

На правах рукописи



Егоров Сергей Александрович

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РОДИЯ(III) ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Блохин Александр Андреевич

Официальные оппоненты: **Милютин Виталий Витальевич**, доктор химических наук, старший научный сотрудник, федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук», заведующий лабораторией хроматографии радиоактивных элементов
Касиков Александр Георгиевич, кандидат химических наук, доцент, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение федерального государственного бюджетного учреждения науки федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», заведующий лабораторией разработки и внедрения процессов химической технологии

Ведущая организация Общество с ограниченной ответственностью «**Институт Гипроникель**»

Защита состоится 20 июня 2024 года в 16:00 на заседании диссертационного совета 24.2.383.04, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), <https://technolog.edu.ru/filecat/491>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, e-mail: dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан «___» 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Фишер Андрей Игоревич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 нескольких 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 с методом 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 авторы считают, что лучшие результаты достигаются при сорбции из слабых кислотных 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 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.

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.

Научная новизна

Установлено, что выдерживание родийсодержащих хлоридных растворов при повышенной температуре в течение заданного промежутка времени ускоряет и повышает полноту реакций анации, 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 отсутствие 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 тимо- 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 скоростьлимитирующей 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 (ЭСПр) 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 работы

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, сорбции его на анионите с полиаминными функциональными группами и десорбции Rh(III) из анионита подкисленным раствором тиомочевина 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. ЭСПр и электронные спектры поглощения (ЭСП) 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 °С;
- 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 температуре и при температуре 80 °С, 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1 Литературный обзор

Литературный обзор состоит из трех частей, в первой из которых рассмотрены формы существования Rh(III) в хлоридных растворах, во второй – поведение родия при аффинаже ПМ и при переработке списанных автомобильных катализаторов, в третьей – методы извлечения Rh(III) из хлоридных растворов: методы осаждения, цементации, электролиза, жидкостной экстракции и ионообменной сорбции. Предпочтение было отдано ионообменной сорбции. Сделано заключение, что известные методы, в том числе сорбционные, как правило, не обеспечивают глубокого извлечения Rh(III), что обусловлено низкой активностью и кинетической инертностью его аквахлоридных комплексов.

Среди приемов, позволяющих повысить эффективность сорбционного извлечения Rh(III), наиболее перспективным выглядит способ, заключающийся в предварительном выдерживании родийсодержащих хлоридных растворов при повышенной температуре.

2 Экспериментальная часть

Приведены основные характеристики использованных в работе ионообменных смол, методики проведения экспериментов, методы анализа и обработки экспериментальных данных. В работе использовались следующие промышленно выпускаемые ионообменники: сильноосновный анионит Purolite A500CPlus, слабоосновные аниониты Purolite A111 с третичными аминогруппами, Puromet MTS9840, Puromet MTS9841 и Puromet MTS9850 с полиаминными функциональными группами, комплексообразующие иониты Puromet MTS9140 с тиомочевинными, Puromet MTS9200 с изотиомочевинными, Purolite S924 с тиольными функциональными группами и Purolite S924/K, содержащий одновременно тиольные и карбоксильные группы. Далее иониты обозначены как A500, A111, S984, S9841, S985, S914, S920, S924 и S924/K соответственно. Все иониты, кроме S985 – макропористые, S985 – гелевый. Аниониты S984, S9841, S985 синтезированы на акрилатной, остальные ионообменники – на стирольной матрице. Сведения о методиках проведения экспериментов и использованных методах анализа приведены выше в разделе «Методология и методы исследования».

3 Результаты и их обсуждение

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

С целью исследования влияния температуры и продолжительности выдерживания родийсодержащих хлоридных растворов на состояние Rh(III) в них были сняты ЭСП растворов 2, 4 и 6 М HCl с одной и той же концентрацией Rh(III) 5 ммоль/л и растворов с той же концентрацией Rh(III), содержащих одновременно HCl и NH₄Cl с различным их соотношением, но одинаковой суммарной концентрацией Cl⁻-иона 4 моль/л, выдержанных при комнатной температуре и при температурах 40, 60 и 80 °С. В качестве примера на рис. 1 приведены ЭСП родийсодержащего 4 М раствора HCl.

Вообще, в ЭСП родийсодержащих хлоридных растворов присутствуют две интенсивные полосы поглощения, положение которых зависит от форм нахождения Rh(III): по мере повышения полноты замещения молекул воды во внутренней координационной сфере аквахлоридных комплексов Rh(III) на Cl⁻-ионы обе полосы поглощения смещаются в длинноволновую область. Как видно из рис. 1, в спектре свежеприготовленного 4 М раствора HCl присутствуют две полосы поглощения с максимумами при 367 и 467 нм. Согласно литературным данным, максимум на первой полосе поглощения соответствует форме $\text{фак-[Rh(H}_2\text{O)}_3\text{Cl}_3\text{]}$ (367 нм), а максимум на второй полосе находится между максимумами полос, соответствующим формам $\text{цис-[Rh(H}_2\text{O)}_4\text{Cl}_2\text{]}^+$ (448 нм) или $\text{транс-[Rh(H}_2\text{O)}_4\text{Cl}_2\text{]}^+$ (450 нм) и $\text{мер-[Rh(H}_2\text{O)}_3\text{Cl}_3\text{]}$ (471 нм) или $\text{фак-[Rh(H}_2\text{O)}_3\text{Cl}_3\text{]}$ (474 нм). При повышении как температуры, так и времени выдерживания растворов полосы поглощения в спектрах смещаются в длинноволновую область, что свидетельствует о все более полном замещении молекул воды во внутренней координационной сфере комплек-

сов Rh(III) на Cl^- -ионы, причем реакции анации существенно ускоряются при повышении температуры. Так, спектр раствора, выдержанного при температуре 80 °С в течение 7 ч, практически совпадает со спектром раствора, выдержанного при комнатной температуре в течение 389 сут (полосы поглощения с максимумами 404 и 513 нм против 403 и 511 нм соответственно).

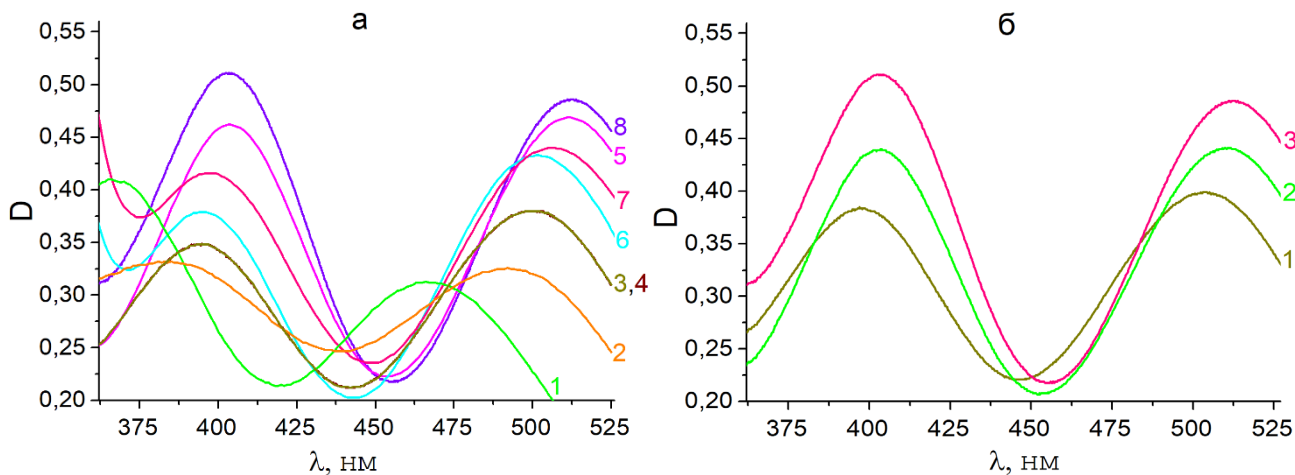


Рисунок 1 – ЭСП 4 М растворов HCl с концентрацией Rh(III) 5 ммоль/л: свежеприготовленного (1а), выдержанных при комнатной температуре в течение 1 (2а), 23 (3а), 56 (4а) и 389 (5а) сут, при температуре 40 (6а), 60 (7а), 80 (8а) °С в течение 7 ч и при температуре 80 °С в течение 2 (1б), 4 (2б), 7 (3б)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

При общей тенденции к существенному ускорению реакции анации при повышении температуры полнота этой реакции зависит от концентрации HCl в растворе: в 2 М растворе HCl в условиях достижения равновесия Rh(III) находится в виде смеси комплексов $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$, в 4 М растворе HCl – смеси комплексов $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ и $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, в 6 М растворе HCl – в форме координационно насыщенного гексахлоридного комплекса $[\text{RhCl}_6]^{3-}$. Таким образом, выдерживание растворов при повышенной температуре позволяет существенно ускорить реакцию замещения молекул воды в аквахлоридных комплексах Rh(III), т.е. ускорить достижение состояния равновесия, а наибольший эффект достигается при выдерживании растворов при температуре не менее 80 °С в течение 7 ч.

Положение полос поглощения в спектрах родийсодержащих растворов 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, и в спектре 4 М HCl при одинаковых условиях подготовки растворов практически совпадает. Таким образом, доминирующим фактором, от которого зависит состояние Rh(III) в хлоридных растворах, выдержанных при одной и той же температуре в течение равного промежутка времени, является суммарная концентрация Cl^- -иона.

3.2 Равновесие сорбции родия(III)

После того, как было рассмотрено влияние температуры и времени выдерживания родийсодержащих хлоридных растворов на формы нахождения в них Rh(III), логично было оценить, как скажется эта операция на сорбируемости Rh(III) на ионообменниках

различной функциональности. Для более наглядной оценки происходящих изменений одни и те же эксперименты проводились параллельно с использованием растворов, выдержанных при комнатной температуре в течение 14–23 сут, и растворов, выдержанных при температуре 80 °С в течение 7 ч. Одновременно для оценки влияния компонентов, обычно присутствующих в реальных производственных растворах, часть экспериментов проводилась из чисто хлоридных растворов, часть – из растворов, в состав которых входили Fe(III), Al(III), Zn(II) и Sn(IV) в концентрациях 5,0; 4,2; 4,0 и 6,0 г/л соответственно, а в некоторых экспериментах и Ce(III) в концентрации 2,0 г/л.

В реальных производственных растворах концентрация HCl может колебаться в широких пределах. В связи с этим вначале была изучена сорбция Rh(III) из растворов с переменной концентрацией HCl (рис. 2).

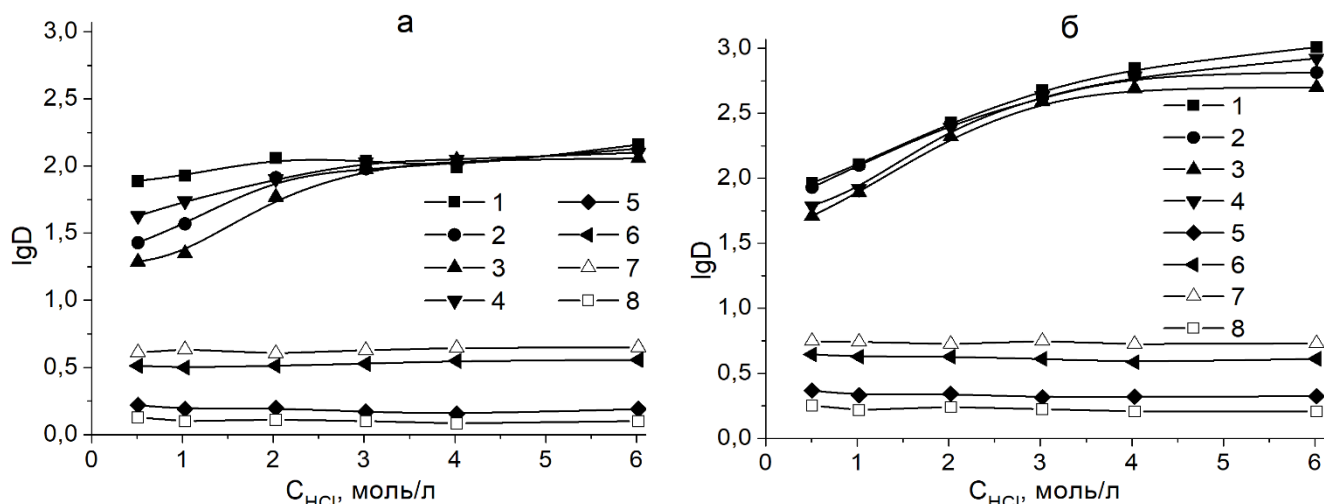


Рисунок 2 – Зависимость коэффициентов распределения Rh(III) при сорбции на ионитах S984 (1), S914 (2), S920 (3), S985 (4), A500 (5), A111 (6), S924/K (7) и S924 (8) от концентрации HCl при исходной концентрации Rh(III) 2 ммоль/л из растворов, выдержанных при комнатной температуре (а), и растворов, выдержанных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

Из рис. 2 видно, что предварительное выдерживание растворов при температуре 80 °С приводит к повышению коэффициентов распределения Rh(III) при сорбции на ионитах S914 и S920 в ~3–10 раз, S984 и S985 – в ~2–8 раз по сравнению с коэффициентами его распределения при сорбции на тех же ионитах из растворов той же кислотности, выдержанных при комнатной температуре, что, по-видимому, обусловлено увеличением доли Rh(III), находящегося в растворах в формах $[RhCl_6]^{3-}$ или $[Rh(H_2O)Cl_5]^{2-}$. При повышении концентрации HCl коэффициенты распределения Rh(III) возрастают как при сорбции из растворов, выдержанных при комнатной температуре, так и при сорбции из растворов, выдержанных при температуре 80 °С. Наиболее высокой способностью к сорбции Rh(III) обладают слабоосновные аниониты S984 и S985 с полиаминными и комплексообразующие иониты S914 и S920 с тиомочевинными и изотиомочевинными функциональными группами соответственно. Иониты A500 с группами ЧАО, A111 с третичными аминогруппами, S924 с тиольными и S924/K с тиольными и карбоксильными группами сорбируют Rh(III) существенно хуже. Коэффициенты распределения Rh(III) при сорбции из растворов, в которых Fe(III), Al(III), Zn(II) и Sn(IV) отсутствовали

ли, оказались в $\sim 1,5\text{--}3$ раза выше, чем при сорбции из растворов с той концентрацией HCl, где эти металлы присутствовали, при том же характере зависимости коэффициентов распределения Rh(III) от концентрации HCl. Наиболее выраженное отрицательное влияние на сорбируемость Rh(III) оказывают Zn(II), Fe(III) и Sn(IV), способные к образованию в хлоридных растворах отрицательно заряженных хлоридных комплексов.

Для более полной оценки избирательности и емкостных характеристик исследуемых ионитов по отношению к Rh(III) и влияния способа подготовки растворов перед сорбцией были сняты изотермы сорбции Rh(III) из индивидуального 4 М раствора HCl и из растворов с концентрацией HCl 2, 4 и 6 моль/л в присутствии Fe(III), Al(III), Zn(II), Sn(IV) в тех же концентрациях, что и ранее, предварительно выдержанных при комнатной температуре или при температуре 80 °С. Данные по сорбции из растворов с концентрацией HCl 4 моль/л представлены на рис. 3.

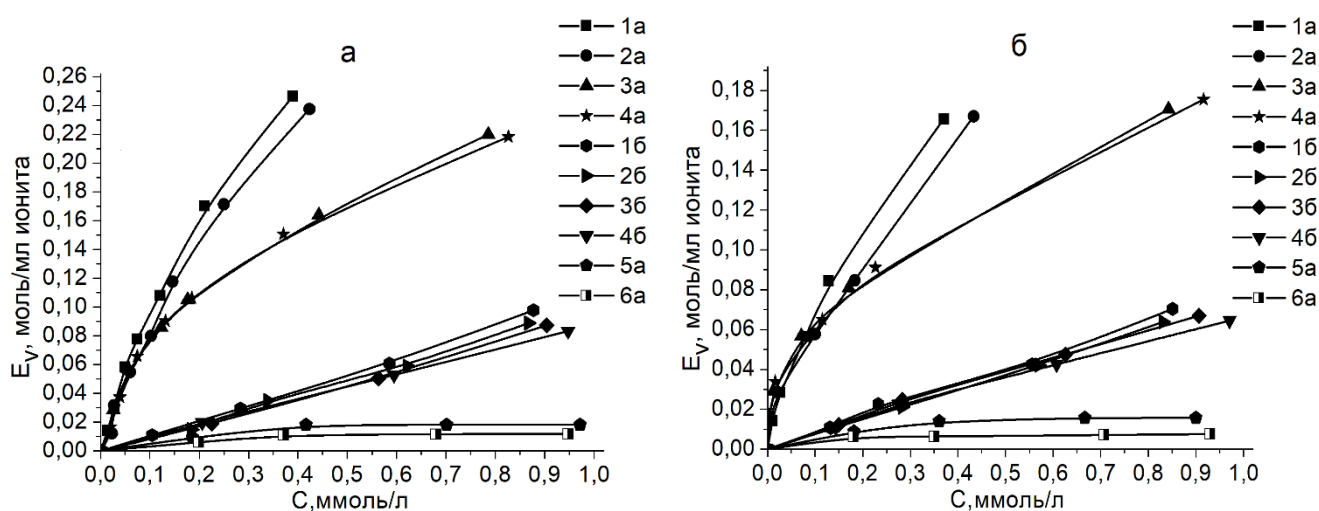


Рисунок 3 – Изотермы сорбции Rh(III) на ионитах S984 (1а, 16), S985 (2а, 26), S914 (3а, 36), S920 (4а, 46), A111 (5а) и A500 (6а) из 4 М HCl в отсутствии (а) и присутствии (б), г/л: Fe(III) 5,0, Al(III) 4,2, Zn(II) 4,0, Sn(IV) 6,0, предварительно выдержанных при температуре 80 °С в течение 7 ч (1а, 2а, 3а, 4а, 5а, 6а) и при комнатной температуре в течение 14 сут (16, 26, 36, 46)

Согласно рис. 3, предварительное выдерживание растворов при температуре 80 °С приводит к повышению емкости по Rh(III) ионитов S984, S985, S914 и S920 в 3–8 раз в зависимости от равновесной концентрации Rh(III). Аниониты S984, S985 с полиаминными функциональными группами имеют наиболее высокую емкость по Rh(III) во всем диапазоне равновесных концентраций последнего как в отсутствии, так и присутствии ионов неблагородных металлов. Немного им уступают иониты S920 и S914 с изотио- и тиомочевинными группами. В присутствии в растворе Fe(III), Al(III), Zn(II) и Sn(IV) емкость ионитов S984, S985, S914 и S920 по Rh(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 %. Что же касается влияния концентрации HCl, то емкость ионитов S984, S985, S914 и S920 по Rh(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.

В отработанных аффинажных растворах Cl^- -ион может присутствовать частично в составе HCl , а частично в составе NH_4Cl . В связи с этим было исследовано влияние NH_4Cl на сорбцию Rh(III) на наиболее селективных к нему ионитах S984, S985 и S914, а также новом ранее не опробованном полиаминном анионите S9841. Сорбция велась из растворов с исходной концентрацией Rh(III) 2 ммоль/л и Cl^- -иона 4 моль/л при варьировании мольного соотношения NH_4Cl и HCl от 0:4 до 3:1, выдержанных при комнатной температуре и при температуре 80 °C (рис. 4).

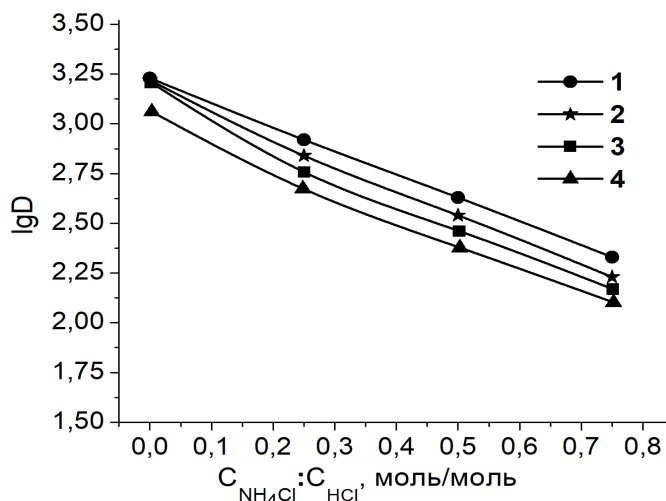


Рисунок 4 – Зависимость коэффициентов распределения Rh(III) от соотношения NH_4Cl и HCl в растворе при суммарной концентрации Cl^- -иона 4 моль/л при сорбции на ионитах S9841 (1), S984 (2), S914 (3), S985 (4)

Как следует из рис. 4, частичная замена HCl как источника Cl^- -иона на NH_4Cl при сохранении общей одинаковой концентрации Cl^- -иона приводит к существенному уменьшению коэффициентов распределения Rh(III) при сорбции на всех исследуемых ионообменных смолах. Так, при замене 4 М HCl на смесь состава 1 моль/л HCl и 3 моль/л NH_4Cl коэффициенты распределения Rh(III) снижаются в среднем в ~10 раз. При снятии изотерм сорбции Rh(III) было установлено, что значения емкости всех опробованных ионитов по Rh(III) при сорбции из раствора смеси 1 моль/л HCl и 3 моль/л NH_4Cl в 2,5–6 раз ниже значений емкости, достигаемых при сорбции из 4 М растворов HCl , при равных равновесных концентрациях Rh(III) .

Для получения информации о том, в виде каких соединений Rh(III) может находиться в фазе наиболее избирательных к нему типов ионитов, и, таким образом, о природе взаимодействия Rh(III) с функциональными группами этих ионитов, были сняты СДО и спектры КР образцов ионитов S984 с полиаминными и S914 с тиомочевинными функциональными группами в хлоридной форме, как базовых, так и насыщенных Rh(III) путем сорбции из предварительно выдержанного при температуре 80 °C 4 М раствора HCl до практически равной емкости ~1,26 ммоль/г. СДО анионита S984, насыщенного Rh(III) (рис. 5а) (полосы с минимумами при ~423 и 526 нм), схож с ЭСПр 6 М раствора HCl , выдержанного при температуре 80 °C (рис. 5б) (полосы с минимумами при 412 и 518 нм), в котором Rh(III) находится преимущественно в виде комплексов $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, при некотором смещении минимумов на полосах поглощения СДО анионита в длинноволновую область относительно спектра пропускания раствора. В спектре КР анионита S984, насыщенного Rh(III) (рис. 5в), присутствуют полосы с максимумами при 166, 282 и 303 см^{-1} , которые, согласно литературным данным, соответствуют валентным колебани-

ям 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 Rh(III). Таким образом, из данных спектрометрии СДО и КР следует, что на анионите S984 с полиаминными функциональными группами Rh(III) сорбируется в форме хлоридных комплексов, т.е. по анионообменному механизму или, иными словами, механизму внешнесферного комплексообразования Rh(III) с протонированными аминогруппами.

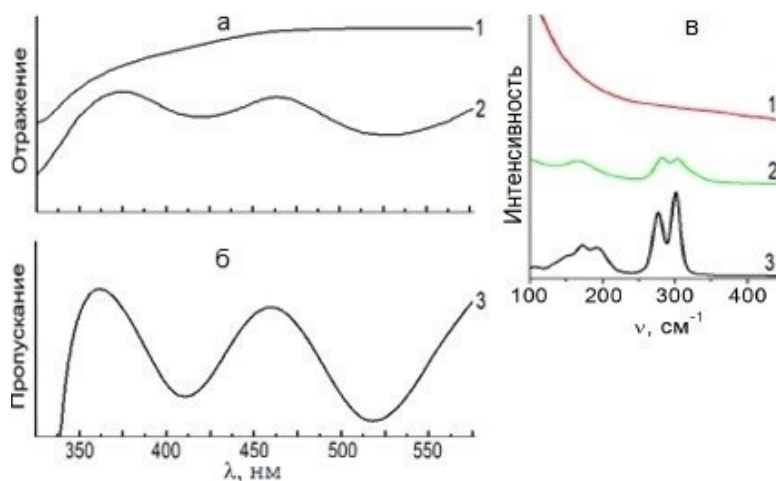


Рисунок 5 – СДО анионита S984 в Cl^- -форме (1а) и насыщенного Rh(III) (2а), ЭСПр 6 М раствора HCl с концентрацией Rh(III) 5 ммоль/л (3б) и спектры КР анионита S984 в Cl^- -форме (1в), насыщенного Rh(III) (2в) и комплекса $(\text{Na})_3[\text{RhCl}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (3в)

СДО ионита S914, насыщенного Rh(III) (рис. 6а), не похож ни на СДО тиомочевинного комплекса Rh(III), ни на спектр пропускания раствора, содержащего этот комплекс (рис. 6б), но в нем отсутствуют и полосы отражения, которые бы свидетельствовали о присутствии в фазе ионита хлоридных комплексов Rh(III).

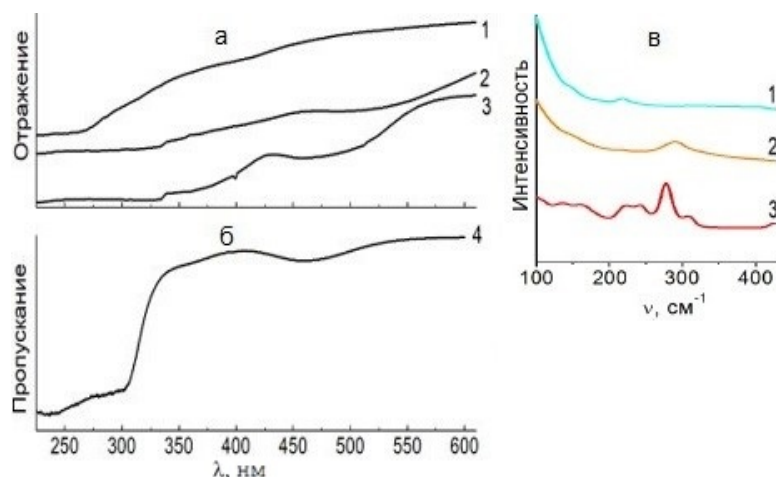


Рисунок 6 – СДО ионита S914 в Cl^- -форме (1а), насыщенного Rh(III) (2а) и комплекса $[\text{Rh}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (3а), ЭСПр раствора тиомочевины 70 г/л в 1 М HCl с концентрацией Rh(III) 5 ммоль/л (4б) и спектры КРС ионита S914 в Cl^- -форме (1в), насыщенного Rh(III) (2в) и комплекса $[\text{Rh}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (3в)

Что касается спектра КР тиомочевинного ионита, насыщенного Rh(III) (рис. 6в), то максимумы на наиболее интенсивных полосах в его спектре и спектре тиомочевинного комплекса Rh(III) (290 и 278 cm^{-1} соответственно) не совпадают. При этом в спектре ионита S914, насыщенного Rh(III), отсутствуют присущие комплексу $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ полосы, обусловленные валентными колебаниями связи Rh–Cl. Это дает основания предполагать, что сорбция Rh(III) на ионите S914 осуществляется преимущественно за счет внутрисферного комплексообразования Rh(III) с тиомочевинными группами ионита.

3.3 Кинетика сорбции родия(III)

Исследование кинетики сорбции Rh(III) проводили в интервале температур 20–60 °С на ионитах S984 и S914 из 4 М растворов HCl с концентрацией Rh(III) 2 ммоль/л в отсутствии и присутствии Fe(III), Al(III), Zn(II) и Sn(IV), выдержанных при комнатной температуре и при температуре 80 °С. Установлено, что независимо от температуры выдерживания растворов, скорость сорбции Rh(III) на анионите S984 мелкого зернения (0,2–0,4 мм) выше, чем на анионите более крупного зернения (0,63–1,0 мм), и не зависит от интенсивности перемешивания. Кинетические кривые сорбции Rh(III) на анионите S984 из раствора, выдержанного при комнатной и повышенной температурах, в основном временном интервале близки, но по мере приближения к состоянию равновесия различия начинают проявляться: при сорбции из выдержанного при температуре 80 °С раствора системы быстрее приближаются к состоянию равновесия, чем при сорбции из растворов, выдержанных при комнатной температуре. Характеристические зависимости $-\lg(1-F)$ от t (где F – степень достижения равновесия) при сорбции на анионите S984 имеют выпуклую форму, а зависимости F от $\sqrt{t}$ и Bt от t при значениях F до 0,6 представляют собой прямые, исходящие из начала координат, что характерно для ионообменных процессов, скорость которых лимитируется внутренней диффузией. Значения эффективной энергии активации ($E_a = 20,3 \pm 1,3$ и $24,6 \pm 1,2$ кДж/моль при сорбции из растворов, выдержанных при комнатной температуре и при температуре 80 °С соответственно) также характерны для процессов, протекающих во внутридиффузионной области. Скорость сорбции Rh(III) в присутствии ионов неблагородных металлов и при замене HCl на NH_4Cl немногим ниже по сравнению со скоростью его сорбции из чистого 4 М раствора HCl. Значения эффективных коэффициентов диффузии Rh(III) в зависимости от температуры и состава растворов колеблются в пределах $n \cdot (10^{-8} - 10^{-7}) \text{ см}^2/\text{с}$.

Скорость сорбции Rh(III) на тиомочевинном ионите S914 ниже и заметно сильнее зависит от температуры по сравнению с анионитом S984, практически не зависит от зернения ионита и интенсивности перемешивания, возрастает при увеличении концентрации HCl. Так же, как при сорбции на анионите, зависимости F от $\sqrt{t}$ прямолинейны, а $-\lg(1-F)$ от t при температурах 20 и 33 °С имеют выпуклую форму, что типично для внутридиффузионных процессов, но при температурах 47 и 60 °С при умеренных значениях F приобретают форму, близкую к линейной (рис. 7). Результаты, полученные при изучении кинетики сорбции Rh(III) на ионите S914, были обработаны по уравнению, описывающему скорость сорбции, лимитируемой внутренней диффузией (уравнение Бойда), и уравнениям, описывающим кинетику сорбции, лимитируемой скоростью химической реакции псевдопервого и псевдовторого порядка. Значения коэффициентов детерминации ($R^2 > 0,95$) позволяют судить в пользу применимости как моделей псевдопервого и псевдовторого порядка для описания химической стадии процесса сорбции Rh(III), так и модели внутридиффузионной кинетики. Значения энергии активации, рассчитанные по разным моделям, колеблются в пределах от 42,5 до 62,7 кДж/моль и, следовательно, находятся на верхней границе значений, характерных для внутридиффузионных процессов, и на нижней границе значений, характерных для процессов, скорость которых лимитируется скоростью химической реакции. Это дает основание полагать,

что скорость диффузии Rh(III) внутрь гранул ионита и скорость химической реакции, протекающей при его сорбции, соизмеримы.

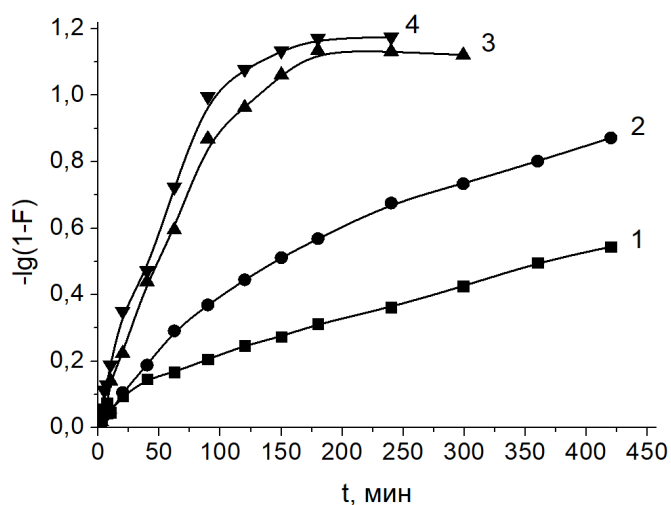


Рисунок 7 – Зависимость $-\lg(1-F)$ от t при сорбции Rh(III) на ионите S914 из 4 М раствора HCl, выдержанного при температуре 80 °C, от времени контакта при температуре 20 (1), 33 (2), 47 (3) и 60 (4) °C

3.4 Десорбция родия(III)

С целью выбора состава раствора для десорбции Rh(III) из ионитов S984 и S914, обладающих выраженным сродством к Rh(III), была проведена оценка результатов, достигаемых при использовании растворов: 70 г/л $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ в 1 М HCl; 50 г/л $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ в 1 М H_2SO_4 ; 3 М H_2SO_4 ; 1 М NH_4NO_3 +0,1 М HNO_3 ; 5 М NH_4Cl ; 20 г/л SnCl_4 в 12 М HCl, применение части из которых описано в литературе, а часть выбрана, исходя из общих соображений. Как и следовало ожидать, наиболее полную десорбцию Rh(III) обеспечило использование раствора 70 г/л $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ в 1 М HCl при температуре 56 °C: степень десорбции Rh(III) из анионита S984 составляет 85 %, из ионита S914 – 60 %. Была изучена кинетика десорбции Rh(III) из анионита S984 раствором тиомочевина. При комнатной температуре десорбция Rh(III) протекает с крайне низкой скоростью (Rh(III) практически не десорбируется), но резко увеличивается при повышении температуры, что соответствует литературным данным. Изменение размера гранул и интенсивности перемешивания системы ионит-раствор не оказывают влияния на скорость десорбции Rh(III). Зависимости F от $\sqrt{t}$ при десорбции Rh(III) искривляются уже при низких значениях F , а зависимости $-\lg(1-F)$ от t прямолинейны (рис. 8). Такой ход критериальных зависимостей характерен как для процессов, протекающих во внешнелдиффузионной области, так и процессов, скорость которых контролируется химической реакцией. В связи с выраженной зависимостью скорости десорбции от температуры последнее более вероятно. Экспериментальные данные были обработаны по уравнениям, описывающим кинетику процессов, лимитируемых скоростью химической реакции псевдопервого и псевдовторого порядка. Значения энергии активации, рассчитанные по моделям псевдопервого и псевдовторого порядка ($E_a = 106,9 \pm 11,5$ и $115,3 \pm 3,1$ кДж/моль соответственно) однозначно свидетельствуют о том, что скоростьюлимитирующей стадией процесса десорбции Rh(III) из анионита S984 является химическая реакция комплексообразования Rh(III), находящегося в фазе анионита, с тиомочевинной с образованием положительно заряженных тиомочевинных комплексов, которые затем диффундируют в фазу раствора.

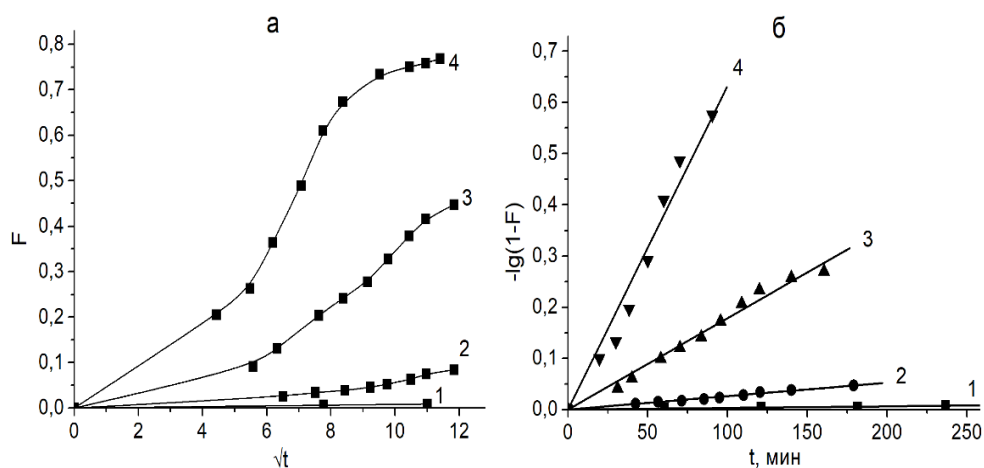


Рисунок 8 –
Зависимость
 F от $\sqrt{t}$ (а) и $-\lg(1-F)$
от t (б) при десорбции
 Rh(III) из анионита
S984 раствором тио-
мочевины 70 г/л в
1 М HCl от времени
контакта при темпе-
ратуре 20 (1), 30 (2),
40 (3), 56 °C (4)

3.5 Технологические исследования

Для оценки результатов, которые могут быть достигнуты при сорбционном извлечении Rh(III) из многокомпонентных хлоридных растворов, и проверки обоснованности предложения предварительно выдерживать растворы при повышенной температуре были проведены эксперименты в динамических условиях. В основной части экспериментов сорбция проводилась 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, в одном из экспериментов – из раствора, в состав которого входили одновременно HCl и NH_4Cl в мольном соотношении 1,5:2,5, содержащего ионы неблагородных металлов в тех же, что и ранее, концентрациях. Концентрация Rh(III) в исходных растворах находилась в пределах 0,19–0,25 г/л. Десорбцию Rh(III) из ионитов осуществляли раствором тиомочевины 70 г/л в 1 М HCl при температуре 56 °C. В качестве примера на рис. 9 приведены результаты, полученные при извлечении Rh(III) из 4 М раствора HCl на анионите S984.

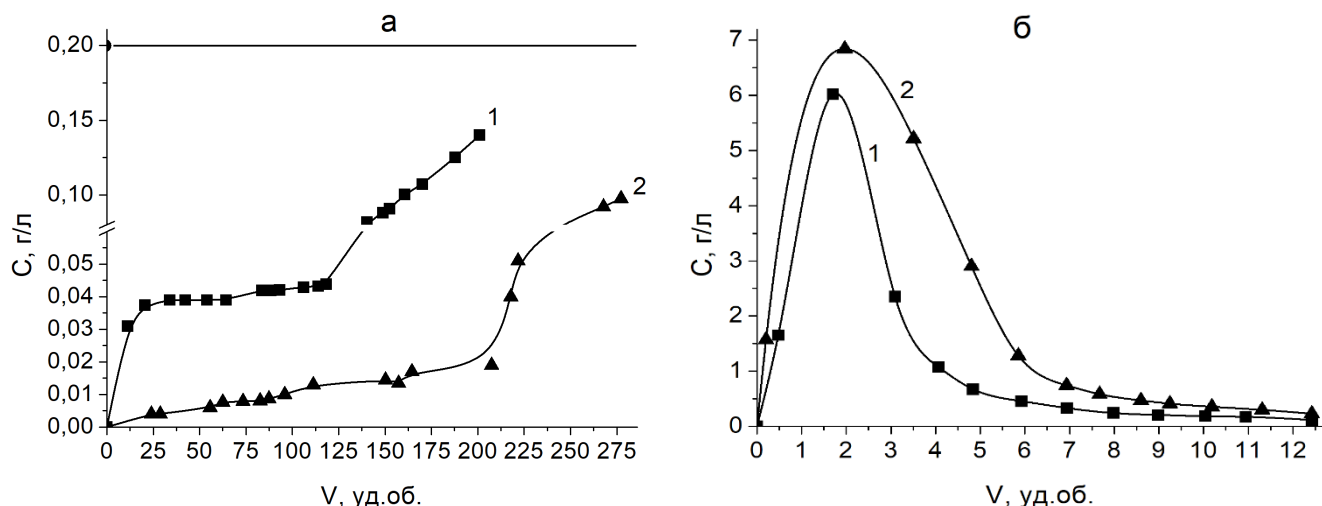


Рисунок 9 – Выходные кривые сорбции Rh(III) на анионите S984 из 4 М раствора HCl в присутствии Fe(III) , Al(III) , Zn(II) , Sn(IV) и Ce(III) , выдержанного при комнатной температуре в течение 14 сут (1а) и температуре 80 °C в течение 7 ч (2а) и его десорбции раствором тиомочевины 70 г/л в 1 М HCl при температуре 56 °C из анионита, насыщенного из раствора, выдержанного при комнатной (1б) и повышенной температуре (2б)

Как видно на рис. 9а, при сорбции Rh(III) из раствора, выдержанного при комнатной температуре, проскок Rh(III) при концентрации 0,04 г/л (20 % его концентрации в

исходном растворе) наблюдался уже в первых порциях пропущенного раствора. Стабилизировавшись на этом уровне, концентрация Rh(III) после пропускания 110 уд. об. раствора начала резко нарастать. При сорбции Rh(III) из раствора, предварительно выдержанного при температуре 80 °С, его концентрация в первых 25 уд. об. пропущенного раствора не превышала 2–3 мг/л и по мере дальнейшего пропускания раствора постепенно нарастала. Явный проскок Rh(III) наступил только после пропускания 210 уд. об. раствора. Средняя концентрация Rh(III) в первых 110 уд. об. пропущенного раствора составила 7 мг/л, в первых 210 уд. об. – ~10 мг/л, что соответствует его извлечению 97 % и 95 % соответственно. Таким образом, при сорбции Rh(III) на анионите S984 в динамических условиях из многокомпонентного хлоридного раствора, выдержанного при температуре 80 °С, удалось снизить его остаточную концентрацию в 5,7 раза, увеличить на 17 % степень извлечения и повысить емкость анионита по Rh(III) в 1,7 раза (до 48,6 мг/мл) по сравнению с результатами, достигаемыми при сорбции из раствора, выдержанного при комнатной температуре. При десорбции Rh(III) из анионита S984 (рис. 9б) произошло его существенное концентрирование, степень десорбции Rh(III) составила ~80 %.

Результаты по сорбции Rh(III) на анионите S984 из раствора, в состав которого входил NH_4Cl в концентрации 2,5 моль/л (рис. 10), оказались хуже: явный проскок Rh(III) начался после пропускания 40–45 уд. об. раствора, достигнутая емкость анионита S984 по Rh(III) составила 12,8 мг/мл, что в 3,8 раза ниже, чем при сорбции на этом же анионите из раствора HCl в отсутствии NH_4Cl . Более полное извлечение Rh(III) при сорбции из раствора того же состава (98 % против 90 %) обеспечивает применение нового анионита с полиаминными функциональными группами S9841. Примечательно, что и десорбция Rh(III) из анионита S9841 проходит заметно полнее, чем из анионита S984, и достигает 95 %.

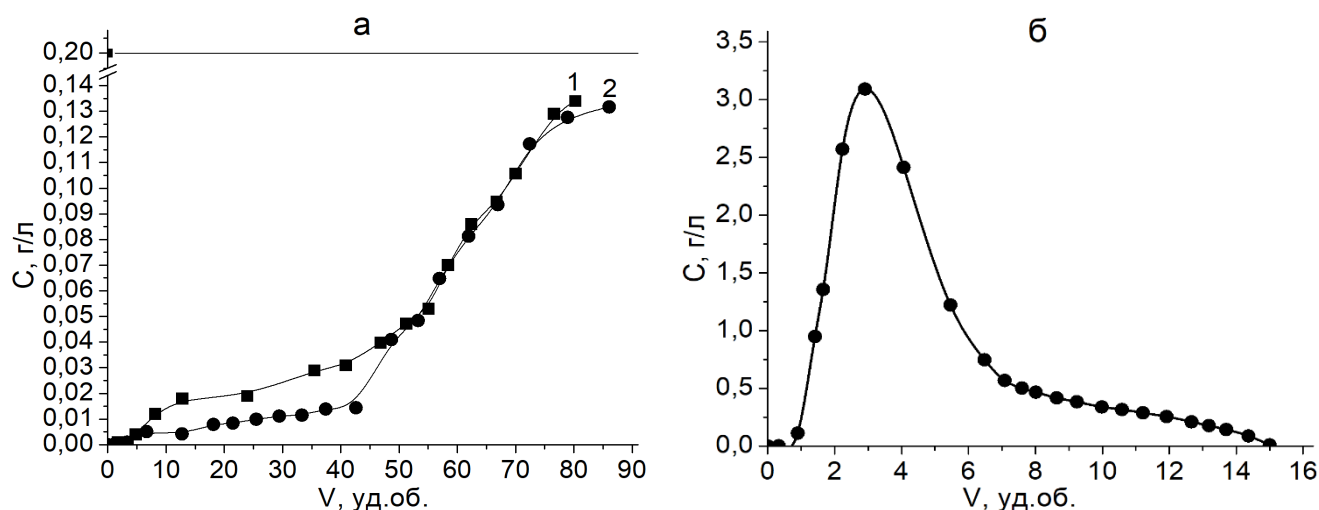


Рисунок 10 – Выходные кривые сорбции Rh(III) на анионитах S984 (1) и S9841 (2) из раствора смеси NH_4Cl 2,5 моль/л и HCl 1,5 моль/л в присутствии Fe(III), Al(III), Zn(II), Sn(IV) и Ce(III) (а) и его десорбции из анионита S9841 раствором тиомочевина 70 г/л в 1 М HCl при температуре 56 °С (б)

Что касается тиомочевинного ионита S914, то при его использовании достаточно глубокого извлечения Rh(III) (97 %) из 4 М раствора HCl, предварительно выдержанного при температуре 80 °С, можно добиться только при проведении сорбции при повышенной температуре (56 °С). Но и в этом случае его емкость по Rh(III) оказалась в ~2 раза ниже емкости анионита S984.

На аффинажном 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 эта технология не обеспечивает требуемую полноту извлечения ПМ. Сотрудники АО «ГК «Русредмет» предложили раствор после цементации дополнительно направлять на электролиз. После проведения этой операции из всех ПМ только содержание платины и палладия снизилось до уровня не более 1 мг/л. Концентрация родия в этом растворе составила 6, рутения – 5, а иридия – 2 мг/л. В состав растворов также входили, г/л: Fe 48,31; Ni 1,721; Pb 0,562; Cu 0,482 и ряд других компонентов. Этот раствор был пропущен через колонку с анионитом S9841. В результате концентрация не только родия, но и рутения и иридия в первых 28 уд. об. раствора снизилась до уровня ≤ 1 мг/л.

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 NH₄Cl, 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 NH₄Cl. Предварительное выдерживание растворов при температуре 80 °С приводит к повышению коэффициентов распределения Rh(III) при сорбции на тиомочевинных ионитах в ~3–10 раз, на полиэтиленполиаминных – в ~2–8 раз.

3. С помощью методов 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 скоростью лимитирующей стадией десорбции Rh(III) из анионита S984 является скорость химической реакции комплексообразования Rh(III), сорбированного анионитом, с тиомочевинной с образованием положительно заряженных тиомочевинных комплексов ($E_a = 106,9\text{--}115,3$ 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 основных работ, опубликованных по теме диссертации

Статьи

1. 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.

2. 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.

3. 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.

4. 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.

Тексты докладов

1. Егоров, С.А. Сорбция родия(III) из солянокислых растворов на ионитах различной функциональности / С.А. Егоров, А.А. Блохин, М.А. Михайленко, Ю.В. Мурашкин // V Международная конференция по химии и химической технологии: Сборник материалов, 25-29 сентября 2017, Ереван. – Ереван: ИОНХ НАН РА, 2017. – С. 174-176.

2. Егоров, С.А. Влияние температурной и ультразвуковой обработки на состояние родия(III) в солянокислых растворах / С.А. Егоров, А.А. Блохин, Ю.В. Мурашкин //

V Международная конференция по химии и химической технологии: Сборник материалов, 25-29 сентября 2017, Ереван. – Ереван: ИОНХ НАН РА, 2017. – С. 304-306.

3. Егоров, С.А. Сорбционное извлечение родия(III) из многокомпонентных хлоридных растворов / С.А. Егоров, А.А. Блохин, В.А. Куразова, А.В. Татарников, Ю.В. Мурашкин, М.А. Михайленко // Материалы Международной научно-практической конференции «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование», 28 мая-1 июня 2018, Санкт-Петербург. – СПб: СПбГТИ(ТУ), 2018. – С. 196-198.

Тезисы докладов

1. Егоров, С.А. Кинетика сорбции родия(III) на ионите PUROLITE S914 с тиомочевинными функциональными группами из хлоридных растворов / С.А. Егоров, А.А. Блохин, Ю.В. Мурашкин // Сборник тезисов докладов XXI Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, 14-18 ноября 2016, Екатеринбург. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2016. – С. 148.

2. Егоров, С.А. Особенности ионообменного извлечения родия(III) из хлоридных растворов / С.А. Егоров, В.А. Куразова, А.А. Блохин, А.В. Татарников, Ю.В. Мурашкин, М.А. Михайленко // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 6 т. Т. 3: тез. докл., 9-13 сентября 2019, Санкт-Петербург. – СПб.: Оргкомитет XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 2019. – С. 59.

3. Егоров, С.А. Влияние хлорида аммония на сорбцию родия(III) / С.А. Егоров, И.А. Турцева, С.А. Блохин, Ю.В. Мурашкин // Сборник тезисов докладов XXIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, 3-7 октября 2022, Новосибирск. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2022. – С. 177.

Изобретение

Патент № 2682907 РФ, МПК C22B 11/00, C22B 3/24. Способ извлечения родия из многокомпонентных хлоридных растворов: № 2018116270: заявл. 28.04.2018: опубл. 22.03.2019 / Егоров С.А., Татарников А.В., Блохин А.А., Мурашкин Ю.В. – 7 с.