

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский технологический университет  
«МИСИС»

Горбачева Валентина Дмитриевна

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

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

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
кандидат технических наук, доцент  
Сельницын Роман Сергеевич

Москва – 2026

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

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

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

Одним из таких продуктов являются низкоконцентрированные платинусодержащие солянокислые и азотнокислые растворы, которые в соответствии с Распоряжением Правительства РФ от 17 августа 1998 г. № 972 «Об утверждении Порядка работы организаций, осуществляющих аффинаж драгоценных металлов, и перечня организаций, имеющих право осуществлять аффинаж драгоценных металлов» и Приказом Министерства финансов РФ от 09.12.2016 № 231н (ред. от 22.06.2020) «Об утверждении Инструкции о порядке учёта и хранения драгоценных металлов, драгоценных камней, продукции из них и ведения отчетности при их производстве, использовании и обращении» подлежат учёту и хранению, поскольку содержат в своём химическом составе металлы платиновой группы (МПГ).

Получение платины и палладия из таких растворов обычно происходит путём осаждения МПГ в виде малорастворимых соединений, цементации или электролиза, однако данные методы не позволяют обеспечить эффективность переработки низкоконцентрированных растворов аффинажа ввиду отсутствия возможности селективного выделения платины, неполного

извлечения ПМ, большого объёма энерго- и ресурсозатрат при переработке полученных твёрдых продуктов, что подтверждается исследователями предприятий ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов», ПАО «ГМК «Норильский никель», АО «Щелковский завод вторичных драгоценных металлов», ОАО «Красцветмет».

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

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

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

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

- обобщить и систематизировать результаты исследований по извлечению ПМ из аффинажных растворов осадительными, экстракционными и сорбционными методами;
- исследовать возможность избирательного извлечения платины и палладия из маточных растворов аффинажа методами осаждения, цементации, гидролиза;
- выявить наиболее эффективные ионообменные смолы гелевой и макропористой структуры АВ-17-8, ТОКЕМ-800, ТОКЕМ-320, Seplite D194, Seplite LSC724, SepliteLSC720, Seplite LSC668, Seplite MA9400, обладающие наибольшей избирательностью и ёмкостью к платиновым металлам в кислой среде (концентрация соляной кислоты составляет не более 6,31 ммоль/дм<sup>3</sup>, азотной кислоты – не более 3,16 ммоль/дм<sup>3</sup>), а также установить сорбционные характеристики: изучить равновесие системы, кинетику и динамику процесса сорбции ионов платины и палладия из модельных и реальных (производственных) растворах аффинажа;
- определить условия десорбции платины и палладия из ионита Seplite D194, позволяющие наиболее полно (не менее 90 %) и избирательно десорбировать ПМ;
- разработать принципиальную технологическую схему переработки низкоконцентрированных платинусодержащих растворов с получением конечной продукции —

платины и палладия аффинированных в порошке, соответствующих ГОСТ 31290-2018, ГОСТ 31291-2018;

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

### **Научная новизна.**

1. Обнаружено увеличение извлечения платины и палладия в процессе осаждения платиновых металлов из низкоконцентрированных солянокислых и азотнокислых растворов аффинажа раствором ронгалита и тиомочевины, что обусловлено образованием комплексных соединений:  $[Pt(SCN_2H_4)_3(HOCH_2)_3]$ ,  $[Pt(SCN_2H_4)_3HOCH_2]$ ,  $[Pd(SCN_2H_4)_3HOCH_2]$ ,  $[Pt(SCN_2H_4)_4(OSO_3)_2]$ ,  $[Pd(SCN_2H_4)_3OSO_3]$ , определены условия их существования, кристаллографические и термодинамические характеристики, установлена структура этих соединений.

2. Установлено, что высокой избирательностью к платине и палладию при сорбции из низкоконцентрированных солянокислых и азотнокислых растворов аффинажа обладает слабоосновный анионит макропористой стирол-дивинилбензольной матрицы Seplite D194. Определено, что максимальная обменная ёмкость ионита D194 составляет ПДОЕ = 7,14 ммоль/дм<sup>3</sup> для платины и ПДОЕ = 5,19 ммоль/дм<sup>3</sup> для палладия реального солянокислого раствора; ПДОЕ = 18,67 ммоль/дм<sup>3</sup> для платины и ПДОЕ = 8,527 ммоль/дм<sup>3</sup> для палладия реального азотнокислого раствора.

3. По результатам кинетических исследований сорбции платины и палладия из солянокислых и азотнокислых растворов определено, что скорость сорбции на анионите Seplite D194 лимитируется плёночной диффузией. Установлены значения коэффициентов диффузии для платины и палладия, равные  $n \cdot (10^{-4}-10^{-5})$  см<sup>2</sup>/с, энергии активации 47-81 кДж/моль и критерия Био 0,003-0,04, характеризующие внешнедиффузионный характер сорбции.

### **Практическая значимость работы.**

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

АО «МЗСС» подтверждено, что полученные платина аффинированная марки Пла-2 и палладий аффинированный марки ПДА-2 соответствуют ГОСТ 31290-2018, ГОСТ 31291-2018.

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

#### **Положения, выносимые на защиту.**

– Исследования поведения извлечения платины и палладия из низкоконцентрированных платинусодержащих солянокислых и азотнокислых растворов аффинажа осаждением сульфидов, гидролизом и цементацией.

– Результаты исследований сорбции платины и палладия на сильноосновных и слабоосновных анионитах, хелатирующих смолах производителей ООО «ПО «ТОКЕМ» (Россия) и Sunresin (Китай) в статических и динамических условиях.

– Анализ исследования сорбции и десорбции платины и палладия на слабоосновном анионите макропористой стирол-дивинилбензольной матрице Seplite D194.

– Кинетические исследования сорбции платины и палладия из солянокислого и азотнокислого растворов на макропористом слабоосновном анионите Seplite D194.

– Принципиальные технологические схемы сорбционного извлечения платины и палладия из низкоконцентрированных платинусодержащих солянокислых и азотнокислых растворов аффинажа.

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

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

**Апробация работы.** Положения и результаты работы доложены и обсуждены:

– XV Международной научно-практической конференции «Наука, образование, инновации: актуальные вопросы и современные аспекты» (г. Пенза, Российская Федерация, 2022 г.);

– LXXIII Международная научно-практическая конференция «World science: problems and innovations» (г. Пенза, Российская Федерация, 2023 г.).

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

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и 7 приложений. Работа изложена на 169 страницах машинописного текста, содержит 65 таблиц, 56 рисунков и 136 библиографических источника.

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

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

*Во введении* диссертационной работы обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи работы, обозначены научная новизна и практическая значимость, изложены положения, выносимые на защиту.

*В первой главе* приведены физические и химические свойства, а также анализ рынка платины и палладия, обобщены сведения о современном состоянии сырья и технологий переработки платиновых металлов.

Особенностью ионного состояния платины (IV), (II) и палладия (II) в низкоконтрированных растворах аффинажа является образование хлороаквокомплексов, гидроксохлоридных и гидроксоаквахлоридных комплексов анионов в солянокислых растворах различного состава в зависимости от концентрации ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{H}^+$ , а также аквакомплексов, аквагидроксонитратных комплексов анионов в азотнокислых растворах в зависимости от концентрационных условий (более 0,1 М; от  $10^{-3}$  до  $10^{-1}$  М; менее  $10^{-3}$  М; более 3 М; от 3 до  $10^{-1}$  М).

Отличительная черта маточных растворов аффинажа, содержащих платину и палладий, состоит в сложности химического состава: помимо благородных металлов с концентрацией от нескольких мг/дм<sup>3</sup> до нескольких сотен мг/дм<sup>3</sup> в зависимости от происхождения раствора, они содержат генетические примеси (никель, медь, железо, селен, теллур, цинк, олово, свинец, сурьма), примеси наиболее распространённых в природе элементов (кремний, натрий, алюминий, кальций) в концентрациях от десятых долей до нескольких десятков г/дм<sup>3</sup> по отдельным компонентам.

Переработка маточных растворов, содержащих платину и палладий, не отличается уникальностью. Растворы такого типа направляют на осаждение гидроксидом натрия, серосодержащими реагентами (сульфидами щелочных металлов, тиосульфатом натрия, тиомочевинной и др.), восстановителями (щавелевой кислотой, сульфитом натрия, цинком, алюминием и др.), аммонием, комплексообразователями (например, четвертичной аммонийной солью клатрата дидецилдиметиламмоний бромида (ДДДМАБ) с карбамидом), где совместно с ценными компонентами осаждаются примеси цветных металлов, вследствие чего полученные кеки в дальнейшем направляются на плавку и вновь вовлекаются в производственный цикл, что сопряжено с большим количеством потерь благородных металлов (более 1 %).

Анализ существующих гидрометаллургических методов извлечения платины и палладия показал, что способы осаждения с целью выделения благородных металлов из растворов довольно просты: не требуют дополнительных затрат на модернизацию аффинажного цеха, покупку нового оборудования, и, в частности, позволяют добиться качественного результата извлечения платиновых металлов (ПМ).

Отмечено, что применение экстракционных методов вызывает сложности ввиду ограниченного выбора экстрагентов, избирательных по отношению к платине и палладию, и их токсичности, повышающей степень вредности производства, отсутствия возможности полного извлечения платиновых металлов из маточных и сбросных растворов аффинажа, больших затрат на пусконаладочные работы.

Наиболее перспективным для извлечения ценных компонентов малой концентрации и очистки растворов от примесей является сорбционный метод. Несмотря на сложности при выборе десорбирующих реагентов, процесса регенерации ионитов, был сделан вывод, что современный уровень развития химической промышленности позволяет определить необходимый сорбент из широкого ассортимента ионообменных смол как зарубежного, так и отечественного производства для реализации поставленных технологических задач.

В результате анализа опубликованных научных работ определены направления исследования.

*Во второй главе* представлены методы исследований и характеристики образцов низкоконцентрированных растворов аффинажа.

Предметом исследования являются низкоконцентрированные солянокислый и азотнокислый растворы аффинажного производства АО «МЗСС», имеющие следующие характеристики:

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

Среди основных методов осаждения и концентрирования платины (II), платины (IV) и палладия (II) в диссертационной работе применены: гидролитическое осаждение, осаждение в виде малорастворимых сульфидных соединений; рассмотрены вопросы избирательного осаждения платины и палладия цементацией цинковой пылью и алюминиевым порошком, а также сорбцию на ионообменных смолах компаний ООО ПО «ТОКЕМ» и «Sunresin» (Китай).

Выбор анионитов российского и китайского производства обусловлен условиями санкционных ограничений, как следствие, сокращением предложения на российском рынке ионообменных смол европейских и американских производителей, необходимостью поиска аналогов на фоне импортозамещения.

Для исследования были выбраны иониты следующих марок: сильноосновный анионит гелевой структуры с четвертичной триметиламмониевой функциональной группы АВ-17-8 (ООО ПО «ТОКЕМ», Россия); сильноосновный анионит гелевой структуры с четвертичной аммониевой функциональной группы основного характера (тип I) ТОКЕМ-800 (ООО ПО «ТОКЕМ», Россия); слабоосновный анионит макропористой структуры с третичной аминной функциональной

группой ТОКЕМ-320 (ООО ПО «ТОКЕМ», Россия); слабоосновные аниониты макропористой структуры с третичной аминной функциональной группой D194, LSC668 (производитель «Sunresin», Китай); хелатирующие смолы макропористой структуры с тиорониевой и тиомочевинной функциональными группами LSC720, LSC724 (производитель «Sunresin», Китай); слабоосновный анионит макропористой структуры с третичной / четвертичной аминной функциональной группой MA9400 (производитель «Sunresin», Китай).

Анализы химических составов объектов исследования и продуктов его переработки проводились при использовании стандартных аналитических методик и методов исследований: атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП), выполненной на приборе SUPES 7000, рентгеноспектрального анализа – рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-7000P. Рентгенофазовый анализ проводился на ARL OPTIM'X (Thermo Fisher Scientific) с использованием дифракционного метода исследования (XRD). Инфракрасные измерения выполнены на ИК-Фурье спектрометре ATR 8900 Pro.

Для обработки экспериментальных результатов исследования применены следующие статистические методы: тестирование нормальности распределения; проверка регрессионной модели на гетероскедастичность (теста Бройша-Пагана), мультиколлиниарность (VIF), адекватность построенной спецификации (RESET-тест Рамсея); метод наименьших квадратов (МНК).

**В третьей главе** представлены результаты комплексных исследований определения возможности избирательного выделения платины и палладия из низкоконцентрированных растворов аффинажа осаждением сульфидом натрия, тиосульфатом натрия, раствором ронгалита и тиомочевины, цементацией цинковой пылью и алюминиевым порошком, гидролизом.

Выделение ПМ указанными выше реагентами проводилось в полупромышленных условиях в стеклянном реакторе с рубашкой вместимостью 50 дм<sup>3</sup>: исходный объем раствора V = 30 дм<sup>3</sup>, при температурах 22...80 °С, продолжительности процесса 1,5 ч, значении pH 0,1...5,3 (контроль кислотности раствора осуществлялся pH-метром регулированием соляной (37 %, х.ч.) / азотной (57 %, х.ч.) кислотой, дистиллированной водой), ОВП от +429 до –50 мВ для солянокислого раствора и от +755 до –50 мВ для азотнокислого раствора, количество реагента рассчитывалось стехиометрически и добавлялся в избытке 150 %.

**Осаждение платины и палладия сульфидом натрия.** При осаждении платины и палладия из низкоконцентрированных солянокислого и азотнокислого растворов аффинажа (химический состав растворов представлен в главе 2) сульфидом натрия установлено, отсутствие возможности полного и селективного отделения ПМ от примесей цветных металлов (ЦМ) (рисунок 1, 2), что связано с образованием сульфидов металлов (Cu, Zn, Fe, Ni, Al) в кеке.

Максимальная степень осаждения платины из солянокислого раствора составляет 48,7 %, палладия – 92,1 % при pH=0,1 и температуре t=22 °С. Химический состав платинусодержащего кека, в % масс.: 0,7 Pt; 0,4 Pd; <0,001 Au; <0,001 Ag; 2,5 Cu; 0,9 Zn; 1,9 Fe; <16,8 Al; <78,7 прочее.

При выделении ПМ из азотнокислого раствора максимальная степень осаждения платины принимает значение 75,0 %, палладия – 71,4 % при pH=0,1 и температуре t=22 °С. Химический состав платинусодержащего кека, в % масс.: 0,5 Pt; 0,1 Pd; <0,001 Au; <0,001 Ag; <51,6 Cu; 5,9 Zn; 6,5 Ni; 1,0 Al; <34,4 прочее.

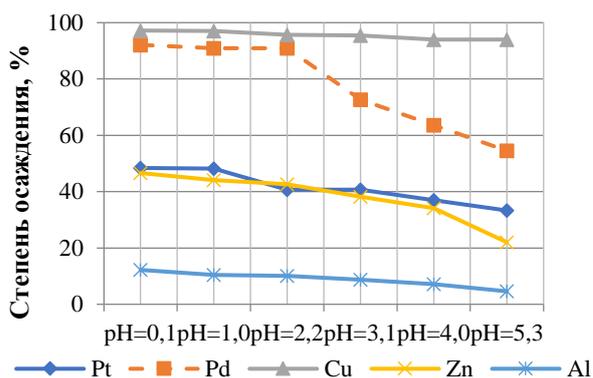


Рисунок 1 – Зависимость степени осаждения ПМ и ЦМ NaS из солянокислого раствора от pH при температуре t = 22 °С

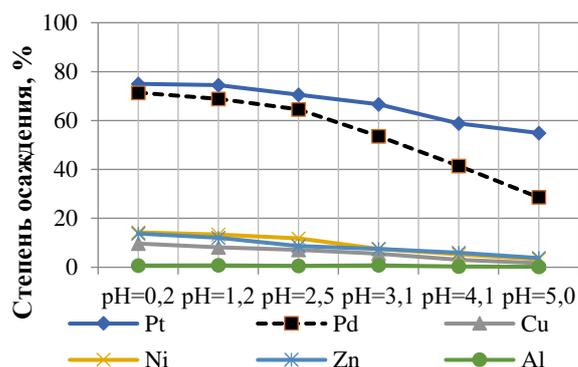


Рисунок 2 – Зависимость степени осаждения ПМ и ЦМ NaS из азотнокислого раствора от pH при температуре t = 22 °С

**Осаждение платины и палладия тиосульфатом натрия.** Осаждение платины и палладия из солянокислого и азотнокислого растворов реагентом  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  показало свою неэффективность. Осаждение ПМ из солянокислого раствора при температуре 22...40 °С не представляется возможным вследствие неустойчивого состояния образующихся тиосульфатных соединений ПМ и ЦМ при продолжительности процесса более 30 минут и температуре раствора 22...40 °С (рисунок 3). Увеличение температуры раствора до t = 80 °С при pH = 2,2 способствует образованию термодинамически устойчивых соединений — сульфидов платины PtS и палладия PdS, что подтверждается результатами РФА (рисунок 4). Химический состав платинусодержащего кека, в % масс.: 0,2 Pt; 0,15 Pd; <0,001 Au; <0,001 Ag; <1,37 Cu; 0,2 Zn; 0,03 Fe; 13,1 Al; <84,95 прочее.

При выделении ПМ тиосульфатом натрия из азотнокислого раствора максимальная степень осаждения платины составляет 84,2 %, палладия – 58,7 % при pH = 0,3, температуре

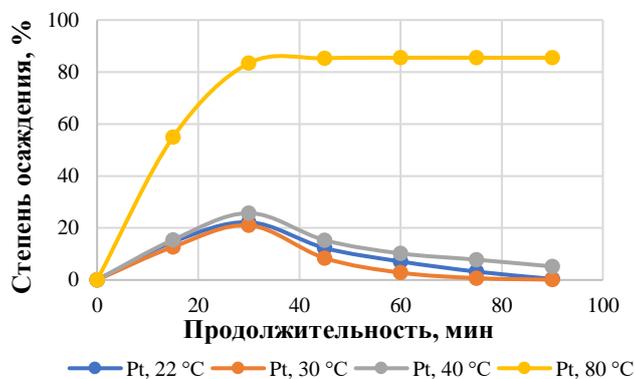


Рисунок 3 – Зависимость степени осаждения платины от продолжительности и температуры процесса (pH = 2,2, расход  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,98-1,00 г/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{Cl}^-} = 6,31$  ммоль/дм<sup>3</sup>)

$t = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ , расход  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,98\text{-}1,00 \text{ г/дм}^3$ ,  $\text{C}_{\text{NO}_3^-} = 3,16 \text{ ммоль/дм}^3$ , что способствует выделению кека в виде чёрного мелкодисперсного осадка – сульфидов ПМ совместно с примесями ЦМ, а также изменению цвета раствора с синего на зелёный, что обусловлено выделением из исследуемого раствора Pt, Pd, Ni и большой концентрацией Cu, имеющей малую степень осаждения (рисунок 5). Химический состав платиносодержащего кека, в % масс.: 0,2 Pt; 0,02 Pd; <0,001 Au; <0,001 Ag; <25,5 Cu; 3,04 Zn; 5,8 Ni; 0,6 Al; <64,84 прочие.

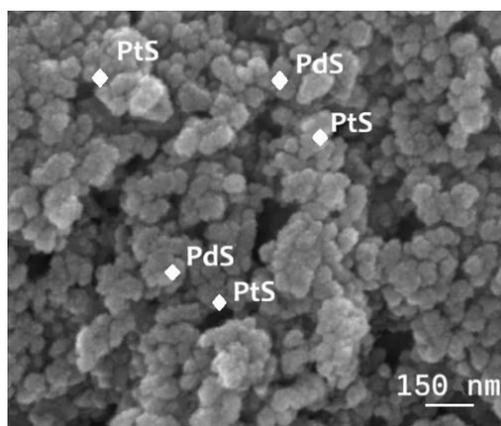


Рисунок 4 – Микроструктура платиносодержащего кека, полученного при осаждении ПМ тиосульфатом натрия из солянокислого раствора (при  $t = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 2,2$ )

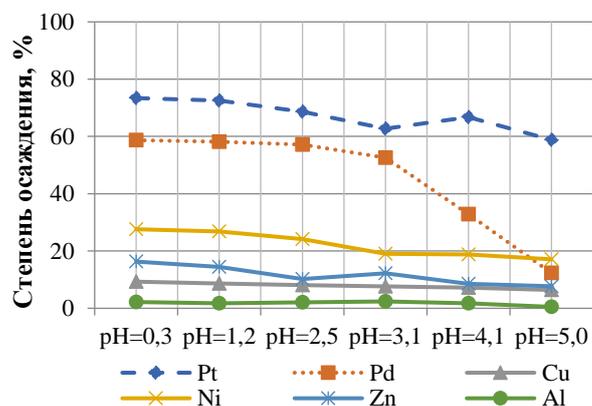


Рисунок 5 – Зависимость степени осаждения ПМ и ЦМ тиосульфатом натрия из азотнокислого раствора от pH ( $t = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ , расход  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,98-1,00 г/дм<sup>3</sup>,  $\text{C}_{\text{NO}_3^-} = 3,16 \text{ ммоль/дм}^3$ )

**Осаждение платины и палладия ронгалитом и тиомочевинной.** При добавлении раствора ронгалита и тиомочевинны в низкоконцентрированный солянокислый раствор наблюдалось выделение платиносодержащего кека в виде кристаллов жёлто-коричневого цвета, а при взаимодействии реагентов с азотнокислым раствором – творожистого осадка белого цвета, который вскоре закристаллизовывался в структуры шарообразной формы (рисунок 6 и 8). Химический состав кека, полученного при осаждении раствором ронгалита и тиомочевинны из солянокислого раствора, в % масс.: 0,37 Pt; 0,15 Pd; <0,001 Au; <0,001 Ag; 0,8 Cu; 0,6 Zn; 0,3 Fe; 42,5 Al; <55,28 прочее. Химический состав кека, полученного при осаждении раствором ронгалита и тиомочевинны из азотнокислого раствора, в % масс.: 0,2 Pt; 0,03 Pd; <0,001 Au; <0,001 Ag; 46,9 Cu; 0,5 Zn; 14,3 Ni; 1,4 Al; <36,67 прочее.

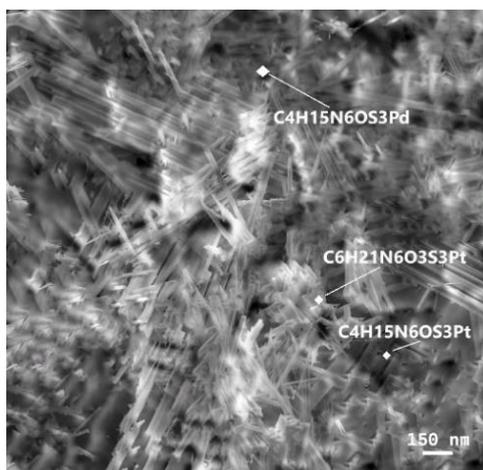


Рисунок 6 – Микрофотография платинусодержащего кека, полученного при осаждении ПМ из солянокислого раствора

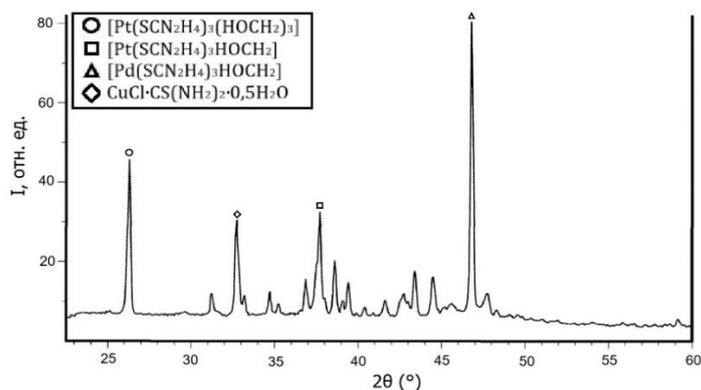


Рисунок 7 – Дифрактограмма платинусодержащего кека, полученного при осаждении ПМ из солянокислого раствора ронгалитом и тиомочевинной

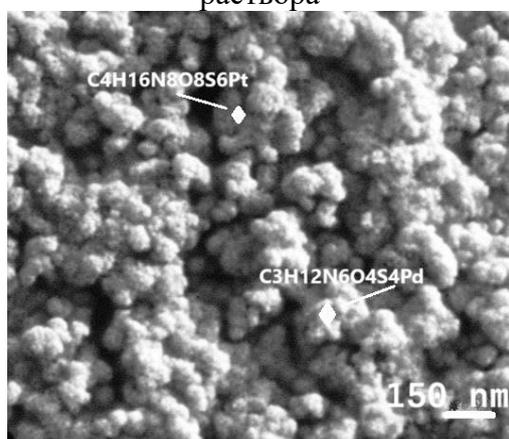


Рисунок 8 – Микрофотография платинусодержащего кека, полученного при осаждении ПМ из азотнокислого раствора

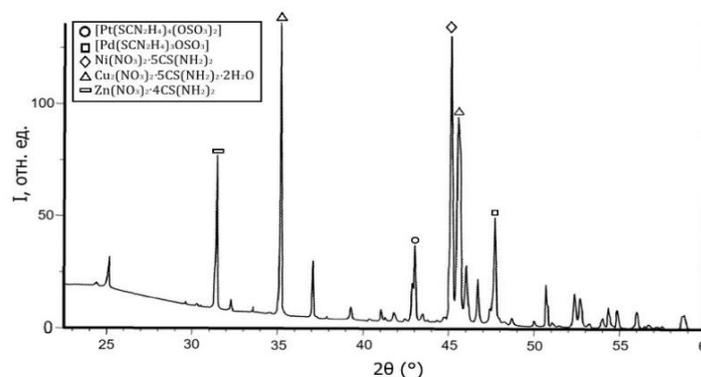


Рисунок 9 – Дифрактограмма платинусодержащего кека, полученного при осаждении ПМ из азотнокислого раствора ронгалитом и тиомочевинной

Согласно результату РФА платинусодержащего кека, полученного при осаждении ПМ из солянокислого раствора, обнаружены фазы соединений платины (IV), (II) и палладия (II)  $\text{PtC}_6\text{H}_{21}\text{N}_6\text{O}_3\text{S}_3$ ,  $\text{PtC}_4\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$  и  $\text{PdC}_4\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$  соответственно (рисунок 7). Изучены инфракрасные спектры лигандов с их металлокомплексами, чтобы охарактеризовать их структуры и подтвердить наличие характерных групп. ИК-спектры комплексов ПМ солянокислого раствора были получены в диапазоне  $1200\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ , где в ИК-спектре наблюдалась полоса колебаний близкая к  $2800\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям образующихся соединений ( $\sim 3160\text{ см}^{-1}$  —  $[\text{Pt}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3(\text{HOCH}_2)_3]$ ;  $\sim 3120\text{ см}^{-1}$  —  $[\text{Pt}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3\text{HOCH}_2]$ ;  $\sim 2960\text{ см}^{-1}$  —  $[\text{Pd}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3(\text{HOCH}_2)_3]$ ) (рисунок 10).

В соответствии с результатами РФА платинусодержащего кека, полученного при осаждении ПМ из азотнокислого раствора, определены фазы соединений платины (IV) и палладия (II)

PtC<sub>4</sub>H<sub>16</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>S<sub>6</sub> и PdC<sub>3</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub> (рисунок 9). Результаты ИК-спектроскопии показали, что в диапазоне 1580-1750 см<sup>-1</sup> наблюдались колебания, относящиеся к числовым волнам образующихся соединений [Pt(SCN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(OSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (~1620 см<sup>-1</sup>), [Pd(SCN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub>] (~1580 см<sup>-1</sup>) (рисунок 11).

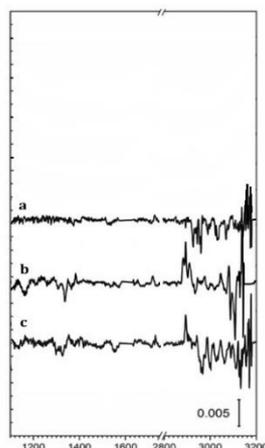


Рисунок 10 –  
Фрагменты ИК-спектров платинусодержащего кека, полученного при осаждении ПМ из солянокислого раствора ронгалитом и тиомочевинной (a: t=22°C, pH=5,1; b: t=22°C, pH=2,2; c: t=22°C, pH=0,1)

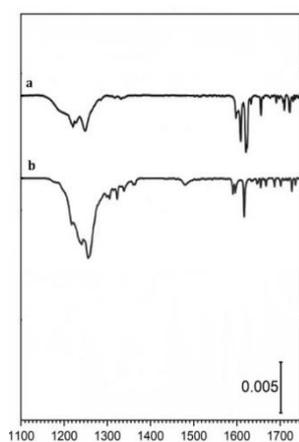


Рисунок 11 –  
Фрагменты ИК-спектров платинусодержащего кека, полученного при осаждении ПМ из азотнокислого раствора ронгалитом и тиомочевинной (a: t=22°C, pH=5,1; b: t=22°C, pH=0,3)

Молекулярная структура полученных комплексов определялась с помощью рентгеновской дифракции. Для интерпретации дифракционных данных была применена процедура PDFgui, с помощью которой удалось определить значения кристаллографических параметров, включая параметры положения атомов и их расположения, параметров кристаллографической решётки (таблица 1), определить длины межатомных связей (таблица 2), а затем смоделировать конформации обнаруженных комплексов платины и палладия, применяя метод компьютерного моделирования кристаллических структур USPEX.

Таблица 1 – Данные о кристаллах и уточненные детали структур соединений [Pt(SCN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(HOCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], [Pt(SCN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>HOCH<sub>2</sub>], [Pd(SCN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>HOCH<sub>2</sub>], [Pt(SCN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(OSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [Pd(SCN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub>]

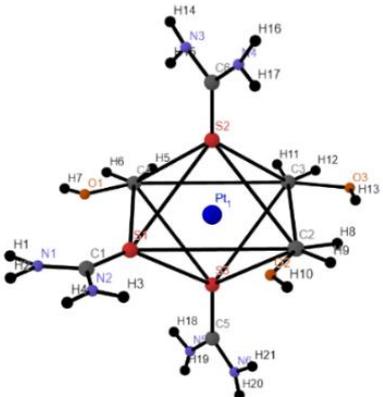
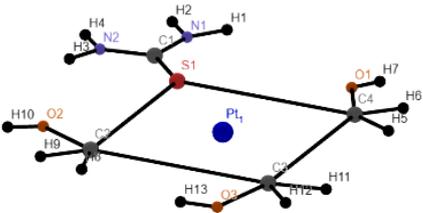
| Соединение               | 1  | [Pt(SCN <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (HOCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] | [Pt(SCN <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> HOCH <sub>2</sub> ] | [Pd(SCN <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> HOCH <sub>2</sub> ] |
|--------------------------|----|--|--|--|
| Цвет кека                | 2  | тёмно-жёлтый   | тёмно-жёлтый   | тёмно-жёлтый   |
| Габитус                  | 3  | тетрагонально-дипирамидальный  | тетрагональный   | тетрагональный   |
| Сингония                 | 4  | гексагональная   | тетрагональная   | тетрагональная   |
| Пространственная решётка | 5  | L <sub>6</sub> PC  | L <sub>4</sub>   | L <sub>4</sub>   |
| a (Å)                    | 6  | 5,594  | 4,453  | 4,477  |
| b (Å)                    | 7  | 5,873  | 4,152  | 4,939  |
| c (Å)                    | 8  | 12,706   | 1,718  | 2,142  |
| α (°)                    | 9  | 91,214   | 90,728   | 91,417   |
| β (°)                    | 10 | 91,850   | 90,174   | 90,977   |
| γ (°)                    | 11 | 89,911   | 91,002   | 90,518   |
| Z <sup>1</sup>           | 12 | 8  | 6  | 6  |
| 2θ (°)                   | 13 | 25,0-28,0  | 37,0-39,0  | 46,0-48,0  |

<sup>1</sup> Z – число формульных единиц.

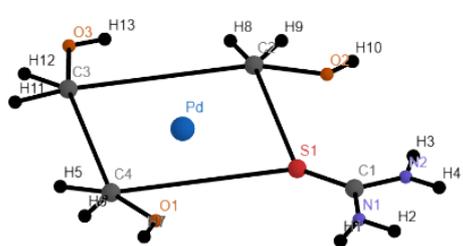
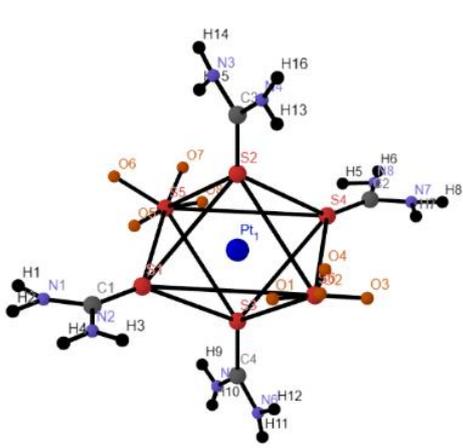
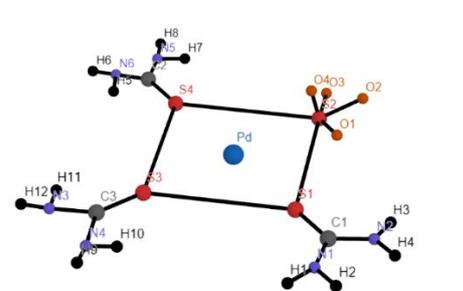
Продолжение таблицы 1

| Соединение               | 1  | [Pt(SCN <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OSO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] | [Pd(SCN <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OSO <sub>3</sub> ] |
|--------------------------|----|---|---|
| Цвет кека                | 2  | белый   | белый   |
| Габитус                  | 3  | тетрагонально-дипирамидальный   | тетрагональный  |
| Сингония                 | 4  | гексагональная  | тетрагональная  |
| Пространственная решётка | 5  | L <sub>6</sub> PC   | L <sub>4</sub>  |
| a (Å)                    | 6  | 6,964   | 7,052   |
| b (Å)                    | 7  | 6,082   | 7,049   |
| c (Å)                    | 8  | 12,620  | 2,350   |
| α (°)                    | 9  | 89,947  | 91,371  |
| β (°)                    | 10 | 90,022  | 90,907  |
| γ (°)                    | 11 | 90,815  | 90,113  |
| Z                        | 12 | 8   | 6   |
| 2θ (°)                   | 13 | 42,5-43,5   | 47,0-48,5   |

Таблица 2 – Смоделированные конформации и данные межатомных связей комплексных соединений ПМ

| Конформация   | Длины межатомных связей |                |          |                |
|---|-------------------------|----------------|----------|----------------|
|   | 1                       | 2              | 3        | 4              |
| <b>[Pt(SCN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(HOCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]</b> |                         |                |          |                |
|  | Атомы                   | Расстояние (Å) | Атомы    | Расстояние (Å) |
|   | Pt1–C2                  | 2,031          | C6 – N3  | 1,470          |
|   | Pt1–C3                  |                | C6 – N4  |                |
|   | Pt1–C4                  |                | C5 – N5  |                |
|   | Pt1–S1                  | 2,056          | C5 – N6  |                |
|   | Pt1–S2                  | 2,237          | N1 – H1  | 0,880          |
|   | Pt1–S3                  |                | N1 – H2  |                |
|   | S2–C6                   | 1,722          | N2 – H3  |                |
|   | S3–C5                   |                | N2 – H4  |                |
|   | S1–C1                   | 1,720          | N5 – H18 |                |
|   | C4–O1                   | 1,173          | N5 – H19 |                |
|   | C2–O2                   |                | N6 – H20 |                |
|   | C3–O3                   |                | N6 – H21 |                |
|   | C1–N1                   | 1,309          | N3 – H14 |                |
|   | C1–N2                   |                | N3 – H15 |                |
| C4–C3   | 1,397                   | N4 – H16       |          |                |
| C2–C3   | 1,392                   | N4 – H17       |          |                |
| O1–H7   | 0,837                   | C4 – H6        | 1,012    |                |
| O2–H10  |                         | C4 – H5        |          |                |
| O3–H13  |                         | C2 – H8        |          |                |
| S1–C4   | 1,393                   | C2 – H9        |          |                |
|   |                         | C3 – H11       |          |                |
|   |                         | C3 – H12       |          |                |
| <b>[Pt(SCN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>HOCH<sub>2</sub>]</b>               |                         |                |          |                |
|  | Pt1–C2                  | 2,107          | C2–O2    | 1,172          |
|   | Pt1–C3                  |                | C3–O3    |                |
|   | Pt1–C4                  |                | C4–O1    |                |
|   | Pt1–S1                  | 2,124          | O1–H7    | 0,837          |
|   | C1–N2                   | 1,309          | O3–H13   |                |
|   | C1–N1                   |                | O2–H10   |                |
|   | N2–H3                   | 0,881          | C4–H6    | 1,013          |
|   | N2–H4                   |                | C4–H5    |                |
|   | N1–H1                   |                | C3–H11   |                |
|   | N1–H2                   |                | C3–H12   |                |
| O3–H13  | 0,837                   | C2–H8          |          |                |
| O2–H10  |                         | C2–H9          |          |                |
| S1–C4   | 1,430                   | S1–C2          | 1,417    |                |
| C3–C2   |                         | C4–C3          |          |                |

Продолжение таблицы 2

| 1   | 2   | 3     | 4  | 5              |       |       |   |       |
|---|---|-------|--|----------------|-------|-------|---|-------|
| <b><i>[Pd(SCN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>HOCH<sub>2</sub>]</i></b>              |   |       |  |                |       |       |   |       |
|          | Pd–C2<br>Pd–C3<br>Pd–C4   | 2,322 | C2–O2<br>C3–O3<br>C4–O1  | 1,262          |       |       |   |       |
|   | N2–H3<br>N2–H4<br>N1–H1<br>N1–H2  | 0,880 | C1–N2<br>C1–N1<br>C4–H6<br>C4–H5                                     | 1,328          |       |       |   |       |
|   | O1–H7<br>O3–H13<br>O2–H10   | 0,839 | C3–H11<br>C3–H12<br>C2–H8<br>C2–H9                                   |                |       |       |   |       |
|   | C3–C2,<br>S1–C4   | 1,510 | C3–C4  | 1,514          |       |       |   |       |
|   | S1–C1   | 1,773 | C2–S1  | 1,516          |       |       |   |       |
|   | Pd–S1   | 2,340 |  |                |       |       |   |       |
| <b><i>[Pt(SCN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(OSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]</i></b> |   |       |  |                |       |       |   |       |
|         | Pt1–S1<br>Pt1–S5<br>Pt1–S4<br>Pt1–S6  | 2,056 | S2–C3<br>S4–C2<br>S1–C1<br>S3–C4                                     | 1,719<br>1,721 |       |       |   |       |
|   | Pt1–S2<br>Pt1–S3  | 2,238 | S1–S5<br>S4–S6   | 1,420          |       |       |   |       |
|   | N1–H1<br>N1–H2<br>N2–H3<br>N2–H4<br>N3–H14<br>N3–H15<br>N4–H13<br>N4–H16            | 0,882 | C1–N1<br>C1–N2<br>C3–N3<br>C3–N4<br>C2–N8<br>C4–N5<br>C4–N6          | 1,471          |       |       |   |       |
|   | N8–H5<br>N8–H6<br>N7–H7<br>N7–H8<br>N5–H9<br>N5–H10<br>N6–H11<br>N6–H12             |       | S6–O1<br>S6–O2<br>S6–O3<br>S6–O4<br>S5–O5<br>S5–O6<br>S5–O7<br>S5–O8 |                | 1,472 |       |   |       |
|   | S5–S4   |       | 1,418  |                |       | S1–S6 | 1,418   |       |
|   | <b><i>[Pd(SCN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub>]</i></b>         |       |  |                |       |       |   |       |
|   |  |       | Pd–S1<br>Pd–S2<br>Pd–S3<br>Pd–S4                                     |                |       | 2,351 | N1–H1<br>N1–H2<br>N2–H3<br>N2–H4                      | 0,879 |
|   |   |       | C1–N1<br>C1–N2<br>C3–N3<br>C3–N4<br>C2–N6<br>C2–N5                   |                |       | 1,470 | N3–H11<br>N3–H12<br>N4–H9<br>N3–H10<br>N6–H5<br>N6–H6 |       |
|   |   |       | S3–S4<br>S1–S2   |                |       | 1,510 | N5–H7<br>N5–H8  |       |
|   |   |       | S1–C1<br>S3–C3<br>S4–C2  |                |       | 1,719 | S2–O1<br>S2–O2<br>S2–O3<br>S2–O4                      | 1,471 |
|   |   | S4–S2 | 1,513  | S1–S3          |       | 1,513 |   |       |

Термодинамические значения величин обнаруженных соединений были определены при помощи разработанной методики НИТУ МИСИС «Расчёт энтальпии образования сложных соединений с учётом долевого вклада энергий связей» с применением концепции электроотрицательности и

Таблица 3 – Расчётные значения энтальпий и энтропий комплексных соединений

| № | Вещество  | $\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль | $\Delta S^0_{298}$ , кДж/моль |
|---|---|-------------------------------|-------------------------------|
| 1 | [Pt(SCN <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (HOCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] (ТВ) | -786,013                      | +398,01                       |
| 2 | [Pt(SCN <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )(HOCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] (ТВ)               | -745,421                      | +269,07                       |
| 3 | [Pd(SCN <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )(HOCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] (ТВ)               | -742,58                       | +265,07                       |
| 4 | [Pt(SCN <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OSO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (ТВ)  | -1340,763                     | +335,88                       |
| 5 | [Pd(SCN <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OSO <sub>3</sub> ] (ТВ)                  | -978,910                      | +253,41                       |

значений термодинамических величин простых веществ из справочной литературы. Результаты расчёта значений энтальпии и энтропии комплексных соединений, участвующих в реакциях осаждения платины и палладия, приведены в таблице 3. Результаты расчёта энергии Гиббса и констант равновесия вероятных реакций обозначены в таблице 4.

Таблица 4 – Расчёт энергии Гиббса и констант равновесий вероятных реакций взаимодействия компонентов процесса осаждения ПМ с раствором ронгалита и тиомочевины

| № | Реакция  | $\Delta G^0_{298}$ , кДж/моль | lgKa  |
|---|--|-------------------------------|-------|
| 1 | [Pt(H <sub>2</sub> O)Cl <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> + 3HOCH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 3(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sup>+</sup> + 3S <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> →<br>→ [Pt(SCN <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (HOCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> + 3Cl <sup>-</sup> + 2H <sub>2</sub> O + Cl <sub>2</sub> ↑ + 3SO <sub>2</sub> ↑  | -1344,2                       | +0,54 |
| 2 | [Pt(H <sub>2</sub> O)Cl <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> + 3HOCH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sup>+</sup> + S <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> →<br>→ [Pt(SCN <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )(HOCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> + 3Cl <sup>-</sup> + 2H <sub>2</sub> O + 3SO <sub>2</sub> ↑  | -978,436                      | +0,4  |
| 3 | [Pd(H <sub>2</sub> O)Cl <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> + 3HOCH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sup>+</sup> + S <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> →<br>→ [Pd(SCN <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )(HOCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> + 3Cl <sup>-</sup> + 2H <sub>2</sub> O + 3SO <sub>2</sub> ↑  | -974,403                      | +0,39 |
| 4 | [Pt(H <sub>2</sub> O)(NO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ] <sup>-</sup> + 2HOCH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 4(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sup>+</sup> + 4S <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> →<br>→ [Pt(SCN <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OSO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] + 3NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup> + 2NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 2H <sub>2</sub> O + 2CH <sub>2</sub> ↑ | -2005,39                      | +0,81 |
| 5 | [Pd(H <sub>2</sub> O)(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> + HOCH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 3(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sup>+</sup> + 3S <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> →<br>→ [Pd(SCN <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OSO <sub>3</sub> ] + 2NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 2H <sub>2</sub> O + CH <sub>2</sub> ↑                     | -1599,69                      | +0,65 |

Таким образом, при осаждении ПМ раствором ронгалита и тиомочевины отсутствует возможность избирательного осаждения ПМ из низкоконцентрированных растворов аффинажа ввиду большой концентрации примесей ЦМ, однако результаты данного исследования могут быть полезны при переработке низкоконцентрированных платинусодержащих растворов с малой концентрацией примесей неблагородных металлов, поскольку наблюдается увеличение извлечения Pt до 70,6-99,9 % и Pd до 69,4-99,4 % из исследуемых растворов.

**Осаждение платины и палладия цементацией цинком.** Наилучший результат цементации цинковой пылью был достигнут при осаждении ПМ из азотнокислого раствора: степень осаждения в платинусодержащий кек при pH 0,3–2,0 составила 99,9 % как для платины, так и для палладия. При осаждении ПМ из солянокислого раствора показатель степени осаждения не превысил 28,2 % для платины при pH = 0,3 и температуре раствора t = 80 °С, 19,4 % — для палладия при pH = 0,3 и температуре раствора t = 22 °С. По итогу проведённой работы был сделан вывод об отсутствии возможности полного и избирательного осаждения ПМ из низкоконцентрированных солянокислых и азотнокислых растворов.

**Осаждение платины и палладия цементацией алюминием.** Определено, что процесс цементации алюминием термодинамически возможен только в солянокислых растворах. Алюминий в нитратных растворах в реакцию не вступает поскольку алюминий пассивируется.

Наилучший показатель степени осаждения платины ( $\eta = 65,3\%$ ) был получен при температуре солянокислого раствора  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\text{pH} = 0,2$ , при этом показатель степени осаждения палладия достиг  $99,9\%$ , но цементацией алюминиевым порошком не удаётся избирательно выделить ПМ, поскольку совместно с платиной и палладием в кек переходят примеси ЦМ. Химический состав платинусодержащего кека, в % масс.:  $13,3\text{ Pt}$ ;  $10,2\text{ Pd}$ ;  $<0,001\text{ Au}$ ;  $<0,001\text{ Ag}$ ;  $<61,2\text{ Cu}$ ;  $11,2\text{ Fe}$ ;  $4,1\text{ Al}$ .

**Осаждение платиновых металлов гидролизом.** Установлено, что при повышении  $\text{pH}$  до  $7,1$  наблюдается резкое осаждение металлов: степень осаждения платины при  $\text{pH}=7,1$  составляет  $78\%$  при гидролизе солянокислого раствора и  $89\%$  при осаждении из азотнокислого раствора, соответственно, палладия —  $82$  и  $70\%$ , меди —  $80$  и  $98\%$ , цинка —  $50$  и  $95\%$ , железа —  $56$  и  $67\%$ , никеля —  $75$  и  $94\%$ , алюминия —  $97$  и  $78\%$  соответственно. Результаты химического анализа полученных платинусодержащих кеков показаны в таблице 5.

При достижении  $\text{pH}=7,1$  в гидроксидный осадок переходит более  $95\%$  металлов, содержащихся в солянокислом маточном растворе, и более  $97\%$  металлов, находящихся в азотнокислом платинусодержащем растворе. В ходе протекания процесса заметно осаждаются металлы I, II, III, VIII групп в виде малорастворимых гидроксосоединений.

Таблица 5 – Результаты химического анализа платинусодержащих кеков

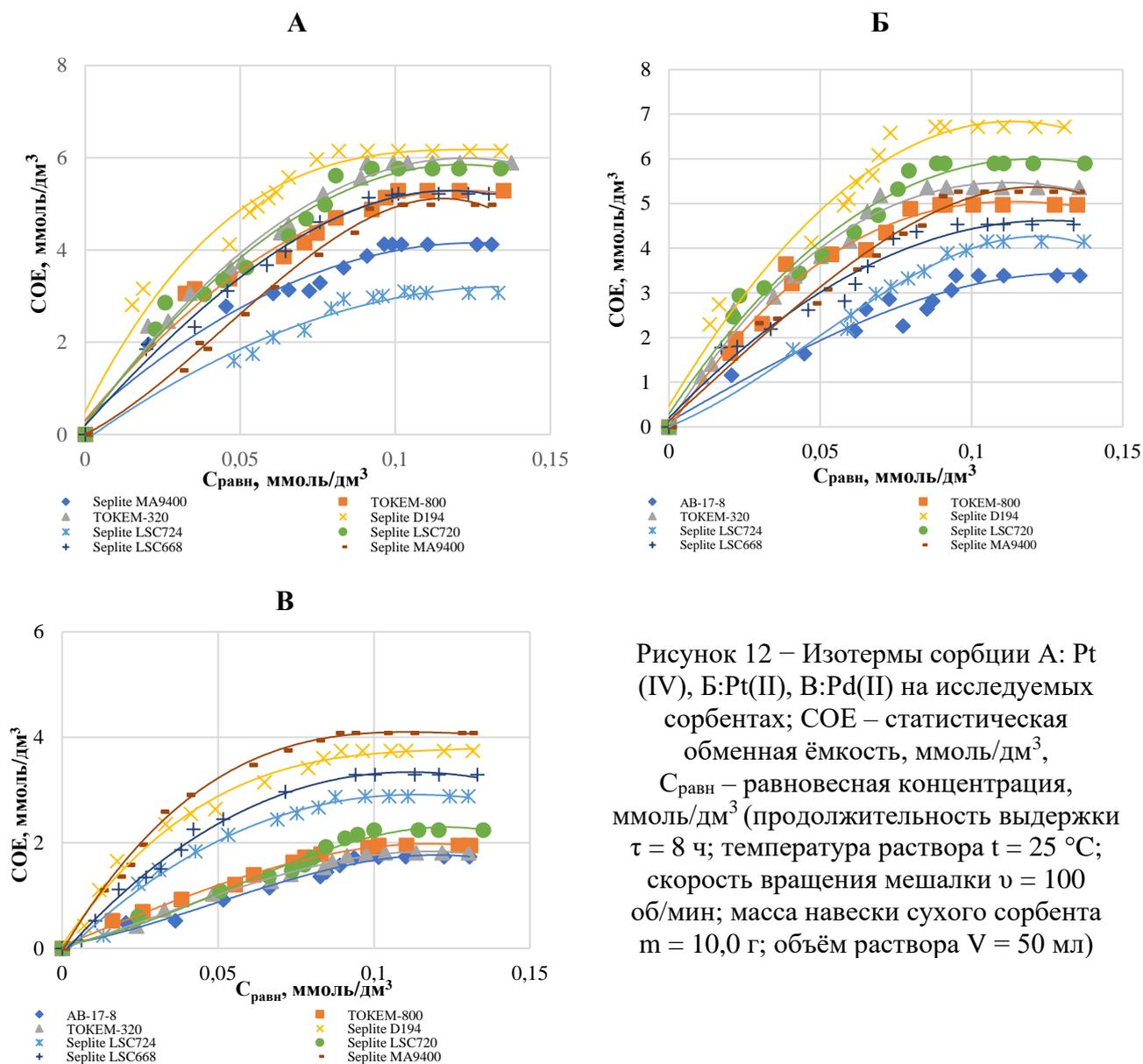
| Химический элемент   | Pt   | Pd   | Au     | Ag     | Cu   | Zn  | Fe     | Ni   | Al   | Прочее |
|--|------|------|--------|--------|------|-----|--------|------|------|--------|
| Кек платинусодержащий, полученный при гидролизе солянокислого раствора |      |      |        |        |      |   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

По итогам проведённой работы установлена нецелесообразность выделения платины и палладия из низкоконцентрированных растворов аффинажа методами сульфидного осаждения, цементации и гидролиза. Полученные результаты определили необходимость разработки технологии извлечения платины и палладия методом ионообменной сорбции.

**В четвёртой главе** представлены результаты по разработке технологии сорбции платины и палладия ионообменными смолами из низкоконцентрированных солянокислого и азотнокислого растворов аффинажа.

Первый этап работы заключался в необходимости исследования селективности используемых сорбентов к ПМ на модельных растворах, в качестве которых были применены раствор

тетрахлороплатината (II) водорода  $H_2[PtCl_4]$  ( $C_{Pt} = 0,138$  ммоль/дм<sup>3</sup>, рН 2,2), платинохлористоводородная кислота  $H_2[PtCl_6]$  ( $C_{Pt} = 0,138$  ммоль/дм<sup>3</sup>, рН 2,8), палладиевохлористоводородная кислота  $H_2[PdCl_4]$  ( $C_{Pd} = 0,113$  ммоль/дм<sup>3</sup>, рН 2,5), в которых концентрация ПМ соответствует содержанию платины и палладия в реальном низкоконцентрированном солянокислом растворе.



Из рисунка 12 следует, что наибольшей обменной ёмкостью и избирательностью среди опробованных ионов к платине (IV) и платине (II) обладает слабоосновный анионит Seplite D194 на макропористой стирол-дивинилбензольной матрице (COE = 6,1 ммоль/дм<sup>3</sup> для платины (IV) и COE = 6,7 ммоль/дм<sup>3</sup> для платины (II)), а к палладию (II) — слабоосновный анионит макропористой структуры на стирол-дивинилбензольной матрице Seplite MA9400 (COE = 4,08 ммоль/дм<sup>3</sup>).

Определено, что высокую избирательность к платине (IV) и (II) показывают аниониты с третичными аминогруппами D194 ( $D_{Pt(IV)} = 26$ ,  $D_{Pt(II)} = 10,3$ ), MA9400 ( $D_{Pt(IV)} = 3,3$ ,  $D_{Pt(II)} = 3,8$ ),

LSC668 ( $D_{Pt(IV)} = 2,7$ ,  $D_{Pt(II)} = 2,2$ ) и хелатирующие смолы LSC720 ( $D_{Pt(IV)} = 6,9$ ,  $D_{Pt(II)} = 5,8$ ) и LSC724 ( $D_{Pt(IV)} = 3,3$ ,  $D_{Pt(II)} = 3,2$ ).

При исследовании селективности используемых анионитов к платине (IV) и палладию (II) в случае сорбции ПМ из нитратных растворов были применены азотнокислый раствор платины (IV) ( $C_{Pt} = 0,292$  ммоль/дм<sup>3</sup>, pH 2,5) и азотнокислый раствор палладия (II) ( $C_{Pt} = 0,094$  ммоль/дм<sup>3</sup>, pH 2,7), в которых концентрация ПМ соответствует содержанию платины и палладия в реальном низкоконцентрированном азотнокислом растворе.

Из рисунка 13 следует, что наибольшей обменной ёмкостью и избирательностью среди опробованных ионитов к платине (IV) обладает слабоосновный анионит Seplite D194 на макропористой стирол-дивинилбензольной матрице ( $COE = 17,87$  ммоль/дм<sup>3</sup>), а к палладию (II) — хелатирующая смола на основе полистирола Seplite LSC724 ( $COE = 4,9$  ммоль/дм<sup>3</sup>).

Установлено, что высокую избирательность к платине (IV) показывают аниониты с третичными аминогруппами D194 ( $D_{Pt(IV)} = 36$ ), ТОКЕМ-320 ( $D_{Pt(IV)} = 9,6$ ) и хелатирующие смолы LSC724 ( $D_{Pt(IV)} = 15,1$ ), LSC720 ( $D_{Pt(IV)} = 8,2$ ).

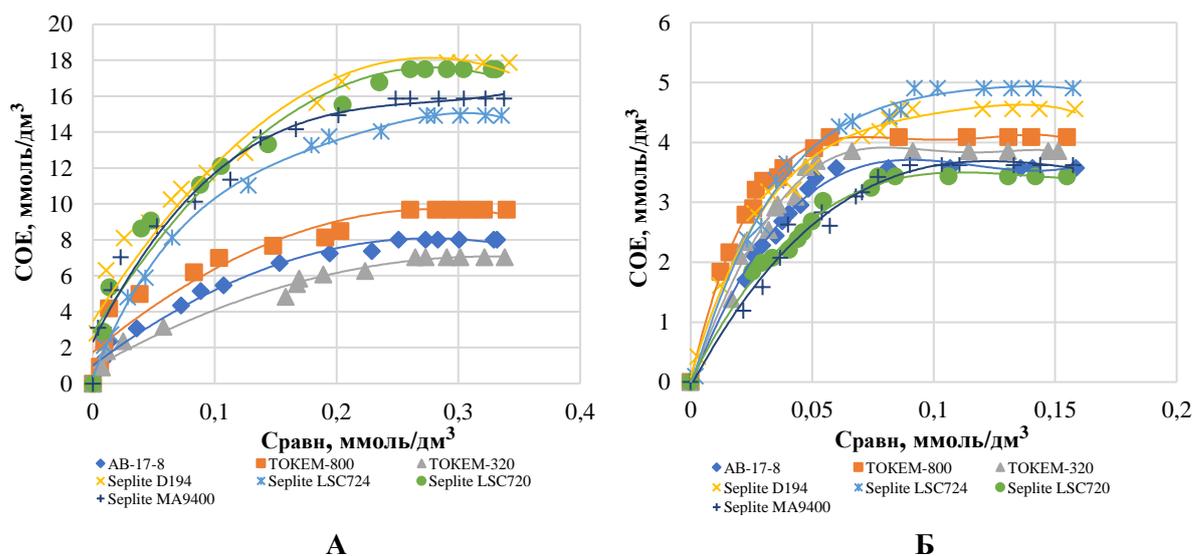


Рисунок 13 – Изотермы сорбции А:Pt(IV), Б:Pd(II) на исследуемых сорбентах; COE – статистическая обменная ёмкость, ммоль/дм<sup>3</sup>, C<sub>равн</sub> – равновесная концентрация, ммоль/дм<sup>3</sup> (продолжительность выдержки  $\tau = 8$  ч; температура раствора  $t = 25$  °С; скорость вращения мешалки  $v = 100$  об/мин; масса навески сухого сорбента  $m = 10,0$  г; объём раствора  $V = 50$  мл)

Исследование кинетики сорбции платины (IV), (II) и палладия (II) из модельных солянокислых и азотнокислых растворов проводилось на слабоосновном анионите Seplite D194 макропористой стирол-дивинилбензольной матрицы. При использовании метода прерывания (рисунок 14) и установления зависимостей  $-\lg(1-F)$  от продолжительности процесса сорбции платины (IV),

платины (II) и палладия (II) в солянокислых и азотнокислых (рисунок 15) растворах был сделан вывод, что скорость ионного обмена в системе ионит-раствор определяется внешней диффузией.

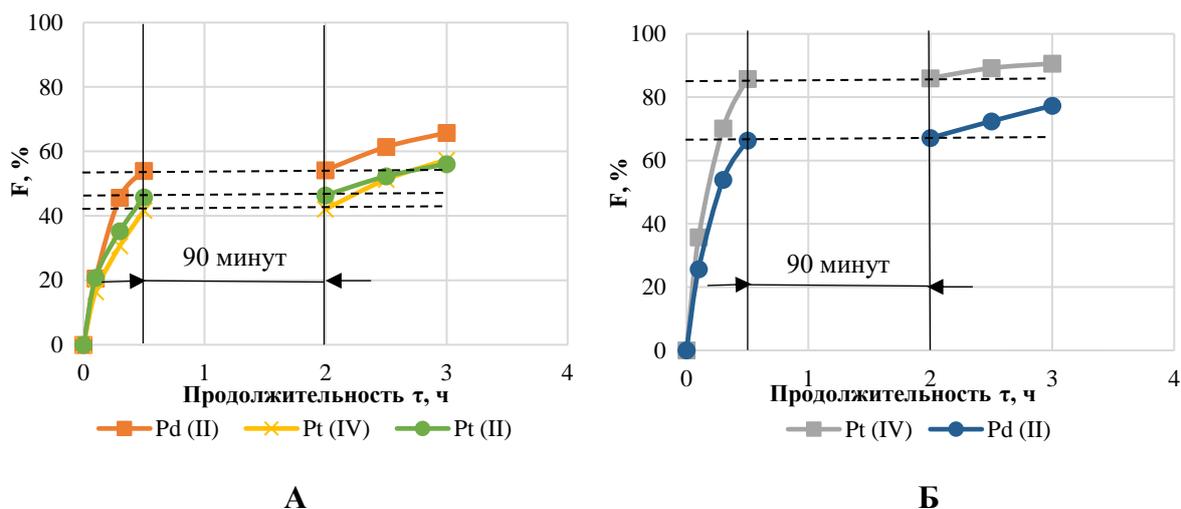


Рисунок 14 – Зависимость степени достижения равновесия сорбции Pt (IV), Pt (II) и Pd (II) на ионите Seplite D194 от продолжительности (ч) при температуре 25 °С, скорости вращения мешалки 150 об/мин, соотношении объема раствора к навеске смолы V:m = 5 методом прерывания: А – солянокислый раствор; Б – азотнокислый раствор

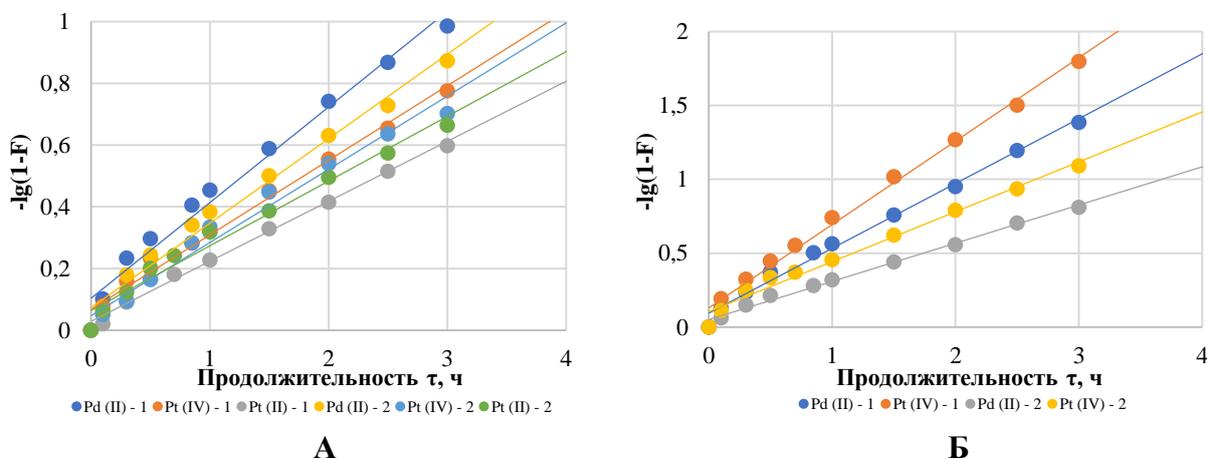


Рисунок 15 – Зависимость функции  $-\lg(1-F)$  от продолжительности сорбции платины (IV), платины (II) и палладия (II) на ионите Seplite D194 при температуре 25 °С (1), 80 °С (2), скорости вращения мешалки 150 об/мин, соотношении объема раствора к навеске смолы V:m = 5: А – солянокислый раствор; Б – азотнокислый раствор

Таким образом, зависимости  $-\lg(1-F)$  от  $t$  представляют собой прямые, форма которых свойственна ионообменным процессам, характерным для внешней диффузии.

Данные, характеризующие кинетику сорбции платины (IV), (II) и палладия (II) в солянокислом и азотнокислом растворах на анионите Seplite D194 приведены в таблице 6. На основании полученных результатов видно, что коэффициенты диффузии платины (IV) и (II), палладия (II)

при сорбции на анионите Seplite D194 принимают значения в пределах от  $n \cdot 10^{-5}$  до  $n \cdot 10^{-4}$ . Расчётные значения коэффициентов диффузии и энергии активации подтверждают характерность ионообменных процессов, протекающих во внешнедиффузионной области. Основываясь на полученные значения времени полуобмена  $t_{1/2}$  сделан вывод, что с увеличением температуры время полуобмена уменьшается. Исходя из анализа рассчитанного критерия Био (Bi) так же установлено, что процесс сорбции лимитируется плёночной кинетикой, поскольку значения критерия  $< 0,1$ .

Таблица 6 – Параметры кинетики сорбции на анионите Seplite D194

| Тип модельного раствора  | Температура, °С | Время полуобмена $t_{1/2}$ , мин | Коэффициент диффузии D, $\text{см}^2/\text{с}$ | Энергия активации $E_a$ , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ | Bi    |
|--|-----------------|----------------------------------|--|---|-------|
| Раствор тетрахлороплатината (II) водорода $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$<br>( $C_{\text{Pt}} = 0,138 \text{ ммоль}/\text{дм}^3$ , pH 2,2)     | 25              | 8                                | $(3,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$                  | 61±3  | 0,01  |
|  | 80              | 6,5                              | $(3,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$                  |   | 0,01  |
| Платинохлористоводородная кислота $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$<br>( $C_{\text{Pt}} = 0,138 \text{ ммоль}/\text{дм}^3$ , pH 2,8)             | 25              | 27                               | $(8,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$                  | 81±2  | 0,03  |
|  | 80              | 21                               | $(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$                  |   | 0,02  |
| Палладиевохлористоводородная кислота $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$<br>( $C_{\text{Pt}} = 0,113 \text{ ммоль}/\text{дм}^3$ , pH 2,5)          | 25              | 16                               | $(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$                  | 50±2  | 0,02  |
|  | 80              | 12                               | $(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$                  |   | 0,02  |
| Азотнокислый раствор платины (IV) $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$<br>( $C_{\text{Pt}} = 0,292 \text{ ммоль}/\text{дм}^3$ , pH 2,5)  | 25              | 3                                | $(8,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$                  | 47±2  | 0,01  |
|  | 80              | 2,5                              | $(9,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$                  |   | 0,003 |
| Азотнокислый раствор палладия (II) $\text{H}_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$<br>( $C_{\text{Pt}} = 0,094 \text{ ммоль}/\text{дм}^3$ , pH 2,7) | 25              | 17                               | $(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$                  | 51±2  | 0,04  |
|  | 80              | 16                               | $(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$                  |   | 0,03  |

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

Относительно исследования сорбции платины и палладия из реального азотнокислого раствора отмечено, что максимальная ёмкость ионита в достигает ПДОЕ = 18,67 ммоль/дм<sup>3</sup> для платины, ПДОЕ = 8,527 ммоль/дм<sup>3</sup> для палладия, что так же не снижает значений максимальной обменной ёмкости, полученных при исследовании сорбции платины (IV) и палладия (II) для модельных растворов в статических условиях (ПСОЕ = 17,87 ммоль/дм<sup>3</sup> для платины (IV), ПСОЕ = 4,56 ммоль/дм<sup>3</sup> для палладия (II)).

Таким образом, установлено, что наличие ионов ЦМ в реальных растворах аффинажа не оказывает влияния на условия процесса сорбции платины и палладия из реальных солянокислых и азотнокислых растворов в динамических условиях и на значения обменной ёмкости ионита, что объясняется отсутствием анионов среди примесей ЦМ и высокой скоростью обмена ионов в системе ионит-раствор.

При исследовании десорбции платины и палладия в качестве десорбирующих реагентов были опробованы солянокислые, азотнокислые и тиомочевинные растворы. Наиболее эффективным элюентом для палладия, обеспечивающим практически полную его десорбцию (степень десорбции  $\theta_{Pd}(\text{HCl}) = 97,5\%$  и  $\theta_{Pd}(\text{HNO}_3) = 94,8\%$ ), является 2М раствор соляной / азотной кислоты (в зависимости от переработки исходного низкоконцентрированного раствора). Определено, что при концентрации 2 М десорбирующего реагента для палладия степень десорбции является наилучшей, поскольку позволяет достаточно максимально извлечь палладий с минимальным извлечением платины (не более 0,9 % для переработки солянокислых растворов аффинажа и не более 0,3 % для переработки азотнокислых растворов аффинажа). Наилучшая степень десорбции платины (степень десорбции  $\theta_{Pt}(\text{HCl}) = 96,8\%$  и  $\theta_{Pt}(\text{HNO}_3) = 99,3\%$ ) может быть достигнута при использовании в качестве десорбирующего раствора – 6 М раствора соляной / азотной кислоты с добавлением раствора тиомочевинны  $C_{\text{Thio}} = 0,11\%$ .

Рекомендуемые технологические режимы процесса сорбции: температура раствора от 25 до 50 °С, рН = 2,1...2,8, соотношение объёма раствора к массе сухого сорбента  $V:m = 5$ , производительность по раствору  $\Pi = 6,25 \text{ м}^3/\text{ч}$ , скорость подачи раствора  $V = 480 \text{ л/ч}$ , скорость фильтрования  $v = 2,89...3,19 \text{ м/ч}$ , пропускание 1 объёма низкоконцентрированного раствора осуществляется одним циклом через две ионообменных колонны (объём сухого ионита в одной колонне составляет 1 м<sup>3</sup>).

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

**В пятой главе** представлены результаты опытно-промышленных испытаний (ОПИ), проведённых на участке аффинажного производства АО «МЗСС» и включающих следующие технологические процессы: подготовку ионита слабоосновного ионита SepLite D194 (перевод ионита в  $\text{Cl}^-$  и  $\text{NO}_3^-$  - форму), сорбцию, промывку ионита солянокислым / азотнокислым раствором, десорбцию I (палладия), десорбцию II (платины), цементацию.

Технологические условия ОПИ для процессов сорбции и десорбции проводились согласно технологическим параметрам оборудования и полученных результатов проведённых исследований по разработке технологии извлечения платины и палладия ионообменными смолами, где были определены следующие технологические режимы: для сорбции – температура раствора  $t = 25 \dots 50$  °С,  $pH = 2,1 \dots 2,8$ , соотношение объёма раствора к массе сухого сорбента  $V:m = 5$ , исходных концентрациях платины и палладия в солянокислом растворе –  $C_{Pt} = 23 \dots 37$  мг/дм<sup>3</sup> и  $C_{Pd} = 11 \dots 12$  мг/дм<sup>3</sup>, в азотнокислом растворе –  $C_{Pt} = 49 \dots 57$  мг/дм<sup>3</sup> и  $C_{Pd} = 7 \dots 10$  мг/дм<sup>3</sup>, производительность по раствору  $\Pi = 6,25$  м<sup>3</sup>/ч, скорость подачи раствора  $V = 480$  л/ч, скорость фильтрования  $v = 2,89 \dots 3,19$  м/ч; для десорбции палладия – температура раствора  $t = 25 \dots 50$  °С, концентрация десорбирующего реагента –  $C_{HCl/HNO_3} = 2$  М, соотношение объёма раствора к массе сухого сорбента  $V:m = 2$ , производительность по раствору  $\Pi = 6,25$  м<sup>3</sup>/ч, скорость подачи раствора  $V = 480$  л/ч, скорость фильтрования  $v = 2,89 \dots 3,19$  м/ч; для десорбции платины – температура раствора  $t = 25 \dots 50$  °С, концентрация десорбирующего реагента –  $C_{HCl/HNO_3} = 6$  М и  $C_{Thio} = 0,11$  %, соотношение объёма раствора к массе сухого сорбента  $V:m = 2$ , производительность по раствору  $\Pi = 6,25$  м<sup>3</sup>/ч, скорость подачи раствора  $V = 480$  л/ч, скорость фильтрования  $v = 2,89 \dots 3,19$  м/ч. При выполнении ОПИ сорбции платины и палладия осуществлялся замер продолжительности процесса  $\tau, ч$  и выполнялся расчёт значений динамической обменной ёмкости (ДОЕ), ммоль/дм<sup>3</sup> для платины и палладия.

В соответствии с полученными результатами ОПИ для проведения статистической обработки была составлена выборка из 60 наблюдений процесса сорбции платины и палладия из низкоконтрированного солянокислого раствора и 60 наблюдений процесса сорбции ПМ из низкоконтрированного азотнокислого раствора при прохождении раствора через две ионообменные колонны. Статистическая обработка результатов ОПИ проводилась в статистическом программном пакете R версии 4.3.1.

Согласно результатам регрессионного анализа были построены математические модели (для низкоконтрированных солянокислого (1) и азотнокислого растворов (2) (химический состав растворов представлен в главе 2)) и определены оптимальные технологические режимы процесса сорбции:

$$\log(doe_i) = 11,5 + 0,03 \cdot tempC_i - 0,0004 \cdot tempC_i^2 - 2,19 \cdot \log(duration_i) - 0,84 \cdot sFiltr_i + 0,004 \cdot pH_i - 0,02 \cdot pd0 + \varepsilon_i \quad (1)$$

$$\log(doe_i) = 8,44 - 0,02 \cdot tempC_i + 0,0003 \cdot tempC_i^2 - 1,39 \cdot \log(duration_i) - 0,36 \cdot sFiltr_i - 0,21 \cdot pH_i + 0,01 \cdot pd0 + \varepsilon_i \quad (2)$$

где  $i$  – Pt/Pd;

*зависимые переменные (Y):*

doe – динамическая обменная ёмкость (ДОЕ), ммоль/дм<sup>3</sup>;

*независимые переменные (X):*

tempC – температура, °C;

sFiltr – скорость фильтрования, м/ч;

duration – продолжительность сорбции, ч;

pH – водородный показатель;

pd0 – начальная концентрация палладия в растворе, мг/дм<sup>3</sup>;

$\varepsilon_i$  – остатки регрессионной модели.

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

По итогу проведения ОПИ были получены платина аффинированная марки ПЛА-2 и палладий аффинированный марки ПДА-2 в порошке, соответствующие ГОСТ 31290-2018, ГОСТ 31291-2018. Результаты спектрального анализа, выполненного на рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-7000P аттестованной лабораторией по контролю производства АО «МЗСС», представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Результаты химического анализ платины аффинированной марки ПЛА-2 и палладия аффинированного марки ПДА-2 в порошке

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

По результатам выполненных исследований предложены принципиальные технологические схемы переработки низкоконцентрированных солянокислых и азотнокислых растворов аффинажа (рисунок 16, 17). Разработанная технология переработки низкоконцентрированных растворов аффинажа решает задачи переработки отходов производства, снижения потерь ПМ при переработке платинусодержащего сырья (не менее 24 г платины и не менее 10 г палладия на 1 м<sup>3</sup>

низкоконцентрированного солянокислого раствора; не менее 54 г платины и не менее 9 г палладия низкоконцентрированного азотнокислого раствора), рационального использования ресурсов (снижение прямых убытков на 4106338,80 рублей в год) и сокращения дополнительных производственных издержек (уменьшение дополнительных затрат АО «МЗСС» на покупку платины и палладия на 4239913,92 рублей в год благодаря извлечению ПМ из растворов аффинажа и применению их в качестве легирующих элементов на основном производстве; сокращение затрат на 799409,67 рублей в год (учитывая расходы на отопление, электроэнергию, уборку производственных помещений) за счёт высвобождения производственных площадей).

Технология переработки низкоконцентрированных растворов аффинажа успешно прошла опытно-промышленные испытания на АО «Московский завод по обработке специальных сплавов» и обеспечила извлечение платины из низкоконцентрированных растворов аффинажа не менее 90 %, палладия – не менее 88 %, что подтверждено актом об испытании и внедрении технологии извлечения платины и палладия из промышленных маточных растворов аффинажа методом сорбции.

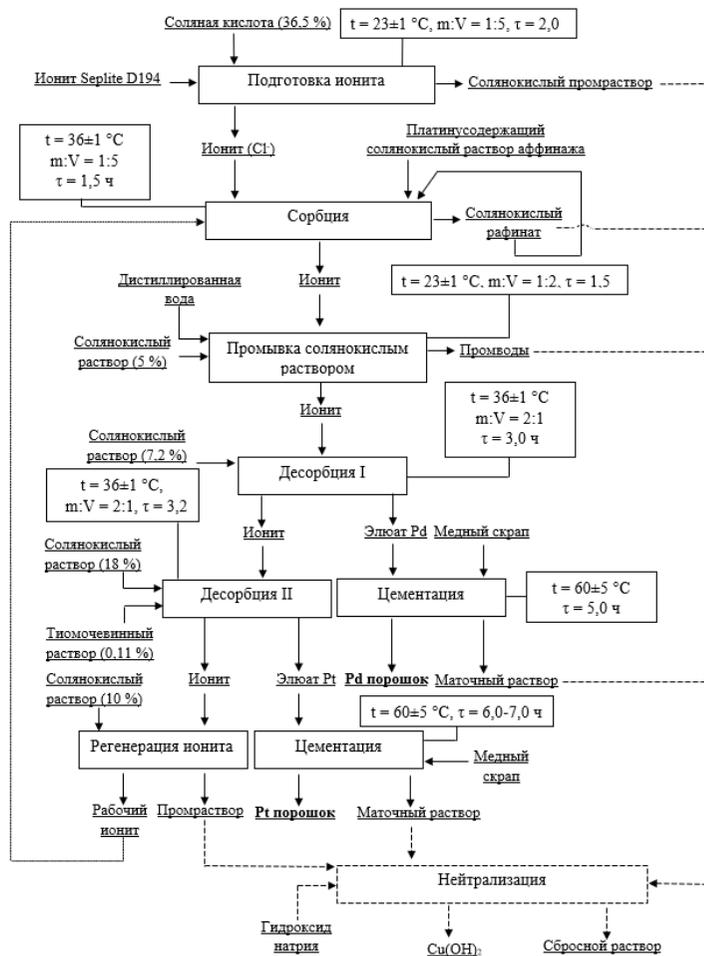


Рисунок 16 – Технологическая схема переработки низкоконцентрированных платинусодержащих солянокислых растворов аффинажа

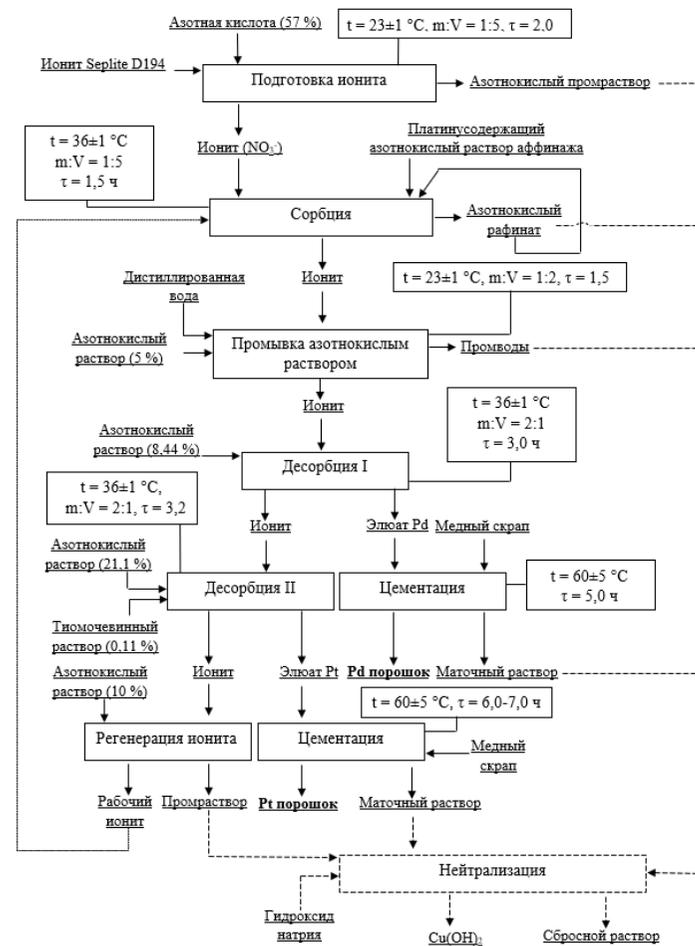


Рисунок 17 – Технологическая схема переработки низкоконцентрированных платинусодержащих азотнокислых растворов аффинажа

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Анализ научных и патентных данных показал, что среди часто используемых исследователями приёмов выделения ПМ из аффинажных растворов являются осадительные, экстракционные и сорбционные методы. Осадительные методы в большинстве случаев позволяют практически добиться качественного результата при выделении из растворов с высокой концентрацией ПМ, но не совершенны, что определяется неполным извлечением ПМ из исследуемых растворов (не более 80 %) и получением осадков многокомпонентного химического состава. Наиболее перспективным для извлечения ценных компонентов малой концентрации и очистки растворов от примесей является сорбционный метод, который несмотря на сложности при выборе десорбирующих реагентов, процесса регенерации ионитов, позволяет селективно извлекать ПМ с содержанием платины и палладия в растворе 1-5 г/дм<sup>3</sup> и менее. Исследователи отмечают, что ионообменные смолы на основе органических полимеров являются наиболее эффективными, поскольку обладают высокой сорбционной ёмкостью.

2. Определена нецелесообразность процесса переработки исследуемых низкоконцентрированных платинусодержащих растворов (химический состав растворов представлен в главе 2) методом сульфидного осаждения, гидролиза и цементации ввиду низкой степени осаждения ПМ из растворов и отсутствием избирательного осаждения платины и палладия. Установлено, что при осаждении ПМ раствором ронгалита и тиомочевины из низкоконцентрированных солянокислых и азотнокислых растворов аффинажа образуются комплексные соединения типа  $[\text{Pt}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3(\text{HOCH}_2)_3]$ ,  $[\text{Pt}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3\text{HOCH}_2]$ ,  $[\text{Pd}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3\text{HOCH}_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4(\text{OSO}_3)_2]$ ,  $[\text{Pd}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3\text{OSO}_3]$  при следующих технологических параметрах: температуре —  $t = 22$  °С, продолжительности процесса —  $\tau = 1,5$  ч,  $\text{pH} \leq 2,2$ . Определены кристаллографические и термодинамические характеристики, конформации образующихся комплексных соединений. Полученные результаты могут быть применимы для производственных платинусодержащих солянокислых и азотнокислых растворов, имеющих малую концентрацию неблагородных металлов, поскольку результаты исследования показали высокую степень осаждения ПМ из исследуемых растворов ( $\eta = 99,9$  % для платины и  $\eta = 99,4$  % палладия, содержащихся в солянокислом растворе;  $\eta = 70,6$  % для платины и  $\eta = 69,4$  % палладия, содержащихся в азотнокислом растворе).

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

макропористой структуры на стирол-дивинилбензольной матрице Seplite MA9400 (COE = 4,08 ммоль/дм<sup>3</sup> в солянокислом растворе) и хелатирующая смола на основе полистирола Seplite LSC724 (COE = 4,9 ммоль/дм<sup>3</sup> в азотнокислом растворе).

Показано, что присутствие в солянокислых и азотнокислых растворах ионов ЦМ: меди (II), алюминия (III), никеля (II), железа (III), цинка (II) не оказывает влияния на процесс сорбции платины и палладия из реальных растворов в динамических условиях и на значение максимальной обменной сорбционной ёмкости (ПДОЕ = 7,14 ммоль/дм<sup>3</sup> для платины и ПДОЕ = 5,19 ммоль/дм<sup>3</sup> для палладия в солянокислом растворе; ПДОЕ = 18,67 ммоль/дм<sup>3</sup> для платины и ПДОЕ = 8,527 ммоль/дм<sup>3</sup> для палладия в азотнокислом растворе).

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

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

4. При исследовании десорбции платины и палладия установлено, что наиболее эффективным элюентом для палладия, обеспечивающим практически полную его десорбцию (степень десорбции  $\theta_{Pd}(HCl) = 97,5$  % и  $\theta_{Pd}(HNO_3) = 94,8$  %), является 2М раствор соляной / азотной кислоты (в зависимости от переработки исходного низкоконцентрированного раствора). Определено, что при концентрации 2 М десорбирующего реагента для палладия степень десорбции является наилучшей, поскольку позволяет достаточно максимально извлечь палладий с минимальным извлечением платины (не более 0,9 % для переработки солянокислых растворов аффинажа и не более 0,3 % для переработки азотнокислых растворов аффинажа). Наилучшая степень десорбции платины (степень десорбции  $\theta_{Pt}(HCl) = 96,8$  % и  $\theta_{Pt}(HNO_3) = 99,3$  %) может быть

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

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

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

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

Основные положения диссертационной работы изложены в публикациях:

1. **Горбачева, В.Д.,** Сельницын Р.С. Извлечение платины из низкоконцентрированных азотнокислых растворов аффинажа / В.Д. Горбачева, Р.С. Сельницын // Технология металлов. – 2023. – № 6. – с.10-15.

2. **Горбачева, В.Д.,** Сельницын Р.С., Рогов С.И. Извлечение платины из хлоридного платинусодержащего раствора аффинажа / В.Д. Горбачева, Р.С. Сельницын, С.И. Рогов // Технология металлов. – 2023. – № 9. – с.8-15.

3. **Gorbacheva, V.D.,** Sel'nitsyn R.S. Extraction of platinum from low-concentration refining nitric acid solutions using electrolytic and sulfide precipitation / V.D. Gorbacheva, R.S. Sel'nitsyn // Russian Metallurgy (Metally). Physical metallurgy. Thermal and thermochemical treatment technologies, 2023, Volume 2023, pp. 2065-2069.

4. **Gorbacheva, V.D.,** Sel'nitsyn R.S. Extraction of platinum from low-concentration nitrate solutions by methods of cementation and sulfide precipitation / V.D. Gorbacheva, R.S. Sel'nitsyn // Steel in translation, 2024, Volume 54, pp. 428-432.

5. **Gorbacheva, V.D.**, Sel'nitsyn R.S., Rogov S.I. Platinum extraction from chloride platinum-containing refining solution / V.D. Gorbacheva, R.S. Sel'nitsyn, S.I. Rogov // Steel in translation, 2025, Volume 55, pp. 20-26.
6. **Горбачева, В.Д.**, Сельницын Р.С. Исследование процесса сорбции и десорбции платины из низкоконцентрированного платиносодержащего раствора / В.Д. Горбачева, Р.С. Сельницын // Технология металлов. – 2025. – № 1. – с.11-15.
7. Ноу-хау «Способ извлечения платины из низкоконцентрированных растворов аффинажа» / **Горбачева В.Д.**, Сельницын Р.С.; № 14-341-2023 ОИС от 25.08.2023 г.
8. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022613911 РФ «Визуализация расчета технологических показателей сорбентов» / Сельницын Р.С., **Горбачева В.Д.** // Заявитель и правообладатель ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС». – № 2022613144. Заявл. 09.03.22. Оpubл. 15.03.2022.
9. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022613910 РФ «Визуализация расчета продолжительности процесса сорбции» / Сельницын Р.С., **Горбачева В.Д.** // Заявитель и правообладатель ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС». – № 2022613145. Заявл. 09.03.22. Оpubл. 15.03.2022.
10. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022615659 РФ «Визуализация расчета необходимого количества сухого ионита в колоннах» / Сельницын Р.С., **Горбачева В.Д.** // Заявитель и правообладатель ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС». – № 2022614064. Заявл. 21.03.22. Оpubл. 01.04.2022.
11. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022615658 РФ «Визуализация расчета сорбционной установки» / Сельницын Р.С., **Горбачева В.Д.** // Заявитель и правообладатель ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС». – № 2022614061. Заявл. 21.03.22. Оpubл. 01.04.2022.
12. **Горбачева, В.Д.** Сложности избирательного осаждения платины из низкоконцентрированных маточных растворов аффинажа / В.Д. Горбачева // XV Международная научно-практическая конференция «Наука, образование, инновации: актуальные вопросы и современные аспекты». Технические науки. Сборник докладов конференции (г. Пенза. 29 декабря 2022 года). – МЦНС «Наука и просвещение», 2022. – С. 47-51.
13. **Горбачева, В.Д.** Extraction of platinum from the master refining solution by sorption method / В.Д. Горбачева / LXXIII Международная научно-практическая конференция «World science: problems and innovations». Технические науки. Сборник докладов конференции (г. Пенза. 30 июня 2023 года). – МЦНС «Наука и просвещение», 2023. – С. 27-31.