S. K. Padamata, A. S. Yasinskiy, P. V. Polyakov [et al.] // Metallurgical and Materials

- Transactions B. – 2020. – V. 51. – Is. 5. – P. 2413-2435.
48. Rzelewska-Piekut, M. Wastes generated by automotive industry – Spent automotive catalysts / M. Rzelewska-Piekut, M. Regel-Rosocka // *Physical Sciences Reviews*. – 2018. – V. 3. – P. 1-27.
 49. Hoffmann, J. E. Recovery of platinum-group metals from gabbroic rocks metals from auto catalysts / J. E. Hoffmann // *JOM*. – 1988. – V. 40. – Is. 6. – P. 40-44.
 50. Steinlechner, S. Potential of a hydrometallurgical recycling process for catalysts to cover the demand for critical metals, like PGMs and cerium / S. Steinlechner, J. Antrekowitsch // *JOM*. – 2015. – V. 67. – Is. 2. – P. 406-411.
 51. Saguru, C. A review of recent studies into hydrometallurgical methods for recovering PGMs from used catalytic converters / C. Saguru, S. Ndlovu, D. Moropeng // *Hydrometallurgy*. – 2018. – V. 182. – P. 44-56.
 52. Chen, J. A new technique for extraction of platinum group metals by pressure cyanidation / J. Chen, K. Huang // *Hydrometallurgy*. – 2006. – V. 82. – Is. 3-4. – P. 164-171.
 53. Shams, K. Platinum recovery from a spent industrial dehydrogenation catalyst using cyanide leaching followed by ion exchange / K. Shams, M. R. Beiggy, A. G. Shirazi // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – V. 258. – Is. 2. – P. 227-234.
 54. Wang, S. Leaching of palladium and rhodium from spent automobile catalysts by microwave roasting / S. Wang, A. Chen, Z. Zhang [et al.] // *Environmental Progress & Sustainable Energy*. – 2014. – V. 33. – Is. 3. – P. 913-917.
 55. Spooren, J. Combined microwave assisted roasting and leaching to recover platinum group metals from spent automotive catalysts / J. Spooren, T. A. Atia // *Minerals Engineering*. – 2020. – V. 146. – P. 106153.
 56. Sole, K. C. Ion exchange in hydrometallurgical processing: an overview and selected applications / K. C. Sole, M. B. Mooiman, E. Hardwick // *Separation & Purification Reviews*. – 2018. – V. 47. – Is. 2. – P. 159-178.
 57. Yousif, A. M. Recovery and Then Individual Separation of Platinum, Palladium, and Rhodium from Spent Car Catalytic Converters Using Hydrometallurgical Technique

- followed by Successive Precipitation Methods / A. M. Yousif // Journal of Chemistry. – 2019. – V. 2019. – P. 1-7.
58. Matsumoto, K. Preferential precipitation and selective separation of Rh (III) from Pd (II) and Pt (IV) using 4-alkylanilines as precipitants / K. Matsumoto, S. Yamakawa, Y. Sezaki [et al.] // ACS omega. – 2019. – V. 4. – Is. 1. – P. 1868-1873.
59. Matsumoto, K. Highly Selective Rh (III) Recovery from HCl Solutions Using Aromatic Primary Diamines via Formation of Three-Dimensional Ionic Crystals / K. Matsumoto, Y. Hata, Y. Sezaki [et al.] // ACS omega. – 2019. – V. 4. – Is. 11. – P. 14613-14620.
60. Xing, W. D. A Review on the Recovery of Noble Metals from Anode Slimes / W. D. Xing, S. H. Sohn, M. S. Lee // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2020. – V. 41. – Is. 2. – P. 130-143.
61. Nguyen, T. H. Selective recovery of Fe(III), Pd(II), Pt(IV), Rh(III) and Ce(III) from simulated leach liquors of spent automobile catalyst by solvent extraction and cementation / T. H. Nguyen, B. N. Kumar, M. S. Lee // Korean J. Chem. Eng. – 2016. – V. 33, Is. 9. – P. 2684-2690.
62. Kayanuma, Y. New recovery process for rhodium using metal vapor / Y. Kayanuma, T. H. Okabe, Y. Mitsuda [et al.] // Journal of alloys and compounds. – 2004. – V. 365. – Is. 1-2. – P. 211-220.
63. Aktas, S. Rhodium recovery from rhodium-containing waste rinsing water via cementation using zinc powder / S. Aktas // Hydrometallurgy. – 2011. – V. 106. – Is. 1-2. – P. 71-75.
64. Morcali, M. H. Rhodium cementation from spent plating solution using Taguchi's method / M. H. Morcali, B. Zeytuncu, O. Yucel // Canadian Metallurgical Quarterly. – 2013. – V. 52. – Is. 4. – P. 488-491.
65. Angelidis, T. N. Development of a laboratory scale hydrometallurgical procedure for the recovery of Pt and Rh from spent automotive catalysts / T. N. Angelidis // Topics in Catalysis. – 2001. – V. 16. – Is. 1-4. – P. 419-423.
66. Rao, C. R. K. Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and

- their applications / C. R. K. Rao, D. C. Trivedi // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2005. – V. 249. – Is. 5-6. – P. 613-631.
67. Jayakumar, M. Electrochemical behavior of rhodium (III) in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid / M. Jayakumar, K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan // *Electrochimica acta*. – 2008. – V. 53. – Is. 6. – P. 2794-2801.
68. Игумнов, М. С. Новые вехи прикладной электрохимии редких и благородных металлов / М. С. Игумнов, Д. В. Дробот, В. И. Чернышов // *Рос. хим. журн.* – 2001. – Т. 45. – С. 64-71.
69. Аринова, А. Б. Технология процесса электрохимического восстановления родия / А. Б. Аринова, В. П. Дмитриенко // *Вестник Кузбасского государственного технического университета*. – 2019. – № 4. – С. 47-54.
70. Yu, B. C. Electrochemical behaviour and electrowinning of rhodium in acidic chloride solution / B. C. Yu, S. K. Kim, J. S. Sohn [et al.] // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2014. – V. 44. – Is. 6. – P. 741-745.
71. Кипарисов, С. С. Трехмерные электроды и процессы извлечения металлов из промышленных стоков / С. С. Кипарисов, А. Л. Бескин, С. Б. Коржииков. – М.: МЦМ СССР, ЦНИИцветмаш-экономика и информация, 1987 – Вып. 3. – 64 с.
72. Khondabi V. G. Recovery of precious metals from spent catalysts (solid waste) using electrometallurgy method: A review / V. G. Khondabi, F. Daneshpour, A. Fazlali // *The 5th International Conference on Recent Innovations in Chemistry and Chemical Engineering*, Allameh Tabatabai University, Tehran, Iran, January 2018. – P. 1-9.
73. Пат. 2164554 РФ, МПК C25C 1/20. Способ выделения благородных металлов из раствора / В. П. Карманников, М. С. Игумнов, А. Н. Драенков [и др.]; заявл. 26.01.2000; опубл. 27.03.2001.
74. Zou, L. An alternative way to separating Ir (IV) and Rh (III) ions from a mixed chloride solution with added stannous chloride / L. Zou, J. Chen, Y. Huang // *Hydrometallurgy*. – 2004. – V. 72. – Is. 1-2. – P. 31-37.
75. Mhaske, A. A. Extraction separation studies of Rh, Pt and Pd using Cyanex 921 in toluene – a possible application to recovery from spent catalysts / A. A. Mhaske, P. M.

- Dhadke // Hydrometallurgy. – 2001. – V. 61. – Is. 2. – P. 143-150.
76. Mahmoud, M. Extraction of rhodium from platinum solutions in presence of aluminum chloride with tri-octylphosphine oxide in toluene / M. Mahmoud, M. Barakat, Y. Mahrous [et al.] // Adv. Appl. Sci. Res. – 2014. – V. 5. – Is. 4. – P. 100-106.
77. Belova, V. V. Extraction of Platinum-Group Metals from Chloride Solutions by Salts of Quaternary Ammonium Bases and Binary Extractants / V. V. Belova, A. I. Khol'kin, T. I. Zhidkova // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2007. – V. 41. – № 5. – P. 224-232.
78. Nguyen, T. H. Separation of Ir (IV) and Rh (III) from strong hydrochloric acid solutions by solvent extraction with amines / T. H. Nguyen, C. H. Sonu, M. S. Lee // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2016. – V. 36. – P. 245-250.
79. Goralska, E. Studies on the Selective Separation of Ir(IV), Ru(III) and Rh(III) from Chloride Solutions using Alamine 336 in Kerosene / E. Goralska, M. T. Coll, A. Fortuny [et al.] // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2007. – V. 25. – Is. 1. – P. 65-77.
80. Jaree, A. Separation of concentrated platinum(IV) and rhodium(III) in acidic chloride solution via liquid–liquid extraction using tri-octylamine / A. Jaree , N. Khunphakdee // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2011. – V. 17. – Is. 2. – P. 243-247.
81. Симонова, Т. Н. Межфазное распределение хлоридных комплексов родия(III), рутения(III) в экстракционных системах на основе жидких анионообменников / Т. Н. Симонова, Е. С. Гонтарь // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2017. – Т. 17. – №4. – С. 585-591.
82. Шевчук, И. А. Извлечение и концентрирование разнзарядных комплексов некоторых платиновых металлов с органическими основаниями и водорастворимыми экстрагентами / И. А. Шевчук, Т. Н. Симонова, Е. С. Гонтарь // Методы и объекты химического анализа. – 2006. – Т. 6. – № 1. – С. 54-57.
83. Narita, H. The first effective extractant for trivalent rhodium in hydrochloric acid Solution / H. Narita, K. Morisaku, M. Tanaka // Chem. Commun. – 2008. – Is. 45. –

P. 5921-5923.

84. Afzaletdinova, N. G. Extraction of rhodium (III) by a bisacylated diethylenetriamine derivative from hydrochloric acid solutions / N. G. Afzaletdinova, Yu. I. Murinov, S. Y. Khazhiev [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2010. – V. 55. – Is. 3. – P. 460-467.
85. Афзалетдинова, Н. Г. Жидкостная экстракция родия(III) из солянокислых растворов производным 1,2,4-триазола / Н. Г. Афзалетдинова, Ю. И. Муринов // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59. – № 1. – С. 99-106.
86. Kholkin, A. I. Binary extraction in hydrometallurgy / A. I. Kholkin, G. L. Pashkov, V. V. Belova // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2000. – V. 21. – Is 1-5. – P. 217-248.
87. Afzaletdinova, N. G. Extraction of Rhodium(III) with Sulfoxides from Hydrochloric Acid Solutions / N. G. Afzaletdinova, Yu. I. Murinov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2011. – V. 56. – № 7. – P. 1143-1152.
88. Чекушин, В. С. Экстракция благородных металлов сульфидами и сульфоксидами / В. С. Чекушин, В. Ф. Борбат. – М.: Наука, 1984. – 152 с.
89. Афзалетдинова, Н. Г. Экстракция родия(III) N-аллил-N'-(2-циклопент-1-ен-1-ил-фенил)-тиомочевинной из солянокислых растворов / Н. Г. Афзалетдинова, Ш. М. Салихов, Р. А. Хисамутдинов [и др.] // Вестник Башкирского университета. – 2018. – Т. 23. – № 2. – С. 340-345.
90. Афзалетдинова, Н. Г. Экстракция родия(III) 1,3-диамил-2-имидазолидинтионом из солянокислых растворов / Н. Г. Афзалетдинова, Ю. И. Муринов, Ш. Ю. Хажиев [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55. – № 1. – С. 141-146.
91. Yan, G. Solvent extraction of rhodium, ruthenium, and iridium with HDEHP / G. Yan, J. Alstad // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1995. – V. 201. – Is. 3. – P. 191-198.
92. Лебедев, К. Б. Иониты в цветной металлургии / К. Б. Лебедев, Е. И. Казанцев, В. М. Розманов [и др.]; под ред. К. Б. Лебедева. М.: Металлургия. – 1975. – 351 с.

93. Berg, E. W. Ion Exchange Separation of Rhodium and Iridium / E. W. Berg, W. L. Senn // *Anal. Chem.* – 1955. – V.27. – Is. 8. – P. 1255-1256.
94. Ehrlich, H. V. Trends in Sorption Recovery of Platinum Metals: A Critical Survey / H. V. Ehrlich, T. M. Buslaeva, T. A. Maryutinac // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* – 2017. – V. 62. – Is. 14. – P. 1797-1818.
95. Hubicki, Z. Ion exchange method for removal and separation of noble metal ions / Z. Hubicki, M. Wawrzekiewicz, G. Wojcik [et al.] // *Ion Exchange-Studies and Applications* / ed. A. Kilislioglu. – London: InTech, 2015. – P. 3-35.
96. Lee, J. C. Separation of platinum, palladium and rhodium from aqueous solutions using ion exchange resin: a review / J. C. Lee, H. J. Hong, K. W. Chung [et al.] // *Separation and Purification Technology.* – 2020. – V. 246. – P. 116896.
97. Sun, P. P. Separation of platinum(IV) and rhodium(III) from acidic chloride solution by ion exchange with anion resins / P. P. Sun, J. Y. Lee, M. S. Lee // *Hydrometallurgy.* – 2012. – V. 113-114. – P. 200-204.
98. Els, E. R. The adsorption of precious metals and base metals on a quaternary ammonium group ion exchange resin / E. R. Els, L. Lorenzen, C. Aldrich // *Minerals Engineering* – 2000. – V.13. – Is. 4. – P. 401-414.
99. Majavu, A. Separation of rhodium (III) and iridium (IV) chlorido complexes using polymer microspheres functionalized with quaternary diammonium groups / A. Majavu, A. S. Ogunlaja, Z. R. Tshentu // *Separation Science and Technology.* – 2017. – V. 52. – Is. 1. – P. 71-80.
100. Gandhi, M. R. p-Sulfonatothiacalix[6]arene-impregnated resins for the sorption of platinum group metals and effective separation of palladium from automotive catalyst residue / M. R. Gandhi, M. Yamada, Y. Kondo [et al.] // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* – 2015. – Is. 4. – P. 20-28.
101. Пат. 2439175 РФ, МПК C22B 3/24, C22B 11/00. Способ разделения платины (II, IV) и родия (III) в солянокислых водных растворах / О. Н. Кононова, А. М. Мельников, Т. В. Борисова; заявл. 09.12.2010; опубл. 10.01.2012.
102. Мельников, А. М. Ионообменные равновесия при совместном извлечении

- платины (II, IV) и родия(III) из солянокислых растворов / А. М. Мельников, О. Н. Кононова, Н. И. Павленко [и др.] // Журнал физической химии. – 2012. – Т.86. – № 6. – С. 1129-1135.
103. Kononova, O. N. Simultaneous Ion Exchange Recovery and Subsequent Separation of Platinum(II,IV), Rhodium(III), and Nickel(II) from Chloride and Sulfate-Chloride Solutions / O. N. Kononova, A. M. Melnikov, D. S. Demitrichenko // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2013. – V. 31. – Is. 3. – P. 306-319.
 104. Kononova, O. N. Sorption and Separation of Platinum and Rhodium in Presence of Transition Metals / O. N. Kononova, A. M. Melnikov, E. V. Duba // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2014. – Is. 7. – P. 170-184.
 105. Shen, S. Adsorption of Rh(III) complexes from chloride solutions obtained by leaching chlorinated spent automotive catalysts on ion-exchange resin Diaion WA21J / S. Shen, T. Pan, X. Liu [et al.] // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – V. 179. – P. 104-112.
 106. Tanaka, S. Selective Recovery of Platinum Group Metals from Spent Automobile Catalyst by Integrated Ion Exchange Methods / S. Tanaka, A. Harada, S. Nishihama [et al.] // Separation Science and Technology. – 2012. – V. 47. – P. 1369-1373.
 107. Gaita, R. An ion-exchange method for selective separation of palladium, platinum and rhodium from solutions obtained by leaching automotive catalytic converters / R. Gaita, S. J. Al-Bazi // Talanta. – 1995. – V. 42. – Is. 2. – P. 249-255.
 108. Ковалев, И. А. Концентрирование родия, палладия и платины на сорбенте диэтилен triаминными группировками / И. А. Ковалев, Г. И. Цизин, А. А. Формановский [и др.] // Журн. неорганической химии. – 1995. – Т. 40. – №. 5. – С. 280-288.
 109. Пат. 2077778 РФ, МПК C22B 11/00, C22B 3/24. Способ динамического концентрирования платиновых металлов из солянокислых растворов / И.А. Ковалев, А. А. Формановский, Г. И. Цизин [и др.]; заявл. 26.07.1994; опубл. 20.04.1997.
 110. Alam, M. S. Ion exchange / adsorption of rhodium(III) from chloride media on some

- anion exchangers / M. S. Alam, K. Inoue, K. Yoshizuka // *Hydrometallurgy*. – 1998. – V. 49. – Is. 2-3. – P. 213-227.
111. Tatarnikov, A. V. Treatment of platinum flotation products / A. V. Tatarnikov, I. Sokolskaya, Y. M. Shneerson [et al.] // *Platinum Metals Review*. – 2004. – V. 48. – Is. 3. – P. 125-132.
112. Блохин, А. А. Сорбционное извлечение родия из многокомпонентных солянокислых растворов / А. А. Блохин, С. Н. Воронина, Ю. В. Мурашкин [и др.] // *Химическая технология*. – 2012. – № 9. – С. 543-547.
113. Sayin, M. Highly Efficient Adsorption of Rh(III) from Chloride Containing Solutions by Triazine Polyamine Polymer / M. Sayin, M. Can, M. Imamoglu [et al.] // *Water Air Soil Pollut.* – 2017. – Is. 228. – P. 1-13.
114. Dubenskiy, A. S. Heterocyclic Amines: New Ion-Pair Reagents for the Simultaneous Reversible Sorption of Noble Metal Chlorocomplexes on a Hyper-Crosslinked Polystyrene Sorbent / A. S. Dubenskiy, E. D. Yakurnova, Y. A. Krasilnikova [et al.] // *Analytical Letters*. – 2020. – V. 53. – Is. 8. – P. 1266-1281.
115. Дрогобужская, С. В. Сорбционное извлечение платиновых металлов полиакрилонитрильными волокнами ФИБАН / С. В. Дрогобужская, С. А. Соловьев, А. А. Широкая [и др.] // *Труды Кольского научного центра РАН*. – 2015. – №. 31. – С. 326-329.
116. Соколов, А. Ю. Изучение влияния различных факторов на сорбционное извлечение платиновых металлов волокном ФИБАН А-5 / А. Ю. Соколов, А. А. Широкая, С. В. Дрогобужская // *Труды Кольского научного центра РАН*. – 2017. – №. 5-1. – С. 179-184.
117. Широкая, А. А. Применение полиакрилонитрильного аминокарбоксильного волокна ФИБАН АК-22 для извлечения платиновых металлов / А. А. Широкая, С. В. Дрогобужская // *Труды Кольского научного центра РАН*. – 2017. – №. 5-1. – С. 219-224.
118. Дрогобужская, С. В. Сорбционное извлечение платиновых металлов из кислых хлоридно-сульфатных и сульфатных растворов волокнами ФИБАН / С. В.

- Дрогобужская, А. А. Широкая, С. А. Соловьев // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2019. – Т. 62. – №. 11. – С. 117-125.
119. Kononova, O. N. Ion exchange recovery of rhodium (III) from chloride solutions by selective anion exchangers / Kononova O. N., E. L. Goncharova, A. M. Melnikov [et al.] // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2010. – V. 28. – Is. 3. – P. 388-402.
120. Мясоедова, Г. В. Комплексообразующие сорбенты для извлечения и концентрирования платиновых металлов / Г. В. Мясоедова, П. Н. Комозин // Журн. неорганической химии. – 1994. – Т. 39. – №. 2. – С. 280-288.
121. Симанова, С. А. Комплексообразование платиновых металлов при сорбции гранулированными ионитами и хелатообразующими сорбентами / С. А. Симанова, Ю. Н. Кукушкин // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1985. – Т. 28. – №. 8. – С. 3-15.
122. Симанова, С. А. Сорбционное выделение и разделение платиновых металлов на комплексообразующих волокнистых материалах / Симанова С. А., Кукушкин Ю. Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1986. – Т. 29. – №. 5. – С. 3-14.
123. Warshawsky, A. Integrated ion exchange and liquid-liquid extraction process for the separation of platinum group metals (PGM) / A. Warshawsky // Separation and Purification Methods. – 1982. – V. 11. – Is. 2. – P. 95-130.
124. Семёнов, Д. Г. Хемосорбция хлоридных комплексов Rh (III) и Ir (III и IV) полиметилсульфидом / Д. Г. Семёнов, М. В. Афонин, Д. А. де Векки [и др.] // Известия СПбГТИ (ТУ). – 2019. – №. 50. – С. 3-15.
125. Afonin, M. V. Recovery of palladium (II) and rhodium (III) chloride complexes with a complexing S, N-containing sorbent / M. V. Afonin, S. A. Simanova, N. M. Burmistrova [et al.] // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2012. – V. 85. – Is. 5. – P. 705-710.
126. Блохин, А. А. Сорбционное извлечение ПМ из отработанного электролита / А. А. Блохин, Г. Е. Гельман, В. Т. Клеандров [и др.] // Драгоценные металлы/Драгоценные камни. – 2008. – № 11. – С. 170-173.

127. Блохин, А. А. Кинетика сорбции родия на комплексообразующем ионите с тиомочевинными функциональными группами из хлоридных растворов / А. А. Блохин, О. В. Молошнев, Ю. В. Мурашкин [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т. 7. – №. 4. – С. 577-580.
128. Борбат, В. Ф. Термодинамика и кинетика сорбции родия (III) из солянокислых растворов хелатными смолами / В. Ф. Борбат, И. С. Ярощик // Вестн. Ом. ун-та. – 2010. – № 4. – С. 101-104.
129. Блохин, А. А. Кинетика десорбции родия из комплексообразующего ионита с тиомочевинными функциональными группами раствором тиомочевины / А. А. Блохин, О. В. Молошнев, Ю. В. Мурашкин [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 11. – №. 4. – С. 577-580.
130. Сусоева, А. А. Сорбционное извлечение родия (III) из многокомпонентных хлоридных растворов в присутствии хлорида олова (II) / А. А. Сусоева, А. А. Блохин, Ю. В. Мурашкин [и др.] // Известия Вузов. Цветная Металлургия. – 2016. – № 5. – С. 35-41.
131. Nikoloski, A. N. Recovery of platinum, palladium and rhodium from acidic chloride leach solution using ion exchange resins / A. N. Nikoloski, K.-L. Ang, D. Li // Hydrometallurgy. – 2015. – Is. 152. – P. 20-32.
132. Musina, A. Platinum group metals removal using polymeric resins: a performance comparison between a phosphine and thiourea-functionalised resin and an ion-exchange resin / A. Musina, V. Lavric // U.P.B. Sci. Bull., Series B. 2019. – V. 81. – Is. 4. – P. 131-148.
133. Izatt, S. R. Metal separations and recovery in the mining industry / S. R. Izatt, R. L. Bruening, N. E. Izatt // JOM. – 2012. – V. 64. – Is. 11. – P. 1279-1284.
134. Izatt, R. M. Green chemistry molecular recognition processes applied to metal separations in ore beneficiation, element recycling, metal remediation, and elemental analysis / R. M. Izatt, S. R. Izatt, N. E. Izatt [et al.] // Handbook of Green Chemistry: Online / ed. P. T. Anastas. – Weinheim: Wiley-VCH, 2010. – P. 189-240.
135. Кудрина, Ю. В. Сорбция платиновых металлов силикагелями, химически

- модифицированными серу- и серуфосфорсодержащими лигандами, и её использование в аналитической химии: автореф. дис. на соиск. степ. канд. хим. наук (02.00.02) / Ю. В. Кудрина; ТПУ. – Томск, 2005. – 20 с.
136. Лосев В. Н. Кремнеземы, химически модифицированные серосодержащими группами, для концентрирования, разделения и определения благородных металлов и цветных металлов: автореф. дис. на соиск. степ. докт. хим. наук (02.00.02) / В. Н. Лосев; ТПУ. – Томск, 2007. – 43 с.
137. Pat. 5334316 US, B01J 41/04. Process of using polytetraalkylammonium and polytrialkylamine-containing ligands bonded to inorganic supports for removing and concentrating desired ions from solutions / R. L. Bruening, B. J. Tarbet, J. S. Bradshaw [et al.]; Filed: 01.06.1993; Date of Patent: 02.08.1994.
138. Pat. 5120443 US, B01D 15/04. Processes for removing, separating and concentrating rhodium, iridium, and ruthenium from solutions using macrocyclic and nonmacrocyclic polyalkylene-polyamine-containing ligands bonded to inorganic supports / R. L. Bruening, B. J. Tarbet, R. M. Izatt [et al.]; Filed: 03.06.1991; Date of Patent: 09.06.1992.
139. Ichiishi, S. A commercial MRT process for the recovery and purification of rhodium from a refinery feedstream containing platinum group metals (PGMs) and base metal contaminants / S. Ichiishi, S. R. Izatt, R. L. Bruening [et. al.] // 24th Annual Conference of International Precious Metals Institute, Williamsburg, VA, 11-14 June 2000. – P. 2001.
140. Блохин, А. А. Определение физико-химических характеристик ионитов: метод. указания / А. А. Блохин, Ю. В. Мурашкин, А. А. Копырин. – СПб.: СПбГТИ (ТУ). – 2003. – 28 с.
141. Черняев И. И. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы: справочник / И. И. Черняев, А. В. Бабаева, В. А. Головня [и др.]; под ред. И. И. Черняева. – М.: Наука, 1964. – 341 с.
142. Гельферих, Ф. Иониты. Основы ионного обмена / Ф. Гельферих. – М.: ИЛ, 1962. – 491 с.

143. Блохин, А. А. Кинетика ионного обмена: метод. указания / А. А. Блохин, Ю. В. Мурашкин, А. А. Копырин. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2009. – 22 с.
144. Крижановская, О. О. Кинетические модели при описании сорбции жирорастворимых физиологически активных веществ высокоупорядоченными неорганическими кремнийсодержащими материалами / О. О. Крижановская, Л. А. Синяева, С. И. Карпов [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т.14. – № 5. – С. 784-794.
145. Reichenberg, D. Properties of ion exchange resins relation to their structure. III. Kinetics of exchange / D. Reichenberg // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – V. 75. – Is. 11. – P. 589-597.
146. Plazinski, W. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: a review / W. Plazinski, W. Rudzinski, A. Plazinska // Advances in colloid and interface science. – 2009. – V. 152. – Is. 1-2. – P. 2-13.
147. Марченко, З. Фотометрическое определение элементов / З. Марченко. – М.: Мир, 1971. – 501 с.
148. Райхцаум, А. Г. Химические лаборатории по исследованию углей / А. Г. Райхцаум. – М.: Недра, 1971. – 266 с.
149. Танганов, Б. Б., Методы оценки коэффициентов активности сильных кислот в интервале концентраций от 1 до 10 моль/л / Б. Б. Танганов, М. Е. Заяханов, А. В. Битуев // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2019. – Т. 9. – № 2. – С. 232–238.
150. Partanen, J. I. Mean activity coefficients and osmotic coefficients in aqueous solutions of salts of ammonium ions with univalent anions at 25 °C / J. I. Partanen // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2012. – V. 57. – Is. 10. – P. 2654-2666.
151. Schmidtke, H.-H. Darstellung und Spektren einiger Rhodium (III)-Komplexverbindungen / H.-H. Schmidtke // Z. physik. Chem. Neue Folge. – 1964. – V. 40. – Is. 1-2. – P. 96-108.
152. Nakamoto, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic

- chemistry / K. Nakamoto. – New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. – 408 p.
153. Socrates, G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts. Third Edition / G. Socrates. – Chichester: John Wiley & Sons, 2004. – 347 p.
154. Caminiti, R. Coordination of rhodium (III) in dilute aqueous solutions in presence of chloride anion / R. Caminiti, D. Atzei, P. Cucca, F. Squintu // Zeitschrift für Naturforschung A. – 1985. – V. 40. – Is. 12. – P. 1319-1328.
155. Кокотов, Ю. А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю. А. Кокотов, В. А. Пасечник. – Л.: Химия, 1970. – 336 с.
156. Егоров, С. А. Кинетика сорбции родия(III) из хлоридных растворов на ионите с тиомочевинными функциональными группами / С. А. Егоров, В. А. Куразова, А. А. Блохин, Ю. В. Мурашкин // Известия СПбГТИ (ТУ). – 2019. – № 49 (75). – С. 3–8.
157. Мархол, М. Ионообменники в аналитической химии: в 2-х частях / М. Мархол. – М.: Мир, 1985. – 545 с.
158. Егоров, С. А. Особенности сорбции родия(III) из хлоридных растворов на ионите с тиомочевинными функциональными группами / С. А. Егоров, А. А. Блохин, Ю. В. Мурашкин // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93. – № 9. – С. 1311-1316.
159. Егоров, С. А. Сорбционное извлечение родия из многокомпонентных хлоридных растворов / С. А. Егоров, А.А. Блохин, Ю.В. Мурашкин, А.В. Татарников // Цветные металлы. – 2020. – № 3. – С. 74-78.
160. Егоров, С. А. Ионообменное извлечение родия из растворов с высокой концентрацией хлорида аммония / С. А. Егоров, И. А. Турцева, А. А. Блохин, М. А. Михайленко // Цветные металлы. – 2022. – № 8. – С. 27–33.
161. Оценка возможности выделения драгоценных металлов из маточных растворов переработки концентрата драгоценных металлов: отчет о НИР (заключ.): 06-02 / АО «Группа Компаний «Русредмет»; рук. С. В. Шестаков; исполн.: А. С. Сибилев, А. В. Смирнов, С. В. Жуков [и др.]. – СПб., 2022. – 187 с.