

Учреждение Российской академии наук
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

**XIX Международная Черняевская конференция
по химии, аналитике и технологии платиновых металлов**

4–8 октября 2010 года

Сборник тезисов докладов

Часть 2

Новосибирск, 2010

УДК 546.9

Сборник тезисов докладов XIX Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов в двух частях. Часть 2 / Ответственный за выпуск д.х.н. Л.М. Левченко. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2010, 156 с.

XIX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, ОАО «Красноярского завода цветных металлов имени В.Н. Гулидова», ОАО «Екатеринбургского завода по обработке цветных металлов», ЗАО «Уральские Инновационные технологии», ЗАО «Найтек Инструментс», ОАО «Уралэлектромедь», ФГУП НПК "СУПЕРМЕТАЛЛ", ООО «МИЛЛАБ Система».

В сборнике тезисов докладов, представленных на конференцию, отражено современное состояние и достижения теоретических и экспериментальных исследований в области химии платиновых металлов и золота, реакционной способности их соединений, гетерогенных экстракционных и сорбционных систем, а также данные по основным вопросам аналитической химии, технологии и применения благородных металлов.

Материалы конференции опубликованы в 2-х частях сборника тезисов докладов.

В части 1 представлены тезисы пленарных докладчиков, а также секции 1. «Химия соединений платиновых металлов и золота» и 2. «Аналитическая химия платиновых металлов и золота».

Часть 2 содержит тезисы докладов секции 3. «Технология переработки сырья и производство платиновых металлов и золота» и секции 4. «Применение платиновых металлов и золота в катализе и других областях, производство материалов и изделий на их основе».

ISBN 978-5-901688-21-2

© Учреждение Российской академии наук
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения РАН, 2010

СПОНСОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

Российский фонд фундаментальных исследований
<http://www.rfbr.ru>



ГЕНЕРАЛЬНЫЙ СПОНСОР:

ОАО «КРАСЦВЕТМЕТ»
<http://www.krastsvetmet.ru>



ГК «ДРАГОЦЕННЫЕ МЕТАЛЛЫ УРАЛА»
ЗАО «УРАЛЬСКИЕ ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»
<http://pm-ural.com>



ОАО "Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов"
<http://www.ez-ocm.ru>



Компания – ЗАО «Найтек Инструментс»
<http://www.nytek.ru>



ОАО «Уралэлектромедь» (в составе «УГМК-Холдинг»)
<http://www.elem.ru>



ФГУП НПК "СУПЕРМЕТАЛЛ"

141551, Солнечногорский р-н, Андреевка р/п, Московская обл.,
Телефон: (499) 733-60-64
<http://supermetals.com>

ООО «МИЛЛАБ Система»
<http://www.millab.ru>



ЗАО «АВРОРА Лаб»

Ленинский пр-т, д. 31, Москва, Россия
Телефон: (495) 258-8305

INTERTECH Corporation
<http://www.intertech-corp.ru/>



Компания "ЭЛЕМЕНТ"
<http://www.element.ur.ru/>



ОРГКОМИТЕТ

д.х.н. В.П. Федин (ИНХ СО РАН) — председатель оргкомитета

академик Ю.А. Золотов (ИОНХ РАН) — зам. председателя оргкомитета, Председатель секции «Аналитическая химия платиновых металлов и золота»

член-корреспондент РАН В.И. Бухтияров (ИК СО РАН) — зам. председателя оргкомитета, Председатель секции «Применение платиновых металлов и золота в катализе и других областях, производство материалов и изделий на их основе»

член-корреспондент РАН А.И. Холькин (ИОНХ РАН) — зам. председателя оргкомитета, Председатель секции «Технология переработки сырья и производство платиновых металлов и золота»

д.х.н. С.В. Коренев (ИНХ СО РАН) — зам. председателя оргкомитета, Председатель секции «Химия соединений платиновых металлов и золота»

д.т.н. А.И. Сапрыкин (ИНХ СО РАН) — зам. председателя оргкомитета, Сопредседатель секции «Аналитическая химия платиновых металлов и золота»

член-корреспондент РАН Г.С. Бурханов (ИМЕТ РАН)

к.х.н. В.В. Васекин (ОАО «НПК Суперметалл»)

В.С. Гетманцев (ОАО «Аурат»)

академик А.В. Елютин (ОАО «Гиредмет»)

к.т.н. А.В. Ермаков (Генеральный директор ЗАО «Уралинтех»)

академик И.Л. Еременко (ИОНХ РАН)

к.х.н. Л.П. Житенко (Гохран РФ)

член-корреспондент РАН Ю.А. Карпов (ОАО «Гиредмет»)

к.т.н. Ю.А. Котляр (ОАО «ГМК Норникель»)

академик Н.Т. Кузнецов (ИОНХ РАН)

член-корреспондент РАН В.Ю. Кукушкин (СПбГУ)

академик И.И. Моисеев (ИОНХ РАН)

к.т.н. С.В. Никифоров (Председатель совета директоров ЗАО «Уралинтех», Управляющий группы компаний ДМУ)

академик В.М. Новоторцев (ИОНХ РАН)

д.т.н. А.М. Орлов (ОАО «Гиналмаззолото»)

академик В.Н. Пармон (ИК СО РАН)

член-корреспондент РАН Г.Л. Пашков (ИХХТ СО РАН)

Ф.Г. Махмутов (генеральный директор ОЦМ)

д.х.н. В.А. Собянин (НГУ)

И.В. Тихов (ОАО «Красцветмет им. В.Н. Гулидова»)

д.т.н. А.К. Фролкова (МИТХТ)

д.х.н. Л.М. Левченко (ИНХ СО РАН) — Учёный секретарь конференции

Секция 1. Химия соединений платиновых металлов и золота

Председатель секции — д.х.н. С.В. Коренев (ИНХ СО РАН)

Сопредседатель секции — д.х.н. И.К. Игуменов (ИНХ СО РАН)

Учёный секретарь — д.х.н. В.В. Татарчук (ИНХ СО РАН)

д.х.н. В.В. Белова (ИОНХ РАН)

д.х.н. А.В. Беляев (ИНХ СО РАН)

д.х.н. Т.М. Буслаева (МИТХТ)

д.х.н. А.Б. Венедиктов (ИНХ СО РАН)

д.х.н. С.П. Губин (ИОНХ РАН)

к.х.н. В.А. Емельянов (ИНХ СО РАН)

академик И.Л. Еременко (ИОНХ РАН)

д.х.н. И.А. Ефименко (ИОНХ РАН)

к.х.н. Г.И. Жаркова (ИНХ СО РАН)

академик Н.Т. Кузнецов (ИОНХ РАН)

д.х.н. Н.Б. Морозова (ИНХ СО РАН)

д.х.н. Ю.И. Муринов (ИОХ УНЦ РАН)

академик В.М. Новоторцев (ИОНХ РАН)

д.х.н. С.А. Симанова (СПБГТИ)

Секция 2. Аналитическая химия платиновых металлов и золота

Председатель секции — академик Ю.А. Золотов (ИОНХ РАН)

Сопредседатель секции — д.т.н. А.И. Сапрыкин (ИНХ СО РАН)

Учёный секретарь — к.х.н. И.В. Николаева (ИГМ СО РАН)

Учёный секретарь — к.х.н. Л.П. Житенко (Гохран РФ)

д.г.-м.н. Г.Н. Аношин (ИГМ СО РАН)

д.х.н. А.И. Булавченко (ИНХ СО РАН)

Т.Г. Ильюша (ОАО КЗЦМ)

к.х.н. И.Н. Киселева (ИОНХ РАН)

д.х.н. Н.А. Колпакова (ТПУ)

д.х.н. И.В. Кубракова (ГЕОХИ РАН)

д.х.н. В.В. Малахов (ИК СО РАН)

член-корреспондент РАН Ю.А. Карпов (Гиредмет)

к.х.н. Т.М. Корда (ИНХ СО РАН)

к.т.н. И.К. Фадеева (ОАО «ГМК Норникель», Северо-Западная государственная инспекция пробирного надзора)

**Секция 3. Технология переработки сырья и производство
платиновых металлов и золота**

Председатель секции — член-корреспондент РАН А.И. Холькин (ИОНХ РАН)

Сопредседатель секции — д.т.н. А.К. Фролкова (МИТХТ)

Учёный секретарь — к.х.н. А.А. Вошкин (ИОНХ РАН)

д.т.н. З.С. Абишева (ИМиО РК)

к.т.н. Ю.В. Благодатин (ОАО «ГМК «Норильский никель»)

к.т.н. В.И. Богданов (ОАО «ЕкЗОЦМ»)

д.г.-м.н. В.В. Дистлер (ИГЕМ РАН)

д.х.н. Д.В. Дробот (МИТХТ)

академик А.В. Елютин (Гиредмет)

академик В.Т. Калинин (ИХТРЭМС РАН)

к.т.н. Ю.А. Котляр (ОАО «ГМК «Норильский никель»)

член-корреспондент РАН Г.Л. Пашков (ИХХТ СО РАН)

к.х.н. В.Н. Пичков (ИОНХ РАН)

Ф.Г. Махмутов (генеральный директор ОЦМ)

к.т.н. А.Г. Рыжов (ОАО «ГМК «Норильский никель»)

И.В. Тихов (ОАО «Красцветмет»)

д.х.н. В.Г. Торгов (ИНХ СО РАН)

член-корреспондент РАН А.М. Чекмарев (РХТУ)

**Секция 4. Применение платиновых металлов и золота в катализе и других областях,
производство материалов и изделий на их основе**

Председатель секции — член-корреспондент РАН В.И. Бухтияров (ИК СО РАН)

Сопредседатель секции — член-корреспондент РАН Г.С. Бурханов (ИМЕТ РАН)

Учёный секретарь — д.х.н. А.В. Романенко (ИК СО РАН)

д.х.н. А.М. Большаков (МГУИЭ)

к.х.н. В.В. Васекин (ОАО «НПК Суперметалл»)

В.С. Гетманцев (ОАО «Аурат»)

к.т.н. Н.Б. Горина (ИМЕТ РАН)

О.А. Избаш (Московский завод спецсплавов)

академик И.И. Моисеев (ИОНХ РАН)

д.т.н. А.М. Орлов (ОАО «Гиналмаззолото»)

д.х.н. О.Н. Темкин (МИТТХТ)

Секция 3
*Технология переработки сырья и производство
платиновых металлов и золота*

Устные доклады

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОРБЕНТА PuroGold

²Андросов А.А., ¹Дмитриенко В.П., ²Завалюев А.С., ¹Сидоров М.Е.

¹Томский политехнический университет, Томск, Россия

²ОАО «Покровский рудник», Благовещенск, Россия

sidmiha@mail.ru

Многолетний опыт промышленной эксплуатации технологии извлечения золота сорбентом АМ–2Б показал, что наряду с безусловными его достоинствами отмечается ряд недостатков: многостадийность химических обработок (щелочно-цианидная, кислотная, кислотнo-тиомочевинная, щелочная, с последующими водными отмывками от реагентов) общей продолжительностью до 200 ч, применение дорогостоящей тиомочевины, выделение газообразной синильной кислоты при кислотной обработке, необходимость применения дорогостоящего кислотоупорного оборудования, запорной арматуры и т. д.

Основным преимуществом сорбента PuroGold является то обстоятельство, что в многократных циклах сорбция – регенерация насыщенных ионитов регенерация осуществляется одной операцией обработки щелочно-цианидным раствором с температурой 40...50 °С с последующей водной отмывкой. Оптимальным признан раствор, содержащий 20 г/л NaCN + 5 г/л NaOH. Особенностью сорбции металлов низкоосновной смолы PuroGold является необходимость поддержания рН пульпы на уровне 10,2...10,3, т. к. при рН>10,5 сорбция металлов значительно снижается.

Исследования сорбента PuroGold были проведены в сравнении со свежим сорбентом АМ–2Б (промышленная партия) и регенерированным сорбентом АМ–2Б из технологического процесса золотоизвлекательной фабрики ОАО «Покровский рудник».

Рассчитаны показатели сорбции золота из растворов слива сгустителей и регенерации насыщенных сорбентов. Показано, что механическая прочность ионита PuroGold выше, чем у ионита АМ–2Б, снижение сорбционных свойств ионита PuroGold, в отличие от ионита АМ–2Б, в циклах сорбция – регенерация не происходит.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ С БИНАРНЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ НА ОСНОВЕ КИСЛОРОД- И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

¹Белова В.В., ²Жидкова Т.И., ¹Холькин А.И.

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

²*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия*

belova@igic.ras.ru

Проведен анализ закономерностей распределения хлорокомплексных кислот платины и палладия в системах с бинарными экстрагентами (солями органических кислот с органическими основаниями) на основе кислородсодержащих (алкилфенолы, каприловая, диалкилфосфорная, диалкилфосфиновая, алкилсульфокислоты) и серосодержащих (диалкилдитиофосфорная, диалкилдитиофосфиновая) кислот, а также вторичных (R_2NH_2A), третичных (R_3NHA) аминов, диаминов и четвертичных аммониевых оснований (R_4NA). Показано, что состав экстрагируемых соединений платиновых металлов зависит от природы бинарного экстрагента, главным образом природы органической кислоты в его составе, кислотности водной фазы, соотношения концентраций металла и бинарного экстрагента в органической фазе и других факторов.

При экстракции H_2PdCl_4 бинарными экстрагентами на основе кислородсодержащих органических кислот в органической фазе образуются комплексы следующих составов: $(R_4N)_2PdCl_4$, $(R_4N)_2Pd_2Cl_6$ (в условиях высокой концентрации $C_{Pd(o)}$), $(R_3NH)_2PdCl_4$, $(R_3NH)_2Pd_2Cl_6$ (в условиях высокой концентрации $C_{Pd(o)}$), $(R_2NH_2)_2PdCl_4$ (1-3 М HCl), $(R_2NH_2)[Pd(R_2NH)Cl_3]$, $Pd(R_2NH)_2Cl_2$ (< 1 М HCl). Экстракция гексахлороплатиновой кислоты алкилфенолятами, каприлатами, диалкилфосфатами, диалкилфосфинатами алкиламмония протекает с извлечением в органическую фазу комплексных соединений следующего состава: $(R_4N)_2PtCl_6$, $(R_3N(CH_2)_2NR_3)PtCl_6$, $(R_3NH)_2PtCl_6$, $(R_2NH_2)_2PtCl_6$.

При экстракции H_2PdCl_4 бинарными экстрагентами на основе серосодержащих кислот (диалкилдитиофосфорной, диалкилдитиофосфиновой) помимо комплексов ранее известного состава образуются экстрагируемые соединения со смешанными лигандами, которые ранее не были получены при экстракции исходными ионообменными экстрагентами. При этом в экстракционной системе наблюдаются синергетические эффекты. В условиях насыщения органической фазы экстрагируются комплексы, в состав которых входят как катионы алкиламмония, так и диалкилдитиофосфат-анион: $(R_4N)[PdCl_2A]$, $(R_3NH)[PdCl_2A]$, $(R_3NH_2)[PdCl_2A]$. В системах с диалкилдитиофосфатами бис-ЧАО и диаминов также образуются комплексы со смешанными анионами.

При экстракции H_2PdCl_4 диалкилдитиофосфинатом ЧАО в органическую фазу в условиях насыщения распределяются димерные комплексы палладия состава

$(R_4N)[Pd_2Cl_4A]$. При избытке экстрагентов во всех изученных экстракционных системах в органической фазе преобладает комплекс PdA_2 . Особенностью данных систем является высокая термодинамическая устойчивость экстрагируемых соединений палладия, в которых диалкилдитиофосфат или диалкилдитиофосфинат-ионы координируются к атому металла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-03-00188).

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РОДИЯ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА

¹Блохин А.А., ¹Мурашкин Ю.В., ¹Воронина С.Н., ¹Сусоева А.А., ²Михайленко М.А.

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

² Представительство компании Purolite Int. Ltd. в СНГ, Москва, Россия
blokhin@list.ru, purolite_mm@co.ru

Родий относится к числу наименее распространенных и, вместе с тем, наиболее дорогостоящих платиновых металлов. При извлечении платиновых металлов из отработанных аффинажных растворов или из растворов, получаемых при переработке дезактивированных катализаторов, выделение родия вызывает наибольшие затруднения. Целью работы явилось оценка возможности применения метода ионного обмена для глубокого извлечения родия из хлоридных растворов сложного состава.

Показано, что из опробованных ионитов (сильноосновных анионитов Purolite A500 и Purolite PFA600, слабоосновных анионитов АН-31, Lewatit MP62, Purolite A143, Purolite S984 и Purolite S985, комплексообразующих ионитов Purolite S920 с тиомочевинными, Purolite S924 с тиольными и Dowex M4195 с бис-пиколиламинными функциональными группами) в широком интервале концентрации соляной кислоты как в отсутствии, так и в присутствии ионов посторонних металлов {Sn(IV), Ce(III), Al(III), Fe(III) и Zn(II)} наиболее высокой избирательностью к родию, а также лучшими кинетическими характеристиками обладает анионит Purolite S985 с полиэтиленполиаминными функциональными группами. В качестве элюента для десорбции родия из ионитов был выбран подкисленный раствор тиомочевины. Установлено, что при комнатной температуре десорбция родия протекает с крайне низкой скоростью. Повышение температуры приводит к существенному ускорению процесса десорбции. Сделан вывод, что скоростьюлимитирующей стадией десорбции родия из ионитов является химическая реакция образования комплексов родия с тиомочевинной. Эксперименты, проведенные в динамических условиях, показали, что при пропускании раствора состава, г/л: Rh 0,04; Sn(IV) 2; Ce 2; Al 10; Fe(III) 5; Zn 5; HCl 146, через колонку с анионитом Purolite S985 достигается 90–95 %-ное извлечение родия. После проскока родия была проведена его десорбция раствором тиомочевины при 50 °С. В ходе сорбции-десорбции произошло существенное концентрирование родия. Концентрация его в наиболее богатых фракциях десорбата превзошла его концентрацию в исходном растворе более чем в 100 раз, в первых шести удельных объемах десорбата (товарном десорбате) – почти в 50 раз.

АНАЛИЗ РАБОТЫ ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ С ТЕХНОЛОГИЕЙ СОРЦИОННОГО ЦИАНИРОВАНИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ПЕРВИЧНЫХ РУД

Буйновский А.С., Молоков П.Б.
СТИ НИЯУ МИФИ, Северск, Россия
mpb@ssti.ru

Данная работа проводилась на Покровской золотоизвлекательной фабрике (ЗИФ) Амурской области. На ЗИФ осуществляется процесс сорбционного цианирования в пачуках с последующей десорбцией золота серноокислыми тиомочевинными растворами их электролизом и плавкой катодного осадка. При переходе на более низкие горизонты добычи преобладают первичные руды, содержащие до 5% сульфидов. При переработке руд по приведенной технологии извлечение золота находится на уровне 75÷85%. Целью данной работы являлось исследование причин повышенного содержания золота в хвостах ЗИФ и возможных вариантов их устранения.

Анализ результатов исследований показал, что при переработке первичных руд в твердой фазе хвостов ЗИФ находится недоцианированное золото – от 20 до 30% от содержания золота в твердой фазе хвостов, причем скорость растворения данного золота не зависит от концентрации цианида натрия и является малой. Также присутствует золото, закрытое для цианирования кислоторастворимыми соединениями (сульфидами) – около 50% и золото, закрытое в кварце – 20–30%. Было установлено, что в твердой фазе хвостов ЗИФ присутствуют «прикованные» золотины к железным частицам скрапа, доля такого золота в хвостах может достигать до 17% от содержания золота в твердой фазе хвостов. Следует отметить, что данное золото, имеющее гальваническую связь золото-железо не будет цианироваться.

В работе исследовались варианты возможной интенсификации процесса цианирования, а именно увеличение концентрации цианида натрия, подача дополнительного кислорода, добавка перекиси водорода, добавка солей свинца. В результате анализа проведенных исследований было установлено, что предлагаемые методы интенсификации оказывают положительное влияние на начало процесса выщелачивания, но практически не влияют на конечное содержание золота в твердой фазе хвостов. Таким образом, можно сделать вывод, что процесс выщелачивания оставшегося золота контролируется диффузией реагентов к поверхности золотин и может быть интенсифицирован, например, увеличением тонины помола.

В связи с этим для уменьшения потерь цианируемого золота и золота связанного с сульфидами было предложено получать гравитационный концентрат с последующей переработкой альтернативными методами.

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ КОНЦЕНТРАТОВ
СЕРНОКИСЛОТНО-ХЛОРИДНЫМИ РАСТВОРАМИ В ПРИСУТСТВИИ
ОКИСЛИТЕЛЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА
НА АНИОНИТАХ И АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ**

Буйновский А.С., Молоков П.Б.
СТИ НИЯУ МИФИ, Северск, Россия
mpb@ssti.ru

Данная работа посвящена исследованию процесса выщелачивания золота из упорных к цианированию концентратов и последующему выделению золота из растворов выщелачивания на анионитах и активированных углях. В качестве объекта исследования был выбран упорный к цианированию концентрат Покровской золотоизвлекательной фабрики. Содержание золота в концентратах от 200 до 400 г/т (в зависимости от партии), доля цианируемого золота от 20 до 30%. Во всех получаемых концентратах отмечается большое содержание железа, в основном, оно представлено металлическим скрапом от шаров. Магнитная фаза в получаемых концентратах составляет от 20 до 60%. Содержание золота в магнитной фазе от 15 до 50% от общего содержания золота в концентрате.

Сернокислотно-хлоридное выщелачивание с добавкой в качестве окислителя пиролюзита было выбрано как способ выщелачивания, позволяющий растворять пирит и включенное в него золото.

Анализ исследований магнитной фазы концентрата показал, что золото, присутствующее в данной фазе находится в контакте с частичками железа (наклеп золота). Поэтому при проведении выщелачивания использовали концентрат без отделения магнитной фазы. В связи с этим было предложено проведение процесса выщелачивания в две стадии: 1 – без использования окислителя для выделения основной части железа; 2 – с использованием окислителя для вскрытия сульфидов и выщелачивания золота.

В работе были найдены оптимальные условия процесса выщелачивания (температура, концентрация реагентов, продолжительность, отношение Т:Ж), позволяющие эффективно проводить процесс выщелачивания на уровне 90÷96%.

Дальнейшее выделение золота из растворов выщелачивания проводили с использованием анионита марки АМ-2Б и активированных углей марки БАУ и косточковый марки Каусорб в статических и динамических условиях. Анализ полученных результатов показал, что сорбция золота идет на всех рассматриваемых сорбентах. При проведении сорбции в динамическом режиме отмечается более полное насыщение сорбентов.

ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ АНИОНИТОВ В ТЕХНОЛОГИИ СОРБЦИОННОГО ЦИАНИРОВАНИЯ ЗОЛОТО- И СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ РУД

Буйновский А.С., Молоков П.Б., Завалюев А.С.
СТИ НИЯУ МИФИ, Северск, Россия
zas_85@inbox.ru

На золотодобывающих предприятиях России в технологии извлечения золота и серебра применяют в основном анионит марки АМ-2Б. Единственным производителем и поставщиком данной марки анионита является Украина. Чтобы снять зависимость от единственного поставщика, возникает необходимость в исследовании других анионитов применяемых в технологии извлечения золота и серебра. Целью данной работы являлось в исследование основных характеристик анионита марки Тулсион А-3Х МП: гранулометрический состав, механическая и осмотическая прочность, а также снятие изотермы сорбции золота и серебра из цианистых растворов, десорбция золота и серебра. Анионит марки Тулсион А-3Х МП производят в Индии, данный анионит поставляют в Россию и используют для деминерализации воды. Стоимость анионита марки Тулсион А-3Х МП ниже по сравнению с анионитом марки АМ-2Б.

В качестве объекта сравнения был выбран анионит марки АМ-2Б. Для определения сорбционных свойств аниониты были переведены в CN^- -форму. Исследования проводили при рН: 10,2 и 10,5. Исходная концентрация золота и серебра в цианистом растворе 20 мг/л и 7 мг/л соответственно, концентрация цианида натрия составляла 250 – 300 мг/л.

Исследования показали возможность использования анионита Тулсион А-3Х МП для извлечения золота и серебра из цианистых растворов. Снятые изотермы сорбции для анионита марки Тулсион А-3Х МП показали аналогичные свойства по сравнению с анионитом марки АМ-2Б, а именно при увеличении рН насыщение анионита золотом и серебром так же увеличилось.

Исследования десорбции золота и серебра проводили в статическом режиме при температуре 60°C двумя способами: раствором 30г/л H_2SO_4 и 90г/л $CS(NH_2)_2$; раствором 20г/л $NaCN$ + 5г/л $NaOH$. Процесс десорбции первым способом возможен и эффективен, при этом остаточное содержание золота на анионите Тулсион А-3Х МП составило 0,05 мг/г. Процесс десорбции вторым способом не возможен.

В результате проведенных исследований было установлено, что анионит марки Тулсион А-3Х МП является аналогом анионита марки АМ-2Б.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ (IV) И ЗОЛОТА (III) ОБРАТНЫМИ МИЦЕЛЛАМИ TRITON N-42 И АОТ.

Булавченко А.И., Подлипская Т.Ю., Арымбаева А.Т.
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
bulavch@niic.nsc.ru

Концентрирование благородных металлов является актуальной задачей аналитической химии и гидрометаллургии. Перспективным подходом для развития новых методов представляется использование в процессах концентрирования обратных мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ). Первая стадия концентрирования с использованием ПАВ реализуется в рамках жидкостной экстракции; анионный комплекс металла при этом переходит из исчерпываемой водной фазы сложного состава в обратные мицеллы. Одновременно с металлом в мицеллы переходит вода и фоновый электролит. Структура мицелл в процессе экстракции претерпевает существенные изменения: увеличиваются гидродинамический радиус и числа агрегации; происходит изменение формы от сферической («сухие» мицеллы) к вытянутому эллипсоиду и сфероцилиндру. Главная задача на стадии экстракции заключается в уменьшении содержания воды в мицеллах, что достигается увеличением концентрации в исчерпываемой фазе фонового электролита с сильными дегидратирующими свойствами.

Дополнительное концентрирование металла реализуется двумя способами: 1) на стадии реэкстракции разрушением обратных мицелл (нагреванием или разбавлением органической фазы полярными растворителями типа хлороформа) и выделением солюбилизированной водной псевдофазы с анионными комплексами платиноидов (для Pt(IV), Pd(II) и Ir(IV)); 2) восстановлением ионов до наночастиц и электрофоретическим концентрированием с получением гидрофобного концентрата наночастиц (для Au(III)). При суммарном 80-90%-ном извлечении коэффициенты абсолютного концентрирования составили на стадии экстракции для первого способа 50, для второго 10; на стадии реэкстракции – 30 и $1,5 \times 10^3$, соответственно. В результате для двух способов суммарное концентрирование составило $\sim 10^3$ - 10^4 , что значительно превышает концентрирование, достигаемое при традиционной экстракции (50-100 по данным Ю.А. Золотова).

Полученные результаты дают возможность получать наночастицы после предварительного концентрирования из бедных сред сложного состава, что значительно расширяет сырьевые источники для синтеза наночастиц благородных металлов.

Работа выполнена в рамках проектов РФФИ №№ 05-03-32308 и 09-03-00511.

**ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ
ДЛЯ СОРБЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ
ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

¹Волчкова Е.В., ¹Буслаева Т.М., ¹Крылова Е.А., ²Борягина И.В., ¹Брук Л.Г., ³Эрлих Г.В.

¹Московская государственная академия тонкой химической технологии

им. М.В. Ломоносова (МИТХТ), Москва, Россия

²ОАО НПК «Суперметалл», Москва, Россия

³Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова (МГУ), Москва, Россия

volchkovaev@bk.ru

При переработке отработанных катализаторов низкотемпературного окисления СО образуются сложные по составу хлоридно-бромидные растворы, содержащие ионы Pd(II), Cu(II) и Al(III). Концентрация палладия в таких растворах варьируется в широких пределах – от десятых долей грамма до нескольких г/л, массовое отношение Cu:Pd в растворе изменяется от 3.8 до 4.6, содержание Al(III) в растворе составляет $0.019 \div 0.111$ моль/л. Наиболее перспективным методом извлечения палладия из подобных растворов и отделения его от меди и алюминия нам представляется сорбция на химически модифицированных кремнеземах (ХМК).

Нами исследованы закономерности сорбции Pd(II), Cu(II) и Al(III) на химически модифицированном кремнеземе (Силохром С–120), содержащем привитые группы γ -аминопропилтриэтоксилана, в статических и динамических условиях. Найдено, что время установления постоянных значений степени извлечения Pd(II) в статических условиях равно 5 мин, Cu(II) и Al(III) – 15 и 45 мин, соответственно. Степень извлечения Pd(II) и Cu(II) с ростом кислотности от 0.1 М до 4 М HCl падает, в то время как для Al(III) достигает максимального значения при сорбции из 1 М HCl и в диапазоне 1 – 4 М HCl остается постоянной. Полученные данные послужили основой для отделения Pd(II) от ионов меди(II) и алюминия(III) в динамическом режиме.

Определены оптимальные условия разделения указанных ионов: сорбция Pd(II) на ХМК из 0.1 М HCl, промывка сорбата водой, элюирование Pd(II) 5%-ным раствором тиомочевины в 0.1 М HCl. Показано, что степень извлечения Pd(II) из модельных растворов, содержащих сумму металлов, составляет не менее 90% за одну стадию, ионы меди и алюминия в элюате не обнаружены. Установлено, что сорбент выдерживает более 4 циклов «сорбция–десорбция».

Предложена сорбционная схема переработки растворов, образующихся при переработке отработанных низкотемпературных катализаторов окисления оксида углерода(II).

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА ПРОИЗВОДСТВА ОАО «ЕЗОЦМ»

Гущин Г.М., Богданов В.И., Черемных В.П.
*Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов (ОАО «ЕЗОЦМ»),
В.Пышма, Россия
Guschin@enfmp.ru*

Более 60 лет ОАО «ЕЗОЦМ» поставляет на предприятия России, ближнего и дальнего Зарубежья катализаторные сетки, предназначенные для производства азотной и синильной кислот, азотных удобрений и гидросиламинсульфата.

На заводе ведутся интенсивные работы по усовершенствованию этой продукции и расширению ее ассортимента.

На смену тканых сеток пришли вязаные, которые отличаются меньшим вложением и потерями драгоценных металлов, более равномерным распределением процесса окисления аммиака по слою катализатора, имеют более стабильные показатели процесса конверсии аммиака в течение периода эксплуатации, более продолжительный срок эксплуатации, повышают на (4цб)% производительность агрегатов.

Вместо пакетов катализаторных сеток поставляются каталитические системы, разработанные с учетом требований и условий эксплуатации у конкретного потребителя. Современные каталитические системы это сложные комбинации сеток, отличающихся по составу, плотности плетения, диаметру проволоки и выполняемой функции. В такой каталитической системе наряду с основным процессом – окисление аммиака до NO, организовано улавливание платины, испаряющейся с катализатора, и предусмотрено увеличение каталитической поверхности со временем эксплуатации.

Благодаря методу электрохимической активации, внедренному на ОАО «ЕЗОЦМ», каталитические системы не требуют дополнительной обработки перед установкой и за счет высокой каталитической активности обеспечивают выход контактного аппарата на максимальную конверсию за 8-10 часов вместо 6-8 суток.

Данные разработки позволили ОАО «ЕЗОЦМ» сократить в выпускаемых каталитических системах почти в два раза вес дорогостоящего платинового катализатора и уменьшить, при использовании этих систем в производстве азотной кислоты, прямые потери драгоценных металлов в 1,5-2,4 раза в зависимости от типа агрегата. При этом потери наиболее дорогостоящих платины и родия сократились в 3,8-7,3 раза, а продолжительность эксплуатации увеличилась на 20-30%.

КОРРОЗИОННО-СТОЙКИЙ ПРИПОЙ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА

Ермаков А.В., Гроховская Л.Г., Хлебников А.И., Галицина Е.Н.
ЗАО «Уральские Инновационные Технологии», Екатеринбург, Россия

В последнее время большой интерес исследователей вызывает низкотемпературные припои на основе золота в связи с развивающейся отраслью производства термоэлектрических модулей.

В данной работе был исследован сплав AuSn 78,5, содержащий 78,5 весовых % Au. Согласно диаграмме состояния данный сплав в равновесных условиях представляет собой эвтектику, имеющей температуру плавления $T_{пл}=294^{\circ}\text{C}$ и кристаллы избыточной фазы AuSn₅. Сплав AuSn 78,5 ввиду присущей ему хрупкости не поддается механической обработке.

Целью настоящего исследования являлось изучение структуры и свойств припоя AuSn-78,5 для поиска рациональной технологии получения из него изделий, например фольги.

Методами растровой электронной микроскопии, измерения механических свойств, рентгеноструктурного анализа (РЭМ) была исследована взаимосвязь структурного состояния и прочностных свойств сплава, полученного различными способами плавки: открытой и вакуумно-индукционной, электронно-лучевой, вакуумной с последующей закалкой на вращающийся металлический диск.

На основании проведенных экспериментов было показано, что наилучшей обрабатываемостью обладает сплав изготовленный путем закалки из жидкого состояния. По данным РЭМ в этом случае в сплаве формируется однородная ультрадисперсная структура псевдоэвтектики, состоящая из AuSn₅ и AuSn субмикроскопических размеров (порядка 200-500 нм). Выделений избыточной фазы, характерной для равновесных условий кристаллизации не наблюдается. Также показано, что аморфное состояние в ленте не обнаружено.

Путем подбора параметров последующей термомеханической обработки и на основании анализа механических свойств литой ленты, отожженной в интервале температур 20-280°C, были установлены режимы проката и изготовлены фольги различных толщин (20-70 мкм).

По итогам работы установлено, что формирование ультрадисперсной однородной псевдоэвтектики за счет сверхбыстрых скоростей охлаждения позволило реализовать технологию получения тонких фольг из сплава AuSn-78,5 и сделать коррозионно-стойкий, подающийся механической обработке материал с необходимым комплексом технологических и эксплуатационных свойств.

ПРОИЗВОДСТВО СУЛЬФАТА РОДИЯ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ РОДИРОВАНИЯ

Ильяшевич В.Д., Павлова Е.И., Корицкая Н.Г., Мамонов С.Н., Шульгин Д.Р.
Открытое акционерное общество
«Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова», Красноярск, Россия
onchief@knfmp.ru

Гальванические покрытия родием, благодаря уникальности свойств, находят широкое применение в ювелирном производстве для придания изделиям белого цвета. Основу электролитов родирования составляет сульфат родия, который находится в виде мономеров и различных полимерных соединений. Именно от соотношения этих форм нахождения родия в электролите и зависит качество получаемых покрытий. Наиболее предпочтительной для родирования является мономерная или «желтая» форма, в которой родий находится в виде катионного комплекса. Именно она обеспечивает образование в процессе электролиза плотного, яркого и блестящего покрытия.

С конца 80-х по 2008 годов на ОАО «Красцветмет» использовали электролит родирования, изготовленный способом спекания порошка родия с пероксидом бария с последующим выщелачиванием спека в разбавленной серной кислоте с добавлением пероксида водорода. По результатам анализа ионного состава раствора было определено, что содержание мономеров в таком электролите составляет примерно 40%, а остальной родий находится в виде ди- и полимерных соединений родия. Именно наличие таких форм сульфата родия способствует получению покрытий с высокой степенью желтизны и низкой яркостью, что не удовлетворяет современные требования ювелирной промышленности. Использование импортных электролитов является экономически невыгодным, поэтому на заводе были начаты исследования по получению сульфата родия с минимальным содержанием полимерных соединений.

На основании полученных результатов лабораторных исследований был разработан способ получения мономерной формы сульфата родия из сернокислых растворов, который был успешно внедрен в производство. В 2009 году прошли промышленные испытания электролита родирования с высоким содержанием мономеров, в ходе которых установлено что такой электролит обеспечивает нанесение высококачественных покрытий на ювелирные сплавы из платины, палладия, золота и серебра.

В таблице приведены сравнительные данные импортных электролитов фирмы «Металлор» и «Юмикор» с электролитами, изготовленными на ОАО «Красцветмет» до 2008 г. (старый) и с 2008 г. (новый), из которых видно, что именно наш новый электролит содержит наибольшее количество мономеров и обеспечивает получение ярких белых покрытий. Для определения цветности получаемых покрытий использовали сферический спектрофо-

тометр марки SP-62, по которому определяли три показателя: L*-яркость (при величине L*=0 – черный; при величине L*=100 – белый); a* - красная окраска при «+» и зеленая при «-»; b* - желтая окраска при «+» и синяя при «-».

Таблица. Сравнительные данные электролитов родирования по ионному составу и качеству получаемых покрытий.

Электролит	Относительное содержание мономера родия, %	Показатели цветности поверхностей		
		L*	a*	b*
«Металлор»	91	88.50	1.3	+4.64
«Юмикор»	89	89.86	0.78	+3.43
ОАО «Красцветмет» до 2008 г. (старый)	43	83.22	0.98	+5.65
ОАО «Красцветмет» с 2008 г. (новый)	98	89.80	0.98	+3.65

Таким образом, с 2008 года на ОАО «Красцветмет» организован выпуск раствора сульфата родия, представляющего собой мономерную форму $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2 (\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n=3-5), а также электролитов родирования «Родий Т-1» - для основного родирования и «Родий ДР» - для корректировки раствора в процессе электролиза.

СОРБЦИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НАНОПОРИСТЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Левченко Л.М.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
luda@niic.nsc.ru*

В последнее время интерес к применению углеродных сорбентов для извлечения благородных металлов из солянокислых растворов снова возрос в связи с необходимостью извлечения платиноидов из аффинажных растворов малой концентрации и разработкой новых типов сорбентов на основе нанопористых композиционных углеродных материалов, которые характеризуются хорошо развитой пористой структурой, равномерной во всем объеме гранул, лучшими сорбционными и кинетическими свойствами и более высокой селективностью по сравнению с ионообменными смолами.

В настоящей работе проведено изучение процессов сорбции хлорокомплексов золота(III), платины(II, IV), палладия(II) из солянокислых растворов в статических условиях на модифицированных углеродных сорбентах. Модифицированные сорбенты были получены, как путем окисления углеродной матрицы жидкофазными и газофазными окислителями, так и иммобилизацией третичными аммониевыми основаниями.

Для выбора оптимальных условий сорбции, при которых полнота сорбции сочеталась бы с хорошей избирательностью, варьировали следующие условия: кислотность растворов, продолжительность контакта сорбента с раствором, концентрации хлорокомплексов платины и палладия, температуру. На модельных растворах получены кинетические зависимости степени сорбции благородных металлов от времени, от исходной концентрации металла в растворе и pH раствора. На основании экспериментальных данных получены изотермы сорбции золота, платины, палладия на нанопористых углеродных модифицированных сорбентах. С применением спектроскопических и электронномикроскопических данных предложены механизмы сорбции благородных металлов на нанопористых модифицированных углеродных сорбентах.

РАЗРАБОТКА ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДЕЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ШЛАМОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ КОНЦЕНТРАТА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.

¹Мастюгин С.А., ²Ласточкина М.А., ²Грейвер Т.Н., ²Вергизова Т.В.
¹ОАО «Уралэлектромедь», В-Пышма, Россия
ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия
S.Mastugin@elem.ru

В условиях переработки бедного сырья происходит снижение качества промпродуктов и параметров извлечения цветных и драгоценных металлов. Так, в анодных шламах, получающихся при рафинировании меди и никеля, уменьшается содержание золота, серебра и платиновых металлов. При этом сквозное извлечение металлов также имеет тенденцию к понижению.

Эффективным методом обогащения шламов явился разработанный в институте «Гипроникель» способ автоклавного выщелачивания шламов с последующей флотацией: присутствующие в продуктах редкие халькогениды (селениды и теллуриды металлов) имеют склонность к флотуемости и переходу в пенный продукт (концентрат) во флотомашинах. В камерный продукт (хвосты флотации) переходит оксидная фаза: NiO, PbO, Sb₂O₅, PbSO₄, As₂O₃ и т.д. Применение данного способа на комбинате «Североникель» (ОАО «Кольская ГМК») позволило вывести оксид никеля (как основной балласт шламов) с хвостами флотации и обогатить никельэлектролитный шлам по благородным металлам в несколько раз.

Для медьэлектролитного шлама ОАО «Уралэлектромедь», где основными примесями являются оксидные соединения свинца, сурьмы и мышьяка, главной проблемой для подобной переработки, как было установлено методами РЭМ и РСМА, является текстура продукта. Конгломераты сросшихся соединений (Ag₂Se, PbSO₄, оксиды сурьмы, мышьяка, олова и др.) не позволяют произвести полное разделение продукта. Исследованиями показано, что автоклавное обезмеживание, с учетом интенсивного массообмена и окислительных факторов, приводит только к частичной индивидуализации зерна веществ. Последующая флотация позволяет обогатить шлам по ДМ суммарно в 2,5-3 раза, однако такая обработка шлама с последующей плавкой концентрата на металл Доре не дает прироста извлечения драгоценных металлов и увеличения комплексности переработки сырья.

Термодинамический анализ системы выявил перспективность выщелачивания флотоконцентрата с использованием сильных окислителей и применения электрохимических методов обработки сырья. Проведенные исследования показали принципиальную возможность разделения металлов при использовании высокоокислительных сред. Однако

разработанная схема отличалась многостадийностью и требовала дорогостоящего оборудования из-за высокой агрессивности растворов.

Электрохимическое выщелачивание флотоконцентрата позволяет окислить его основу - селенид серебра, металлизировать благородные металлы, обогатив концентрат до 80-85%, и перевести селен в самостоятельную фазу. Однако полнота прохождения процесса сдерживается закапсулированностью составляющих флотоконцентрат соединений. Сфероидальные конструкции размером от 2 до 10 мкм, содержащие в своем составе оксидные соединения свинца и сурьмы, не полностью разрушаются в процессе электрохимического выщелачивания. В целях снижения в продуктах переработки шлама неблагородных примесей, принято перспективным проведение механического разрушения сфероидов и раковин, характерных для данного сырья.

Применение современного оборудования для размола ряда видов рудного сырья до крупности фракции 1-3 мкм позволяет заметно повысить эффективность переработки продуктов, в котором благородные металлы практически входят в кристаллическую решетку сторонних минералов.

Предварительные лабораторные исследования показали перспективность такого подхода к получению концентрата с содержанием 93-96% благородных металлов для прямого аффинажа металлов при их высоком извлечении. Разрабатываемая технологическая схема, помимо исключения из нее пирометаллургических процессов, позволит выделить из медеелектролитных шламов в готовую продукцию ранее не извлекаемые свинец, сурьму, возможно, олово и висмут.

ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Морозова Л.Э., Левченко С.Д., Ястребов В.А., Васекин В.В.
ОАО НПК «Суперметалл», Москва, Россия
info@supermetal.ru

Многообразие составов платиновых сплавов и композиционных материалов, применяемых в оборудовании для производства силикатных материалов, а также перечень примесей и включений, содержащихся в ломе такого оборудования и отходах после его эксплуатации, определяют технологию их переработки.

Около 25 лет назад «Суперметалл» предложил схему безаффинажной пирометаллургической переработки вторичного сырья платиновых сплавов, исключаящую гидрометаллургический передел. Были осуществлены научные и технологические разработки, создано специальное оборудование [1-5].

Преимуществами безаффинажной технологии переработки являются значительное сокращение продолжительности процесса переработки, уменьшение безвозвратных потерь драгоценных металлов и стоимости переработки.

Оценкой приемлемости любой технологии в первую очередь является качество продукта. Продуктами гидрометаллургической аффинажной переработки сырья являются стандартные платиновые металлы с содержанием основного вещества 99,90-99,98%.

Многолетняя практика подтверждает, что далеко не всегда требуется такая высокая степень переработки. До 95% лома оборудования из платиновых материалов после эксплуатации имеют только объемные и поверхностные загрязнения стеклокерамическими материалами. Основной состав сплавов или композиционных материалов в процессе эксплуатации не меняется или его изменения незначительны. При этом для изготовления новых изделий, как правило, требуются сплавы таких же составов.

Следовательно, при переработке лома в случае дальнейшего использования ее продуктов в качестве материалов для производства нового оборудования вовсе необязательно получение стандартных аффинированных металлов в качестве исходного сырья для приготовления этих материалов. Если продуктами переработки будут сплавы, и при этом в процессе переработки будет возможность регулировать их состав, то такая технология переработки является приемлемой.

В настоящее время в «Суперметалле» осуществляются две схемы пирометаллургической переработки в зависимости от характера и степени загрязненности лома:

- технология переработки, включающая 5 этапов: разделка лома и разбраковка по составам сплавов с их механической поверхностной очисткой от стекла и керамики,

компактирование лома путем индукционной плавки в холодном тигле, плавка в различных газовых средах с использованием флюсов для очистки от неметаллических включений, рафинирующая плавка с использованием и без использования флюсов для очистки от растворенных металлических и неметаллических примесей, вакуумный индукционный переплав с разливкой в водоохлаждаемую изложницу с дошихтовкой, в случае необходимости;

- технология переработки из 4 этапов (без рафинирующей плавки для очистки от растворенных примесей).

Обе схемы переработки исключают длительный этап химической очистки и позволяют обходиться без применения агрессивных и опасных химических реактивов.

Главными этапами переработки являются пирометаллургические процессы, обеспечивающие приемлемую очистку от неметаллических включений, в том числе оксидных компонентов, входящих в дисперсноупрочненные сплавы марок ДУПС-СМ и слоеные композиты типа СКМ-СМ, и рафинирование от неблагородных примесей.

В работе представлены результаты рафинирования платинородиевых сплавов и платины от неблагородных примесей железа, меди, никеля, олова, цинка, мышьяка и др.

[1] Бычков Е.М., Котляр Ю.А., Никитин В.П. и др. Безаффинажная технология переработки платиновых металлов. Тезисы докладов XIV Всесоюзного Черняевского совещания. Новосибирск. ИНХ СО АН СССР. 1989, том.2, с.96-97.

[2] Улыбышева Л.П. Безвозвратные потери при безаффинажной переработке ломов драгоценных металлов и изготовлении новых изделий из продукта переработки. Сб.информационных материалов Второй международной конференции «БРМ-97», часть 1, Донецк, 1997, с.188-189.

[3] Ермаков Е.Ф. Комплексное извлечение драгоценных металлов из керамических и стеклокерамических отходов. ДМДК, № 12, 1997, с. 34.

[4] Левченко С.Д., Лапицкая Е.В. Особенности безаффинажной переработки вторичного сырья платиновых сплавов. Сб. информационных материалов Второй международной конференции «БРМ-97», Донецк, 1997, часть 1, с.187-188.

[5] Слотинцев Н.М., Слотинцева М.Г., Васекин В.В. и др. Применение флюсов для очистки платины и платиновых сплавов от примесей. Цветные металлы. М., 1994, № 3, с.23.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ КОМПЛЕКСА $[\text{AuCl}_4]^-$ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ НА УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТАХ

¹Сагидуллин А.К., ¹Левченко Л.М., ²Буйновский А.С.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²СТИ НИЯУ МИФИ, Северск, Томской обл.

В современной золотодобывающей промышленности, основанной на комплексном извлечении золота и других благородных металлов из растворов методом сорбции, эффективность сорбента является одним из определяющих факторов.

Настоящее исследование направлено на разработку способов получения модифицированных углеродсодержащих сорбентов обладающих сорбционной способностью при извлечении $[\text{AuCl}_4]^-$ из растворов.

Первоначально для выбора углеродсодержащей матрицы было проведено изучение текстурных характеристик (удельной поверхности, суммарного объема пор, объема мезопор, распределения пор по размерам) углеродных и их модифицированных материалов различных марок, таких как БАУ, НУМС, Техносорб. Показано, что окисленный мезопористый углеродный материал Техносорб обладает повышенными сорбционными свойствами по отношению к $[\text{AuCl}_4]^-$.

Определено содержание и идентифицированы (методом ИК-спектроскопии) поверхностно-функциональные группы модифицированных углеродных материалов. Изучены закономерности сорбции золота из хлоридных растворов (в форме $[\text{AuCl}_4]^-$) на их поверхности.

При исследовании процессов сорбции $[\text{AuCl}_4]^-$ из хлоридных растворов были определены величины сорбции при разных концентрациях, температурах, рН среды. По экспериментальным данным построены изотермы сорбции и проведено сравнение с изотермами, построенными по уравнениям Фрейндлиха и Ленгмюра.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-03-99035 р-офи.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПЛАТИНОНОСНОСТИ УРАНОВЫХ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД ЭЛЬКОНСКОЙ ГРУППЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Татарников А.В., Пеганов В.А., Балановский Н.В.

*ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии»
(ВНИИХТ), Москва, Россия.
shatalov@vniiht.ru*

Целью работы являлась технологическая оценка платиноносности урановых полиметаллических руд Эльконской группы месторождений.

Метод технологической оценки платиноносности рудных материалов создан на основе разработанной ранее гидрометаллургической технологии переработки малосульфидных платиносодержащих рудных концентратов рифа UG-2, ЮАР /1,2/. Метод позволяет брать в работу представительные пробы руды массой от 1 до 5 кг в лабораторных условиях. Для сорбционного концентрирования и очистки благородных металлов использованы новые высокоселективные ионообменные материалы. Относительно исходной руды степень концентрирования платиновых металлов в анализируемом растворе 40-200. Коэффициент очистки платиновых металлов от мешающих примесей при этом составляет от 1000 до десятков тысяч.

Определено, что содержание платиновых металлов в урановых полиметаллических рудах Эльконской группы месторождений находится на уровне, г/т: 1,2 платины, 1-4 палладия и не менее 0,01-0,05 родия. То есть на уровне содержания в основных промышленных рудах платиновых металлов разрабатываемых мировых месторождений. Подтверждено, определенное ранее пробирным методом, содержание золота на уровне 1 г/т.

Определена зависимость между содержанием золота в образцах руды и содержанием в ней платиновых металлов. Показано, что содержание платины и палладия в образцах тем больше, чем больше содержание в образцах золота, причем содержание платины и палладия возрастает в большей степени, чем содержание золота.

По приблизительным расчетам, при планируемой переработке 5 миллионов тонн руды в год, возможное годовое производство платины составляет до 6 тонн/год, палладия – от 5 до 20 тонн/год.

1. Шнеерсон Я.М, Лапин А.Ю, Гончаров П.А., Грейвер Т.Н., Петров Г.В., Татарников А.В. // «Гидрометаллургическая технология переработки малосульфидных платиносодержащих концентратов»//Цветные металлы. 2001. №3. С. 26-31
2. A. Tatarnikov, I. Sokolskaya, Y. Shneerson, A. Lapin, P. Goncharov “ Complex treatment of platinum flotation concentrates ”, Platinum Metals Review, London, 2004, №4

ПРЕГ-РОББИНГ ЗОЛОТА В ПРОЦЕССАХ АВТОКЛАВНОГО ОКИСЛЕНИЯ УПОРНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Тер-Оганесянц А.К., Ковалев В.Н., Щербаков Ю.С., Воробьев-Десятовский Н.В.,
Каплан С.Ф.

ЗАО «Полиметалл Инжиниринг», Санкт-Петербург, Россия
ter_oganesianc@polymetal.ru

Термин прег-роббинг (preg-robbing – приворовывание) впервые употребил G. C. Smith в 1968 году для описания потерь золота при цианировании углеродсодержащих руд. Впоследствии так стали называть все нежелательные процессы, протекающие при переработке золотых руд и концентратов, приводящие к снижению извлечения золота. По механизму действия прег-роббинг можно условно подразделить на два типа: образование пассивирующей пленки на поверхности частиц золота или необратимой адсорбции растворенного золота на поверхности активных рудных частиц.

В первом случае негативную роль могут играть соединения сурьмы (V), которые образуют пленку на поверхности золотых частиц. К подобному эффекту приводит и сверхтонкое (до крупности менее 10 мкм) измельчение руды. При этом частицы золота оказываются «затертыми» минералами руды. Рудные углеродистые вещества (РУВ) могут инициировать прег-роббинг как первого, так и второго типа. Влияние первого типа оказывают смолоподобные битумены. На активной поверхности керогенов и графитов - твёрдых РУВ, наблюдаются процессы необратимой адсорбции золота. Этот тип прег-роббинга значительно усиливается в случае присутствия хлоридного иона в пульпах автоклавного окисления золотых руд. Хлориды способствуют переходу золота в раствор автоклавного окисления и последующую сорбцию его на РУВ и на поверхности тонкодисперсных частиц руды.

На основании наших результатов и анализа литературных данных, существует несколько способов борьбы с прег-роббингом:

1. Применение процесса CIL/RIL (уголь/ионообменная смола в выщелачивании) позволяет создать конкуренцию прег-роббингу золота на РУВ.
2. Водная отмывка руд и концентратов перед автоклавной обработкой и контроль содержания хлоридного иона в пульпе.
3. Строгий контроль за измельчением руды: недопущение сильного шламования материала - измельчения руды или концентрата мельче 10 мкм.
4. Повышение температуры автоклавирования до 225°C с целью окисления РУВ.
5. Использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) для образования защитных покрытий, избирательно блокирующих контакт РУВ с золотосодержащими растворами.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОТХОДОВ СЕРЕБРО-ПАЛЛАДИЕВЫХ СПЛАВОВ

Толмачев С.Ю., Барабошкин В.Е., Богданов В.И.
*ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»,
Верхняя Пышма, Россия
067@enfmp.ru*

Сплав СрПд 80-20, содержащий 80 масс. % серебра и 20 масс. % палладия, используется при изготовлении продукции технического назначения. В процессе эксплуатации происходит загрязнение металла примесями, из которых нормируется содержание железа, свинца и висмута.

Переработка лома СрПд 80-20 по традиционной гидрометаллургической схеме: с использованием при растворении царской водки или хлорирования в соляной кислоте затруднительно из-за образования пленки хлорида серебра, препятствующей полному растворению гранул. Растворение в азотной кислоте связано с выделением большого количества окислов азота и необходимостью перевода раствора, после отделения основного количества серебра в виде хлорида AgCl, из азотнокислого в солянокислый, для проведения процесса аффинажа палладия.

Поскольку серебро по электрохимическим свойствам относится к металлам с очень низким перенапряжением разряда и ионизации металла, процессы растворения при не слишком высоких плотностях тока идут при потенциалах, близких к равновесным. В соответствии с этим, палладий при растворении на аноде преимущественно переходит в анодный шлам. Часть палладия переходит в электролит, но при поддержании определенного соотношения Ag/Pd в электролите, можно получить на катоде серебро, минимально загрязненное палладием.

Образующийся анодный шлам обогащается по содержанию палладия и содержит 40-80% палладия. Шлам мелкодисперсный и поэтому может быть нацело растворен в царской водке, несмотря на высокое содержание серебра (20-40%).

На примере переработки крупной (100 кг) партии лома серебро-палладиевого сплава показана возможность использования электролиза в технологии аффинажа в условиях ОАО «Ез ОЦМ».

СТРУКТУРА ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА СОЕДИНЕНИЙ Pt(II)

Троицкий С.Ю., Федотов М.А., Кривенцов В.В.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
tsy@catalysis.nsk.su.*

Проведено исследование процесса щелочного гидролиза хлоридных комплексов Pt(II) в водных растворах. Изучен состава и структуры продуктов гидролиза – полиядерных гидроксокомплексов платины (II) (ПГК-Pt). Для исследования были применены методы ЯМР ^{195}Pt , ^{133}Cs и ^{17}O , ^{35}Cl , EXAFS, XANES, pH – метрия, индикаторное измерение светопропускания, спектрофотометрия, ТЕМ.

Проведено отнесение резонансных пиков ЯМР в аква –, гидроксо – и гидроксохлоридных комплексах Pt(II). Исследована кинетика замещения Cl^- лигандов внутренней сферы на кислородсодержащие. Установлено, что в процессе гидролиза происходит «захват» катионов щелочных металлов структурными фрагментами ПГК-Pt.

Показано, что после добавления щёлочи в растворах K_2PtCl_4 , ПГК-Pt длительное время (которое **растёт** с ростом отношения $\text{NaOH}/\text{K}_2\text{PtCl}_4$) не образуются, протекают последовательные реакции внутрисферного замещения хлоридных лигандов. Установлено, что для полного осаждения Pt(II) из водных растворов достаточно ввести 1 OH^- - группу на 1 Pt(II) (исходя из химического состава водных растворов комплексов K_2PtCl_4) в широком (0,01 – 0,2 М) диапазоне концентраций Pt(II).

Зафиксировать начало процесса образования ПГК-Pt с использованием методов ЯМР и спектрофотометрии сложно, так как олигомеризация комплексов Pt(II) начинается внезапно. ЭСП растворов имеют сложный характер, не позволяющий провести идентификацию компонентов растворов. Измерением светопропускания растворов (650 nm) и pH – метрией найдено, что формирование ПГК-Pt сопровождается появлением светорассеивающих кластеров при практически постоянной кислотности растворов.

Методом EXAFS установлено, что в процессе протекания реакции гидролиза комплексов $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ происходит образование олигомерных цепочек, содержащих фрагменты Pt-O-Pt, в которых соседние атомы Pt связаны одним O – мостиковым атомом. Старение растворов, содержащих ПГК-Pt длительное (месяцы) время, не сопровождается, в отличие от растворов ПГК Pd(II) формированием 3D -оксидных структур.

Зафиксировано (ТЕМ) увеличение размеров частиц ПГК-Pt по мере протекания процесса олигомеризации моноядерных комплексов Pt(II).

Ни одним из использованных методов не удалось обнаружить октаэдрических комплексов Pt(II).

СОРБЦИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Тураев Х.Х., Алимназаров Б.Х., Мукимова Г.Ж., Мирзаев И.Ж., Пардаев О.Т.
Термезский государственный университет, Термез, Узбекистан
hhturaev@rambler.ru

Основными источниками получения платиновых металлов (ПМ) являются медно-никелевые руды. Содержание платины и палладия в рудах достигает 1,5-2,0 г 1 т. Руды проходят обработку через пирометаллургические операции, при этом платиновые металлы концентрируются в чёрном металле и поступают на электролитическое рафинирование никелевых и медных анодов. Причем в зависимости от условий проведения этих операций большее или меньшее количества ПМ может переходить в сбросные или оборотные продукты, что в конце концов приводит к безвозвратным их потерям.

Одним из перспективных методов извлечения малых количеств ПМ из сложных технологических растворов является сорбционный метод с применением синтетических ионообменных смол. Ниже приводятся результаты сорбции платиновых металлов анионитом АМ-2Б в хлор-форме.

Для определения оптимальных условий сорбции ПМ изучено влияние различных кислот (HCl , HNO_3 , H_2SO_4) и аммиака от их концентрации, от форм анионита, от концентрации хлоридных комплексов ПМ (0,1-0,01 мг/мл) и мешающих цветных металлов (ЦМ). Время контакта-10 мин. Наиболее высокие степени сорбции ПМ наблюдаются в пределах 0,1-0,5 М концентрации кислот. Выше этой концентрации H_2SO_4 сорбируемость ПМ снижается из-за повышения концентрации сульфат ионов. Значительное снижение сорбции ПМ наблюдается из азотнокислых растворов. Наименьшее влияние на сорбцию ПМ оказывают хлор - ионы.

Сорбция благородных металлов из 0,3 М HCl , незначительна (3-5%). Влияние перхлората на сорбцию осмия, рутения и иридия существенно, а степени сорбции платины и палладия превышают 80 %.

Определена статическая обменная ёмкость анионита АМ-2Б в хлор - форме по ПМ и 6 г/л Си, Ni и Fe. Среда 0,3 М HCl , время контакта 60 мин. соотношение ПМ:ЦМ=1:500. Получены следующие ёмкости анионита, для: Pt-3,08; Pd-3,0; Ir-1,6; Os-2,5; Ru-1,8.

Сорбированные металлы легко могут быть десорбированы кислыми тиомочевинными растворами (10г/л H_2SO_4 +60 г/л тиомочевина) при нагревании 60-70 °С соотношении ионит: десорбирующий раствор = 1 : 4.

Результаты изучения сорбции и десорбции платиновых металлов из смеси растворов, дали возможность составить технологическую схему извлечения ПМ.

ПРИМЕНЕНИЕ КИСЛОРОДА В БИОГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЯХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА

Чубаров А.В.

*ФГОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия
ChubarovAV@hotmail.com*

В условиях, когда доля упорного золотосодержащего сырья в промышленной переработке постоянно увеличивается, биогидрометаллургические технологии рассматриваются как наиболее перспективные и прогрессивные с точки зрения экономики и экологии. При этом удается достичь 96 – 97 % окисления сульфидов, препятствующих извлечению золота традиционными гидрометаллургическими способами. Однако способ переработки продуктов биоокисления с удовлетворительными технико-экономическими показателями отсутствует. Основным процессом извлечения золота из биокеков является сорбционное выщелачивание в цианистых средах. Поскольку кеки содержат значительное количество элементной серы и сульфидов сурьмы, при введении в пульпу суспензии гашеной извести на стадии нейтрализации и раствора цианида натрия при сорбционном выщелачивании образуются различные сернистые анионы. Они являются сильными восстановителями и препятствуют растворению золота, снижая степень извлечения до 70-80 %, а также приводят к перерасходу реагентов из-за протекания побочных реакций. Возникает необходимость в предварительной подготовке продуктов биоокисления к дальнейшей переработке. В качестве эффективного способа может быть предложено использование кислорода на стадиях нейтрализации и сорбционного выщелачивания.

Проведены исследования процессов, протекающих при пропускании кислорода через пульпу биокека на стадии нейтрализации, при повышенных значениях рН. Показано, что повышение щелочности пульпы является целесообразным, поскольку при этом снижается содержание элементной серы и сульфидов сурьмы в твердой фазе, и окисляется большее количество сернистых соединений в жидкой фазе. Как следствие, концентрация тиоцианатов при введении цианида натрия значительно уменьшается, что положительно сказывается на процессе сорбции цианистых комплексов золота. К тому же, при рН 12 и выше сернистые соединения легко окисляются до сульфатов, не препятствующих дальнейшему извлечению золота. Установлено, что применение кислорода на стадиях цианирования и сорбционного выщелачивания позволяет увеличить степень извлечения Au до 90 - 97 %, сократить на 30 % и больше расход цианида натрия при уменьшении содержания золота в хвостах. Кроме того, на стадии электролитического восстановления металла получается более чистый катодный осадок.

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ АППАРАТЫ ДЛЯ АФФИНАЖНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Шипачев В.А.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
shipvl@online.sinor.ru*

Основные виды вторичных материалов, содержащие платиновые металлы характеризуются обширной номенклатурой. Крупные заводы, работающие с первичным сырьем содержащим драгоценные металлы и имеющие аффинажные производства не всегда способны взять в переработку и техногенные материалы. Поэтому, при решении таких задач требуется создание небольших хорошо оснащенных специализированных предприятий. Для этого предлагается рассмотреть варианты сопровождения некоторых технологических схем химическими и электрохимическими аппаратами оригинальной конструкции. Основная цель создания данных химических реакторов – увеличение производительности, экономичности и безопасности при проведении основных стадий аффинажа некоторых платиновых металлов. Например, электромембранные установки способны вести процесс очистки платиноидов в непрерывном режиме с последующим получением их порошков, удовлетворяющих требованиям ASTM. Кроме очистки при использовании электродиализа легко произвести как растворение, так и любую нужную конверсию катионов исходных труднорастворимых комплексных солей на другой их тип или ион водорода.

. Обсуждается опыт использования данных аппаратов для проведения основных стадий цикла переработки дезактивированных автокатализаторов, которые к настоящему времени являются самым емким по платиноидам сырьем. Конструкции основных химических реакторов направлены на проведение гидрометаллургического вскрытия (предварительной обработки, выщелачивания, промывки и т.д.), группового концентрирования путем применения цементационного осаждения металлов платиновой группы более активными металлами, разделения платиноидов как между собой так и их очистку от загрязняющих примесей. Во многих случаях отмечается общая эффективность от их практического использования и возможность проведения дальнейшей модернизации.

Несмотря на то, что в процессе выполнения данной работы для решения специальных задач нам удалось создать некоторые химические аппараты не имеющие мировых аналогов, они могут быть легко адаптированы для проведения известных стандартных химических процедур.

В заключении мы приглашаем специалистов, работающих в этой области химической технологии, к различным формам сотрудничества, которые могут стать весьма плодотворными.

ПЕРЕРАБОТКА ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ГИДРОДИФТОРИДОМ АММОНИЯ

Эпов Д.Г., Крысенко Г.Ф., Медков М.А., Юдаков А.А.
Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия
Krisenko@ich.dvo.ru

Руды, содержащие тонкодисперсное техногенное россыпное золото, относятся к категории упорных и перерабатываются специальными методами. Переработка горной массы техногенных россыпей и хвостохранилищ, кроме традиционных гравитационных технологий требует дополнения технологии обогащения «рудными схемами». Однако до настоящего времени проблема извлечения золота мелких и дисперсных фракций окончательного решения не имеет и необходимо научное обоснование, и создание технологий для извлечения золота указанных классов.

Учитывая многолетние успешные исследования в области фторидных технологий, для переработки золотосодержащих техногенных отходов предложен вариант бифторидной технологии на основе уникального по своим физико-химическим свойствам вещества – гидродифторида (бифторида) аммония. Бифторидные процессы сухие, реакции, которые лежат в их основе, твердофазные или гетерофазные (*«твёрдое-газ»*), твёрдых, жидких и газообразных отходов нет. Теоретический оборот реагента 100 %.

Схема переработки техногенных отходов гидродифторидом аммония основана на физико-химических свойствах фторометаллатов аммония, которые образуются при вскрытии, а затем разделяются за счёт различной летучести или растворимости и переводятся водяным паром в оксиды. Золото и другие благородные металлы с гидродифторидом аммония не взаимодействуют.

Исследование возможности извлечения золота мелких и дисперсных фракций из золотосодержащих техногенных продуктов было проведено на образцах отходов переработки алюмосиликатной и титаномагнетитовой руды.

Опыты проводили в никелевом контейнере, который помещали в реактор с электрообогревом; фтораммониевые соли титана и кремния собирали в двух последовательных сублиматорах: никелевом и фторопластовом. В испарителе оставались нелетучие фториды и непрофторированные компоненты исследуемого продукта, в том числе золото и другие благородные элементы.

Исследование показало, что переработка золотосодержащих техногенных отходов гидродифторидом аммония по разработанной авторами схеме позволяет собрать золото в немагнитных нелетучих остатках и сконцентрировать его в 10-30 раз.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СОРБЦИИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

²Ярощик И. С., ¹Шиндлер А. А., ²Борбат В. Ф.

¹Омский Государственный Технический Университет, Омск, Россия

²Омский Государственный Университет им. Ф. М. Достоевского, Омск, Россия
yaroshik_86@mail.ru

Развитие сорбционных методов извлечения платиновых металлов из растворов различной природы является перспективным направлением совершенствования существующих технологий.

Для исследований были выбраны хелатные смолы фирмы Purolite с различными функциональными группами, так смола S-985 содержит в качестве функциональных групп полиамины, смола S-920 – тиомочевину, смола S-108 – комплексные амины, смола S-930 – иминодиуксусные.

Исследование сорбционных свойств сорбентов по отношению к платине, палладию и родию проводили в статических условиях из солянокислых растворов с исходной концентрацией металлов от 0,05 до 0,5 мг/мл.

Проделанная работа показала, что исследуемые сорбенты могут быть использованы для извлечения платины (IV), палладия (II) и родия (III) из хлоридных растворов, при этом на хелатных смолах фирмы Purolite емкость составляет для платины на смоле S-985 – 271 мг/г, S-920 – 259 мг/г, S-930 – 207 мг/г, S-108 – 198 мг/г; для палладия на смоле S-985 – 363 мг/г, S-920 – 278 мг/г, S-930 – 161 мг/г, S-108 – 120 мг/г; для родия на смоле S-985 – 37 мг/г, S-920 – 26 мг/г, S-108 – 25 мг/г. Из всех исследуемых сорбентов наиболее выгодной является смола S-985 полиаминными функциональными группами, имеющая сорбционную емкость по платине 271 мг/г, по палладию 363 мг/г, по родию 37 мг/г.

Исследование кинетических зависимостей показало, что время установления равновесия на исследуемых сорбентах составляет для платины: S-985 – 8 часов, S-108 – 13 часов, S-930 и S-920 – 2 часа; для палладия: S-985 – 12 часов, S-108 – 8 часов, S-930 и S-920 – 2 часа; для родия: на всех исследуемых смолах – 11 часов. А время полусорбции для платины на смоле S-985 и S-108 составляет 2 часа, S-930 и S-920 – 0,5 часа; для палладия на всех исследуемых смолах – 0,5 часа; для родия на смолах S-985 и S-920 – 3,5 часа, S-108 – 4,5 часа.

Установлено, что присутствие хлорид- и сульфат ионов увеличивает сорбционную емкость в 2 раза, но внутри исследуемого интервала концентраций изменяется в пределах ошибки.

Секция 3
*Технология переработки сырья и производство
платиновых металлов и золота*

Стендовые доклады

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРНЫХ ОБРАЗЦОВ ИРИДИЯ И РОДИЯ

¹Афанасьев О.Ю., ¹Федотов А.И., ²Александров Е.П., ²Казаков А.С.

¹ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов», Екатеринбург, Россия

²ООО Научно-производственное объединение «Металлы Урала», Екатеринбург, Россия
metur@convex.ru

Благоприятная перспектива применения наноматериалов на основе драгоценных металлов [1] делает актуальным разработку процессов получения наноструктурных металлических иридия и родия и изделий на их основе.

Металлические порошки иридия и родия получали электролизом расплавленных солей на основе хлоридов щелочных металлов в рафинировочном режиме при катодной плотности тока выше предельного значения. Отмытые от солей порошки восстанавливали в атмосфере водорода при 400° С и охлаждали в токе аргона. Химический состав металлических порошков определяли методом атомно-эмиссионного спектрального анализа. Массовая доля иридия составляла 99,98%, родия - 99,96%.

Порошки были исследованы на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 в монохроматизированном излучении хромового анода. По уширению дифракционных линий была сделана оценка размеров блоков когерентного рассеяния, которая составила ~44нм для иридия и ~36нм для родия. Из приготовленных порошков были получены компакты спеканием в атмосфере водорода при 980° С в случае иридия и 900° С для родия. Размер блоков когерентного рассеяния при спекании практически не изменился.

Компакты были подвергнуты всесторонней ковке в четыре прохода при 1500° С для иридия и в шесть проходов при 1300° С для родия со степенью осадки до 30%. Оценка размеров блоков когерентного рассеяния показала их уменьшение до ~25нм для иридия, размер блоков родия не изменился. Контроль химического состава поковок показал их незначительное загрязнение.

Экспериментально установлено, что металлические нанопорошки иридия и родия могут быть использованы при изготовлении наноструктурных изделий спеканием, при интенсивной пластической деформации температура получения изделий может быть выше температуры рекристаллизации этих металлов.

1. Лякишев Н.П., Алымов М.И. Получение и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов /М.: ЭЛИЗ. 2007. 148с.

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛАТИНОВЫХ ЦЕНТРОВ НА СЛОИСТЫХ АЛЮМОМАГНИЕВЫХ НОСИТЕЛЯХ ТИПА ГИДРОТАЛЬЦИТА

^{1,3}Бельская О.Б., ¹Мироненко Р.М., ¹Леонтьева Н.Н., ¹Гуляева Т.И., ¹Киреева Т.В.,
^{1,3}Талзи В.П., ²Зайковский В.И., ²Калинкин А.В., ²Низовский А.И., ²Ларина Т.В.,
^{1,3}Лихолобов В.А.

¹Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск, Россия

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

³Омский государственный технический университет, Омск, Россия

obelska@ihcp.oscsbras.ru

Целью данной работы являлось изучение взаимодействия водных растворов анионных хлоридных комплексов Pt(IV) со слоистыми двойными гидроксидами в процессе синтеза катализаторов Pt/MgAlO_x. В качестве предшественников алюмомагниевого носителя были использованы слоистые гидроксиды, содержащие в межслоевом пространстве карбонатные и гидроксидные анионы. Исследован процесс формирования платиновых частиц в слоистой структуре носителя. В работе использованы методы электронной спектроскопии диффузного отражения, термического анализа, рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота, ЯМР ¹⁹⁵Pt, термопрограммируемого восстановления, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

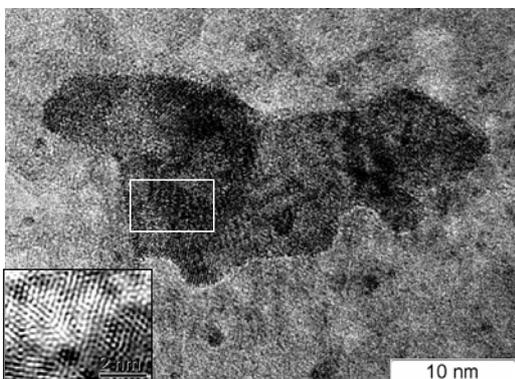


Рис. 1. ЭМ-снимок частицы смешанного алюмомагниевого оксида, содержащей нанесенные частицы Pt изометричной и плоской морфологии; участок снимка с изображением плоскостей кристаллической решетки Pt. C(Pt)=10% масс., T_{H₂}=450°C.

Было установлено, что при использовании в качестве межслоевого аниона CO₃²⁻ введение хлоридного комплекса Pt(IV) практически не влияет на структурные свойства алюмомагниевого слоистого гидроксида и текстурные характеристики образующейся оксидной фазы. После восстановления происходит образование изометричных платиновых частиц с размерами 2-4 нм. Закрепление платиновых комплексов на гидротальците с межслоевыми OH⁻-ионами приводит к увеличению межплоскостного расстояния и повышению термостабильности слоистой структуры. В полученных образцах Pt/MgAlO_x значительная часть платины присутствует в составе частиц плоской морфологии (рис. 1) протяженностью до нескольких десятков нанометров и толщиной, не превышающей 2 нм. Катализаторы Pt/MgAlO_x характеризуются высокой селективностью образования метилциклопентана в превращении н-гексана (200-400°C) и высокой стабильностью в гидрировании олефинов.

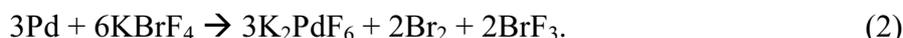
ПЕРЕРАБОКА СПЛАВОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ВОЛЬФРАМ

Бобровская К.В., Жерин И.И., Оствальд Р.В., Шагалов В.В.

*Национальный исследовательский томский политехнический университет, Томск, Россия
shagalov@tpu.ru*

В настоящее время актуальной является проблема переработки сплавов, содержащих благородные металлы с целью их извлечения. В данной работе приводится описание схемы получения металлического палладия из сплава марки ПдВ-20М, содержащего 80% палладия и 20% вольфрама. Применение гидрометаллургических методов для удаления вольфрама из сплава осложнено, так как данный сплав трудно растворим в концентрированных азотной и серной кислотах, а также в царской водке.

Для решения этой задачи в настоящей работе проводилось фторирование с применением тетрафторобромата калия, в ходе которого вольфрам в виде гексафторида концентрируется в легколетучей фракции. Помимо WF_6 легколетучая фракция содержит образующийся в ходе реакции бром и избыток трифторида брома. После фторирования легколетучая фракция направляется на стадию улавливания гексафторида вольфрама. Процесс фторирования осуществляется при температуре 400 °С и атмосферном давлении со 100% избытком тетрафторобромата калия в стеклоуглеродном тигле, устойчивым к воздействию $KBrF_4$. При фторировании имели место следующие реакции:



Далее плав, содержащий K_2PdF_6 , KF и остаточное количество $KBrF_4$, охлаждается до комнатной температуры, после чего подвергается гидролизу раствором соляной кислоты с концентрацией 50 г/л. Раствор упаривается при 100 °С с целью удаления фторид-ионов и перевода фторидных комплексов палладия в хлоридные.

На следующем этапе проводится осаждение гексахлоропалладата аммония $(NH_4)_2PdCl_6$ 20%-раствором аммиака до достижения значения $pH = 3,5 - 4,5$ при непрерывном перемешивании. Для улучшения процесса фильтрации осадок укрупняется в течение четырех часов при температуре 80 °С, отфильтрованный осадок просушивается при 120 °С. Для получения слитков металлического палладия отфильтрованный осадок прокаливается при температуре 1700 °С. Из маточного раствора остаточное количество палладия осаждается гидразингидратом при 80 °С. Отфильтрованный осадок, содержащий палладий и примеси, направляется на повторную переработку.

РАЗДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ И РОДИЯ НА ВОЛОКНИСТОМ ИОНИТЕ ФИБАН А-6

Бондарева В.В., Трошкина И.Д., Меньшиков В.В., Червякова А.Ю.
Российский Химико-Технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
tid@rctu.ru

Разделение палладия и родия при низких концентрациях элементов в растворах, образующихся при переработке различного типа сырья, очистке продуктов и жидких отходов можно осуществлять сорбционным методом.

Целью работы является исследование возможности сорбционного разделения палладия и родия из солянокислых растворов на волокнистом ионите Фибан А-6, содержащем этилендиаминовые группы (Институт физико-органической химии Академии Наук Беларуси) [1]. Исследуемый сорбент получен путем полимераналогичных превращений полиакрилонитрильных волокон.

Эксперименты по сорбции палладия(II) и родия(III) проводили в статических условиях. Концентрацию элементов в растворах варьировали от 10^{-4} до 10^{-2} моль/л. Отношение навески волокна (г) к объёму раствора (мл) составляло 1 : 1000.

Изучено влияние кислотности раствора на извлечение палладия и родия сорбентом Фибан А-6 в диапазоне концентраций соляной кислоты от 0,5 до 4 моль/л.

При выбранной оптимальной для сорбции палладия(II) кислотности раствора 0,5 ммоль/л методом ограниченного объема раствора исследована кинетика сорбции палладия. Получены интегральные кинетические кривые его сорбции. Показано, что волокнистый материал Фибан А-6 обладает высокими кинетическими характеристиками по отношению к палладию: время установления полуравновесия сорбции палладия из солянокислых растворов составляет 20 мин.

Таким образом, волокнистый ионит Фибан А-6 может быть использован для извлечения палладия из солянокислых растворов. Родий в выбранных условиях не сорбируется, и его присутствие в растворе в концентрации 10^{-3} моль/л не оказывает влияния на сорбцию палладия.

[1] Солдатов В.С., Сергеев Г.И. Волокнистые иониты – перспективные сорбенты для выделения ионов тяжелых металлов из водных растворов // Журн. Всесоюзн. хим. общества. 1990. - № 1. - С. 101-106.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРОПЛАТИНАТА АММОНИЯ С АММИНИРУЮЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

¹Венедиктов А.Б., ¹Коренев С.В., ²Мамонов С.Н., ²Иванова Л.В., ¹Громилов С.А.,
¹Васильченко Д.Б.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Открытое акционерное общество

«Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова», Красноярск, Россия
venedik@niic.nsc.ru

Гексахлороплатинат(IV) аммония (ХПА) по-прежнему является основным веществом для получения кондиционной платины в классическом аффинаже металла. Сведения о превращениях комплекса в аммиачных растворах, которые в этой работе названы амминированием, крайне ограничены и неполны.

Так, до сих пор оставались неизученными состав, выход и физико-химические свойства фосфорнокислой соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$, выпадающей в осадок при кратковременном нагреве аммиачной суспензии ХПА в присутствии Na_2HPO_4 . Данная операция, описанная в 1926 г., является первоначальной стадией синтеза $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ – соли Чугаева, названной в честь автора этой великолепной методики.

Детальное изучение продуктов вышеупомянутой реакции методами РФА, ДТА, элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии показало следующее. Образующееся на первой стадии синтеза соединение имеет состав $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**I**). Выход вещества в зависимости от изменения условий реакции составляет 92–96 %. По сравнению с хлоридной солью, комплексный катион фосфатного производного имеет различие в кристаллической структуре, которая для (**I**) изучена впервые. Разительно отличаются ИК-спектры сравниваемых соединений, что вызвано наличием сильных водородных связей в (**I**). При модифицировании состава амминирующих смесей получены ранее неизвестные комплексы Pt(IV) хлороамминного ряда.

Очень интересны результаты, полученные при обработке пульпы ХПА твердым бикарбонатом аммония ($C_{\text{Pt}} = 0,5\text{--}2$ М, мольное отношение $\text{NH}_4\text{HCO}_3 : \text{Pt} = 10\text{--}30$). Оказалось, что этот процесс довольно сложно зависит от температурных и концентрационных условий, происходит по неизвестному пока механизму, но открывает принципиально новые и эффективные возможности амминирования. Так, при $t=80\pm 5$ °С ХПА полностью переходит в раствор за время не более 30 мин. Полнота этой реакции не менее 99,8 %. Наблюдаемые в спектрах ЯМР ^{195}Pt и ^{14}N сигналы не идентифицируются в рамках имеющихся данных о хлоро-, гидроксо- и аква-амминах Pt(II), а также комплексах Pt(IV) состава $[\text{PtCl}_n(\text{OH})_{6-n}]^{2-}$ и $[\text{PtCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(4-n)-}$ ($n=0\text{--}6$). Отмеченный способ амминирования может быть перспективен для определенных технологических переделов.

РАЗРАБОТКА И ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ СМОЛЫ PUROGOLD ДЛЯ СОРБЦИИ ЗОЛОТА

Волков В.П., Мутьев А.М., Никитин Н.В., Мещеряков Н.М.
ЗАО НПО ГПС, Москва, Россия
NPOGPS@mail.ru

Практика работы золотоизвлекательных предприятий России и стран СНГ, применяющих для сорбции золота из цианидсодержащих сред смолу АМ-2Б, показала, что наряду с высокими сорбционными свойствами этот ионит имеет ряд существенных недостатков, связанных в первую очередь с трудностью ее регенерации. В процессе регенерации смолы, состоящей из восьми операций общей продолжительностью до 200 ч, резко меняется кислотность среды (от щелочно-цианидной до кислотнотиомочевинной с последующей обработкой щелочью с концентрацией NaOH 40-50 г/л), что значительно влияет на ослабление прочности химической структуры смолы.

Работы по синтезу ионитов, не требующих кислоты и тиомочевины для их регенерации, были начаты во ВНИИХТе в начале 1990-х гг., однако вследствие финансовых затруднений в середине 1990-х гг. были приостановлены.

С 1996 г. усилиями ЗАО НПО ГПС в тесном сотрудничестве с представительством фирмы Purolite Int. Ltd эти работы были продолжены и приняли направленный интенсивный характер. До 2000 г. было синтезировано и испытано более 150 образцов смолы нового класса. По результатам испытаний были выбраны лучшие образцы и разработана технологическая схема сорбции золота из производственных цианидсодержащих сред с их применением. В 2001 г. в опытном цехе Навоийского горно-металлургического комбината были проведены полупромышленные испытания.

В 2006 г. на предприятии ОАО «Покровский рудник» были проведены опытно-промышленные испытания двух образцов новой смолы под общим названием PuroGold для сорбции золота из растворов кучного выщелачивания (КВ). В течение более чем 2 мес. было переработано более 10 тыс. м³ продуктивных растворов, проведено 7 циклов сорбции-регенерации. Регенерацию насыщенной смолы осуществляли раствором 20 г/л NaCN + 5 г/л NaOH при $t = 60^{\circ}\text{C}$. Товарные регенераты направляли в технологический процесс на золотоизвлекательной фабрике (ЗИФ). Полученные технологические показатели испытаний показали высокую эффективность применения смолы PuroGold для сорбции золота из продуктивных растворов КВ.

Результаты этих испытаний послужили основанием для принятия решения о промышленном применении смолы типа PuroGold в технологии извлечения золота из руд на новом золотодобывающем предприятии ЗИФ «Пионер» (Амурская обл.)

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РОДИЯ (III) ИЗ ХЛОРИДНО-СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ НА НЕКОТОРЫХ АНИОНИТАХ

Глебова А.С., Кононова О.Н.
Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
glebovaas@yandex.ru

В последние годы наблюдается увеличение потребления благородных металлов, в связи с чем возрастает необходимость их извлечения из вторичного сырья, в частности, из отработанных катализаторов. Одним из наиболее перспективных способов извлечения и концентрирования благородных металлов считается сорбционный с использованием ионитов, характеризующийся высокой эффективностью, избирательностью и экологической безопасностью.

Модельный раствор родия готовили методом спекания с пероксидом бария. Концентрацию родия (III) в хлоридно-сульфатных растворах определяли фотометрическим методом с хлоридом олова (II). Рабочая концентрация контактирующих растворов по родию составляла 0,5 - 5 ммоль/л, что соответствовало их содержанию в реальных растворах отработанных катализаторов.

Объектами исследования были выбраны иониты различной физической и химической структуры: сильноосновные макропористые аниониты Purolite A 500, Lewatit MP 600 и A 530, сильноосновный гелевый анионит АВ-17-8, среднеосновный макропористый анионит АМ-2Б, слабоосновный пористый анионит АН-82-10П, и ионит комплексобразующего типа Purolite S-985.

Проведены исследования сорбции родия (III) из свежеприготовленных и выдержанных в течение 3-х месяцев хлоридно-сульфатных растворов при различных молярных соотношениях 0,5 М растворов HCl и H₂SO₄ (1:1, 1:2, 1:4, 5:1). Выяснено, что разное соотношение кислот практически не влияет на степень извлечения родия (III), которая составляла 99,6-99,8%. Для всех изученных нами систем были сняты изотермы сорбции родия, которые носят выпуклый характер, свидетельствующий о селективности ионитов по мере протекания ионообменного процесса. Исследованы также кинетические свойства изучаемых ионитов. За 30 мин происходит насыщение ионитов родием из свежеприготовленных растворов 37 – 44 % от их СОЕ, а из выдержанных – 28 – 40 %.

По своей сорбционной способности к родию в хлоридно-сульфатных системах изучаемые иониты можно расположить в следующем ряду:

Purolite S-985 > Purolite A 530 ~ АМ-2Б.

Эти иониты могут быть рекомендованы к применению в технологических схемах.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБИРОВАННОЙ H_2PtCl_6 НА ПОВЕРХНОСТИ
ОКИСЛЕННОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА МЕТОДАМИ РАСТРОВОЙ
ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОЙ
РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

¹Головизин В.С., ¹Левченко Л.М., ²Саланов А.Н., ²Серкова А.Н.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

Модификация углеродных материалов нашла широкое распространение благодаря тому, что с ее помощью можно направленно изменять свойства их поверхности. Одним из таких способов является окисление. В качестве матрицы был выбран углеродный мезопористый композиционный материал «Техносорб» (УМ), который был окислен в течение часа в потоке воздуха при $t=450$ °С.

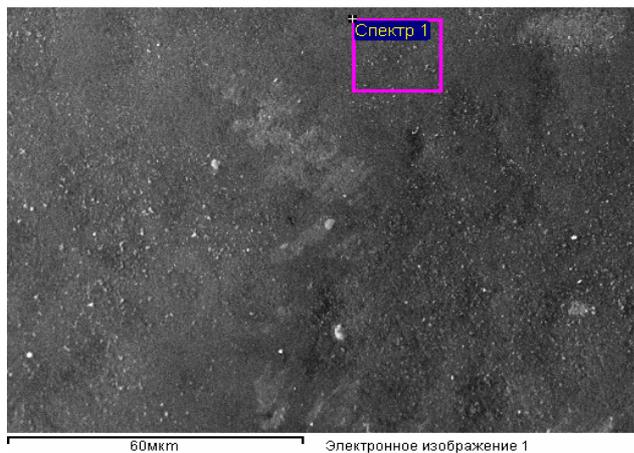
Сорбцию на окисленном УМ проводили в статических условиях при часовом контакте сорбента с раствором H_2PtCl_6 в соотношении 1г : 50 мл. Концентрацию металла в исходном и конечном растворе определяли спектрофотометрически при помощи хлорида олова (II) на приборе «Specord M-40».

Однако сложность вызывало исследование химического состава сорбированного комплекса платины на поверхности УМ. Широко распространенный метод ИК-спектроскопии теоретически давал возможность обнаружить платину на УМ, однако получение спектров оптически непрозрачных УМ затруднено вследствие большой потери инфракрасной радиации при рассеянии сплошного фона поглощения, таким образом, данные спектроскопии УМ могли служить только вспомогательным методом. Метод дифракции тоже не давал четкого представления о наличии комплексов платины на поверхности УМ.

Исследование методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии химического состава сорбированных комплексов платины и морфологии поверхности окисленного УМ напротив оказалось информативным.

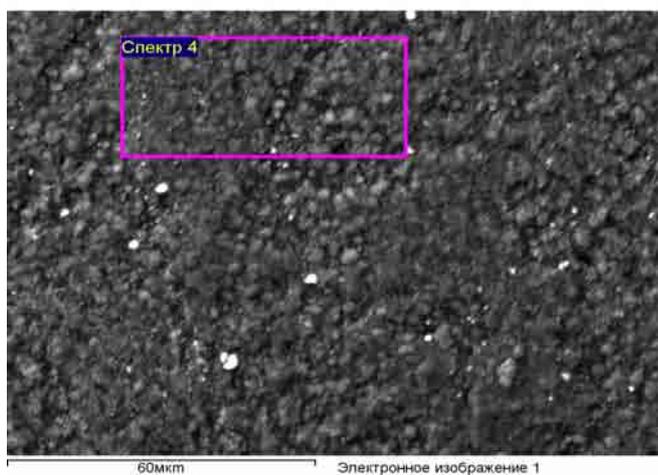
На рис.1 представлены микрофотографии окисленного УМ и таблицы химического анализа до, и после сорбции комплекса H_2PtCl_6 . На микрофотографиях хорошо прослеживается изменение морфологии поверхности УМ после сорбции H_2PtCl_6 . Из таблиц следует, что в процессе сорбции H_2PtCl_6 на поверхности УМ менялось соотношение платины и хлора от 1:6 в растворе до 1:4 на поверхности. Это может быть связано с изменением заряда платины или с изменением состава лигандов в сорбируемом комплексе. Данные, полученные с помощью РЭМ и ЭДС, могут помочь в установлении механизма сорбции комплексов платины на поверхности окисленных УМ.

А.



Элемент	Весовой %	Атомный%
С К	95.51	96.67
О К	4.29	3.26
S К	0.20	0.08
Итоги	100.00	

Б.



Элемент	Весовой %	Атомный%
С К	91.82	95.21
О К	5.51	4.29
Cl К	1.14	0.40
Pt М	1.53	0.10
Итоги	100.00	

Рис. 1. Химический состав окисленного УМ: а) –до сорбции. б) – после сорбции.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ ХЛОРОКОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II,IV) И ПАЛЛАДИЯ(II) НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТАХ

Головизин В.С., Левченко Л.М.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

Применение модифицированных сорбентов на основе углеродных материалов для извлечения металлов платиновой группы из производственных растворов представляет большой интерес для исследования и позволяет повысить степень извлечения благородных металлов. Данная работа посвящена изучению сорбционных свойств углеродного материала (УМ) марки Техносорб и эффективности использования его модификаций для извлечения платины и палладия из модельных хлоридных растворов. Эксперименты по сорбции H_2PtCl_6 , K_2PtCl_4 , K_2PdCl_4 проводили в статических условиях. Концентрацию Pt и Pd в растворах варьировали от 10^{-4} до 10^{-2} моль/л. Были изучены сорбционные свойства следующих УМ: УМ – исходный Техносорб, УМ 450 – окисленный кислородом воздуха при $450^{\circ}C$, УМ 70-30 – окисленный 30 %-ной H_2O_2 при $70^{\circ}C$, УМ-J – модифицированный йодом, УМ-ТОА – модифицированный $C_{24}H_{51}N$, УМ-ОА – модифицированный $C_6H_5NH(CH_2)_7CH_3$. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Статическая сорбционная емкость, ммоль/г

	УМ	УМ 450	УМ 70-30	УМ-J	УМ-ТОА	УМ-ОА
H_2PtCl_6	0,21	0,5	0,45	0,5	0,3	0,25
K_2PtCl_4	0,05	0,03	0,17	0,12	0,13	0,12
K_2PdCl_4	0,06	0,07	0,32	0,22	0,26	0,4

* Исходная концентрация Pt и Pd= 10^{-2} моль/л; ошибка определения 0,5%.

Показано, что модифицированные углеродные материалы обладают также высокими кинетическими характеристиками: время установления равновесия сорбции из солянокислых растворов составляет от 15 до 30 мин. Максимальная сорбционная емкость в случае H_2PtCl_6 характерна для сорбентов УМ-J, УМ-450, УМ 70-30; для K_2PtCl_4 – это УМ 70-30, УМ-ТОА, УМ-J; для K_2PdCl_4 – УМ 70-30, УМ-ТОА, УМ-ОА. Таким образом, модифицированные сорбенты на основе Техносорба могут быть перспективны для извлечения платины и палладия из солянокислых растворов.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПАЛЛАДИЯ (II) ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ СРЕД АНИОНООБМЕННИКАМИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

Горяева Н.Г., Кононова О.Н.

ФГОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия

В связи с растущим потреблением палладия в промышленности, технологии и медицине актуальна разработка эффективных методов извлечения его из вторичных источников. Ионный обмен как метод концентрирования является при этом одним из наиболее эффективных. В качестве объектов исследования были выбраны ионообменники различного типа: отечественные (АВ-17-8, АН-251, АН-25, АНКФ-5) и зарубежные марки Purolite (S-985, А-500, А-530, А-300, S-108), среди которых аниониты АВ-17-8, А-530 и А-500 – сильноосновные первого, а А-300 – второго типов; АН-25 и АН-251 – низкоосновные, содержащие пиридиновый азот; S-985 низкоосновный анионит, содержащий полиаминные группы; хелатный анионит S-108 с комплексными аминами и амфолит АНКФ-5 с пиридиновым азотом и фосфоновокислыми группами.

В работе исследовано извлечение палладия (II) из азотнокислых растворов (рН=2) с концентрацией Pd (II) $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. По полученным данным для исследуемых сорбентов составлены следующие ряды сорбируемости: S-985>А-530>А-500~АВ-17-8>А-300 > АН-251>S-108>АНКФ-5>АН-25; все аниониты показали высокую степень извлечения.

Для установления механизма сорбции использовали данные ИК-спектроскопии исследуемых сорбентов разных типов (S-985, АВ-17-8, АН-251). Из ИК-спектров следует, что для всех анионитов наблюдаются интенсивные пики в диапазоне $1400-1300 \text{ см}^{-1}$ характерном для колебания NO_3^- -групп в составе комплекса $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]^-$, т.е. при сорбции на данных анионитах осуществляется ионный обмен.

Для анионита АН 251 перераспределение интенсивностей в области валентных колебаний пиридинового кольца $1700-1400 \text{ см}^{-1}$, говорит о возможном комплексообразовании палладия с пиридиновым азотом.

Для Purolite S-985 возможно также и комплексообразование, проявляющееся уменьшением интенсивности пиков в области валентных колебаний $-\text{NH}_2$ - $1550-1530 \text{ см}^{-1}$ и $-\text{CH}_3$ - $1450-1420 \text{ см}^{-1}$ групп, а увеличение интенсивности пика в области 771 см^{-1} и появление полос 822 см^{-1} и 711 см^{-1} говорит о возможности образования внутрикоординационных соединений.

Из представленных данных следует, что палладий сорбируется анионитами, как по ионообменному механизму, так и с образованием комплексов.

ПРОИЗВОДСТВО ПРОДУКЦИИ ИЗ ИРИДИЯ НА ЗАО «УРАЛИНТЕХ»

Ермаков А.В., Кузьменко Г.Ф., Богаченко С.Г.
ЗАО «Уральские Инновационные Технологии», Екатеринбург, Россия

Одно из приоритетных направлений ЗАО «УРАЛИНТЕХ» - изготовление изделий из иридия – металла, обладающего уникальными физико-химическими свойствами: прочностью, химической инертностью в агрессивных средах, жаропрочностью и жаростойкостью. Такой набор уникальных свойств делает этот металл и его сплавы наиболее сложными в обработке из всех драгоценных металлов.

Из всех известных в настоящее время способов получения иридиевых изделий только металлообработка с помощью пластической деформации и последующей электродуговой сварки заготовки, полученной электронно-лучевой плавкой, позволяет получать всю номенклатуру изделий из иридия максимально высокого качества. Данная технология используется в нашей компании для изготовления из иридия и его сплавов слитков, пластин, проката, фольги, прутков, проволоки, дисков, тиглей и других сварных изделий, электродов свечей зажигания.

Одно из основных применений иридия - использование его в качестве контейнерного материала в производстве оксидных монокристаллов: галлийгадолиниевых и алюмоиттриевых гранатов, сапфиров, лангаситов, лангоситов, температура выращивания которых колеблется от 1500°C до 2100°C, процесс протекает в нейтральной или слабоокислительной атмосфере в течение нескольких суток, а при кристаллизации оксидного расплава тигель испытывает значительные механические нагрузки.

При производстве оксидных кристаллов применяются методы Чохральского, Бриджмана, Степанова, при этом используется разнообразнейшая по геометрии оснастка из иридия. Кроме непосредственно цилиндрических или конических сварных тиглей диаметром от 40 до 240 мм, высотой от 20 до 240 мм мы изготавливаем тепловые экраны различной конфигурации, затравкодержатели, фильтры и другие изделия по чертежам заказчика. Сравнительные данные, полученные при эксплуатации тиглей, подтверждают, что стойкость изделий, изготовленных методом металлообработки из плавленной заготовки, превышает стойкость гальванопластических изделий на 40% - 300% в зависимости от условий эксплуатации.

ЗАО «УРАЛИНТЕХ» изготавливает из иридия и его сплавов: прокат толщиной от 10 до 0,1 мм; проволоку диаметром до 0,1 мм; диски диаметром от 2 до 4 мм и толщиной от 0,1 до 0,5 мм, используемые в дефектоскопии и медицине; цилиндры, применяемые в качестве электродов свечей зажигания; тигли и прочие сварные конструкции для выращивания оксидных кристаллов.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АДСОРБЦИИ БЕТА-ДИКЕТОНАТОВ ПАЛЛАДИЯ (II)

¹Жукова И.Н., ¹Прозоров П.А., ¹Семянников П.П., ¹Игуменов И.К., ²Головнев И.Ф.
¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
²Учреждение Российской академии наук Институт теоретической
и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск, Россия
zhukova@niic.nsc.ru

Настоящая работа посвящена разработке подходов и методологии исследования процессов адсорбции летучих соединений металлов с органическими лигандами на поверхностях.

В рамках метода молекулярной динамики предложен подход к описанию процессов адсорбции на структурированной поверхности молекул прекурсоров с реальной молекулярной геометрией. Для описания взаимодействия атомов в молекуле использовался модифицированный многочастичный потенциал, позволяющий описывать энергоперенос между различными колебательными модами и степенями свободы молекулы. Для описания взаимодействия атомов подложки из кремния использовался потенциал Стиллинджера-Вебера для кремния, а между атомами подложки и атомами молекулы – модифицированный потенциал Букингема. Это позволило детализировано учесть энергоперенос между степенями свободы молекулы и подложки.

Проведено численное исследование адсорбции бис-гексафторацетилацетоната палладия на поверхность кремния в зависимости от начальных параметров молекулы и подложки.

Разработана масс-спектральная методика экспериментального исследования адсорбции основанная на анализе движения пара вещества в реакторе в приближении многократных столкновений с поверхностью.

Разработана высоковакуумная установка по исследованию взаимодействия модулированных молекулярных пучков с подложкой с использованием лазерного эллипсометра (LEF - 72).

Исследована зависимость процесса адсорбции металлорганического комплекса бис-трифторацетилацетоната палладия ($\text{Pd}(\text{tfa})_2$) от температуры поверхности кремниевой подложки при постоянной интенсивности падающего молекулярного пучка. Исследована зависимость процесса адсорбции $\text{Pd}(\text{tfa})_2$ от интенсивности молекулярного пучка при постоянной температуре кремниевой подложки.

ГИДРОЛИТИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АФФИНИРОВАННОГО СЕРЕБРА

Журавлева С.С., Герасимова Л.К., Востриков В.А., Ильяшевич В.Д.

Открытое акционерное общество

«Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова», Красноярск, Россия

vostrikov@knfmp.ru

Совершенствование существующих и разработка новых технологий получения аффинированного серебра, несомненно, остается одним из актуальных вопросов металлургии благородных металлов.

Целью настоящей работы стала разработка гидрометаллургического способа получения серебра высокой степени чистоты, альтернативного электролитическому рафинированию. Исходным сырьем в данном случае служили продукты переработки полиметаллических руд с содержанием ценного компонента (50 – 80) %.

Серебросодержащие концентраты, в которых помимо основного компонента присутствует значительное количество неблагородных металлов, в частности, медь (до 10%), свинец (до 4%) и цинк (до 15%), на первом этапе подвергали азотнокислному выщелачиванию. Гидролитическое восстановление серебра ведут непосредственно из полученных азотнокислых растворов, что является ключевым моментом в технологии. В качестве восстановителя предложено использовать сульфит натрия, широко распространённый реагент в гидрометаллургии благородных металлов. Полученный в результате восстановления порошок содержит 93-95% серебра, до 3-4% свинца и незначительное количество примесей меди и селена.

Отметим, что проведение дополнительных операций отмывки серебра в кислотах и последующая плавка позволяют получить металл более высокого качества.

Экспериментально установлены параметры проведения процесса: определен необходимый расход реагента, оптимальное значение рН азотнокислого раствора, температура процесса и т.д. Кроме того, на основании полученных в ходе работы зависимостей, сделана попытка установить последовательность химических превращений, протекающих в данной системе.

Полученное указанным способом серебро полностью удовлетворяет требованиям ГОСТ 28595-90 и содержит >99.99 % ценного компонента.

ПЕРЕРАБОТКА ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО СУЛЬФИДНОГО СЫРЬЯ

Иванова Л.В., Вязовой О.Н.

Открытое акционерное общество

«Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова», Красноярск, Россия

info@knfmp.ru

В последние годы повышение мирового спроса на золото способствовало развитию золотодобывающей отрасли России, так с середины 90-х годов наблюдался рост добычи и переработки золотосодержащего сырья. На сегодняшний день ОАО «Красцветмет» перерабатывает 48 % всего добытого золота России. Завод сотрудничает с более чем 150 предприятиями - недропользователями из 11 регионов России. Золотосодержащие руды и в последующем обогащенные концентраты, поступающие на аффинажный завод, по вещественному составу характеризуются большим разнообразием.

В аффинажной практике часто используется процесс вскрытия продуктов способом гидрохлорирования, как процесс высокой химической активности. Рекомендуемые режимы процесса в значительной степени зависят от особенностей поведения хлорируемого сырья, в частности от формы нахождения, как целевого металла, так и металлов-примесей. При хлорировании золотосодержащих продуктов было замечено, что наличие сульфидной серы затрудняет вскрытие золота, тем больше, чем выше содержание серы. Сульфидные соединения могут присутствовать не только в первичном сырье, но и образовываться во вторичных продуктах в процессах технологической переработки.

Данная работа посвящена исследованию гидрохлорирования в солянокислых средах золотосодержащих продуктов в присутствии примесей сульфидных соединений металлов. Изучалось влияния сульфидов и серы на вскрытие золота при хлорировании его в растворе соляной кислоты. Основной составляющей продуктов хлорирования было золото чистоты 99,99 % и искусственно вводимые (до 50 %) добавки наиболее часто встречаемых в поступающем сырье сульфидных соединений (золота, меди, цинка, железа). В условиях экспериментов навеска золота и режимы хлорирования были одинаковы, менялась только добавка.

Полученные результаты показали, что наличие серы и сульфидов металлов снижают извлечение золота в раствор и затягивают процесс вскрытия материала. Наибольшее отрицательное влияние (снижение концентрации золота при одинаковой продолжительности хлорирования, увеличение продолжительности хлорирования для максимального извлечения золота в раствор) в исследуемых системах оказывало присутствие элементарной серы и сульфида золота. Присутствие сульфидов меди, цинка и железа тоже замедляло процесс перехода золота в раствор, но в меньшей степени. Так, в условиях эксперимен-

та концентрация золота в растворе за 1 ч хлорирования достигала 12,4 г/л при хлорировании индивидуальной системы золота металлического, 10,6 г/л при хлорировании золота с примесью сульфида меди и 4,4 г/л с примесью сульфида золота. По истечении 2 часов хлорирования разница становилась еще более значима: 35,0; 17,1 и 0,4 г/л соответственно. Это может быть объяснено тем, что в процессе хлорирования сера элементарная и сульфидная окисляется и проявляет восстановительные свойства. Сульфит-ион и диоксид серы, являются хорошими восстановителями золота, и, вероятно, в экспериментах частично восстанавливают золото из раствора, до тех пор, пока вся сера не окислится до сульфат-иона. Доказательством того, что в процессе хлорирования реализуется процесс восстановления золота, является морфология нерастворимого остатка от хлорирования индивидуального сульфида золота: частицы черного осадка сульфида золота покрыты тонким слоем металлического золота.

Т.о., сульфидные соединения и элементарная сера являются нежелательными примесями в процессе хлорирования золотосодержащего сырья.

О ВЛИЯНИИ СЕЛЕНА В АНОДАХ НА СОДЕРЖАНИЕ ПАЛЛАДИЯ В КАТОДНОМ СЕРЕБРЕ

Иванова Л.В., Мамонов С.Н., Прудникова Н.Г.

Открытое акционерное общество

«Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова», Красноярск, Россия

info@knfmp.ru

Классический способ аффинажа серебра – электрорафинирование серебряных сплавов. В технологических потоках по различным схемам переработки платиносодержащих концентратов, которая реализована на ОАО «Красцветмет», неизбежно в серебряные сплавы попадают платиновые металлы. При электрорафинировании таких сплавов формируются определенные требования по предельным содержаниям примесей в них.

При вовлечении в переработку на ОАО «Красцветмет» нового золотосеребряного сырья, в технологические потоки попали и новые примеси, появился ранее не присутствовавший элемент – селен, который обусловил и новые требования к составам анодов, особенно при получении продукции по требованиям ASTM. По ГОСТ 28595-90 на марку СрА-1 требование по сумме Pt и Pd определено не более 0,0010 %, селен как примесь не нормируется; по ASTM на высокую марку («grad 99,99») – требование по палладию не более 0,0010 % и по селену не более 0,0005 %.

В работе представлены результаты исследований и анализ практики электрорафинирования серебряных сплавов. Решающим фактором получения катодного серебра, удовлетворяющего ГОСТ по сумме платины и палладия и ASTM по селену, являются требования по предельному содержанию этих примесей в анодных серебрянных сплавах. В случае их совместного содержания в сплаве требования более жесткие по содержанию селена.

Стабильные результаты по качеству катодного серебра (получение марки СрА-1 с первого цикла электрорафинирования сплава) по ГОСТ и марки «grade 99,99» по ASTM при электрорафинировании серебряных сплавов при контролируемом содержании селена в анодах (не более 0,005 %) достигались с содержанием палладия не более 0,06 % при работе на плотностях 400-600 А/м², и с 0,01 % при 800-1000 А/м². Кондиционное катодное серебро получалось и при содержании палладия в анодах более 0,1 % (с концентрацией в производственном электролите 0,3 г/л Pd, в лабораторном эксперименте 0,5 г/л Pd) при катодной плотности тока 150-250 А/м², но при отсутствии примеси селена в анодном сплаве.

В присутствии значительных количеств селена в анодах минимальное содержание палладия в катодном серебре получить проблематично. При содержании селена в анодном сплаве более 0,005 % в катодном осадке возрастало содержание палладия, даже при минимальном содержании его в аноде.

Причиной может быть, как электрохимический аспект восстановления палладия на катоде в присутствии селена, так и физический – затрудненная отмывка осадка от электролита ввиду специфической морфологии осадка катодного серебра, к образованию которой приводило присутствие селена.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТХОДОВ АФФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА

¹Касиков А.Г., ¹Майорова Е.А., ¹Дрогобужская С.В., ²Богданов В.И.

¹*Учреждение Российской Академии наук Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского НЦ РАН, Апатиты, Академгородок, Россия*

²*Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов, Екатеринбург, Россия
kasikov@chemy.kolasc.net.ru*

При аффинаже некоторое количество благородных металлов остаётся в отработанных маточных растворах. Для предотвращения их безвозвратных потерь растворы кристаллизуют до сухих солей, которые представляют собой смесь хлоридов и нитратов натрия и аммония с содержанием в них БМ в г/т: Au до 30; Ag до 260; Pd 20-240; Pt 20-500; Rh 20-540; Ir 10-160; Ru 10-50.

Была изучена возможность переработки солей с целью получения концентратов БМ. Для этого соли предварительно растворяли в 1-молярной соляной кислоте, а затем проводили осаждение металлов методом цементации с использованием Fe, Al, Zn. Часть экспериментов была проведена при одновременной подаче в раствор гидразина, формальдегида или тиосульфата натрия. Установлено, что практически во всех случаях из раствора удалось полностью осадить лишь Pd. Степень извлечения остальных компонентов была ниже. Результаты цементации на Fe порошке показали, что максимальная степень извлечения БМ наблюдалась при дополнительном введении в раствор гидразина и составила: Pd >99.9; Au – 97; Pt – 85; Ag – 50; Rh – 33; Ru – 28; Ir – 16; Os – 14 %.

С целью повышения степени извлечения из растворов БМ использовали также Al и Zn с добавкой серосодержащего реагента. В результате степень извлечения Rh для некоторых растворов достигала 80 – 90 %. Извлечение остальных элементов в осадок также выросло и составило 90-99.9 % и только для Ir не превысило 85 %.

Контроль за содержанием платиновых металлов в растворах выщелачивания и растворах после переработки осуществляли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на квадрупольном приборе ELAN 9000 DRC-e (ф. Perkin Elmer).

В результате экспериментов удалось получить концентраты, содержащие более 5 % суммы благородных металлов и, в основном, растворы, допустимые для сброса.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ ШЛАМОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

¹Лапшин Д.А., ²Грабчак Э.Ф., ¹Кожанов А.Л., ¹Дылько Г.Н., ²Мамсик М.Ю.

¹Заполярный филиал «ГМК «Норильский никель», Норильск, Россия

²Норильский филиал «Институт «Норильскпроект»
ООО «Институт Гипроникель», Норильск, Россия

При переработке драгосодержащего сырья одной из основных проблем является доизвлечение редких платиновых металлов (РПМ) из «сбросных» растворов. Сложность извлечения РПМ заключается в том, что их концентрация в таких растворах на несколько порядков ниже, чем сопутствующих элементов, и присутствуют они в форме трудно извлекаемых, кинетически инертных аквагидрохсокомплексов.

Для извлечения РПМ из растворов путем автоклавного осаждения нами испытаны органические реагенты (ОР): формальдегид, муравьиная и щавелевая кислота. Исследование электронных спектров поглощения модельных растворов, образующихся при взаимодействии комплексов РПМ с ОР, свидетельствует об образовании промежуточных карбонильных комплексов, которые впоследствии разлагаются с образованием осадков, соответствующих металлов.

С использованием метода математического планирования эксперимента определены оптимальные параметры процесса, обеспечивающие максимальный переход РПМ в твердую фазу: температура, расход осадителя, продолжительность процесса. При проведении опытов использована матрица центрального композиционного плана 2-го порядка со звездным плечом, равным единице (приближенный Д-оптимальный план).

Разработанный способ апробирован в опытно-промышленном масштабе для извлечения РПМ из сульфатных ($C_{H_2SO_4}=60\div 80$ г/дм³), сульфатно-хлоридных ($C_{H_2SO_4}=20\div 40$, $C_{Cl^-}=5\div 15$ г/дм³) и хлоридных ($C_{Cl^-}=80\div 100$ г/дм³) промышленных растворов переработки электролитных шламов. Остаточная концентрация в растворе суммы платиновых металлов достигала <0.2 мг/дм³ при минимальном осаждении сопутствующих элементов (Ni, Cu, Fe, Se, Te, Pb, As, Sb, Bi). Достоинствами испытанных органических реагентов являются доступность, невысокая стоимость, отсутствие загрязнения конечных продуктов.

**РАЗРАБОТКА БЕЗАВТОКЛАВНОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ
ИРИДИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ
ПЕРЕРАБОТКИ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ШЛАМОВ**

¹Лапшин Д.А., ²Грабчак Э.Ф., ¹Литвяк М.А., ¹Бацунов К.А., ²Мамсик М.Ю.
¹Заполярный филиал «ГМК «Норильский никель», Норильск, Россия
²Норильский филиал «Институт «Норильскпроект»
ООО «Институт Гипроникель», Норильск, Россия

При переработке медных и никелевых электролитных шламов в ЗФ ОАО ГМК «Норильский Никель» образуются серноокислые медно-никелевые растворы, содержащие иридий до 60 мг/дм³. Его извлечение в виде селективного концентрата из таких растворов, вплоть до 2007г, осуществляли по технологии, включающей его гидролитическое концентрирование (по схеме нейтрализация – отделение кека нейтрализации – серноокислотное растворение) и автоклавное осаждение серосодержащими реагентами (тиокарбамидом, тиосульфатом натрия) при температуре более 150⁰С. В настоящее время, в связи с выводом из эксплуатации автоклавного оборудования, обрела актуальность задача безавтоклавного способа выделения иридия из растворов в виде селективного концентрата.

Извлечение иридия из серноокислых растворов, образующихся при переработке сырья, содержащего драгоценные металлы, представляет собой достаточно сложную технологическую задачу. Причиной этого является высокая кинетическая инертность его сульфаток комплексов, обусловленная их электронным строением, а так же склонностью к полимеризации. В связи с этим, перед проведением осаждения иридия осуществляли лабилизацию раствора посредством добавления хлорида натрия и выдержки при температуре 90 – 95⁰С с одновременным окислением гипохлоритом натрия. В результате проведения лабораторных исследований установлено, что при температуре 90-95⁰С иридий более чем на 80% может быть извлечён из такого раствора посредством комбинации реагентов, одновременно действующих на иридий как восстановитель и комплексообразователь (ксантановодород; тиосульфат натрия, совместно с медным или никелевым порошком). Полученные осадки легко поддаются гидрометаллургическому обогащению, в результате которого возможно получен селективный концентрат с содержанием иридия более 30%. На основании результатов лабораторных опытов разработана технологическая схема получения иридиевого концентрата, в настоящее время производится её опытно-промышленное опробование.

СОРБЦИЯ ПЛАТИНЫ И РЕНИЯ ИЗ ВЫСОКОЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

Лобанов В.Г., Радионов Б.К., Семина И.Н., Евдокимов А.В., Соловьев М.В.
*Уральский государственный технический университет УГТУ-УПИ,
Екатеринбург, Россия
lobanov-vl@yandex.ru*

Первой стадией утилизации некоторых видов обработанных катализаторов, содержащих металлы платиновой группы и рений, является разложение основы в расплавах щелочей. При выщелачивании спеков образуются высококонцентрированные, сложные по составу щелочные растворы. Товарной ценностью указанных растворов являются наличие в них рения 100-1000 мг/л и платины 10-100 мг/л.

Извлечение платины и особенно рения из подобных щелочносолевых рассолов технологически весьма сложная задача и решение ее традиционными методами малоэффективно. В работе исследовано сорбционное поведение рения и сопутствующих ионов на ионитах с различной природой функциональных центров. Использовали реальные растворы, полученные при переработке катализатора РБ-44У по щелочной технологии. Исходные растворы содержали 160 г/л NaOH, 130 г/л NaAlO₂, 0,5 г/л Mo⁶⁺, 0,5 г/л Re⁷⁺ и 15 мг/л Pt. Показано, что высокоосновные аниониты с фрагментами триметиламина и диметилэтаноламина селективно поглощают перренат-ион из высококонцентрированных щелочных растворов. Использование пиридиниевых оснований нецелесообразно вследствие неизбежной деструкции активных центров при раскрытии гетероциклического азота в сильно щелочной среде. Эпоксиполиаминовые аниониты проявляют сорбционное сродство к алюминат- и галлат-ионам, которые практически не поглощаются анионитами с четвертичными аммониевыми основаниями. Установлено, что десорбция рения осуществима крепкими растворами минеральных кислот, либо водносолевыми смесями, содержащими комплексоны.

На основании проведенных исследований предложены две принципиальные технологические схемы утилизации рения из щелочных растворов. Проверка таких схем в опытно-промышленных условиях показала перспективность получения рениевого концентрата из технологических отходов переработки катализатора.

ПЛАВКА ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ НА ВНУТРЕННИЙ КОЛЛЕКТОР

*Лобанов В.Г., Викулов В.И., Бахтияров Д.О., Соболева Ю.П.
Уральский государственный технический университет УГТУ-УПИ,
Екатеринбург, Россия
lobanov-vl@yandex.ru*

При гравитационном обогащении коренных руд получают концентраты с содержанием от 50 до 200 г/т, реже до 500 г/т золота. Такие концентраты перерабатывают преимущественно плавкой на медный или свинцовый коллектор на соответствующих заводах. Перечисткой указанных концентратов удается повысить содержание золота до 0,1-5%. Подобный богатый материал – «золотую головку» - стремятся переработать непосредственно на золотоизвлекательных фабриках с получением чернового золота или золото-серебряного сплава.

Основным компонентом гравитационных концентратов являются сульфиды железа и мышьяка. Перед автономной плавкой обогащенных концентратов в условиях ЗИФ на свинцовый коллектор проводят окислительный обжиг. Оксиды серы и мышьяка в этих условиях приходится выбрасывать в атмосферу или предпринимать дорогостоящие меры по их улавливанию. В этой связи представляет интерес восстановительная плавка сульфидных концентратов с получением двухфазной системы свинцовый коллектор – штейн. Наличие свинца в концентратах, в частности, в виде галенита упрощает процесс и позволяет классифицировать такую технологию, как плавка на внутренний коллектор.

В работе изучена возможность и доказана эффективность восстановительной плавки на внутренний свинцовый коллектор промпродукта обогатительной фабрики Березовского рудника. Концентрат содержал 0,2% золота, до 4% свинца в виде галенита и на 92% состоял из пирита. Оптимизированы состав шихты, температура и аппаратные особенности плавки. В лучших опытах извлечение золота в коллектор превышает 97%. Содержание золота в штейне не более 40г/т, что позволяет отгружать этот материал на медеплавильный завод. Предложен электрохимический метод выделения благородных металлов из полученного свинцового сплава. Выявленные возможности проверены опытно-промышленной плавкой. С использованием индукционной печи переработано 49 кг концентрата указанного состава.

КОЛЛЕКТИРОВАНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ СПЛАВАМИ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Лобанов В.Г., Соловьев М.В., Евдокимов А.В., Карлышев Н.В., Семина И.Н.
*Уральский государственный технический университет УГТУ-УПИ,
Екатеринбург, Россия
lobanov-vl@yandex.ru*

Большую долю сырья в металлургии вторичных платиновых металлов составляют отходы, представляющие собой многослойные или объемные металлокерамические системы, в частности отработанные катализаторы химической и нефтехимической промышленности, автомобильные катализаторы и др.

Плавка указанного сырья с коллектированием МПГ медью, никелем или свинцом на специализированных предприятиях обеспечивает более высокое извлечение в промпродукт, чем гидрометаллургические технологии. Вместе с тем, сложность и длительность последующего выделения платиновых металлов обуславливают высокие суммарные удельные затраты и позволяют рассматривать этот вариант экономически приемлемым только для относительно бедного сырья (не более 0,1%). Сырье с большим содержанием МПГ целесообразно перерабатывать по автономной технологии.

В настоящей работе проведены исследования по переработке некоторых видов металлокерамического сырья МПГ, в частности автомобильных катализаторов (нейтрализаторов), на различные коллекторы в условиях целевой автономной плавки. Ценным компонентом катализаторов являются платиновые металлы Pt, Pd, Rh; суммарное содержание МПГ 0,1%-0,5%.

В качестве металлов – коллекторов опробованы серебро, свинец, медь, никель, железо и их сульфиды. Подобран состав шихты, позволяющий получить при плавке жидкие шлаки на основе $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ для типовых видов керамических композиций $(\text{Al}_2\text{O}_3)_m \cdot (\text{SiO}_2)_n \cdot \text{MeO}$; где Me - La, Ce, Y, Zr, Ba в различных пропорциях.

В оптимальном температурном режиме испытанные коллекторы обеспечивают близкое извлечение МПГ. Важнейшее значение имеет соотношение масс коллектора и платиновых металлов. Для всех апробированных металлов-коллекторов это соотношение должно быть не более 5:1, извлечение МПГ в товарный сплав при этом составляет не менее 95%. По совокупности технико-экономических показателей предпочтение было отдано железному коллектору. С использованием установленных закономерностей переработана опытная партия катализаторов объемом 1,4 т. При переработке железистого сплава получен концентрат МПГ.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА С МАКРОКОЛИЧЕСТВАМИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Лобанов В.Г., Соловьев М.В., Евдокимов А.В., Карлышев Н.В., Семина И.Н., Гусев А.Н.
*Уральский государственный технический университет УГТУ-УПИ,
Екатеринбург, Россия
lobanov-vl@yandex.ru*

Использование железа в качестве коллектора при плавке сырья, содержащего платиновые металлы, имеет очевидные преимущества. При переработке типичных видов вторичного сырья, в частности, катализаторов, продуктом плавки является высококремнистый чугун с содержанием платиноидов от 1 до 5%. Фазовый анализ показал, что в составе получаемого сплава имеются Fe_3C , SiC и свободный углерод.

Растворение таких сплавов для выделения МПГ в шлам существенно осложняется пассивацией поверхности плотным слоем углерода и карбида кремния.

Проведены исследования по гидрометаллургическому выделению МПГ из товарного железистого сплава химическим и анодным растворением в сернокислом и комбинированном электролитах. Потенциодинамическими исследованиями сплавов, содержащих 1,5% платины, палладия и родия в сумме в сернокислых электролитах, установлена область потенциалов активного окисления железа. Изучено влияние концентрации серной кислоты и железа в электролите, температуры и характера поляризации на кинетику процесса. Выявлены лимитирующие стадии, основными из которых являются диффузия продуктов окисления железа через поверхностный слой, обогащенный углеродом и платиновыми металлами. Для интенсификации процесса использовали нестационарные токи. С учетом выявленных закономерностей предложено аппаратное оформление процесса.

В ходе полупромышленных испытаний переработано более 1 т катализатора со средним содержанием 0,25% суммы Pt, Pd и Rh. Получен концентрат с суммарным содержанием МПГ более 47% для переработки на аффинажном заводе. Сквозное извлечение платиновых металлов в товарный продукт составил 94%.

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЁННОГО СПЛАВА ПЛЗЛ5,
ИЗДЕЛИЙ ИЗ НЕГО И РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИИ**

¹Мазалецкий А.Г., ²Стихарев Р.А.

¹Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов (ОАО «ЕЗОЦМ»),
В. Пышма, Россия,

²ОАО «Сухоложцемент», Сухой Лог, Россия
ost@mail.ur.ru

На ОАО «ЕЗОЦМ» активно разрабатывались технологии получения дисперсно-упрочнённых материалов металлов и сплавов платиновой группы, золота и серебра. Одним из направлений была технология получения дисперсно-упрочнённого сплава ПЛЗЛ5. Сплав ПЛЗЛ5 широко используется при изготовлении лабораторной посуды для плавки проб на цементных заводах. Однако, этот сплав труден в обработке, а также не устраивала и стойкость изделий из него при эксплуатации.

Разработанная технология, включающая легирование сплава, его диспергирование, внутреннее окисление, компактирование и изготовление изделий, позволила получить изделия в виде цельнотянутых тонкостенных тиглей и штампованных подложек, которые при эксплуатации показали хорошие показатели по стойкости. Так тигли типа Т100-7 из дисперсно-упрочнённого сплава находятся в работе уже более двух лет, тогда как такие же тигли из обычного ПЛЗЛ5 выходят из строя через несколько месяцев. Кроме того, дисперсно-упрочнённый материал показал кроме высоких прочностных свойств, высокую пластичность, что позволило провести глубокую вытяжку, значительно повысив выход годного при изготовлении изделий.

Положительный эффект достигнут благодаря накопленному на заводе опыту по разработке и получению дисперсно-упрочнённых материалов, что позволило подобрать оптимальный состав сплава, режимы окислительного отжига и термообработки материала при изготовлении изделий.

При разработке технологии контролировались однородность состава, проводились металлографические исследования материала, а также осуществлялся контроль степени окисления циркония по специально разработанной методике.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ МАТОЧНЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОНЦЕНТРАТОВ И ПРОМПРОДУКТОВ АФФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Миронкина Н.В., Рюмин А.И.
Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
mironkinanv@mail.ru

Основным методом извлечения металлов платиновой группы (МППГ) из маточных растворов аффинажного производства является цементация МППГ порошком железа. Этот способ дает хорошие результаты, но его недостатками является применение дорогостоящего товарного реагента, восстановление сопутствующих цветных металлов, а также существенное загрязнение растворов солями железа.

Экспериментально оценена перспективность и эффективность использования вместо порошка железа некоторых промпродуктов и концентратов аффинажного производства. Основой этих материалов являются элементы, более электроотрицательные, чем МППГ. В качестве объектов выбраны маточные растворы от осаждения соли платины (ГХПА) и соли палладия (ДДП). Составы растворов (г/л):

	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Σ
Осаждение ГХПА	0,11	0,05	0,14	0,10	0,002	0,42
Осаждение ДДП	0,43	0,26	0,51	0,03	0,11	1,34

В качестве реагентов испытаны: концентрат Pt,Pd,Rh на основе Fe-Ni сплава (Σ МППГ=10%), Ag-Zn цементат (50% Ag, 16% Zn), сплав на основе халькогенидов (Σ МППГ=0,75%), тяжелый сплав металлов (Σ МППГ=34%), медный цементат (Σ МППГ=0,3%). При использовании этих продуктов достигается двойной эффект обогащения как за счет извлечения МППГ из маточного раствора, так и за счет вывода из бедных продуктов цветных металлов в раствор.

Наиболее эффективными для извлечения МППГ из растворов осаждения соли платины являлись медный цементат и тяжелый сплав, обеспечивая в оптимальных условиях 95-98% извлечения Pt,Pd и 90-95%Rh. При расходе 15-20 г/л раствора остаточная концентрация Σ Pt,Pd,Rh не превышает 20мг/л. Ir полностью остается в растворе, что целесообразно с точки зрения селекции его от остальных МППГ. Для маточных растворов осаждения соли палладия наиболее эффективен медный цементат, обеспечивающий извлечение Pt и Pd на 92-99%. Rh, Ir, Ru при этом остаются практически полностью в растворе.

МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ПЫЛЕЙ ЭЛЕКТРОФИЛЬТРОВ АФФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Миронкина Н.В., Рюмин А.И.

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
mironkinanv@mail.ru

Ряд цветных металлов, таких как свинец, олово, мышьяк, селен, теллур, в пирометаллургических процессах переработки концентратов и промпродуктов благородных металлов (БМ) в большей степени концентрируются в пылях и создают большие проблемы с незавершенным производством. К таким бедным промпродуктам аффинажного производства относится и пыль электрофильтров, которая содержит до 1% МПГ и до 10% Ag.

Одним из самых проблемных элементов является свинец, содержание которого в пылях может достигать 30%. Для исследования эффективности выделения неблагородных элементов был взят типовой концентрат пыли электрофильтров (ПЭФ) одного из аффинажных предприятий, дополнительно отмытый водой. Состав концентрата ПЭФ (%): 1,6 Σ МПГ, Au; 7,0 Ag; 11,5 Pb; 2,2 Cu; 3,1 As.

Первоначально была проверена щелочь (NaOH), как реагент для селективного извлечения из концентрата пыли NH_4Cl и ряда примесных элементов. Процесс проводили при температуре 95-100°C в течение 1,5ч. При концентрации щелочи от 80г/л до 220г/л извлечение свинца достигло только 30%, As около 15%, а извлечение Cu не превысило и 5%.

Использование ацетата натрия в качестве реагента для выщелачивания примесных элементов не дало положительных результатов, т.к. концентрация примесных элементов, в том числе и Pb, в растворе не превышала сотых долей г\л. При использовании этилендиамина концентрация Pb и Cu достигла всего 1,5-2,0 г\л.

Далее был опробован метод выщелачивания цветных металлов в растворах хлорида натрия. При использовании нейтрального раствора NaCl извлечение свинца не превышает 7,5%. Дальнейшие эксперименты проводили в кислом растворе NaCl, варьируя концентрацию HCl. Концентрация свинца (10-13г/л) в растворе мало зависит от его кислотности. Концентрация меди, олова и мышьяка изменяется преимущественно в пределах 1-3г/л. Для условий, приближенных к оптимальным, степень перехода в раствор составляет (%): 55-80 Pb, 40-60 Cu, 25-60 As. Преимуществом NaCl является его нетоксичность, дешевизна и возможность использования в обороте.

НОВЫЕ СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В.

*Учреждение Российской академии наук Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия
polyorgs@mail.ru*

Сорбционные процессы являются основой многих технологических схем выделения ценных компонентов из природных и промышленных объектов. Проблема селективного выделения платиновых металлов из растворов сложного состава актуальна в течение многих лет. Это обусловлено необходимостью выделения ценных компонентов при переработке техногенных платиносодержащих материалов, а также при выявлении потенциальных минерально-сырьевых ресурсов благородных металлов. Основой развития высокоэффективных методов выделения и концентрирования платиновых металлов является разработка новых селективных сорбентов, полученных с использованием перспективных материалов и альтернативных способов синтеза.

В настоящей работе представлены данные по сорбционной способности новых сорбционных материалов, полученных термостабилизацией полиакрилонитрила в условиях микроволнового нагрева. Результаты свидетельствуют о перспективности использования полученных сорбентов для избирательного извлечения платиновых металлов из солянокислых и азотнокислых растворов сложного состава, в частности, для выделения палладия из растворов, образующихся при переработке отработавшего ядерного топлива.

*Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ
(грант МК-4303.2010.3).*

ПОЛУЧЕНИЕ РОДИЙ-РУТЕНИЕВОГО И ИРИДИЕВОГО КОНЦЕНТРАТОВ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ

Патрушев В.В.

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
pat55@mail.ru*

Выделение родий-рутениевого и иридиевого концентратов проводили из сульфатных растворов (модельных), аналогичных растворам ванн анодного растворения шламового цеха. Состав раствора, мг/л: 16,8 Ir; 8,8 Rh; 7,6 Ru; 0,12 Pt; 0,29 Pd; 0,06 Au; г/л: 0,34 Cu; 62,5 Ni; 60 H₂SO₄. Экстракцию проводили смесью первичного амина и жирной кислоты в керосине в течение 2 часов при температуре 55 °С при перемешивании из предварительно подготовленного сульфатного раствора, куда добавлена гидроперекись изопропилбензола. С целью насыщения органической фазы проведено пять циклов экстракции. При этом извлечение Rh и Ru из раствора составило 100 %, иридий полностью оставался в водной фазе. Цветные металлы не экстрагировались. В иридийсодержащий рафинат (I) добавляли 6 М соляную кислоту, обработанную гидроперекисью изопропилбензола и спиртовым раствором аскорбиновой кислоты. Извлечение иридия из рафината I было стабильным и составило 90–91 %, остаточное содержание иридия в рафинате II после экстракции иридия найдено 1,6–1,8 мг/л, соэкстракции меди и никеля не замечено. На стадии экстракции достигался фактор разделения родия, рутения, иридия от меди и никеля $\sim 10^5$; фактор разделения родия и рутения от иридия $\sim 10^6$.

Использование добавок к первичным аминам позволяет глубоко извлечь рутений и родий $\sim 100\%$ и более 90% иридия и получить селективные экстракты при существенно низких температурах (55–95 °С), исключить автоклавное оборудование. Необходимость ведения процесса экстракции родия, рутения и иридия аминами в присутствии добавок связана с инертностью их сульфатных комплексов. При низких температурах извлечь глубоко эти металлы невозможно. Введение добавок инициирует процесс: гидроперекись изопропилбензола – источник свободных радикалов, а обработанный солянокислый раствор – система с уже готовыми свободными радикалами. Из индивидуальных обогащенных экстрактов металлы можно выделить реэкстракцией смесью 25%-ного раствора аммиака и цинковой пыли при 20–22 °С. За один цикл реэкстракции из органической фазы извлекается 82,3 % иридия. Реэкстракция родия и рутения составляла соответственно 89,9 и 94,7%. После сернокислотной отмывки экстрагент сохраняет активность. В полученных концентратах – родий – рутениевом иридий не обнаружен, а в иридиевом не обнаружены родий и рутений.

ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ ИЗ НИТРИТНЫХ РАСТВОРОВ

Патрушев В.В.

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
pat55@mail.ru*

Важную роль в практике аффинажа и аналитической химии играют нитриты металлов платиновой группы (МПП). Их применяют в одном из наиболее известных методов отделения МПП от неблагородных – «нитровании», а также в методах разделения родия и иридия и отделения их от платины, палладия и рутения, основанных на различии свойств комплексных нитритов. При нагревании растворов комплексных хлоридов с избытком нитрита натрия образуются в случае палладия (II) и платины (II) комплексные нитриты $[\text{Me}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$, а в случае иридия (III) и родия (III) – $[\text{Me}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$. При реакции хлоридов рутения (IV) и платины (IV), помимо замещения ионов хлора на NO_2^- , происходит восстановление металлов до более низких степеней окисления. Комплексные хлориды рутения (III) при взаимодействии с NaNO_2 образуют нитрозонитриты типа $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4(\text{OH})]^{2-}$.

Нитрованию подвергались хлоридные растворы МПП после выделения из них платины и палладия, поступающие в аффинаж металлов –спутников с целью перевода платиноидов в нитритные комплексы. Раствор содержал Te , Bi , Pb , Cu , Ni , Fe , Se , Sb , Sn , As , Pt , Pd , Au , Ir , Rh , Ru , HCl . При нитровании неблагородные металлы перешли в гидраты, которые отделили фильтрованием. Из нитритных растворов при обработке хлористым аммонием был выделен в виде осадка амонийно-натриевый гексанитрит родия (АНГ) $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$. Кроме родия частично осаждается иридий.

После отделения осадка АНГ раствор направляли на осаждение первой соли рутения действием H_2SO_4 и NaCl . В результате были получены маточные растворы с высоким содержанием NaCl , NH_4Cl , NO_2^- , г/л: Pt 1,16, Pd 2,30, Rh 0,40, Ir 0,09, Ru 0,37, Au 0,09, из которых благородные металлы выделяют, как правило, в автоклавах. В нашей работе для выделения благородных металлов использовали смесь ронгалита и тиомочевины, которую вводили порциями через 20 мин. Общее время выдержки составило 80 минут. После такой обработки МПП и золото в растворе не обнаружены.

Разработанный способ позволяет при умеренных параметрах практически количественно извлечь благородные металлы из нитритных растворов.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ КИСЛЫХ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ

Патрушев В.В.

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
pat55@mail.ru*

Из сложных по составу кислых сульфатных растворов, содержащих цветные металлы и железо, глубоко извлечь платиновые металлы цементацией никелевым порошком не удается. Органические реагенты, такие как тиомочевина, бензидин, антипирин, ронгалит и др. применяют для осаждения из растворов комплексных хлоридов, а для других координационных соединений они не пригодны. Экстракция платиноидов аминами требует высоких температур, давления, сложной аппаратуры. В данной работе с целью осаждения платиновых металлов использовали сульфатный черный щелок, который является побочным продуктом целлюлозно-бумажного производства. Для осаждения благородных металлов применяли упаренный до 60 % сульфатный черный щелок Братского ЛПК. Активным агентом черного щелока является сульфатный лигнин, наиболее активный из всех видов лигнинов, т. к. в нем находится наибольшее количество карбоксильных групп, а также карбонильных, кетонных, фенольных, что способствует сульфатному лигнину вступать в реакцию с ионами платиновых металлов.

При обработке древесины раствором едкого натра и сульфида натрия образуются разнообразные вещества: окисленный лигнин, полисахариды, олигосахариды, альдоновые кислоты, древесные смолы, гексозаны и т. п. Благодаря наличию в сульфатном лигнине активных сульфидных групп появилась возможность глубокого осаждения платиновых металлов, в том числе сульфатных комплексов иридия и рутения из сернокислых растворов без применения автоклавов.

Экспериментально установлены оптимальные параметры осаждения иридия, рутения и других металлов группы платины: температура, расход черного щелока, время осаждения при перемешивании. Использовался раствор следующего состава, г/дм³ (мг/дм³ для платиновых металлов): 70,0 H₂SO₄; 0,34 Cu; 95,0 Ni; 0,84 Fe; 1,25 Pt; 1,4 Pd; 15,5 Ir; 2,6 Rh; 3,8 Ru. После обработки черным щелоком фильтрат имел состав, г/дм³: 0,23 Cu; 90 Ni; 0,79 Fe; мг/л: 0,00 Pt; 0,00 Pd; 0,12 Ir; 0,00 Rh; 0,00 Ru. Осадок фильтровали, сушили, прокаливали. Содержание в нем платиновых металлов составило около 30 %. Извлечение иридия из раствора в осадок было 99,2 %, других платиновых металлов 100 %. Таким образом, черный щелок позволяет повысить извлечение платиноидов, особенно иридия из кислых сульфатных растворов.

ЖИДКОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ В АФФИНАЖЕ ПАЛЛАДИЯ И ЗОЛОТА

Патрушев В.В.

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
pat55@mail.ru*

Проведены исследования процессов экстракции благородных металлов сераорганическими соединениями в экстракторах типа смеситель – отстойник, которые доказали возможность практической реализации селективного и глубокого извлечения золота и палладия с последующим разделением их на стадиях реэкстракции. При этом обеспечивается прямое извлечение благородных металлов до 99 % в аффинированное золото и палладий. Эксперименты проводили на растворах гидрохлорирования коллективного концентрата состава, г/дм³: 2,166 Au; 35,4 Pd; 9,81 Pt; 0,768 Rh; 0,105 Ir; 0,184 Ru; 0,23 Ag; более 20 г/дм³ неблагородных металлов (Cu, Ni, Te, Pb, Fe, Sn, Sb, Bi). В качестве экстрагентов использовали органические сульфиды, выделенные из высокосернистых нефтей; разбавитель-парафин. Экстракцию проводили при соотношении фаз $V_0 : V_B = 2 : 1$, температуре 20 – 25 °С, продолжительности 40 мин. Для исключения соэкстракции металлов – примесей раствор предварительно хлорировали до потенциала 950 mV с целью перевода Pt (II) в Pt(IV) и окисления неблагородных металлов до высших степеней, создали необходимую кислотность и добавляли специальные реагенты для связывания железа и других неблагородных металлов в неэкстрагируемые соединения. Извлечение золота и палладия в органическую фазу составило 100%. Соэкстракции неблагородных и других платиновых металлов не замечено. После промывки экстракта 0,5 М HCl и водой была проведена реэкстракция золота раствором метабисульфита натрия, палладия – 25 % -ным водным раствором аммиака. Извлечение золота и палладия из органической фазы составило 99,9 и 100 % соответственно. При этом фактор разделения Au / Pd достигал $2 \cdot 10^6$. Из реэкстрактов золото и палладий были выделены известными способами: золото - при подкислении соляной кислотой, а палладий - обработкой реэкстракта соляной кислотой с целью получения дихлордиамминпалладия $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$. Экстракционный способ позволил получить аффинированный палладий с содержанием 99,991 % Pd и золото с содержанием 99,98% Au. Сумма 14 примесей в золоте 0,014 %, в палладии 0,009 %. Экстракционная технология является наиболее перспективным для аффинажа благородных металлов вариантом, внедрение которой обеспечит увеличение прямого извлечения палладия и золота, сокращение продолжительности операций, снижение капитальных и эксплуатационных затрат.

ПОВЕДЕНИЕ ЗОЛОТА, ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ В БРОМИДНЫХ И ТИОМОЧЕВИННЫХ РАСТВОРАХ

Рюмин А.И., Соркинова Г.А., Перфильева Н.С., Сиделева М.А.
Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
mironkinanv@mail.ru

Бромидные и тиомочевинные растворы являются альтернативой цианидным и, в ряде случаев, обеспечивают более высокие показатели извлечения золота из руд и концентратов. В отечественной и зарубежной практике известны месторождения золота, характеризующиеся заметным содержанием металлов платиновой группы.

В данной работе изучены основные закономерности поведения золота, платины и палладия в растворах $\text{Br}_2 + \text{NaBr}_2$ и тиомочевина - $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Методика исследований включала контакт пластинок Au, Pd, Pt с растворами данных реагентов при изменении их концентрации, температуры, продолжительности и скорости перемешивания. Скорость растворения рассчитывали по убыли массы образцов после взвешивания на специальных весах с чувствительностью $1 \cdot 10^{-6}$ г.

Показано, что платина в компактном состоянии (пластина) не растворяется в растворе $\text{Br}_2 + \text{NaBr}_2$ при концентрациях Br_2 до 5 г/л и температуре 60°C. Также не зафиксировано растворение платины в растворе тиомочевины.

Скорость растворения палладия в растворе $\text{Br}_2 + \text{NaBr}_2$ мало зависит от температуры и при (20-40)°C составляет $(0,4-0,6) \cdot 10^{-9}$ г·атом/см²·сек. Оптимальная концентрация Br_2 не превышает 3 г/л, а при более высоких концентрациях он переходит в газовую фазу. Отмечена сильная зависимость скорости растворения от скорости перемешивания, что свидетельствует о значительном вкладе диффузии.

Скорость растворения палладия в кислых растворах тиомочевины на порядок ниже, чем в бромидном реагенте и мало зависит от концентрации тиомочевины и окислителя, а также от скорости перемешивания.

Растворение золота в бромидном реагенте существенно зависит от концентрации реагента (в пределах 0,5-5 г/л Br_2) и скорости перемешивания, и слабо зависит от температуры, что свидетельствует о протекании процесса в диффузионной области. При температуре 40°C и концентрации Br_2 5 г/л скорость растворения золота составляет около $1 \cdot 10^{-5}$ г·атом/см²·сек.

В кислом растворе тиомочевины закономерности растворения золота при комнатной температуре полностью соответствуют литературным данным. При повышенных температурах (>40°C) растворение золота практически прекращается из-за разложения тиомочевины.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОБЕЗБЛАГОРАЖИВАНИЕ МАТОЧНЫХ РАСТВОРОВ АФФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Рюмин А.И., Миронкина Н.В., Смирнов В.П.
Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
mironkinanv@mail.ru

Электрохимические методы извлечения благородных металлов из растворов, являясь безреагентными, перспективны для рецикла металлов и растворов. Проверена эффективность и перспективность извлечения металлов платиновой группы (МППГ) из маточных растворов сложного состава ОАО «Красцветмет». В качестве объекта с минимальной концентрацией примесных металлов был выбран маточный раствор осаждения финишной соли платины – $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$. Состав исходного раствора (г/л): 0,05 Pt, 0,13 Pd, 0,12 Rh, 0,18 Ir, 0,02 Ru, 0,60 Σ МППГ, 0,11 Te, 0,10 Cu.

В наиболее простом варианте осуществления процесса в ячейке без разделения анодного и катодного пространства с плоским титановым катодом и графитовым анодом извлечение Pd и Rh составило 90%, Pt, Cu, Se – 70%. Ir и Ru на катоде практически не осаждались, что обеспечивало селекцию Σ Pt, Pd, Rh от Σ Ir, Ru. На аноде отмечено интенсивное выделение хлора, а на катоде – водорода. Выход по току не превышал 2%. При защелачивании исходного раствора до значения pH=10 выделение хлора на аноде не фиксировалось, а извлечение Σ МППГ в осадок (в т.ч. осадок гидроксидов) составило около 70%. При разделении анодного и катодного пространства ионитовой мембраной извлечение Pt, Pd, Rh снижается до 40-50%. При использовании в данном варианте вместо титанового катода литого катода из тяжелого сплава промпродуктов (40% Σ МППГ) извлечение Pd достигает 99%, а Pt- 80% при выходе по току 2%. В данном случае вероятен также параллельный процесс химического осаждения Pt и Pd материалом катода. При использовании катода из углеватина показатели извлечения Pt, Pd, Rh выше, чем с титановым катодом, но ниже, чем с катодом из сплава.

Наиболее высокие результаты достигнуты в варианте: катод-углеватин, мембрана, анод-тяжелый сплав. Извлечение Pt, Pd, Rh, Ru составило 85-95%, а их концентрация в растворе снизилась с 750 мг/л до 80 мг/л. Данный вариант характеризуется также лишь слабым выделением хлора на аноде и может представлять интерес для селективного выделения МППГ из растворов с последующей их доработкой известными методами, например, цементацией.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ГИДРОКСИДНЫХ ОСАДКОВ НИТРОВАНИЯ ОТМЫВКОЙ

Рюмин А.И., Вязовой О.Н., Соркинова Г.А.
Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
mironkinanv@mail.ru

Гидроксидные осадки нитрования хлоридных растворов металлов платиновой группы (МПП) и цветных металлов являются концентраторами последних. Однако содержание МПП в осадках является существенным и достигает 0,2-1,0%. Основными формами МПП в данном продукте могут быть как неотмытые растворимые комплексы, так и сорбированные на гидроксидах меди, железа, теллура, селена, олова соединения.

Водная отмывка гидроксидов показала, что содержание МПП в составе неотмытой влаги осадка составляет не более 3-5% от общего количества МПП. Следовательно, основная форма МПП в данном промпродукте – сорбированные комплексы.

Исследована эффективность использования различных растворов для доизвлечения МПП из гидроксидов нитрования репульпацией. Наиболее простым методом доизвлечения МПП из гидроксидных осадков является дополнительная отмывка металлов, удерживаемых влагой осадка, а также возможная десорбция как слабосорбированных, так и сильносорбированных форм МПП специально подобранными реагентами, не растворяющими основу осадка гидроксидов. Из проверенных вариантов (вода, раствор NaCl, слабые растворы HCl и H₂SO₄, раствор NaNO₂) наиболее эффективным и рациональным следует считать концентрированный раствор NaNO₂ с добавкой 5-10г/л NaCl. Проваривание гидроксидов при температуре 80-90°C позволило извлечь десорбцией из твердой фазы в раствор 85-95% Pt,Pd,Rh и до 50-60% Ru. Рассматривается механизм десорбции из гидроксидных осадков нитратных комплексов МПП концентрированными растворами нитрита натрия в присутствии хлорид-ионов. Полученные результаты подтверждены в опытно-промышленных испытаниях. Содержание МПП в осадках снижается с 0,4-0,7% до 0,1-0,2%. Полученные нитритные растворы с концентрацией МПП 1,5-2,5г/л рекомендуется направлять на нитрование хлоридных растворов МПП. Из примесных металлов в данном варианте отмывки в промывные растворы в заметной степени переходит только селен.

Данный метод кондиционирования гидроксидов нитрования по содержанию МПП достаточно прост, эффективен и не требует дополнительного оборудования.

СООСАЖДЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ОСАДКИ ОКСОХЛОРИДА СУРЬМЫ И СУЛЬФАТА СВИНЦА

Рюмин А.И., Миронкина Н.В., Менщиков М.А., Жеребцова О.В.
Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
mironkinanv@mail.ru

В ОАО «Красцветмет» реализованы технологии вывода сурьмы и свинца из аффинажного цикла. Сурьма в форме оксохлорида извлекается гидролизом солянокислых растворов с суммарной концентрацией металлов платиновой группы (МПП) 1-5г/л. Свинец извлекается осаждением его сульфата из азотнокислых растворов с концентрацией МПП 1-5г/л (преимущественно Pd).

Исследовано осаждение Sb и Pb из чистых растворов с введением в них переменного количества благородных металлов (БМ). Концентрация БМ изменялась от 0,05 до 5,0г/л по каждому элементу. Условия осаждения $SbOCl$ и $PbSO_4$ (концентрация Pb и Sb, температура, концентрация кислот, продолжительность) были приближены к производственным.

Показано, что при гидролитическом осаждении сурьмы из раствора с наиболее высокой концентрацией БМ степень осаждения всех МПП не превышала 0,1-0,3%, а Au и Ag достигала 2% при суммарном содержании БМ в $SbOCl$ на уровне 0,03%. При уменьшении исходной концентрации МПП в 5 раз степень соосаждения резко снизилась и составила менее 0,001% при содержании (суммарном) МПП и Au в осадке также 0,001%. Наиболее высока (0,5%) степень соосаждения Ag.

Отмечен близкий к линейному характер зависимости содержания примесных БМ в осадке $SbOCl$ от их концентрации в растворе, что свидетельствует о преобладающем влиянии сорбции. Практической рекомендацией получения осадка $SbOCl$ с минимальным содержанием БМ является получение его из растворов с минимально возможной концентрацией БМ.

Соосаждение МПП и Au в осадок сульфата свинца также незначительно. Из раствора с суммарной концентрацией МПП и Au 8г/л степень соосаждения в $PbSO_4$ составила 0,2%, а из раствора с концентрацией 1г/л практически не снизилась (0,15%). Содержание же МПП и Au в первом случае составило 0,03%, а при низкой их концентрации ниже предела обнаружения, т.е. $<0,001$ каждого. Серебро независимо от исходной его концентрации соосаждается в $PbSO_4$ на 90-100%, что при наличии других факторов свидетельствует об изоморфном (Ag_2SO_4) и неизомерфном ($AgCl$) соосаждении.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОСАДКОВ ОКСОХЛОРИДА СУРЬМЫ

Рюмин А.И., Миронкина Н.В., Менщиков М.А.
Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
mironkinanv@mail.ru

В ОАО «Красцветмет» реализована технология вывода сурьмы из солянокислых растворов аффинажа металлов платиновой группы (МПП). Получаемые осадки содержат до 60% $SbOCl$, а также существенное количество теллура (до 20%), селена и мышьяка (до 5-10%). Теллур, селен и мышьяк находятся в форме сложных оксидных и гидроксидных соединений друг с другом. Несмотря на отмывку осадка $SbOCl$, он содержит заметное количество МПП (до 0,2%) и Au (до 0,1%).

Исследованы различные варианты переработки осадков $SbOCl$ с целью доизвлечения из них благородных металлов и получения продуктов, передаваемых на профильные предприятия по производству сурьмы, теллура, селена. На первой стадии предложена отмывка репульпацией в слабых растворах кислот и их смесей. В оптимальных режимах концентрации кислот, температуры, продолжительности эта операция позволяет извлечь до 70-85% суммы МПП и Au в раствор. Предложен оборот растворов на выщелачивание свежих партий осадков с целью повышения концентрации МПП и Au в растворах отмывки до уровня (0,5-1)г/л. Из полученных растворов МПП, Au достаточно полно извлекается цементацией или осаждением серусодержащими реагентами.

На последующей операции щелочной отмывки в раствор извлекается до 90% теллура, селена, мышьяка. Небольшое количество перешедших в раствор Pt и Pd доизвлекается при обработке восстановителями. Сурьма при кислотной и щелочной обработке в раствор практически не переходит.

Полученный продукт на основе гидроксида сурьмы с содержанием $\sum Te, Se, Ag$ не более 2%, а МПП менее 0,01-0,05% предложено перерабатывать либо гидрометаллургическим методом с концентрированием МПП и Au в растворе, либо плавкой на металл с последующим его электрорафинированием и концентрированием МПП, Au, Ag в анодном шламе. В варианте растворения гидроксида сурьмы в соляной кислоте и последующего осаждения оксохлорида гидролизом содержание благородных металлов в этом продукте может быть снижено до уровня менее 0,001%.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОЛОВЯННО-СВИНЦОВОГО ПРИПОЯ

Рюмин А.И., Смирнов В.П., Перфильева Н.С., Губин М.В.
Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
mironkinanv@mail.ru

Одним из источников вторичных благородных металлов при переработке лома электроники является оловянно-свинцовый припой. При механизированной распайке плат, например в тепловой центрифуге, образуется значительное количество припоя. По опыту работы одного из предприятий Красноярска, в тонне припоя, полученного при распайке плат, содержится (%): до 55 Sn, до 40 Pb, 0,2-0,5 Cu, 0,05-0,1 Au, 0,1-0,2 Ag, до 0,01 Pd.

При выборе способа извлечения благородных металлов (БМ) из припоя в условиях малого предприятия приоритет был отдан пирометаллургическим способам. По аналогии с известным способом извлечения БМ из свинца вмешиванием цинка был проверен ряд металлов, селективно образующих с БМ тугоплавкие соединения, всплывающие на поверхность расплава.

Металлический цинк при извлечении БМ из припоя дал неудовлетворительные результаты как по Au, так и по Ag и Pd. Степень извлечения этих металлов из припоя не превышала 70-80% при значительных избытках реагента.

Существенно лучшие результаты были получены при вмешивании в расплав алюминия и его сплавов с кремнием и магнием. В оптимальных режимах проведения процесса остаточное содержание Au в припое составило бг/т, что соответствовало степени его извлечения более 99,9%. Остаточное содержание палладия также составило менее 2г/т. Существенно хуже результаты по остаточному содержанию серебра (50-100г/т), но степень его извлечения также близка к 99%. Реализация процесса при оптимальной температуре съема шликеров, оборота «жирных» шликеров, позволила получить конечный продукт – «сухие» шликера с содержанием золота и серебра до 10-20% каждого, а палладия – до 1-2%. После удаления припоя и алюминия, и разделения БМ получены Au, Ag, Pd технической чистоты (>99% основного компонента).

При объеме железного тигля 5дм³ процесс является производительным и позволяет перерабатывать до 20кг припоя в час.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ (УФО)
НА СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП (ПФГ)
АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ БАУ ПРИ СОРБЦИИ ЗОЛОТА ИЗ РАСТВОРОВ**

¹Смолкина Т.В., ¹Буйновский А.С., ¹Молоков П.Б., ²Левченко Л.М.

¹Северский технологический институт НИЯУ МИФИ, Северск, Россия

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
t-smolkina@mail.ru;

Первым этапом сорбции анионов $[\text{AuCl}_4]^-$ на активированных углях является стадия ионного обмена с ПФГ. Ранее нами было показано, что под действием УФО сорбция золота из солянокислых растворов на БАУ протекает быстрее и полнее, чем без него. Вероятнее всего, большая доля излучения поглощается БАУ, как абсолютно черным телом. Поэтому должны изменяться состав и количество ПФГ на поверхности БАУ, а, следовательно, и его сорбционная емкость.

Методом ИК-Фурье спектроскопии были исследованы количество и состав ПФГ исходного БАУ и образцов БАУ, контактировавших с солянокислыми растворами золота ($C_{\text{Au}}=100 \text{ мг/дм}^3$, 1 М HCl) и растворами выщелачивания золотого концентрата ($C_{\text{Au}}=80 \text{ мг/дм}^3$, 2 М H₂SO₄, NaCl, MnO₂) в течение заданного времени (5-20 мин) под воздействием УФО и без него.

Показано, что при контакте БАУ с солянокислыми растворами количество карбоксильных, карбонильных, лактонных, спиртовых групп снижается, количество гидроксильных групп увеличивается. Под воздействием УФО эти процессы более выражены. В сернокислых растворах, содержащих MnO₂, происходит окисление БАУ: образуются кислородсодержащие группы C=O, C-OX, C-O-C, O-C=O, C-O-H; под действием УФО этот процесс протекает гораздо интенсивнее. Наблюдается образование спиртовых и гидроксильных групп и увеличивается количество карбоксильных групп.

Предположено, что воздействие УФО способствует отрыву от поверхности БАУ ПФГ, а на образованных таким образом активных центрах и протекают процессы, зависящие от состава раствора: разложение молекул воды и восстановление кислорода с образованием новых гидроксильных ПФГ в солянокислой среде или процессы окисления с образованием кислородсодержащих ПФГ в окислительной среде H₂SO₄ в присутствии MnO₂.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ОСМИЯ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Темеров С.А., Смирнова С.В., **Смирнов П.П.**, Сидоренко Ю.А., Шульгин Д.Р.

Открытое акционерное общество

«Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова», Красноярск, Россия

info@knfmp.ru

Осмий, являясь одним из самых редких и рассеянных элементов таблицы Менделеева (кларк осмия в земной коре – 0,05 г/т), обладает комплексом уникальных свойств, которые не используются в полной мере по причине незначительного объема производства этого металла. Концентраты МПГ, поступающие на аффинаж, содержат не более 0,02% осмия. Осмий из этих концентратов не извлекается, но перераспределяется по аффинажному производству и в некоторых растворах, поступающих на нитрование, содержание осмия превышает 100 мг/л. За месяц с растворами через производство проходит несколько килограммов осмия.

Исследовано поведение осмия при нитровании растворов с утилизацией оксидов азота. Установлено, что при абсорбции окислов азота раствором щелочи, при содержании NaOH более 2 моль/л осмий поглощается. При снижении концентрации щелочи меньше указанного предела происходит полный переход осмия в газовую фазу. Попадающий на газоочистные сооружения осмий теряется безвозвратно.

Щелочные растворы нитрита натрия содержат более 1 г/л осмия. Для извлечения осмия из этих растворов предложено использовать диэтилдитиокарбаматы цинка, железа или натрия. Определены оптимальные условия осаждения осмия из растворов, изучено влияние примесей различных металлов в растворе на полноту извлечения. Степень осаждения осмия достигает 70-98% в зависимости от состава раствора, температуры и времени осаждения. Для связывания избытка диэтилдитиокарбамата в растворах нитрита натрия, который при их использовании окисляется с образованием смеси токсичных продуктов, использовали гидроксиды, содержащие повышенное количество меди. Содержание осмия в полученных осадках составляет 4-10%, основными примесными элементами являются Pb, Fe, Cu.

Разработан двухстадийный способ извлечения осмия из полученных осадков путем окисления в две стадии с использованием в качестве окислителя гипохлорита и хлората натрия. Полное окисление осадка приводит к образованию прозрачного раствора, содержащего осмий, и газообразным продуктам (N₂, SO₂, CO₂). Осмий из раствора отгоняется и улавливается раствором щелочи. Щелочные растворы перерабатываются по действующей технологии с получением соли Фреми. Извлечение осмия из осадков в щелочной раствор составляет 83%

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ Ir- И Rh- СОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ СЛОЖНОГО СОСТАВА

¹Тимофеев Н.И., ¹Афанасьев О.Ю., ¹Горбатова Л.Д.,

²Александров Е.П., ²Васильев А.В., ²Казаков А.С.

¹ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов», Екатеринбург, Россия

²ООО Научно-производственное объединение «Металлы Урала», Екатеринбург, Россия
metur@convex.ru

На экспериментальном участке проведены испытания опытно-промышленной технологии переработки сырья сложного состава в широком концентрационном интервале иридия и родия (таблица) с получением последних в виде металлических порошков по химическому составу соответствующих требованиям ГОСТ.

Таблица – Содержание драгоценных металлов (ДМ) в исходных материалах

ДМ	Иридий	Родий	Платина	Палладий	Рутений	Золото	Серебро
масс%	0,46-99,9	0,02-60,1	0,15-78,8	0,01-5,8	0,01-1,0	0,03-2,1	0,01-0,37

Технология переработки основана на использовании взаимодополняющих пиро-, гидрOMETаллургических и электрохимических процессов. Разработка и испытания технологии проведены на 32 партиях различного физико-химического состава общей лигатурной массой 278597,0 граммов. Причем 33%- это отходы металлообрабатывающего производства ОАО «ЕЗ ОЦМ», 67%- продукты, полученные в результате концентрирования иридия и родия путем сплавления отходов аффинажного производства разного состава на железный коллектор. Установлено, что железный коллектор при использованной совокупности процессов является наиболее предпочтительным по сравнению с никелем и медью.

В результате переработки отходов суммарная степень извлечения в кондиционные материалы по химическому составу соответствующие ГОСТ составила для иридия и родия 99,7% и 99,5% соответственно. Получены партии металлических порошков иридия и родия с содержанием основного компонента не менее 99,990%, составляющие от общего количества готового продукта по иридию и родию 54,4% и 41,7% соответственно.

Наряду с основными продуктами - иридием и родием, получены концентраты платины, палладия, рутения, серебра, золота с содержанием ДМ в каждом не менее 95%. Количество отходов составило 1,5% от лигатурной массы.

При испытании технологии оценить безвозвратные потери не удалось, так как суммарные количества Rh, Pd, Ru, Ag в продуктах переработки оказались выше, чем в исходных продуктах, что объясняется сложностью отбора представительных проб отходов и погрешностями аналитического определения ДМ в исходном сырье.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ОСМИЯ-185, 191
СОРБИРОВАННОГО НА ГИДРООКСИДАХ МЕТАЛЛОВ
ПРИ РАСТВОРЕНИИ ИХ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ**

Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Мирзаев И.Ж., Эшкурбонов Ф.Б., Жабборов А.
Термезский государственный университет, Термез, Узбекистан
hhturaev@rambler.ru

Исследование соосаждения платиновых металлов с помощью гидроксида железа имеет большое значение в связи с их концентрированием в осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Однако при осаждении их из технологических растворов с большим содержанием железа также образуются гидроксиды и других металлов - меди, цинка, никеля, магния, кальция и т. д. Вследствие чего концентрация платиновых металлов в осадке (г/т) уменьшается. Поэтому, в процессе извлечения их необходимо уменьшить содержания гидроксидов в осадке.

Соосаждение Os, Rh, Ir, Pd, Pt, и Ru с гидроксидом железа (III) рассмотрено в немногих работах, где использованы сульфатный раствор Rh, щелочной раствор Os и хлоридов остальных металлов. Соосаждение всех платиновых металлов наблюдается в области $\text{pH} = 4-9$, причем извлечение Pt не превышает 75%; применение окислителей улучшает соосаждение Ir и Pd и ухудшает соосаждение Pt (очевидно, плохо соосаждается Pt (IV)). Для объяснения полученных результатов авторы предлагают механизм изоморфного соосаждения; утверждают, что соосаждение с гидроксидом железа (III) обеспечивает полноту осаждения платиновых металлов в более кислой области, чем сорбция на свежесоосажденном гидроксиде, угле, бумажной массе, а также гидролиз в растворе.

Нами исследовалось поведение осмия, сорбированного на гидрооксидах металлов с большим содержанием $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при растворении их серной кислотой. В работе использовали радионуклиды осмия. Получаемые при облучении OsS_2 в канале реактора потоком тепловых нейтронов $5 \cdot 10$ нейтрон/см²с.

Облученную мишень обрабатывали HNO_3 в присутствии KMnO_4 . В процессе дистилляции осмия в виде OsO_4 его поглощали в раствор гидроксида натрия. Полученный раствор $\text{Na}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$ в дальнейшем использовали в работе. При растворении осадка гидроксидов металлов, содержащего сорбированных Os серной кислотой не происходит разделение осмия от железа и других металлов.

На распределение осмия между осадком и раствором большое влияние в процессе растворения оказывает концентрация H_2SO_4 . При $\text{pH} 2,8-1,5$ не происходит существенный переход осмия из осадка в раствор. При этом осмий растворяется медленнее, чем осадок и наблюдается его концентрирование в осадке. Дальнейшее уменьшение pH раствора приводит к значительному переходу осмия в раствор и растворению осадка.

**СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РУТЕНИЯ-103 ИЗ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ
АНИОНИТА ТИПА А-100. ФИРМЫ PUROLITE**

Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Мардонов О., Мирзаев И.Ж., Жабборов А.
Термезский государственный университет, Термез, Узбекистан
hhturaev@rambler.ru

Определение рутения на фоне преобладающих количеств других элементов является одной из наиболее сложных задач аналитической химии.

Исследована зависимость сорбции рутения от концентрации кислот, щелочи, времени контакта фаз, количества сорбента и влияния сопутствующих элементов. Для определения оптимальных условий сорбции готовили щелочной раствор рутения сплавлением металла с перекисью натрия, затем выщелачивали водой. Концентрация рутения в растворе 50 мкг/мл из исходного раствора рутения-103 отбирали по 1 мл в стеклянные пробирки, куда вносили по 4 мл растворов кислот (или щелочи), 50 мг анионита А-100, затем встряхивали 30 минут. Отделяли осадок фильтра и измеряли гамма-активность рутения-103.

Установлено, что рутений из слабых растворов кислот сорбируется более 70 %, из щелочной среды более 98%, а сильноактивирующие элементы, как медь, железо, никель, кобальт и цинк сорбируются не более 0,8-1,0 %. Также изучено десорбция рутения с 5 % тиомочевинной в 1 М соляной кислоте.

Методика может быть использована в сорбционно-радиоактивационном определении рутения из растворов молибденового и медного производства.

ПУТИ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПЛАТИНЫ В СЕРЕБРЕ МАРКИ СРА–1

Усольцев А.В., Лебедь А.Б., Буслаева Т.М., Скороходов В.И.
 ОАО «Уралэлектромедь», В-Пышма, Россия
 LGMP@elem.ru

Сорбционная технология получения платины из аммиачно-нитратных серебросодержащих растворов, образующихся при вскрытии золото-серебряного сплава, хотя и обеспечивает высокую степень извлечения из них платины сорбцией на ионитах типа ВП–1п, но не позволяет количественно отделить платину. Это приводит к повышению содержания платины в слитках серебра марки СРА–1 (ГОСТ 28595–90) до предельных значений. Отсюда приобретает актуальность знание химических форм существования платины в растворах на стадии сорбции и десорбции и разработка на этой основе технологических приемов, позволяющих снизить содержание платины в готовой продукции.

Исходя из условий вскрытия сплава Доре и состава серебросодержащих растворов, мы предположили, что в них возможно присутствие различных комплексов платины(II), например, $K_2[Pt(NO_2)_4]$, *цис* – $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$, *транс* – $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$, $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$. Сорбцию платины проводили из растворов $K_2[Pt(NO_2)_4]$, *цис* – $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$ и *транс* – $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$, содержащих 10 г/дм³ HNO₃ и 3 г/дм³ NH₄NO₃, при комнатной температуре и при температуре 60 ± 5° С в статических условиях при перемешивании. Исходная концентрация платины в растворах составляла 3•10⁻⁴ моль/л, объем исследуемых растворов – 20 и/ или 25 мл, масса сорбента – 146.5 ± 1 мг или 166 ± 1 мг (с учетом влажности сорбента), соответственно, из расчета: 50 мг сухого сорбента на 25 мл раствора. Установлено, что при сорбции на сорбенте ВП–1п в статических условиях максимальная степень извлечения достигается из растворов, содержащих платину в форме $K_2[Pt(NO_2)_4]$ (95 ± 3%) и *цис* – $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$ (90 ± 3%). В форме *транс*-комплекса $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$ платина сорбируется только на 12±3% при прочих равных условиях.

В условиях замкнутого технологического цикла и гидротермального воздействия на оборотные растворы равновесие изомеризации комплексов состава $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$ смещено в сторону несорбируемой *транс*-формы. Это и является основной причиной, приводящей к постепенному накоплению платины в оборотных растворах и ухудшению качества готовой продукции.

Разработана дополнительная стадия по выводу из технологического цикла «несорбируемых» *транс*-комплексов путем их разрушения методом электроэкстракции и выделения платины в виде металла.

ПРОИЗВОДНЫЕ 1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛА – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ БЛАГОРОДНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Хисамутдинов Р.А., Анпилогова Г.Р., Муринов Ю.И.
 Институт органической химии Уфимского научного центра РАН,
 Уфа, Башкортостан, Россия
 hisam@anrb.ru

Промышленные экстрагенты не всегда обеспечивают достаточную эффективность и селективность извлечения, разделения и концентрирования благородных, цветных и редких металлов из сложных по составу производственных растворов. В связи с этим актуален поиск недорогих, доступных, эффективных и селективных экстрагентов, в частности, среди соединений, производящихся в промышленных масштабах.

Производные 1Н-1,2,4-триазола, широко применяемые в сельском хозяйстве фунгициды пропиконазол и тебуконазол, доступны и удовлетворяют требованиям, предъявляемым к экстрагентам: они характеризуются низкой растворимостью в воде и хорошей - в полярных и малополярных растворителях, малой токсичностью, низкой летучестью, высокой химической устойчивостью. Слабоосновные и комплексообразующие свойства реагентов обусловлены наличием в их структуре триазольного кольца.

Изучена экстракция Cu(II), редких металлов Re(VII) и Ga(III), благородных металлов Au(III), Pd(II) и Pt(IV) из солянокислых растворов, а также палладия(II) из азотнокислых и нитратно-нитритных растворов данными реагентами. Определены оптимальные условия экстракции металлов из водных растворов, установлен механизм экстракции, подобраны условия реэкстракции для полного извлечения металлов из органической фазы. Установлены ряды экстрагируемости металлов из солянокислых растворов (Cu(II) >> Fe(III) > Co(II), Ni(II); Re(VII) >> Al(III); Ga(III) >> In(III) > Al(III); Au(III) > Pd(II) > Pt(IV) >> Fe(III) > Co(II), Ni(II)) и из азотнокислых растворов (Pd(II) >> Ag(I) >> Fe(III), Cu(II), Ni(II), Co(II), Pr(III)), свидетельствующие о высокой селективности реагентов по отношению к целевым металлам и позволяющие прогнозировать эффективность их применения в гидрометаллургии. Приведены примеры эффективного применения пропиконазола для выделения и разделения родия(III) и меди(II) в принципиальной технологической схеме экстракционной переработки модельного солянокислого раствора аффинажного производства и для селективного извлечения и концентрирования палладия(II) из нитратно-нитритных растворов, моделирующих состав рафинатов ПУРЕКС-процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ-5 РАН.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЗОЛОТА НА НЕКОТОРЫХ АНИОНИТАХ

¹Шатных К.А., ²Кононова О.Н.

¹Открытое акционерное общество

«Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова», Красноярск, Россия

²Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

info@knfmp.ru, shalekska@mail.ru

На сегодняшний день большой интерес для исследования представляет применение сорбционного метода извлечения золота из тиосульфатных растворов, который позволяет повысить общее извлечение благородных металлов из сложного сырья и исключает образование токсичных отходов, загрязняющих окружающую среду.

Данная работа посвящена исследованию сорбционных свойств ряда новых образцов анионитов, синтезированных фирмой Purolite (Великобритания) ранее не используемых для извлечения благородных металлов: А100, А500, А530, S-957, S-985.

В ходе работы были изучены сорбционные свойства анионитов при извлечении золота из модельных индивидуальных растворов их тиосульфатных комплексов. На основании полученных результатов был составлен следующий ряд сорбируемости:

A530 > A500 > A100 > S985 > S957.

Исходя из этого, для дальнейших исследований нами был отобран анионит Purolite А530. Этот сорбент обнаруживает высокую степень сродства к тиосульфатным комплексам золота (I) и серебра (I).

Поскольку золото и серебро обычно сопутствуют друг другу в рудах, интересно было сравнить сорбцию тиосульфатных комплексов золота и серебра при их совместном присутствии с результатами их извлечения из индивидуальных растворов.

Анионит Purolite А530 не теряет своих высоких сорбционных свойств и при совместном извлечении тиосульфатных комплексов золота и серебра. При этом присутствие комплексных ионов серебра практически не снижает степень извлечения золота, а процент сорбции серебра лишь незначительно уменьшается в присутствии золота по сравнению с результатами извлечения из индивидуальных растворов. Такое поведение анионита А530 вероятно объясняется его макропористой структурой и высокоосновным характером функциональных групп, что обеспечивает его высокую обменную емкость в широком интервале рН контактирующего раствора. Кроме того, величины коэффициентов разделения превышают значение 3, что указывает на возможность полного разделения тиосульфатных комплексов золота и серебра при их совместном извлечении. Таким образом, анионит Purolite А530 может быть рекомендован для сорбционного концентрирования золота и серебра из тиосульфатных производственных растворов.

ЭЛЕМЕНТЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ (ЭПГ) В НЕТРАДИЦИОННЫХ РУДАХ И ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДАХ

¹Шарипов Х.Т., ²Турсебеков А.Х., Василевский Б.Б., ³Хаитемиров Р.М.,
¹Борбат В.Ф., ¹Камолов Т.О.

¹Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент Узбекистан

²Институт геологии и геофизики АН Р Уз, Ташкент Узбекистан

³Институт минеральных ресурсов Госкомгеологии Ташкент, Узбекистан
sharkhas@yandex.ru

Узбекистан располагает крупными месторождениями редких и благородных металлов. Однако собственных месторождений ЭПГ типа Норильского и др. типов нет. Поэтому минерально-сырьевым источником добычи ЭПГ в Узбекистане возможно при попутном извлечении золоторудных, меднопорфировых и техногенных месторождений, в которых содержание этих элементов заслуживает внимания. В работе приведены данные по изучению содержания ЭПГ и минералогических форм в ряде объектов. Все пробы анализировались по единой методике на ИСП MS Elan-DRCII и микрозонде JXA-8800R.

Руды первичных и техногенных отходов постоянно содержат ЭПГ и их сумма колеблется в широких пределах 0,0270 – 447 г/т. (табл 1). Доминирующими среди ЭПГ являются легкие платиноиды (Pd-Rh-Ru) из тяжелых присутствует платина. Среди легких платиноидов во всех объектах исследования лидирует палладий.

Самые высокие содержания платиноидов сосредоточены в шламах медного производства, молибденовых концентратах, штейнах АМЗ и ОП, черновой меди и в минералах: самородной меди и золота, молибдените (табл 1,2)

Основными носителями в концентрате являются пирит, арсенопирит, халькопирит.

Из минеральных форм платиноидов в настоящее время обнаружен только теллурид Pd (меронскит). В основном ЭПГ присутствует в сульфидах «невидимой» форме. По данным микрозондовых исследований в них установлены (в г/т): в халькопирите -палладия от 700 до 200 г/т, платины от 700 до 6000г/т, в пирите-палладия от 1200 до 1600 г/т, платины 2100-5100 г/т, в магнетите-платины 2100г/т, палладия от 6800 до 7100 г/т.

Особо следует отметить присутствие радиогенного изотопа O_s^{187} в молибдените и молибденовом концентрате от 2 до 4,92 г/т.

Проанализированы на ЭПГ промпродукты и хвосты горно-металлургических комбинатов (табл 1). Здесь также доминирует Pd особенно в шламах медного производства (до 447 г/т), черновой меди и молибденовом концентрате. С уверенностью можно констатировать, что попутное извлечения ЭПГ, включая из гигантских золоторудных, меднопорфировых и техногенных отходов, это вполне объективная реальная возможность расширения ассортимента промышленной продукции Узбекистана.

Таблица 1. Распределение ЭПГ в золоторудных и медно-порфировых месторождения и продуктах их переработки (г/т)

Месторождения и продукты их переработки	Pd	Rh	Ru	Pt	Ir	Os, Os ⁻¹⁸⁷	□ ЭПГ
Золоторудное	0,180	0,04	0,0024	0,13	сл	-	0,352
Медно-молибденовые	0,110	0,006	0,0072	0,07%	сл	0,01	0,2072
Си-Мо концентрат	0,08	-	-	0,019	-	0,05	0,032
Си- концентрат	0,110	0,008	0,051	0,065	0,002	0,033	0,270
Мо-концентрат	1,07	0,22	0,058	0,35	0,016	2,90	4,610
Хвосты обогащения	0,14	0,21	-	0,38	0,017	-	0,371
Штейн АМЗ	0,62	1,16	0,027	0,034	0,005	-	1,846
Штейн ОП	1,0	0,08	-	0,13	-	-	1,210
Штейн КФП	0,36	-	-	0,06	-	-	0,42
Штейн КЗДР	0,16	0,04	-	0,025	0,006	-	0,231
Шлак АМЗ	0,10	0,037	0,015	0,024	-	-	0,180
Пыль боровная	0,48	-	-	0,07	-	-	0,55
Пыл конверторная	0,83	-	-	0,14	-	-	0,970
Клинкер ЦМЗ	0,28	0,52	0,055	0,045	-	-	0,900
Черновая медь	3,80	-	0,64	-	-	-	3,44
Шлам медного производств	370,2	2,6	1,5	64,3	3,2	5	447,0
Хвосты							0,165

Таблица 2. Содержание платиноидов в самородном золоте и меди (г/т)

Месторождения	Pd	Rh	Ru	Ir	Pt	Pd/Pt	□ ЭПГ
Кочбулак	5,585	1,162	0,863	1,086	0,858	6,5	8,78
Чадак	0,333	0,028	0,134	0,122	0,089	3,8	0,706
Кальмакыр	0,58	-	-	-	-	-	0,580

Таблица 3. Содержание платиноидов в сульфидных минералах золоторудных и медно-порфировых месторождениях (г/т)

Минерал	Pd	Rh	Ru	Ir	Pt	Os	□ ЭПГ
Пирит (20)*	0,56	0,065	0,015	0,024	0,033	-	0,0697
Халькопирит*	0,010	0,090	-	-	-	-	0,100
Блеклая руда	0,03	0,00	0,200	0,006	0,03	0,02	0,266
Сфалерит	0,000	0,09	0,14	0,00	0,16	-	0,246
Пирит	0,17	0,03	0,013	0,022	0,41	0,098	0,635
Халькопирит	0,25	0,02	0,93	0,02	0,20	0,050	1,40
Молибденит	1,88	0,01	-	-	1,33	2,90*	3,22
Меринскит	27,0%	0,02	-	0,030	0,7%		

Примечание: * - Os⁻¹⁸⁷

Секция 3
*Технология переработки сырья и производство
платиновых металлов и золота*

Заочные доклады

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗОТОПА ОСМИЯ-187 ИЗ МЕЖФАЗНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ

*Абишева З.С., Загородняя А.Н., Садыканова С.Э., Шарипова А.С., Айткалиев Т.Н.
АО «Центр наук о земле, металлургии и обогащения» («ЦНЗМО»), Алматы, Казахстан
abisheva@nursat.kz*

В экстракционной технологии извлечения рения из кислых промывных растворов медного производства Казахстана образуются межфазные образования (МО), содержащие изотоп осмия-187. МО выделяются в самостоятельный тесто- или мазутоподобный продукт при получении черновой соли рения из пульпы, содержащей перренат аммония, маточный раствор и тонкодисперсный осадок черного цвета. Однако получение металлического осмия из МО, содержащих от 0,03 – 0,1 % (вес.) и 9,0 – 20 рения, по существующей на предприятии технологии оказалось проблематичным из-за высокого содержания в них экстрагента. В связи с этим были проведены исследовательские работы по извлечению экстрагента из МО методом репульпации. Установлено, что основное количество рения, содержащегося в МО, приходится на экстрагент. Учитывая, что ТАА хорошо растворяется в некоторых классах органических соединений, а рений хорошо из ТАА рекстрагируется водным раствором аммиака изучено влияние природы индивидуальных органических соединений, их смесей и смесей с аммиаком (кетон, высший спирт, керосин, смесь кетона с керосином, смесь спирта с керосином, смесь спирта с керосином и аммиаком, смесь спирта с керосином и полиэтиленполиамином, смесь керосина со спиртом, аммиаком и полиэтиленполиамином, смесь кетона с аммиаком) на этот процесс. С выбранным составом органических соединений изучено влияние продолжительности репульпации пульпы (0,5 – 5 ч), температуры (30 – 60 °С), соотношения Т:Ж - веса осадка к объему органического растворителя (1:2 – 1:10) и объемного отношения аммиака к растворителю (0,5 – 4).

На основании анализа экспериментальных данных выбраны оптимальные условия, позволяющие извлечь ТАА в растворитель, водорастворимый рений в аммиачный раствор, получить рассыпчатый осадок. При этом в зависимости от консистенции МО и содержания в них осмия и рения выход осадка составил 13 % (тестоподобные МО), 20 % (мазутоподобные МО), среднее содержание осмия повысилось соответственно в ~ 25 – 5 раз по сравнению с содержанием в исходных МО.

Разработан комбинированный метод (спекание с оксидом кальция, выщелачивание спека водой) селективного извлечения из полученного осадка рения в раствор (93 %), осмия в кек (~ 100 %). Изотоп осмий из кека можно получать по известной технологии.

ОТРАБОТАННАЯ ПРОМЫВНАЯ КИСЛОТА МЕДНОГО ПРОИЗВОДСТВА - ИСТОЧНИК ПОЛУЧЕНИЯ ОСМИЯ

*Бочевская Е.Г., Абишева З.С., Загородняя А.Н., Таныбаева Б.А., Айткалиев Т.Н.
АО «Центр наук о земле, металлургии и обогащения» («ЦНЗМО»), Алматы, Казахстан
abisheva@nursat.kz*

При экстракционном извлечении осмия из промывной серной кислоты основная часть осмия концентрируется в сбросных растворах отработанной серной кислоты и безвозвратно теряется.

Ранее было показано, что в разбавленных растворах серной кислоты доминирует сульфитокомплекс состава $[\text{OsO}_2(\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, который является наиболее экстрагируемой формой, то есть для повышения степени извлечения Os при экстракции ТАА целесообразно отработанную промывную серную кислоту предварительно нейтрализовать до концентрации $\sim 0,1$ моль/дм³. Исследовано влияние соотношения объемов фаз (от 1:1 до 1:40), температуры (от 20 до 80 °С), времени контакта фаз (от 5 до 120 мин) и концентрации экстрагента в органической фазе (от 8 до 30 %) на процесс экстракции осмия ТАА из растворов отработанной промывной кислоты до и после нейтрализации.

Смоделирован шестиступенчатый противоточный процесс экстракции осмия ТАА из растворов отработанной промывной кислоты до и после нейтрализации при различных соотношениях О:В (1:1 и 1:17). Установлено, что из растворов отработанной кислоты до нейтрализации при О:В=1:1 и 1:17 извлечение составляет 20,8 и 12,5 %, из растворов отработанной кислоты после нейтрализации 98 и 85 %, соответственно.

Выбраны оптимальные условия для экстракционного извлечения Os из растворов отработанной предварительно нейтрализованной серной кислоты медного производства: О:В=1:17, время контакта фаз 5 мин, время их расслоения 10 мин, количество ступеней 6, экстрагент- 0,2 моль/дм³ ТАА в керосине с добавлением 10 об. % 2-этилгексанола.

Из научно-технической и патентной литературы известно, что определяющим фактором, влияющим на повышение степени извлечения осмия, является наличие в промывной кислоте хлорид-ионов. Как один из вариантов, с целью предотвращения потерь осмия с отработанной серной кислотой предлагаются следующие оптимальные условия: предварительное введение в раствор хлорида натрия NaCl (35 г/дм³) с целью перевода осмия в форму активных хлоркомплексов - $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ и $[\text{OsO}_2\text{Cl}_6]^{2-}$. Экстракцию осмия проводят ТАА при тех же условиях, что представлены выше. Экстракт может быть переработан известным способом: реэкстракция осмия – осаждение его соединений – аффинаж.

ПОВЕДЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В СХЕМАХ ПЕРЕРАБОТКИ ОСТАТКОВ СИНТЕЗА КАРБЕНИЛИРОВАНИЯ НИКЕЛЯ

Касиков А.Г., Кшуманева Е.С.

*Учреждение Российской Академии наук Институт химии и технологии редких элементов
и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского НЦ РАН,
Апатиты, Академгородок, Россия
kshum_es@chemy.kolasc.net.ru.*

В процессе получения никеля методом карбенилирования на комбинате «Североникель» Кольской ГМК образуются остатки (ОС), фазовый состав которых представлен сульфидами меди, кобальта, никеля и железа, обогащенные платиновыми металлами (ПМ) и серебром. Одним из возможных путей повышения извлечения ценных компонентов, может являться вывод ОС из пирометаллургического производства и переработка их гидрометаллургическим способом.

Разработан ряд схем гидрометаллургической переработки ОС, включающих на первой стадии гидрохлоридное выщелачивание. Установлено, что в системах HCl, HCl/H₂, FeCl₃-H₂O и FeCl₃-HCl-H₂O, ПМ концентрируются в остатках выщелачивания. Переход ПМ в раствор при выщелачивании ОС в системе CuCl₂-Cl⁻-H₂O, в основном, зависит от концентрации хлоридного иона. Проведение процесса при контролируемом окислительно-восстановительном потенциале (ОВП) раствора в системе CuCl₂-Cl⁻-Cl₂-H₂O позволяет извлекать медь, выводить серу в элементарной форме и концентрировать при ОВП ≤ 0.4 В кобальт, никель, часть железа и ПМ в Co-Ni концентрате, фазовый состав которого представлен тонкодисперсной тиошпинелью Me₃S₄, где Me – Ni и Co.

Тиошпинель Me₃S₄ - устойчивое соединение, неразлагающееся при температурах ниже 100°C в концентрированной HCl и H₂SO₄, в растворах сульфатов и хлоридов меди(II), железа(III) и меди(I), а также гидроксида натрия. Для создания способа переработки полученного продукта, как одной из ступеней в разрабатываемой технологии, проведены исследования по изучению поведения Me₃S₄ при термическом окислении в интервале температур 473-1173 К, при перколяционном выщелачивании в атмосферных условиях, при автоклавном выщелачивании в системах CuCl-Cl⁻-H₂O и CuSO₄-H₂O и при твердофазной сульфатизации. В каждом из выше перечисленных процессов изучено поведение ПМ и определены оптимальные условия их концентрирования с получением концентратов, содержащих > 1% ПМ, которые в дальнейшем могут быть переработаны совместно с анодными шламами. Кроме того, определены условия извлечения ПМ в раствор при гидрохлоридном выщелачивании Co-Ni концентрата в присутствии газообразного хлора с последующим концентрированием цементацией восстановителем и получением концентратов, содержащих > 80 % ПМ.

ЭКСТРАКЦИЯ Au(III) И Pt(IV) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ОКТАНОЛАМИ

Касиков А.Г., Петрова А.М.

*Учреждение Российской Академии наук Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского НЦ РАН,
Апатиты, Академгородок, Россия
kasikov@chemy.kolasc.net.ru*

За последние несколько десятилетий в технологии аффинажа благородных металлов наметилась тенденция к переходу от химических методов разделения и очистки к более прогрессивным процессам, в частности, основанным на жидкостной экстракции. Преимуществами последних являются: повышение эффективности разделения и чистоты получаемых материалов, сокращение сроков аффинажа и объемов незавершенного производства, а также гибкость технологического процесса и возможность его регулирования при работе в непрерывном режиме.

В последнее время все больше внимания уделяется исследованию экстракционных свойств высокомолекулярных алифатических спиртов как недорогих и доступных промышленных экстрагентов. Сведения об экстракции платины и золота спиртами из хлоридных сред в литературе весьма ограничены. Настоящая работа посвящена изучению экстракции Au(III) и Pt(IV) изомерами октилового спирта из солянокислых растворов.

Установлено, что экстракция хлорокомплексов платины и золота октиловыми спиртами возрастает с увеличением концентрации кислоты, причем Au(III) из солянокислых растворов экстрагируется значительно лучше Pt(IV). Заметное влияние на экстракцию металлов оказывает строение спиртов. Для октанола-2 коэффициенты распределения D_{Re} оказались почти в два раза выше, чем для октанола-1 и составили для 4-5-молярных солянокислых растворов ~ 650 . Для Pt(IV) наблюдалась обратная зависимость D_{Re} от строения спирта. Указанные эффекты, по-видимому, обусловлены, как различной основностью спиртов, так и стерическими затруднениями при экстракции крупных двухзарядных анионов вторичным спиртом, функциональная группа которого менее доступна, чем первичного.

Полученные результаты позволяют рекомендовать вторичные спирты для разделения золота и платины в солянокислых растворах. Наиболее эффективно данные металлы могут быть разделены при $C_{HCl}=3-4$ моль/л, где коэффициент разделения, например, для октанола-2 превышает 3000.

При исследовании возможности реэкстракции золота(III) из фазы октилового спирта установлено, что лучшим реагентом является подкисленный раствор тиомочевины (степень реэкстракции за 1 ступень составила 82%).

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ХЛОРО- И СУЛЬФОТОКОМПЛЕКСОВ РОДИЯ (III) НА ГИДРАТИРОВАННОМ ДИОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ

Симанова С.А., Абовская Н.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия
sasimanova@gmail.com*

Гидратированный диоксид циркония (ГДЦ) селективно и обратимо сорбирует микроколичества платиновых металлов (ПМ) из разбавленных солянокислых и сернокислых растворов. ГДЦ обладает амфотерными свойствами и в зависимости от pH растворов способен проявлять катионо- и анионообменные свойства.

На примере соединений родия(III) сопоставлено влияние его форм существования в растворах на характер сорбционных процессов на ГДЦ.

Сорбцию родия (III) ($C_{Rh} = 1,66 \cdot 10^{-4}$ моль/л) проводили из растворов разбавленных H_2SO_4 и HCl ($C = 0,01$ моль/л) в статических (Т:Ж=1:50) и динамических условиях. В качестве исходных соединений были выбраны “желтый” сульфат родия(III)- $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ и хлорокомплексы родия(III) - Na_3RhCl_6 . В динамических условиях использовали колонку диаметром 4мм с навеской воздушно-сухого сорбента 1,0 г (фракция 0,5 – 0,8 мм), скорость потока- 0,18 мл/мин.

В 0,01М растворах HCl хлорокомплексы родия(III) находятся в виде аквохлорокомплексов, в 0,01М H_2SO_4 сульфатные комплексы родия(III) существуют в катионных, нейтральных, и анионных формах. Для определения состояния родия(III) после сорбции на ГДЦ использовали спектры диффузного отражения, гель-хроматографию на Сефадексе G-15, ЭСП и данные по десорбции.

На основании экспериментальных данных установлено, что в фазе ГДЦ после сорбции родия(III) из растворов HCl доминирующей формой оказываются комплексы $[Rh(H_2O)_2Cl_4]^-$. Процесс извлечения родия(III) из растворов сульфатоккомплексов связан как с ионообменными процессами, так и с образованием водородных связей гидролизованных форм сульфатоккомплексов родия(III) с акво-, оксо- и гидроксогруппами матрицы ГДЦ. Полярная матрица ГДЦ непосредственно оказывает влияние на формы нахождения родия(III) как в растворе, так и в фазе ГДЦ.

Во всех случаях во времени в фазе ГДЦ происходят лигандообменные превращения, зависящие от исходных форм комплексов родия(III) и состава растворов.

Секция 4

***Применение платиновых металлов и золота
в катализе и других областях,
производство материалов и изделий на их основе***

Устные доклады

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ TiO₂
НАНОЧАСТИЦАМИ ПЛАТИНЫ МЕТОДОМ ТЕМПЛАТНОГО СИНТЕЗА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ SBA-15**

¹Азимов Ф.Х., ²Ваницкий М., ¹Шарипов Х.Т.

¹*Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан*

²*Познаньский Государственный Университет им. Адама Мицкевича, Познань, Польша
sharkhas@yandex.ru*

Одна из целей современных исследований в области катализа заключается в разработке катализаторов, обладающих селективностью каталитического действия. Среди существующих платиновых катализаторов для синтеза метилциклогексана наибольшее распространение нашли титанплатиновые катализаторы, в которых в качестве носителя используется губчатый титан.

Размеры пор губчатого титана достаточно велики и, по применявшимся до настоящего времени технологиям для создания большой каталитической поверхности требуется относительно большое количество губчатого титана и дорогостоящей платины. В такой структуре удельная поверхность частиц платины меньше, чем в случае применения передовых нанотехнологий, то есть использования наночастиц платины, внедренных в нанопористый носитель.

Поэтому была поставлена задача получения такой структуры пор с платиновым носителем, в которой при большой каталитической поверхности свободно перемещается большой объем реакционной смеси водорода и толуола, за счет чего достигается высокая скорость каталитической реакции синтеза метилциклогексана.

Для решения этой задачи был осуществлен синтез катализатора с использованием в качестве первоначальной матрицы структуру аморфного мезопористого кремнезема типа SBA-15, который обладает нанопористыми протяженными каналами.

Путем взаимодействия с изопропоксидом титана ставилась задача внедрить ионы титана внутрь наноразмерных каналов SBA-15, создав как бы внутренний «слепок» наноструктурных каналов. Затем было необходимо произвести выщелачивание ионов кремнезема и осуществить модифицирование поверхности образовавшихся наноканалов, стенки которых после прокаливания состояли из оксида титана наночастицами платины.

Анализ результатов исследования полученных наноструктур методом электронной микроскопии высокого разрешения показал, что практически во всех вариантах синтеза образуются наноразмерные протяженные каналы гексагонального сечения (рис. 1). Однако, результаты испытаний их каталитической активности показали существенные различия в количестве образовавшегося в результате каталитической реакции метилциклогексана.

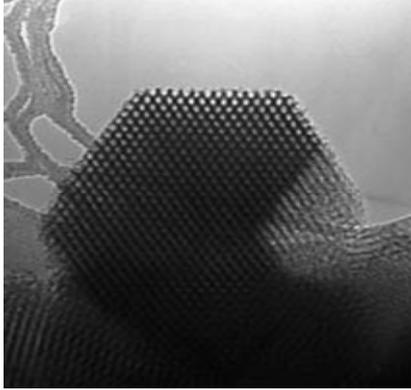


Рис. 1. Структура нанопористой матрицы TiO_2 до модификации



Рис. 2. Наноструктура модифицированного титанплатинового катализатора

Было установлено, что существенное значение имеет закрепление наночастиц платины на поверхности наноканалов оксида титана и достижение требуемой их концентрации.

Важное значение - стадия удаления ионов кремнезема и последующее прокалывание с образованием наноканалов оксида титана.

При модифицировании гексахлоридом платины, ионы платины проникают внутрь наноканалов оксида титана, и после прокалывания образуется большое количество платиновых нанокристаллов закрепившихся на внутренней стенке каналов. Этот факт отчетливо наблюдается на электронно-микроскопических снимках.

На поверхности каналов оксида титана осаждаются частицы платины, образующих большую удельную поверхность катализатора. По результатам испытаний на лабораторной установке образец катализатора показал наибольший выход в среднем 56,6%.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Pt(IV) И Pd(II)
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ НОСИТЕЛЯ
ПРИ СИНТЕЗЕ КАТАЛИЗАТОРОВ PtPd/ γ -Al₂O₃**

^{1,2}Бельская О.Б., ¹Дуплякин В.К., ^{1,2}Лихолобов В.А.

¹Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск, Россия
obelska@ihcp.oscsbras.ru

²Омский государственный технический университет, Омск, Россия

Широкое распространение биметаллических каталитических систем инициирует исследования, связанные с изучением взаимодействия между собой соединений разных металлов на различных этапах синтеза: от приготовления пропиточных растворов до высокотемпературной обработки закрепленных на носителе комплексов. В частности, это относится к системе PtPd/Al₂O₃, которая стала особенно актуальной в контексте попыток частичной замены платины на менее дорогостоящий палладий в катализаторах риформинга.

Целью настоящей работы являлось исследование особенностей превращений хлоридных комплексов платины(IV) и палладия(II) (как каждого, так и смеси) в условиях термического воздействия в широком интервале температур (25–150°C) в водном растворе и на поверхности γ -оксида алюминия. В работе использовались методы ионометрии, УФ-спектроскопии, термопрограммируемого восстановления, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Каталитические свойства полученных биметаллических систем были исследованы в модельной реакции дегидроциклизации *n*-гептана.

Показано, что термическое воздействие на смесь хлоридных комплексов платины(IV) и палладия(II) как в растворе, так и в адсорбированном состоянии на поверхности оксида алюминия способно инициировать взаимодействие между комплексами. В процессе такого взаимодействия наблюдается миграция хлоридных ионов от четырехвалентного компонента к двухвалентному. Происходит формирование гидролизированных форм платины, способных к координационному взаимодействию с поверхностью носителя. В результате, введение стадии гидротермальной обработки адсорбированных комплексов привело к изменению характера взаимодействия между металлами в готовом катализаторе и формированию активных центров, характеризующихся высоким уровнем ароматизирующей активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-03-01013).

ОПЫТ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОМПОЗИТОВ Pt-Al₂O₃

¹Бочегов А.А., ¹Ермаков А.В., ¹Никифоров С.В., ²Вандышева И.В.

¹ЗАО «Уралинтех», Екатеринбург, Россия

²ГОУ ВПО «УГТУ – УПИ», Екатеринбург, Россия

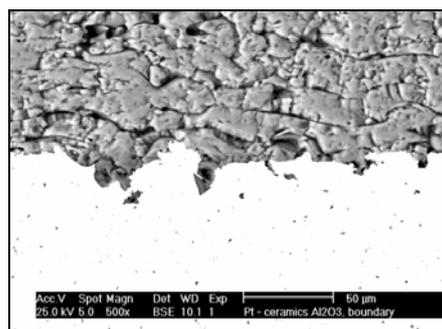
aleksandr.bochegov@pt-ural.com

Применение метода плазменного напыления позволяет производить не только изделия из мономатериалов, но и из композитов, в частности типа Me-Al₂O₃. Методом плазменного напыления можно получать слои из любых материалов, не диссацирующих при нагреве, с толщиной от десятков микрон до десятков миллиметров, в различных послойных или композиционных сочетаниях. В результате открываются широчайшие возможности в получении изделий с гаммой уникальных эксплуатационных свойств, которые невозможно получить традиционными методами.

Пример: платина – керамические изделия, успешно применяющиеся для твердофазного синтеза лангаситов, лангататов и т.д., выращивания монокристаллов вольфрамата свинца, варки и выработки стекла. Во всех изделиях композит Pt-Al₂O₃, показывает успешную работу столь отличных друг от друга материалов: платина выполняет функции нагревателя и химической защиты от агрессивных рабочих сред, керамика - силового каркаса, несущего все термомеханические нагрузки. Высокая прочность соединения металла и керамики обеспечивается за счет формирования на поверхности платины переходного слоя, морфология и свойства которого близки к морфологии и свойствам дисперсно-упрочненной платины.



Тигли из композита Pt-Al₂O₃



Структура композита Pt-Al₂O₃ на границе раздела

В итоге металлоемкость (по платине) снижается в 3-5 раз, а изделие приобретает недостижимую для монометаллических жесткость геометрических размеров на весь срок эксплуатации и ресурс композиционных изделий оказывается выше, чем у цельнометаллических.

СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА ЗОЛОТА ИЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ

Волков А.Ю.

*Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия**volkov@imp.uran.ru*

Интерметаллическое соединение $AuAl_2$ имеет кристаллическую решетку типа CaF_2 (флюорит), формируется при температуре около $1060^\circ C$ и образуется в очень узком интервале концентраций (вблизи 79 масс.% золота). Характерной особенностью данного соединения является его очень необычная ярко-красная окраска, поэтому цвет этого интерметаллида в зарубежных работах охарактеризован как “purple glory” – пурпурное великолепие. Естественно, что насыщенный необычный цвет привлекает внимание дизайнеров и ювелиров, однако получить этот интерметаллид с помощью плавки чрезвычайно затруднительно. Насколько можно понять из литературных источников, в настоящее время лишь одна фирма в мире – южноафриканская “Mintek” – получает объемные образцы интерметаллида $AuAl_2$ с помощью литья. Единичные фирмы (в США и Гонконге) владеют технологией нанесения тонкопленочных покрытий из этого соединения путем послойного напыления золота и алюминия.

Целью данной работы являлось изучение возможности компактирования массивных образцов интерметаллида $AuAl_2$ из тонкодисперсных порошков.

Дисперсные порошки исходных металлов получали с использованием газофазного метода, заключающегося в испарении капли расплавленного металла и конденсации его паров в потоке аргона. В этом методе используется индукционный нагрев капли, а индукционные токи, благодаря особой конструкции индуктора, одновременно позволяют удерживать каплю в состоянии левитации. Регулируя давление газа вблизи зоны испарения и конденсации, а также скорость его потока, можно изменять размер получаемых частиц. Навески порошков золота и алюминия смешивались в пропорции, соответствующей составу $AuAl_2$, и диспергировались ультразвуком в толуоле. Компактирование смеси для получения массивных образцов осуществлялось под удельной нагрузкой около 1 ГПа и проводилось как при комнатной температуре, так и при температуре $250^\circ C$. Изучены микроструктуры порошков исходных металлов, а также полученных образцов, проведено сравнение полученных результатов с зарубежными аналогами.

Проведенное исследование выявило возможность использования наноразмерных порошков для синтеза интерметаллического соединения $AuAl_2$ достаточно высокой чистоты.

РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ КАТОДНЫХ Pt/C КАТАЛИЗАТОРОВ НА УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ СЕМЕЙСТВА СИБУНИТ

¹Воропаев И.Н., ¹Романенко А.В., ¹Симонов П.А., ¹Бухтияров В.И.,
²Боои А.С., ²Аалбертс М., ²Лебедева Н.П.

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*
²*Energy research Centre of the Netherlands (ECN), P.O.Box 1, 1755 ZG Petten,
The Netherlands*
voropaev@catalysis.ru

Низкотемпературные топливные элементы с полимерным протонопроводящим электролитом рассматриваются как альтернатива существующим источникам энергии. Важной составной частью топливного элемента являются электрокатализаторы на основе платиновых металлов. Большинство существующих методик синтеза таких катализаторов требует использования дефицитных реагентов, органических растворителей или высококонцентрированных водных растворов, что не пригодно для промышленного производства катализаторов. В настоящей работе предпринята попытка разработки технологичной методики осаждения платины на углеродный носитель для приготовления катализаторов с содержанием металла 10-40 вес.%.

В рамках традиционных методик гидролитического осаждения платины с применением в качестве жидкофазных восстановителей $C_2H_4(OH)_2$, $HCOH$, $NaOOCN$, N_2H_4 в щелочной среде показано, что при заданных условиях наиболее перспективными восстановителями и щелочными агентами являются $NaOOCN$ и Na_2CO_3 , соответственно.

Оптимизированы основные параметры процесса синтеза таких катализаторов, а именно: температура осаждения платины, соотношения H_2PtCl_6 /щелочной агент и H_2PtCl_6 /восстановитель, тип углеродного материала и способ осуществления контакта раствора H_2PtCl_6 с носителем. По результатам этих исследований с использованием носителя Сибунит 1562П был приготовлен катализатор 40 вес.% Pt/C, не уступающий по своим физико-химическим характеристикам коммерческому аналогу (40 вес.% Pt/VulcanXC-72, Hисpec 4000, J. Matthey).

Тестирование катализатора 40 вес.% Pt/Сибунит 1562П в составе катода топливного элемента с протонопроводящим полимерным электролитом выполнено в Центре энергетических исследований (г. Петтен, Нидерланды). Обнаружено, что удельная активность этого катализатора в 2 раза превышает активность коммерческого катализатора Hисpec 4000, часто применяемого в качестве катализатора сравнения. Высокая активность полученного катализатора объясняется более высокой дисперсностью активного компонента. Показано, что развитая структура мезо- и макропор Сибунита положительно влияет на транспортные свойства каталитического слоя.

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
СЛОЕВ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ
В ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ**

Гельфонд Н.В., Игуменов И.К., Морозова Н.Б.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
gel@niic.nsc.ru*

В настоящее время никто не может представить нашу жизнь без использования металлических покрытий. Они нашли широкое применение – от замены массивного металла до защиты изделий, работающих в экстремальных условиях. Покрытия из металлов платиновой группы используются в машиностроении, микроэлектронике, оптике, катализе, электрохимии, ювелирной промышленности и т.д. Различные применения требуют использования пленочных материалов со специфическими свойствами, которые, в свою очередь, определяются структурой слоев. Для нанесения покрытий из металлов платиновой группы мы применяли метод МОСVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition – химическое осаждение из паровой фазы с использованием в качестве прекурсоров летучих соединений металлов с органическими лигандами). В данном методе покрытия формируются путем термического разложения паров исходного соединения металла (прекурсора) на поверхности изделия. Были использованы различные модификации метода (МОСVD при атмосферном и пониженном давлении, импульсное МОСVD). В качестве прекурсоров были использованы летучие соединения металлов, в основном, бета-дикетонаты металлов. Выбор прекурсоров базировался на систематическом исследовании термических свойств соединений. На основе данных о физико-химических свойствах прекурсоров были разработаны конструкции МОСVD установок и определены диапазоны изменения параметров процессов осаждения. Были получены покрытия из Pt, Ir, Pd, Ru, Rh, а также Au, и композитов на их основе с толщиной от нескольких нанометров до сотен микрометров. Проведен анализ структуры, морфологии и состава полученных покрытий с использованием комплекса современных физико-химических методов исследования (РЭМ, ПЭМ, РФЭС, РФА и др.). Изучено влияние условий осаждения и природы прекурсоров на характеристики покрытий, и определены пути получения покрытий с заданной структурой.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА С НОСИТЕЛЕМ
В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Pd,Pt/CeO₂ КАТАЛИЗАТОРАХ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО**

¹Гуляев Р.В., ^{2,3}Задесенец А.В., ^{2,3}Плюснин П.Е., ¹Иванова А.С.,
¹Славинская Е.М., ²Стонкус О.А., ^{2,3}Шубин Ю.В., ^{2,3}Коренев С.В.,
¹Данилова И.Г., ^{1,2}Стадниченко А.И., ^{1,2}Боронин А.И.

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

³*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
gulyaev@catalysis.ru

Катализаторы низкотемпературного окисления СО на настоящий момент являются широко исследуемыми системами в связи с их применением в ряде важных промышленных процессов. Большинство катализаторов, обладающих низкотемпературной активностью в реакции окисления СО, являются металл-оксидными системами, в которых металл (Au, Ag, Cu, Pd, Pt, Rh) находится в высокодисперсном состоянии на оксидном носителе (CeO₂, TiO₂, MnO₂, Co₃O₄, SnO₂). Среди таких систем палладий-церий-оксидные катализаторы являются наиболее перспективными в связи с их высокой активностью, термической стабильностью и устойчивостью в реакционной среде, что связано с формированием совместных активных оксидных фаз Pd_xCe_{1-x}O₂ на поверхности носителя [1]. Однако, подобное свойство ярко выражено только у палладия. Платина, нанесенная на подобные носители с использованием традиционных методик синтеза, находится на поверхности в виде наночастиц металла, либо оксида, а полученные катализаторы не проявляют низкотемпературной активности. И только при применении "стрессовых" методик синтеза, таких, как "solution combustion", возможно образование совместных фаз Pt_xCe_{1-x}O₂.

В настоящей работе исследовано синергетическое влияние совместно нанесенных металлов Pd и Pt на носитель, на поверхности которого происходит образование фазы взаимодействия как палладия, так и платины с CeO₂ – (Pd,Pt)_xCe_{1-x}O₂. Для нанесения активных компонентов применен метод пропитки носителя смешанным раствором комплексных солей [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂ и [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂ с последующей сушкой и прокалкой. Наряду с каталитическим тестированием катализаторов проведена их характеристика комплексом физико-химических методов (РФА, РФЭС, ЭСДО, ПЭМВР, ТПР-СО).

Работа поддержана Интеграционным проектом СО РАН №112.

1. A.I. Boronin, E.M. Slavinskaya, I.G. Danilova, R.V. Gulyaev, Yu.I. Amosov, P.A. Kuznetsov, I.A. Polukhina, S.V. Koscheev, V.I. Zaikovskii, A.S. Noskov, *Catalysis Today* 144 (2009) 201.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ЛИГАТУР ДЛЯ ЗОЛОТЫХ ЮВЕЛИРНЫХ СПЛАВОВ

Гущинский А.А., Павлов Е.А., Гурская В.Ю.,
Ельцин С.И., Ефимов В.Н., Мамонов С.Н.
ОАО «Красцветмет», Красноярск, Россия
info@knfmp.ru

Ювелирная промышленность имеет высокий темп развития. Постоянная конкуренция и модные тенденции заставляют увеличивать номенклатуру производимых изделий, а также их сложность. Любой ювелирный сплав включает несколько компонентов. В связи с этим, возникает необходимость разработки методики ввода легирующих компонентов в ювелирный сплав. Проблема решается, как правило, поэтапно: путем изготовления промежуточных сплавов-лигатур, и их последующей плавки с драгоценным металлом. Для удобства использования сплавы-лигатуры изготавливают в виде гранул.

Стандартная технология производства гранул включает получение однородного металлического расплава в плавильной литейной установке с индукционным нагревом в инертной атмосфере и его гранулирование с кристаллизацией в емкость с водным раствором.

Полученный продукт сушат и классифицируют по крупности. После анализа макро- и микроструктуры полученных гранул, делают заключение по выходу класса гранул оптимального размера, обладающих всеми характеристиками качественных лигатур.

Качество гранулированных сплавов-лигатур оценивают по следующим критериям:

- однородность по цвету и размеру;
- правильность формы;
- отсутствие на поверхности гранул трещин и литейных дефектов;
- отсутствие пор в объеме гранулы;
- химическая однородность.

Очевидно, что повышение эффективности изготовления лигатур связано с оптимизацией ряда параметров процесса получения гранул (температура расплава перед сливом, температура охлаждающей среды, давление инертного газа, размер фильерных отверстий и др.). Эти параметры могут быть оптимизированы как экспериментальным путем – проведением множества экспериментов, - что учитывая высокую стоимость компонентов лигатур вряд ли рационально, так и расчетными методами математического моделирования протекающих теплофизических процессов.

В настоящей работе представлены результаты оптимизации процесса получения гранулированной лигатуры для ювелирного сплава красного золота путем решения ряда

теплофизических задач методами численного моделирования, основанными на использовании законов теплопереноса.

После анализа макро- и микроструктуры гранул был определен их оптимальный размерный диапазон - от 2 до 4 мм (рисунок 1).

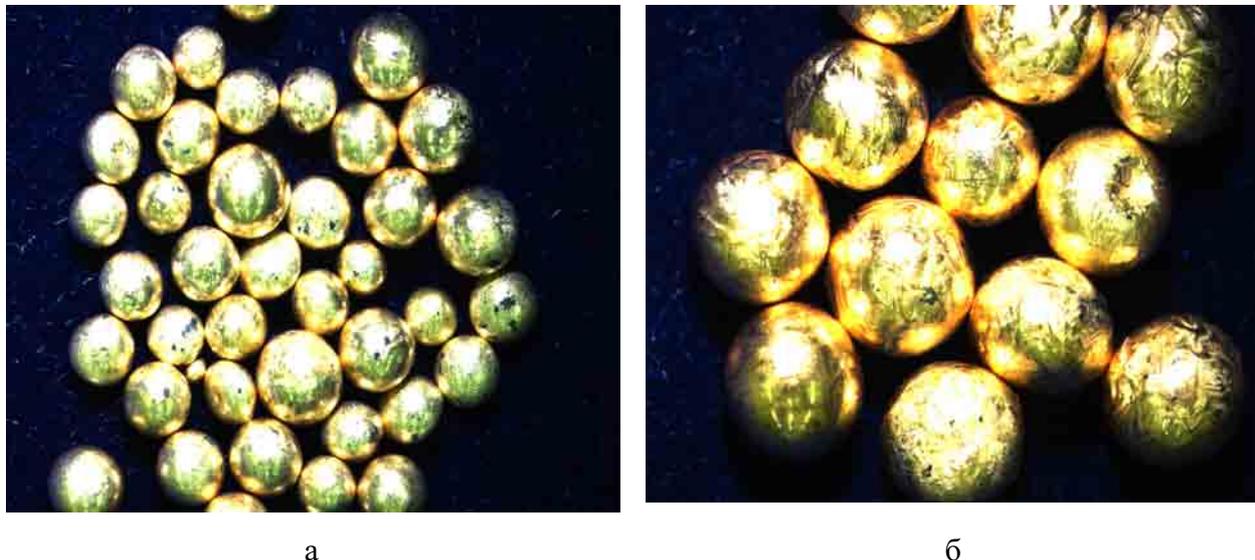


Рисунок 1. Макроструктура гранул х6,3:
а) фракция $-3,15+2,0$ мм; б) фракция $-4,0+3,15$ мм.

После учета требуемого количества критериев и решения теплофизических задач были определены технологические параметры ведения процесса: температура нагрева расплава - 1095°C , температура охлаждающей среды - 15°C .

Экспериментальная проверка расчетных параметров показала, что максимальный выход гранул размером от 2 до 4 мм получается при температуре расплава металла - 1100°C , и температуре водного раствора в грануляционном баке от 8 до 20°C .

Таким образом, расчетные данные, полученные в результате решения теплофизических задач методами численного моделирования, позволили определить технологические параметры процесса получения гранулированных лигатур, обеспечивающие максимальный выход гранул оптимального размера. В дальнейшем, работы по оптимизации параметров будут продолжены для других видов лигатур и ювелирных сплавов.

РУТЕНИЙ-УГЛЕРОДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ЖИДКОФАЗНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Добрынкин Н.М., Батыгина М.В.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
dbn@catalysis.ru*

Проведены систематические исследования катализаторов на основе нанесенных на углеродные материалы благородных металлов (Ru, Pt, Pd) с промотирующими добавками оксида церия и оксида циркония в реакциях жидкофазного каталитического окисления воздухом (CWAO) широкого набора окисляемых веществ в условиях повышенных температур и давлений ($T=433 - 473$ К, $P_{O_2}=0.3 - 1.0$ МПа).

Показано, что наиболее высокой каталитической активностью в реакциях CWAO обладают промотированные рутений-углеродные катализаторы с использованием в качестве носителя графитоподобных материалов семейства Сибунит мезопористой структуры. Разработаны способы приготовления низкопроцентных рутениевых катализаторов повышенной активности, решена проблема устойчивости каталитических систем в высокореакционных средах, при этом существенно снижена утечка активного компонента (что является одной из важнейших проблем в данной области катализа) путем резкого снижения (примерно, на порядок) абсолютного содержания рутения и дополнительного нанесения специальным образом промотора активного компонента – диоксида церия.

Разработанные на основе углеродного материала Сибунит рутений-углеродные катализаторы охарактеризованы с использованием традиционных методов (ЭМ, ПЭМ, ВЕТ, рентгено-флуоресцентный метод). Приведены характеристики каталитической активности в отношении ряда реакций окисления. Установлено, что созданные рутений-углеродные катализаторы Ru-CeO₂/C и Ru-CeO₂-ZrO₂/C с высокой дисперсностью частиц активного компонента и промотора, содержащие Ru в небольших количествах (до 0.6% масс.), по активности превосходят зарубежные аналоги с высоким содержанием активного компонента, позволяют достигать высоких степеней минерализации органических веществ при относительно небольших температурах реакции (433 К). Проведены ресурсные испытания данных систем в реакциях окисления фенола (453 К °С, 5 МПа) и уксусной кислоты (473 К °С, 5 МПа) в реакторе с орошаемым слоем катализатора, при этом их активность сохранялась постоянной на протяжении длительного периода испытаний (300 ч непрерывной работы в каждом цикле испытаний).

Авторы выражают благодарность INTAS (grants Nrs. 00-129 and 05-1000007-420) и РФФИ (грант 05-03-22004-НЦНИЛ_a) за финансовую поддержку работы.

ДИСПЕРСНОЕ УПРОЧНЕНИЕ ПЛАТИНОВОЙ ТЕРМОЭЛЕКТРОДНОЙ ПРОВОЛОКИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Ермаков А.В., Студенок Е.С., Сасинова Р.А., Ерохина Л.Н.
ЗАО «Уральские Инновационные Технологии», Екатеринбург, Россия

Эталонные и рабочие термопары и термопреобразователи сопротивления из платины и ее сплавов с родием применяют во всех отраслях промышленности, где необходимо измерение высоких температур от 600°С до 1800°С.

Требования изготовителей средств измерения (СИ) к свойствам термоэлектродной проволоки постоянно растут, в части повышения ее прочностных характеристик, однородности электрических свойств, увеличения ресурса стабильности свойств при эксплуатации СИ. Все чаще требуются термоэлектроды, комплектные по 1 классу допуска и платина марки Пл0 для изготовления эталонных и рабочих СИ. Однако в настоящее время почти ни одно предприятие в России не производит электроды и платину марки Пл0 для изготовления эталонных термопар и термопреобразователей сопротивления. Предприятия-изготовители СИ вынуждены покупать проволоку за рубежом.

На ЗАО «УРАЛИНТЕХ» на основании изучения влияния примесей на электрические свойства термоэлектродных материалов организован полный замкнутый цикл их производства материалов, который находится в управляемых условиях и не зависит от качества поставляемого сырья; аттестация проволок проводится в аккредитованной испытательной лаборатории предприятия. Получена лицензия на производство СИ – бескорпусных термопреобразователей типа ТПП 10-У, ТПП 13-У, ТПР-У. При производстве термоэлектродных проволок обеспечивается высокий уровень производственной гигиены, что позволяет сохранить исходные термоэлектрические свойства платины даже при волочении до тонких размеров проволоки, менее 0,1 мм.

Разработана и внедрена технология рафинирования платины методами пиро- и гидрометаллургии, обеспечивающая необходимый микро примесный состав металла, пригодного в качестве материала для термометрии.

Высокое качество производимой на ЗАО «УРАЛИНТЕХ» проволоки ставит ее в разряд импортозамещающей продукции за счет внедрения оригинального способа упрочнения платины. Данный способ обеспечивает выполнение основных требований, предъявляемых к термоэлектродным материалам по однородности электрических свойств проволоки и повышенному уровню механических характеристик. Последнее достигается за счет дисперсного упрочнения проволоки оксидными наночастицами и создания в ней волокнистой структуры.

Мы готовы также освоить производство иридиевых термопар состава иридий-иридий-60% родия для измерения температур свыше 2000°С.

**СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ Pt/C С КОНТРОЛИРУЕМЫМИ
ДИСПЕРСНОСТЬЮ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА
ПО ЗЕРНУ НОСИТЕЛЯ**

Каприелова К.М., Овчинников И.И., Яковина О.А., Лисицын А.С.
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
ignateva@catalysis.ru

Нанесенные Pt катализаторы незаменимы в риформинге углеводородов до ароматики, получении высокооктановых бензинов, реакциях гидрирования и других процессах нефтепереработки, позволяющих получать ценные полупродукты для последующего их использования в процессах тонкого органического синтеза (ТОС). В отличие от катализаторов для основного органического синтеза, способы приготовления катализаторов для ТОС пока не имеют прочной научной базы, что препятствует целенаправленному конструированию активных центров, особенно при переходе от γ -Al₂O₃ к другим носителям.

В данной работе Pt катализаторы синтезированы методом щелочного гидролиза и жидкофазного восстановления хлоридного предшественника, метод позволяет проводить многотоннажный синтез катализаторов на дробленых углеродных носителях. Мы исследовали несколько вариантов этого метода для достижения высокой дисперсности нанесенного металла и варьирования его распределения по поверхности углеродных носителей.

Характерная для комплексов Pt(IV) низкая скорость гидролиза обуславливает равномерное нанесение платины из слабощелочной среды (pH ~ 7-8) и высокую дисперсность металла (до 100% при 1-3 мас.% Pt и 30-40% при содержании Pt 40-30 мас.%, даже на мезопористом носителе). Получаемые в этом случае катализаторы проявляли максимальную активность в структурно-нечувствительных реакциях (гидрирование C=C связи). Мы определили условия, которые позволяют получить преимущественно корочное покрытие носителя платиной (за счет «быстрого» гидролиза или восстановления предшественника на заранее сформированных зародышах металла) и сохранить при этом дисперсность активного компонента на достаточно высоком уровне (30-40%). Катализаторы с такими характеристиками требуются для структурно-чувствительных реакций. Приготовленные нами катализаторы показали высокую активность в процессе окисления спиртов и позволили провести процесс в водных растворах и очень мягких условиях, с достижением почти полного превращения субстрата за короткое время (>98%, 2-пропанол, водные растворы, 30°C, 1 атм. O₂, 0.5-1 ч, спирт/Pt 2000 мол/мол).

**NOVEL APPLICATIONS OF IRIIDIUM
IN CATALYSIS OF SELECTIVE REDOX REACTIONS**

Kuznetsova L.I., Kuznetsova N.I., Zaikovskii V.I., Koscheev S.V., Lisitsin A.S.
Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia
Fax: (383) 330 8056. E-mail: livkuzn@catalysis.nsk.su

Iridium finds not as much applications in catalysis as other precious metals. The deficiency of attention is unclear especially as Ir is less expensive than the widely used platinum. Some changes are recently outlined in application of Ir catalysts, for instance, in gas purification and fuel cells processes [1-3]. Our studies concern catalytic function of iridium in selective redox transformations. A review of searches in this direction is presented here.

The state of Ir-based catalysts at various stages of the catalyst preparation, as well as the nature of active catalytic sites were studied by means of ESCA, IRS, adsorption measurements and HREM.

Bicomponent catalyst prepared from chloride complex of Ir(IV) and molybdophosphoric heteropoly acid facilitated hydroxylation of benzene with O₂-H₂ mixture in a vapor phase. The process was based on reductive activation of molecular oxygen on mixed-valence Ir species of overall composition (Ir⁰,Ir^{III})_nCl_mO_xH_y(PMo^{VI}_{12-p}Mo^V_pO_{40-p/2}) (m≤0,5, n~1, p≥4). Activity of the Ir catalyst was comparable to that of analogous Pt and Pd samples.

In liquid phase reactions, carbon supported Ir/C (Sibunit) samples proved not less effective, and sometimes exceeded Pt and Pd catalysts. In particular, oxidation of α-pinene with oxygen to verbenol, verbenone and α-pinene oxide proceeded equally successfully in the presence of Ir/C and Pt/C, whereas Rh/C or Ru/C catalysts produced more undesirable tar compounds.

Catalytic properties of Ir/C samples were thoroughly investigated in reduction of ClO₃⁻ to Cl⁻ ions in aqueous NaCl solution. Stable to leaching and deactivation, the Ir/C catalyst was prepared under careful selection of iridium precursor and deposition procedure. Substantial activity and specific stability of the catalyst were provided by uniform dispersion of the Ir metal particles of 1 – 1,5 nm in diameter, and their location inside pores of the carbon support.

1. A. Sultana, M. Haneda, H.Hamada. Appl. Catal. B: Environmental 88 (2009) 180.
2. B.Li, J. Qiao, D.Yang, J.Zheng, J.Ma, J.Zhang, H.Wang. Electrochim. Acta 54 (2009) 5614.
3. Jian X.-H, Tsai D.-S., Chung W.-H., Huang Y.-S., Liu F.-J. J. Materials Chemistry 19 (2009) 1601.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ФОТОСТИМУЛИРОВАННОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ СЛОЕВ ПАЛЛАДИЯ

Кучумов Б.М., Корецкая Т.П., Жаркова Г.И., Игуменов И.К.,
Максимовский Е.А., Аюпов Б.М., Трубин С.В.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
kbm@niic.nsc.ru

Тонкие палладиевые покрытия широко используются в различных областях электроники, преимущественно в качестве зародышевых слоев для последующей металлизации изделий. Среди различных методов нанесения металлических слоев процессы осаждения из газовой фазы (CVD) обладают рядом преимуществ: «сухие» процессы, отсутствием теней и др. Использование фотостимуляции в процессах CVD позволяет существенно понизить температуру процесса и наносить палладиевые слои на различные пластики и органические слои.

Разработан реактор для нанесения металлических и оксидных слоев из газовой фазы со стимуляцией вакуумным ультрафиолетом. Установка имеет в своем составе реактор, вакуумную систему, каналы регулируемой подачи газов (Ar, H₂), блок управления питанием эксимерных ламп. В экспериментах применяли два типа эксимерных ламп: низко-мощная лампа постоянного напряжения (116 нм - Kr) и более мощные лампы переменного напряжения (126 нм - Ar). В качестве прекурсора использовали Pd(hfac)₂. Устойчивое осаждение слоев палладия происходит при температуре подложки - 50-100°C и выше, температура источника паров прекурсора составляла - 35-60°C, расход газа-носителя (Ar) - 4 л/ч. Расход газа-реактанта варьировали в пределах - 0,2-2,0 л/ч. Общее давление в реакторе - 1-6 Торр.

Материал подложки оказывает значительное влияние на процессы адсорбции/осаждения. На диэлектриках (полимеры, слюда, кварц) качественные пленки получаются при более низкой температуре (50-70°C), на металлах (Cu) и полупроводниках (Si) - 70-110°C. Получены зеркальные металлические слои на органических пленках, таких как фоторезисты, фталоцианины и пр., имеющих температуру размягчения или деструкции $\geq 100^\circ\text{C}$.

Полученные слои проанализированы различными методами: сканирующей электронной микроскопией с элементным анализом, лазерной эллипсометрией, ЭСХА и др.

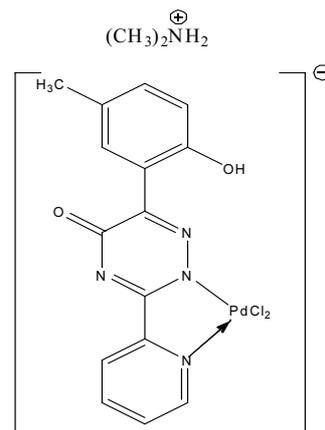
Разработанный процесс опробован в технологии металлизации печатных плат.

**АНИОННЫЙ ПАЛЛАДИЕВЫЙ КОМПЛЕКС
3-(2-ПИРИДИЛ)-6-(5-МЕТИЛ-2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-1,2,4-ТРИАЗИН-5-(2Н)-ОНА —
ЭФФЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР РЕАКЦИИ МИЗОРОКИ-ХЕКА**

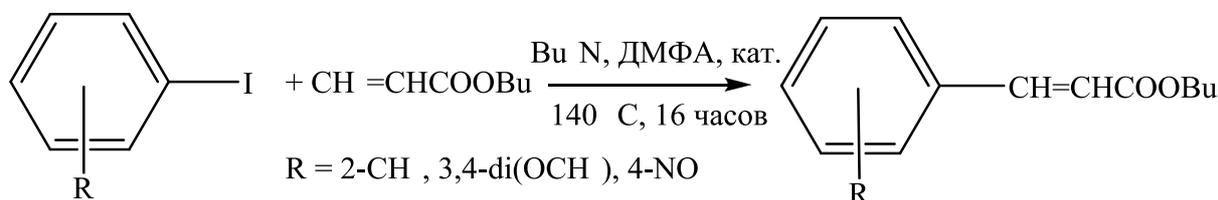
Мехаев А.В., Пестов А.В., Ятлук Ю.Г., Первова М.Г.,
Саморукова М.А., Чупахин О.Н.

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия
mehaev@yandex.ru*

В современном органическом синтезе реакция Мизороки-Хека [1, 2], сочетание арилгалогенидов с алкенами в присутствии соединений палладия, получила широкое распространение [3]. Возможность образования новой С–С связи в простых экспериментальных условиях делает эту реакцию мощным инструментом химиков-органиков. Так как реакция протекает в основной среде, желательно иметь анионный комплекс палладия или на одном из колец комплексообразователя должен быть кислотный остаток. Новый синтезированный комплекс, удовлетворяет обоим требованиям.



В настоящей работе нами была исследована каталитическая активность комплекса Pd(II) с 1,2,4-триазинсодержащим лигандом в реакции сочетания бутилакрилата с замещенными йодбензолами:



Реакцию проводили в запаянной ампуле. Количество катализатора – 0,1 мол.%. Растворитель и избыток бутилакрилата отгоняли в вакууме. Для удаления йодистого водорода хлороформенные экстракты промывали водным раствором щелочи и водой. Методом хромато-масс-спектрометрии были идентифицированы продукты реакции, конверсия замещенных бутилциннаматов близка к 100%.

Таким образом, предложенный комплекс палладия является высокоэффективным катализатором реакций арилыодидов с бутилакрилатом.

1. T. Mizoroki, K. Mori, F. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 581.
2. R.F. Heck, J.P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2320.
3. I.P. Beletskaya, A.V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3009.

**НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЗОЛОТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ:
РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА И ПРИМЕНЕНИЕ
ДЛЯ ВАЖНЫХ В ПРИКЛАДНОМ ОТНОШЕНИИ РЕАКЦИЙ**

^{1,2}Мороз Б.Л., ^{1,2}Пыряев П.А., ¹Делидович И.В., ^{1,2}Солкина Ю.С.,

¹Таран О.П., ¹Симакова И.Л., ^{1,2}Бухтияров В.И.

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

moroz@catalysis.ru

В 1990-х гг. было открыто, что золото, которое всегда считалось одним из самых инертных металлов, при диспергировании на различных носителях до частиц размером несколько нанометров проявляет исключительно высокую каталитическую активность и/или необычную селективность во многих реакциях. В ряде стран активно исследуется возможность использования золотосодержащих катализаторов для защиты человека и окружающей среды от воздействия химических загрязнений, в тонком органическом синтезе и в роли электродов топливных элементов.

В настоящем докладе представлены результаты изучения этих нетрадиционных катализаторов в Институте катализа СО РАН. Авторами апробированы и разработаны различные способы синтеза наночастиц золота на поверхности наиболее доступных и технологичных носителей каталитически активного компонента – оксида алюминия и углеродных материалов. С применением комплекса физико-химических методов (РФА, ПЭМВР, РФЭС, XAFS и др.) исследовано изменение зарядового состояния и локального окружения золота при формировании активных центров наноразмерных катализаторов Au/Al₂O₃ и Au/C. Обнаружено эпитаксиальное взаимодействие кристаллитов золота с подложкой, ответственное за их аномально высокую устойчивость к спеканию под действием высоких температур. По сравнению с промышленными Pd и Pt катализаторами отечественного и зарубежного производства катализаторы Au/Al₂O₃ показали большую активность и стабильность в процессах очистки воздуха и дизельного выхлопа от примеси СО. Продемонстрированы высокие активность и селективность золотосодержащих катализаторов в реакциях окисления сахаров в сахарные кислоты и гидрирования дивинила в бутены, позволяющие им конкурировать с катализаторами на основе других благородных металлов. Впервые обнаружена способность наноразмерного золота катализировать скелетную перегруппировку α-пинена в камфен, которая является ключевой стадией производства камфоры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 08-03-00823-а, 08-03-91758-аф и 09-03-12272-офи-м) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракт № 02.740.11.5084).

ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА РОДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ ГИДРИДОВ

Нецкина О.В., Комова О.В., Озерова А.М., Симагина В.И.
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
netskina@catalysis.ru

Комплексные гидриды (NaBH_4 и NH_3BH_3) являются компактными формами хранения водорода, поэтому на их основе создаются портативные источники энергии, включающие либо топливный элемент, либо термопреобразующее устройство. Для контролируемого получения водорода из боргидрида натрия и амминборана при температурах окружающей среды необходимо присутствие катализаторов. Наши исследования показали, что самыми активными каталитическими композициями в процессе гидролиза боргидридных соединений являются родийсодержащие системы. При этом отмечено, что восстановление родия как активного компонента в реакционной среде не только упрощает процесс приготовления катализатора, но и приводит к увеличению его активности по сравнению каталитическими системами, восстановленными при высоких температурах молекулярным водородом.

Целью нашей работы являлось изучение закономерности формирования активного компонента катализатора в растворах боргидрида натрия и амминборана, а также определение факторов, влияющих на этот процесс.

Согласно данным ПЭМ при восстановлении катализаторов в реакционной среде гидридов на поверхности носителя формируются частицы родия размером 2-4 нм. Установлена зависимость между их каталитическими свойствами и природой восстанавливающего агента. Следует отметить, что, несмотря на близкий размер частиц родия, закрепленных на поверхности различных носителей, их активность в гидролизе комплексных гидридов отличается. Кроме того, варьируя условия температурной обработки невосстановленных катализаторов можно управлять реакционными свойствами родийсодержащих систем. Принимая во внимание результаты химического анализа, а также данные методов РФЭС и ЭСДО, можно сделать вывод, что это обусловлено отличием состава и структуры комплексов предшественника активного компонента, закрепленных на поверхности носителей различной природы.

Авторы работы выражают искреннюю признательность Одеговой Г.В., Краевской И.Л., Иценко А.В. и Ларичеву Ю.В., а также РФФИ (гранты № 09-08-00505-а и № 09-08-00546-а) за финансовую поддержку.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТУГОПЛАВКОГО МОДИФИКАТОРА ДЛЯ ЗОЛОТЫХ ЮВЕЛИРНЫХ СПЛАВОВ

Павлов Е.А., Гурская В.Ю., Гушинский А.А., Ефимов В.Н.,
Горевая О.Н., Есин А.А., Бабушкин О.В.
ОАО «Красцветмет», Красноярск, Россия
info@knfmp.ru

В состав золотого ювелирного сплава с целью улучшения его механических характеристик и соответствия заявляемой цветности вводят легирующие компоненты, основными из которых являются медь, серебро и цинк. Условия кристаллизации в машинах непрерывного литья, применяемых в ювелирном производстве, затрудняют получение гомогенного состава многокомпонентного сплава.

Для повышения химической однородности сплава, улучшения его механических и структурных характеристик в его состав вводят модификатор. Известно модифицирование тугоплавкими драгоценными металлами Rh, Ir, Ru. Большой интерес представляет модифицирование тугоплавкими не драгоценными металлами, например Cr. Введение модификатора чаще всего происходит через один из легирующих компонентов, который по своим структурным параметрам и по диаграмме состояния образует с компонентом-модификатором твердый раствор. Одной из сложных задач является равномерное распределение тугоплавкого модификатора в твердом растворе для получения однородного по химическому составу сплава, который после введения его в золотую матрицу позволяет получить при кристаллизации гомогенную мелкозернистую структуру.

В данной работе предлагается способ получения однородного по химическому составу сплава медь-хром. Плавление компонентов осуществляется в вакууме с целью исключения возможности окисления хрома и дегазацией сплава. Температура плавления расплава $1500 \pm 50^\circ\text{C}$, что выше точки эвтектики на 400°C , с изотермической выдержкой 25-30 минут при электромагнитном перемешивании. Вследствие выполнения перечисленных выше операций происходит интенсификации процессов теплопереноса, что при дальнейшей кристаллизации приводит к формированию в объеме расплава кластеров, будущих центров кристаллизации. Кристаллизация расплава происходит при постепенном понижении мощности электромагнитного поля в тигле. В результате получаем лигатуру медь-хром с равномерным распределением десятых долей % масс. тугоплавкого модификатора по его объему.

Последующее введение полученной лигатуры в золотой сплав позволяет добиться равномерного распределения тугоплавкого модификатора хрома в диапазоне концентрации от 0,01 до 0,05 % масс и получить гомогенную зернистую структуру по всему объему литого золотого ювелирного сплава.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА ПРИ ПОДГОТОВКЕ ЗОЛОТЫХ ЮВЕЛИРНЫХ СПЛАВОВ К НЕПРЕРЫВНОМУ ЛИТЬЮ

¹Павлов Е.А., ²Христинич Р.М., ²Сергеев Н.В., ¹Лавренюк В.А.,
¹Гурская В.Ю., ¹Бабушкин О.В., ¹Гушинский А.А.

¹ОАО «Красцветмет», Красноярск, Россия

info@mail.ru

²ООО «НПЦ Магнитной гидродинамики», Красноярск, Россия

mgd@krgtu.ru

Современное развитие ювелирных технологий сопровождается совершенствованием химического состава ювелирных сплавов. В ювелирных сплавах постоянно возрастает количество используемых компонентов, что направлено на достижение большего разнообразия цветовых оттенков, улучшение их литейных, механических и структурных характеристик. Следует отметить, что при этом достижение гомогенного распределения компонентов в объеме сплава становится все сложнее.

При подготовке золотого ювелирного сплава к операции непрерывного литья его предварительно плавят в графитовом тигле плавильной печи, а затем переливают в подогретый графитовый тигель печи литейной установки. Частота тока питающего индуктор литейной машины 8кГц, что приводит к значительному поглощению его электромагнитного поля стенками графитового тигля, их разогреву и поддержанию требуемой температуры расплава. Перемешивание расплава осуществляется в основном за счет температурных и концентрационных градиентов.

В настоящем сообщении представлены результаты численного моделирования для действующей на ювелирном производстве литейной установки. Определены параметры напряженности (H) магнитного поля и распределения силы Лоренца (F_L) от индуктора нагрева в системе «графитовый тигель-расплав металла». Максимальные значения параметров $H=740\div 800\text{А/м}$ и $F_L=360\div 500\text{Н/м}^3$, на действующей установке, не позволяют обеспечить необходимую циркуляцию расплава для получения равномерного химического состава по его объему.

Известно, что электродинамическое давление в металле растет с уменьшением частоты электромагнитного поля индуктора. Экспериментально установлена величина частоты питающего тока (50Гц), обеспечивающего значительную глубину проникновения создаваемого им переменного электромагнитного поля через графитовый тигель и создание интенсивного одноконтурного конвективного перемешивания в расплаве.

Создание интенсивной турбулентной электромагнитной конвекции, вызванной силами, являющимися результатом взаимодействия вихревых токов с переменным магнитным полем индуктора, - способствует выравниванию температуры в объеме расплава,

несмотря на значительные тепловые потоки термогравитационной конвекции, интенсивность которых существенно ниже.

Наилучшего результата по одновременному перемешиванию и нагреву расплава достигают использованием двух индукторов, один из которых предназначен для нагрева (высокочастотный), второй - для перемешивания (низкочастотный), снабженных фильтрами, исключающими возможность передачи токов разных частот в схемах питания индукторов за счет присутствия магнитной связи между ними.

Выполнено численное моделирование и определены параметры напряженности магнитного поля и распределения силы Лоренца в системе «графитовый тигель-расплав металла» при воздействии на нее МГД-перемешивателя (частота 50Гц) и индуктора нагрева. Максимальные значения определенных параметров: $H=8600\text{А/м}$ и $F_L=4465\text{Н/м}^3$ превышают в ~ 10 раз аналогичные величины на действующей в ювелирном производстве литейной установке.

Предложенное решение позволяет значительно интенсифицировать процессы тепломассопереноса в расплаве многокомпонентного золотого ювелирного сплава и, как следствие, получать равномерный химический состав расплава по всему его объему, что необходимо для повышения качества полуфабрикатов, получаемых методом непрерывного литья.

ВОЗНИКНОВЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ПОСЛЕ ОТРЫВА ФРАГМЕНТА НАНОСЛОЙНОГО ПОКРЫТИЯ ЗОЛОТА ОТ СТЕКЛЯННОГО СУБСТРАТА

¹Сидельникова О.Н., ²Саланов А.Н., ²Серкова А.Н.

¹*Институт химии твердого тела и механохимии, Новосибирск, Россия*

²*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*
ol_sideln@mail.ru, olsi@solid.nsc.ru, salanov@catalysis.ru

Ключевые слова: стекло, золото, углеродные нанотрубки, адгезия, тонкие пленки

В настоящей работе рассматриваются экспериментальные результаты исследования морфологии отрыва фрагментов нанослойного покрытия Au от стеклянного субстрата и обнаружения углеродных нанотрубок, сформированных при комнатной температуре на поверхности нанослойного покрытия Au на стекле в области границ отрыва фрагмента нанослойного покрытия Au (толщина 50 - 200 нм) от стеклянного субстрата. Исследование морфологии поверхности образцов проводилось с использованием растрового электронного микроскопа JSM-6460RV (Jeol, Япония); напыление покрытия Au на стеклянную поверхность осуществлялось с помощью установки JFC-1600 (Jeol, Япония). Исследовались образцы следующих видов: 1 - тонкий слой Au на гладком стекле без предварительной обработки; 2 - тонкий слой Au на стекле, обработанном методом химического травления; 3 - тонкий слой Au на стекле, обработанном методом поверхностного ионного обмена. Данные рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии позволяют сделать вывод, что нанотрубки, наблюдаемые на поверхности покрытия Au являются углеродными. Авторы предполагают, что механо-химический эффект усиления каталитических свойств Au, обусловленный отрывом фрагмента нанослойного покрытия Au, может приводить к образованию нанотрубок углерода в присутствии углерод содержащих примесей в атмосфере.

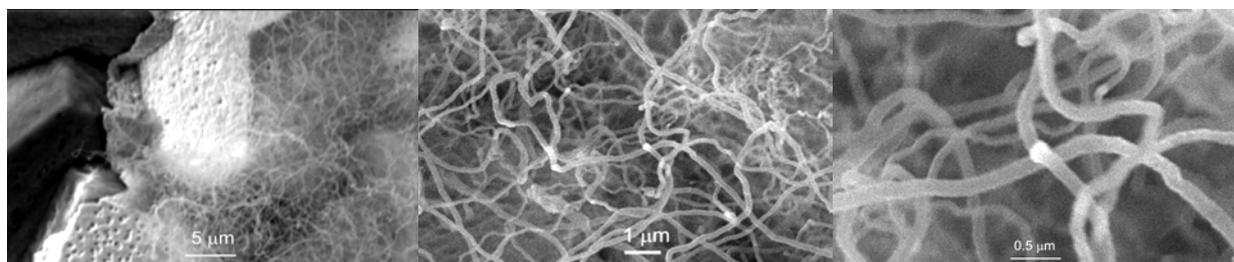


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки нанослойного покрытия Au с углеродными нанотрубками

**ВОЗДЕЙСТВИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ (УФО)
НА ХИМИЧЕСКУЮ ФОРМУ И РАЗМЕР ЧАСТИЦ ЗОЛОТА,
СОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ БАУ**

¹Смолкина Т.В., ¹Буйновский А.С., ¹Молоков П.Б., ²Колпакова Н.А.,
³Стадниченко А.И., ³Боронин А.И., ³Титков А.И.

¹*Северский технологический институт – филиал ФГБОУ ВПО
«Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Северск, Россия
t-smolkina@mail.ru*

²*ГОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск, Россия*

³*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

Исследованы образцы активированного угля БАУ, на которые было сорбировано золото из его солянокислых растворов под воздействием УФО и без него.

Методами рентгено-флуоресцентного анализа и инверсионной вольтамперометрии показано, что при сорбции в течение 30-180 минут количество золота в образцах БАУ одинаково и при сорбции под УФО и без него. Однако методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) обнаружено, что в образцах БАУ, полученных под УФО, интенсивность линии золота Au 4f падает с увеличением времени облучения. Это может говорить о диффузии золота вглубь пор БАУ и удалении их из зоны анализа РФЭС, составляющей 60-90 Å. Метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) подтверждает это: частицы золота в облученных образцах обнаружены на глубине до 150 мкм в виде отдельных кристаллов, хотя большая его часть находится на поверхности.

Методом РФЭС показано, что в образцах, полученных без воздействия УФО, золото находится в виде достаточно крупных частиц металла ($E_{св} = 84,0$ эВ). В образцах, полученных под действием УФО, золото находится в виде наноразмерных частиц, о чем свидетельствует сдвиг пика Au 4f_{7/2} в сторону меньших энергий связи ($E_{св} = 83,6$ эВ). Методом ПЭМ на поверхности необлученного БАУ обнаружены единичные кристаллы золота правильной формы размерами до 1 мкм, а также срастания кристаллов размерами до 10 мкм. Поверхность облученных образцов покрыта густым слоем мелких частиц размерами 0,003...0,05 мкм, которые могут срастаться в рыхлые конгломераты до 0,5 мкм. При увеличении мощности УФ-лампы конгломераты становятся более плотными и крупными. Таким образом, варьируя условия сорбции и мощность УФ-излучателя представляется возможным получать наночастицы золота определенных размеров и форм.

КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ЦИКЛОПРОПАНИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ ДИАЗСОЕДИНЕНИЯМИ

¹Шишилов О.Н., ¹Ефименко И.А., ²Кампора Х., ²Пальма П.

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Институт Химических Исследований Университета Севильи, Севилья, Испания.

oshishilov@gmail.com

Карбонилкарбоксилаты палладия (ККП) представляют собой полиядерные комплексы палладия состава $Pd_n(CO)_n(RCO_2)_n$ ($n = 4$ или 6) с плоским циклическим металлоостовом. Соседние атомы палладия связаны чередующимися парами мостиковых карбонильных и карбоксилатных лигандов (рис. 1).

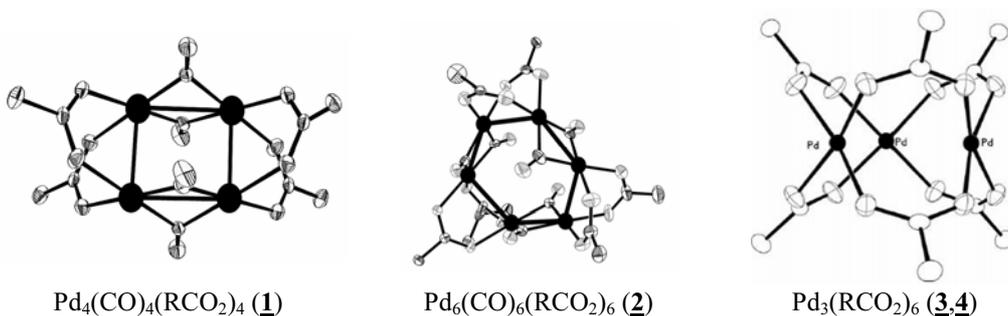
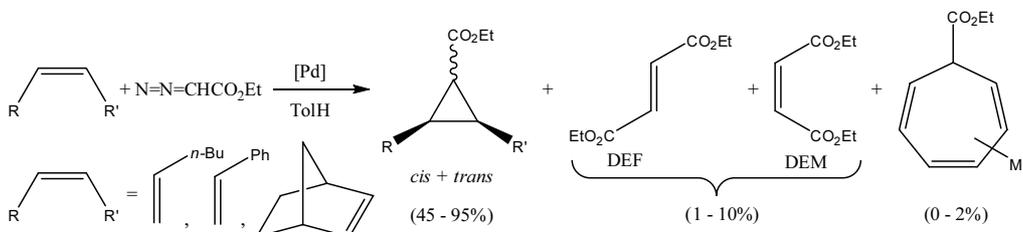


Рис. 1. Молекулярная структура комплексов **1–4**.

Для исследования каталитической активности были выбраны два ККП и два соответствующих карбоксилата: $Pd_4(\mu-CO)_4(\mu-MeCO_2)_4$ (**1**), $Pd_6(\mu-CO)_6(\mu-Me_3CCO_2)_6$ (**2**) и $Pd_3(\mu-MeCO_2)_6$ (**3**), $Pd_3(\mu-Me_3CCO_2)_6$ (**4**). Нами изучено циклопропанирование олефинов гексена-1, стирола и норборнена этилдиазоацетатом (ЭДА) в присутствии комплексов **1–4**:



Реакция проходит с хорошими выходами и высокими скоростями. Было установлено, что катализатор разлагает ЭДА с образованием свободного карбена, который далее вступает в реакцию циклоприсоединения. Процесс димеризации карбенов, напротив, является внутрисферным, а активная форма катализатора содержит карбоксилатные лиганды и координированные молекулы олефина. Димеризация, по всей видимости, является также внутримолекулярной и протекает с участием полиядерных комплексов Pd. Новые данные заставляют существенно пересмотреть вопрос о механизме и роли палладиевого катализатора в исследуемом процессе.

Авторы выражают благодарность РФФИ (проект № 09-03-91284-ИНИС_a)

ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСПЛАВОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ-ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ

Шубин Ю.В., Коренев С.В.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
shubin@niic.nsc.ru*

Используемые в настоящее время химические способы получения наноразмерных сплавов базируются, главным образом, на методах последовательного восстановления индивидуальных предшественников либо на коллоидном методе. Данные подходы имеют существенные недостатки, а именно – неопределенность фазового состава и строения получаемого материала, трудность точного соблюдения необходимого соотношения атомов в синтезируемых частицах, а также сравнительная сложность методик. Одним из весьма перспективных способов получения наносплавов является использование термолиза многокомпонентных соединений-предшественников, содержащих в своем составе все компоненты сплава. Ключевым преимуществом данного подхода является то, что необходимое соотношение атомов металлов задается составом соединения-предшественника. Применительно к благородным металлам такими предшественниками являются двойные комплексные соли (ДКС) и твердые растворы одноядерных комплексов. Термолиз ДКС в условиях сравнительно низких (100–400 °С) температур приводит к получению как равновесных, так и метастабильных наноразмерных систем, образованных фазами неупорядоченных твердых растворов либо интерметаллических соединений. В совокупности с простотой синтеза ДКС, и легко контролируемым процессом термолиза эта методика приобретает серьезные преимущества для реализации в современных технологиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 08-03-00603-а), Междисциплинарного проекта СО РАН № 112, Государственного контракта № П960 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

СТРУКТУРА НАНОКЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА ВНУТРИ ПОЛОСТЕЙ КУКУРБИТ[7]УРИЛА

¹Эренбург С.Б., ¹Трубина С.В., ¹Коваленко Е.А., ¹Герасько О.А.,
²Зайковский В.И., ²Захаренко В.С., ³Никитенко С.Г.

¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

²*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

³*DUBBLE-CRG & ESRF, Гренобль, Франция*

simon@niic.nsc.ru

Сравнительно недавно обнаружено, что при диспергировании до размеров частиц 5 нм и менее золото проявляет высокую каталитическую активность. Как правило, физические и химические свойства малых частиц металла определяются для массивов, содержащих достаточно широкое распределение частиц по размерам, что затрудняет их размерную характеристику [1]. Для получения однородных по размерам и форме наночастиц уникальную возможность предоставляет семейство органических молекул состава $C_{6n}H_{6n}N_{4n}O_{2n}$ (CB[n]) с $n = 5 - 10$, имеющих макроциклическую структуру и открытые гидрофобные внутримолекулярные полости.

В водно/этанольном растворе путем химического восстановления золото-хлористоводородной кислоты ($HAuCl_4$) боргидридом натрия ($NaBH_4$) проведен синтез соединений включения $Au@CB[7]$. Для синтезированных соединений измерены EXAFS- и XANES- спектры в районе L_{III} -краев поглощения Au. Спектры получены с использованием СИ накопителя ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН (Новосибирск) и канала DUBBLE центра ESRF (Гренобль, Франция). Размеры частиц золота и топология исследуемых систем контролировались с помощью просвечивающей электронной спектроскопии (HRTEM).

Установлено, что для $Au@CB[7]$, полученного при достаточно низкой концентрации $HAuCl_4 + CB[7]$ в растворе, кластеры Au в полостях кукурбитурила ($\sim 7\text{ \AA} \times 9\text{ \AA}$) имеют меньшие (на $\sim 0.02-0.03\text{ \AA}$) межатомные расстояния и заметно большие (в три раза при 12 К) значения фактора Дебая-Валлера по сравнению с массивным Au, а также координационные числа $N_{Au-Au} \leq 7$. Из сравнительного анализа XANES спектров не обнаружено отличий в электронном состоянии такого золота от металлического. Для высокодисперсных образцов, полученных другими методами на различных носителях и содержащих несколько более крупные частицы золота, ранее установлены аналогичные изменения микроструктуры [1].

[1] S Erenburg, S Trubina, N Bausk, B Moroz, A Kalinkin, V Bukhtiyarov, S Nikitenko. Journal of Physics: Conf.Ser., 2009, v.190, 012121 doi:10.1088/1742-6596/190/1/012121

Секция 4

***Применение платиновых металлов и золота
в катализе и других областях,
производство материалов и изделий на их основе***

Стендовые доклады

**NEW PALLADIUM COMPLEXES WITH ACYCLIC AMINOCARBENES
AS EFFICIENT CATALYSTS FOR SONOGASHIRA COUPLING**

^{1,2}Valishina E.A., ¹Buslaeva T.M., ³Kukushkin V.Yu., ³Pombeiro A.J.L., ^{2,3}Luzyanin K.V.

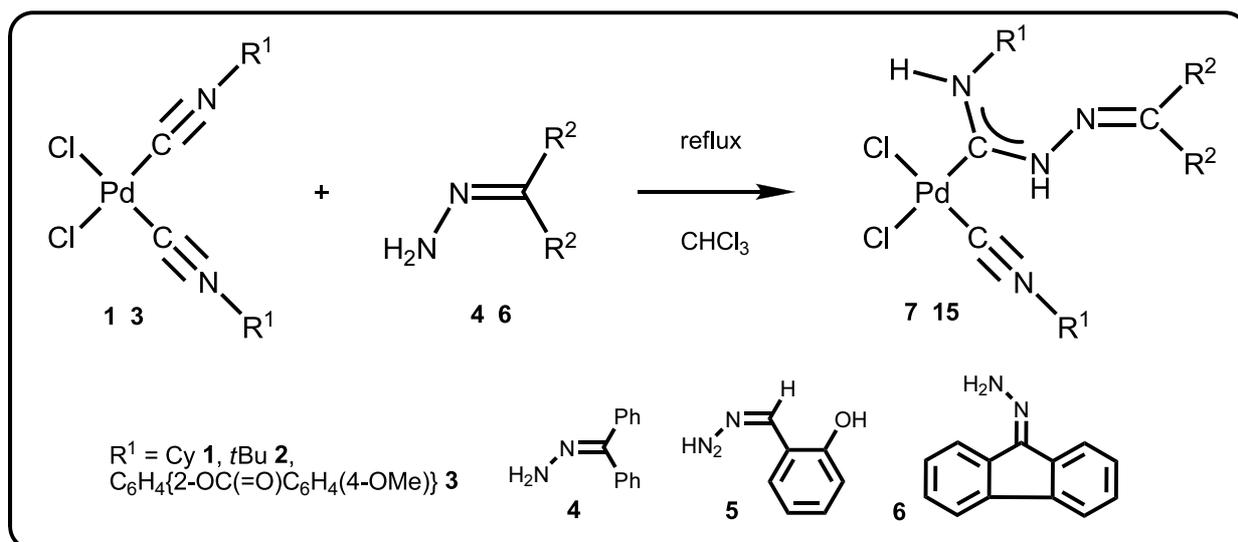
¹Moscow State Academy of Fine Chemical Technology, Russian Federation

²Instituto Superior Técnico, Lisbon, Portugal

³St. Petersburg State University, Russian Federation

kinderiwe@mail.ru, kluzyanin@ist.utl.pt

Metal-mediated reaction between equimolar amounts of *cis*-[PdCl₂(C≡NR¹)₂] [R¹ = cyclohexyl (Cy) **1**, *t*Bu **2**, C₆H₄{2-OC(=O)OC₆H₄(4-OMe)} **3**] and various hydrazones (**4–6**) proceeds in CHCl₃ under reflux conditions for 8h. The subsequent workup provides carbene species *cis*-[PdCl₂{C(N(H)N=CR²)=N(H)R¹}(C≡NR¹)] (**7–15**) in good (80–85%) isolated yields. The prepared complexes are air- and moisture-stable in the 20–80 °C temperature range and were characterized by elemental analyses (C, H, N), ESI-MS, IR, and 1D (¹H, ¹³C{¹H}) and 2D (¹H,¹H-COSY, ¹H,¹³C-HMQC/¹H,¹³C-HSQC, ¹H,¹³C-HMBC) NMR spectroscopies. In addition, the structures of two complexes were elucidated by single-crystal X-ray diffraction [1, 2].



The catalytic properties of prepared complexes in the Sonogashira cross-coupling of the aryl iodides with various alkynes (in EtOH as a solvent, K₂CO₃ as a base, 80 °C), were evaluated, suggesting that **7–15** exhibit a high catalytic activity (yields up to 99%, TONs up to 0.99×10⁴, TOFs up to 0.9×10⁴ h⁻¹).

Acknowledgements. This work has been partially supported by the Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), Portugal (including FCT project PTDC/QUI-QUI/098760/2008). Authors thank Dr. M. F. C. Guedes da Silva (IST, Portugal) for the X-ray diffraction studies.

[1] K.V. Luzyanin, A.G. Tskhovrebov, M.C. Carias, M.F.C. Guedes da Silva, V.Yu. Kukushkin, A.J.L. Pombeiro, *Organometallics*, **2009**, *28*, 6559.

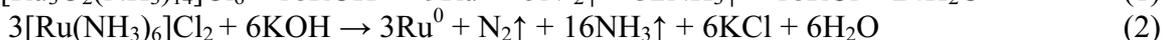
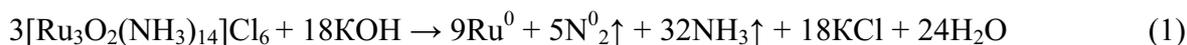
[2] E.A. Valishina, K.V. Luzyanin, M.F.C. Guedes da Silva, A.J.L. Pombeiro, V.Yu. Kukushkin, *manuscript in preparation*.

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДАТЧИКА С РУТЕНИЕВЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ НА КЕРАМИКЕ ИЗ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Гребнев В.В., Заражевский В.И., Фесик Е.В., Морозов А.Б., Мальчиков Г.Д.
Самарский государственный аэрокосмический
университет им. С.П. Королева, Самара, Россия
rosecol@rambler.ru

Металлические электропроводящие рутениевые покрытия на керамике из диоксида циркония могут быть использованы при производстве электрохимических твердоэлектролитных датчиков концентрации компонентов (CO, NO_x, O₂, CH_x) газовых смесей.

Ранее было показано [1], что при повышенных (110-220°C) температурах в водных растворах галогенидных, амино- и амминогаллогенидных комплексов платины, палладия, родия, иридия и рутения в щелочной среде протекают реакции необратимого внутрисферного восстановления амином (аммиак, этилендиамин, глицин). Для амминокомплексов рутения в автоклавных условиях протекают следующие реакции получения металлической фазы (1,2).



Способ получения рутениевых токопроводящих металлических покрытий на керамике из диоксида циркония реализован в ходе последовательных стадий: обезжиривание, активирование керамической поверхности, нанесение металлического покрытия рутения методом автоклавного термолиза.

Электропроводящие рутениевые металлические покрытия исследовались методами РФА, РЭМ, РФЭС. Установлено, что рутений в покрытии находится в металлическом состоянии, толщина покрытия 1-3 мкм, сплошность покрытия и электропроводность устанавливали, измеряя электросопротивление (6-8 Ом).

Металлические рутениевые покрытия, изготовленные в работе, были испытаны в качестве электрохимического сенсора Ru/ZrO₂/Ru на оксиды азота и углерода в газовой смеси азота с CO и NO на лабораторной установке, включающую систему очистки газов, устройство дозирования и подготовки газовых смесей, электрохимическую ячейку, нагреватель, блок регулирования температуры и вывода информации. Полученные данные свидетельствуют о стабильной работе рутениевого сенсора в изученных смесях, при температурах выше 500 °C.

1. Фесик Е.В., Гребнев В.В., Мальчиков Г.Д. Термолиз аммиакатов рутения(II) и (III) в водных растворах при повышенных температурах и в твердой фазе // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3, № 3. – С. 72–76.

СИСТЕМЫ SiO₂ – ХИТОЗАН – ПАЛЛАДИЙ: ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

¹Мехаев А.В., ¹Пестов А.В., ²Братская С.Ю., ²Устинов А.Ю., ¹Ятлук Ю.Г.

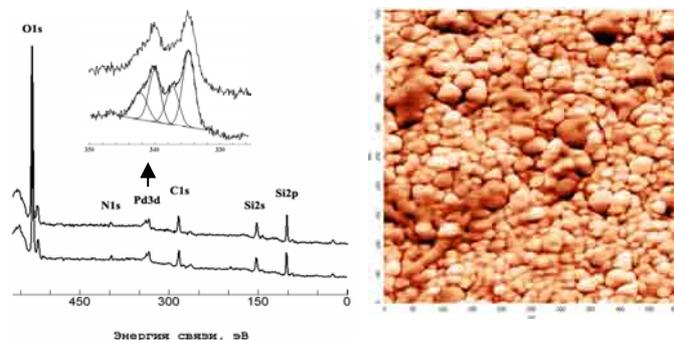
¹Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия
yatluk@ios.uran.ru

²Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

В последние годы широкое распространение получили работы по приготовлению нано-размерных Pd-содержащих систем и исследованию их каталитических свойств [1]. Сочетание высокой поверхностной энергии нано-размерных частиц, высокой площади поверхности и специфического сродства Pd⁰ к водороду позволяет добиваться высокой каталитической активности в реакциях гидрирования различных органических субстратов.

В настоящей работе нами были получены и исследованы системы SiO₂-полимер-Pd, где полимер – хитозан или его производные. На начальном этапе поверхность SiO₂ модифицировали полимерами путем их осаждения из уксуснокислого раствора. На полученную подложку сорбировали металл из спиртового раствора PdCl₂ с одновременным восстановлением металла до нуль-валентного состояния. Наличие металла на поверхности систем подтверждали с использованием сканирующего электронного микроскопа и системы энергодисперсионного микроанализа. Методом РФЭС установлено отношение

Pd⁰/Pd²⁺ как 7/3. Площадь поверхности систем уменьшается по сравнению с исходным SiO₂, но по данным сканирующей зондовой микроскопии, наблюдаются частицы, размер которых не превышает 50 нм. Кроме того, на УФ-спектрах образцов наблюдается



интенсивная полоса поглощения с максимумом при 225 нм, что по литературным данным [2] соответствует наноразмерным частицам металлического Pd.

Полученные образцы использованы в качестве катализаторов для восстановления ацетофенонов при комнатной температуре и давлении H₂ 1 атм (конверсия до 90%).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-1119.2009.03. и совместного проекта УрО-ДВО РАН 09-II-УрО-04-003 (09-С-3-1022).

1. Jiro Tsuji. Palladium reagents and catalysts: new perspectives for the 21st century, Chichester, Wiley & Sons, 2004.
2. J.A. Creighton, D.J. Eadon., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87(24), 3881.

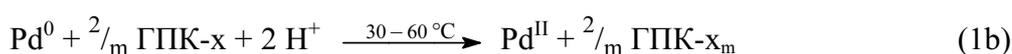
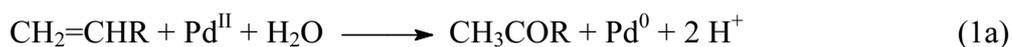
ГОМОГЕННЫЕ Pd-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВ C₂–C₄ В КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Одяков В.Ф., Жижина Е.Г.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
odkv@catalysis.ru

В присутствии гомогенных каталитических систем (Pd^{II} + обратимо действующий окислитель (ОДО)) олефины CH₂=CHR (R = H, CH₃ или C₂H₅) окисляются в карбонильные соединения CH₃COR. Обычно в качестве ОДО используются растворы CuCl₂. Однако при этом, наряду с CH₃COR, образуется до 20% хлорорганических соединений, от которых целевой продукт приходится отделять.

Мы предложили использовать в качестве ОДО растворы Mo-V-фосфорных гетерополиоксидов H_{3+x}PmO_{12-x}V_xO₄₀ (ГПК-х, х = 3–6), не содержащие хлоридов. Процесс проводят при соотношении [ГПК-х] / [Pd] ~ 50 в две стадии (1a)+(1b) и (2) с селективностью 97–99%.



Здесь ГПК-х_м = H_{3+x+m}PmO_{12-x}V_m^VV_{x-m}^{IV}O₄₀ – это восстановленная форма ГПК-х.



В бесхлоридных системах (PdSO₄ + ГПК-х) редокс-потенциал пары Pd²⁺/Pd⁰ выше, чем редокс-потенциал PdCl₄²⁻/Pd⁰ в хлоридных системах (H₂PdCl₄ + CuCl₂). Так, для PdCl₄²⁻/Pd_{мет} E° = 0.62 В, а для Pd²⁺/Pd_{мет} E° = 0.92 В. Поэтому в растворах ГПК-х ион Pd²⁺ легче восстанавливается до комплексов Pd⁰ по реакции (1a), чем PdCl₄²⁻ в растворах CuCl₂. Кроме того, комплексы Pd⁰ при t > 100°C разлагаются с выделением Pd_{мет}.

Чтобы избежать этого, мы предлагаем стабилизировать Pd в системах (PdSO₄ + ГПК-х) комплексообразователями, устойчивыми к окислению – такими как кислые производные пиридина: 2,6-пиридиндикарбоновой (дипиколиновой) кислотой NC₅H₃(COOH)₂ (H₂Dipic) или 3-пиридинсульфо кислотой NC₅H₄SO₃H. Комплекс (H₂O)Pd^{II}(Dipic) с умеренной каталитической активностью в реакции (1a) был выделен в твёрдом виде.

В качестве стабилизатора Pd в этих растворах можно использовать также поликарбоновые кислоты, например, 1,2,4,5-бензолтетракарбоновую (пиромеллитовую) кислоту C₆H₂(COOH)₄. Но для хорошей стабилизации Pd нужен ~10-кратный её избыток.

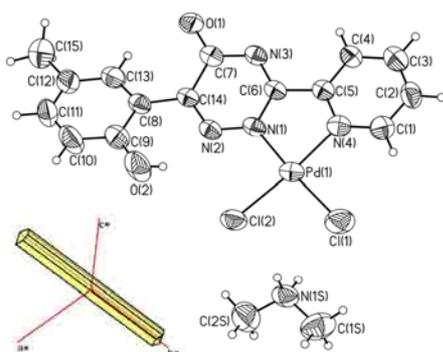
СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА ПАЛАДИЯ (II) НА ОСНОВЕ 1,2,4-ТРИАЗИНСОДЕРЖАЩЕГО ЛИГАДА

Пестов А.В., Слепухин П.А., Межаев А.В., Ятлук Ю.Г., Чупахин О.Н.
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия
yatluk@ios.uran.ru

Использование S_N^H методологии одно- или двухстадийного гетероарилрования ароматических систем в практике органической химии позволяет эффективно синтезировать новые типы хелатных лигандов [1]. Ранее нами был осуществлен синтез α, α' -бипиридил подобных лигандов на основе ксиленолов и 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазин-5-(2H)-она и их комплексов меди (II) [2]. В данной работе мы предприняли попытку получить комплекс палладия (II) на основе лиганда этого же типа.

3-(2-Пиридил)-6-(5-метил-2-гидроксифенил)-1,2,4-триазин-5-(2H)-он (H_2L) был получен нами впервые путем взаимодействия 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазин-5-(2H)-она с *n*-крезолом в ДМФА в условиях проведения реакции по S_N^H методологии.

Реакцией $PdCl_2$ и H_2L в водном растворе ДМФА получен комплекс $Me_2NH_2^+[C_{15}H_{11}Cl_2N_4O_2Pd]^-$. Его строение исследовано методом РСА. Кристаллы моноклинные, пр.гр. $P2_1/n$, $a=12.9723(14)$, $b=7.3095(8)$, $c=20.859(3)$ Å, $\alpha = \gamma = 90$, $\beta = 98.991(9)^\circ$, $R_1 = 0.0344$, $wR_2 = 0.0558$, при уточнении структуры атомы водорода добавлены в геометрически рассчитанные позиции. Комплекс моноядерный, металлоцентр находится в квадратном координационном окружении, формируемом из 2 ионов хлора и N,N-хелатного узла триазинона. Атом N2 депротонирован, в результате чего комплекс является анионом.



Противоионом служит внешнесферный катион диметиламония, образовавшегося, по-видимому, в результате частичного гидролиза ДМФА в процессе кристаллизации. Как и в комплексах меди (II) [2], вопреки ожиданиям, фенольный гидроксил в координации не участвует.

1. O.N. Chupakhin, V.N. Charusnin, H.van der Plas, Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen, N.Y., SanDiego, Academic Press, 1994
2. П. А. Слепухин, А. В. Пестов, Ю. Г. Ятлук, О. Н. Чупахин // Тезисы XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии, 15-19 июня 2009, Санкт-Петербург, с. 161-162.

**БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ
ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И КОБАЛЬТА
ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ**

^{1,2}Снытников П.В., ^{1,2}Бадмаев С.Д., ^{2,3}Задесенец А.В., ^{2,3}Филатов Е.Ю.,
^{2,3}Губанов А.И., ^{2,3}Плюснин П.Е., ^{2,3}Шубин Ю.В., ^{2,3}Корнев С.В., ^{1,2}Собянин В.А.
¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
³Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
pvsnyt@catalysis.ru

Синтез полиметаллических нанесенных систем с использованием двойных комплексных солей можно проводить несколькими способами: осаждением ДКС путем последовательной пропитки носителя водными растворами, содержащими катионные и анионные комплексные соли, пропиткой носителя органическим раствором, содержащим двойные комплексные соли. Применение данных способов синтеза, в первую очередь, связано с возможностью создания каталитических систем, используемых для осуществления ряда практически важных реакций, когда в составе одного активного центра необходимо присутствие двух и более металлов, оксидов или других соединений, выполняющих в реакционном механизме определенные функции. Целью данной работы являлось комплексное исследование «нанохимии» полиметаллических систем, преимущественно платиновых металлов и кобальта. В основном, катализаторы готовили путем пропитки различных носителей водными или органическими растворами комплексных соединений с образованием ДКС в фазе носителя и последующим разложением в окислительной, инертной или восстановительной атмосфере. Было обнаружено, что для CoPt катализаторов происходит существенное увеличение активности в реакции окисления СО в водородсодержащих смесях в сравнении с монометаллическими Pt и Co образцами благодаря образованию частиц CoPt раствора и интерметаллидов CoPt и CoPt₃, состав и соотношение которых зависит как от условий синтеза, так и от используемого типа носителя. Применение в реакции паровой конверсии этанола биметаллических CoRh/ZrO₂ систем, приготовленных с использованием ДКС, с одной стороны позволило сократить количество благородного металла при сохранении высокой активности, а с другой стороны существенно снизить протекание процесса зауглероживания, свойственного монометаллическим кобальтовым катализаторам, что достигалось за счет образования биметаллических частиц твердого раствора CoRh.

Работа выполнялась в рамках Интеграционного проекта СО РАН № 112 и Государственного контракта П999 в рамках «ФЦП НПКИ 2009-2013».

ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ СУЛЬФОКСИДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ РОДИЯ. РЕАКЦИИ ДЕГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ГИДРОСИЛАНОВ

Спевак В.Н., Семенова Н., Скворцов Н.К., Хохряков К.А.,
Пискунова О.В., Студенцов Е.П.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия
dens36@mail.ru*

Гидросиланы (Si-H) способны реагировать с протонсодержащими соединениями (H-Э), образуя новые связи (Si-Э) и выделяя газообразный водород. Реакция протекает гладко в присутствии соединений платиновых металлов. Наибольшую активность, по литературным данным, показал катализатор Вилкинсона. Однако это соединение недостаточно устойчиво и в растворах может подвергаться химическим превращениям.

В настоящей работе была изучена возможность использования сульфоксидных соединений родия в качестве гомогенных катализаторов реакции гидросиланов с метиловым спиртом. Были изучены мономерные комплексы одновалентного родия $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{LCl}]$, где L = ДМСО, СО, PPh_3 . Каталитическая активность сульфоксидного соединения оказалась высокой и сопоставимой с активностью катализатора Вилкинсона. Также были исследованы каталитические свойства сульфоксидных соединений трехвалентного родия $[\text{Rh}(\text{ДМСО})_3\text{Cl}_3]$ и $[\text{Rh}(\text{ДЭСО})_3\text{Cl}_3]$.

Их каталитическая активность также оказалась сопоставимой с активностью катализатора Вилкинсона. Можно сделать заключение, что сульфоксидные соединения родия, независимо от степени окисления центрального атома, являются перспективным классом гомогенных катализаторов реакции дегидроконденсации.

НАНОКОМПОЗИТЫ $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, $\text{Pt}/\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, Pt/SiO_2 и $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$, ОБЛАДАЮЩИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Стеблевская Н.И., Медков М.А., Руднев В.С.

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия
stblevskaya@ich.dvo.ru*

В последнее время всё большой интерес проявляется к наноразмерным многофазным композициям, что обусловлено их полифункциональным назначением. Композиции на основе аморфного диоксида кремния в зависимости от природы нанесенных на матрицу SiO_2 материалов обладают каталитическими, оптическими, магнитными и магнитооптическими свойствами. Настоящее сообщение посвящено исследованию условий формирования наноразмерных покрытий и исследованию их каталитических свойств. В качестве модельных систем были использованы низкоразмерная аморфная двуокись кремния с размерами сферических частиц около 100 нм, полученная гидролизом фторсиликата аммония, и структура TiO_2/Ti , полученная плазменно-электрохимическим окислением (ПЭ). Для формирования композиций использовали экстракционно-пиролитический метод. Экспериментальные исследования экстракции платины и европия различными экстрагентами из водных растворов позволили выбрать эффективные для экстракционно-пиролитического метода получения покрытий насыщенные экстракционные системы. Размеры частиц синтезированных наноконкомпозитов находятся в пределах 10-50 нм.

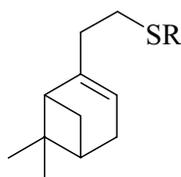
Удельная поверхность ПЭ-структур $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ находится в пределах 0.2-0.7 $\text{m}^2/\text{г}$, а истинная поверхность с учетом навески - 0.5-1.8 m^2 . Каталитические испытания показали, что модифицированные тонкодисперсной платиной ПЭ-слои на подложке TiO_2/Ti активны в реакции окисления CO до CO_2 при температурах выше 250°C. Полная конверсия CO достигается при 300°C. В отличие от $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ композиция Pt/SiO_2 имеет большее значение удельной поверхности равное 265 $\text{m}^2/\text{г}$, а учитывая навеску, общая площадь образца Pt/SiO_2 равна 9-15 m^2 , то есть на порядок выше, чем для образцов $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$. Каталитические испытания показали, что конверсия CO при использовании наноконкомпозита Pt/SiO_2 начинается с температуры 175°C, а полная конверсия достигается около 225°C. Для наноконкомпозита $\text{Pt}/\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, содержащего 1% Pt и 99% Eu_2O_3 , сопоставимого по удельной поверхности с образцами $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и Pt/SiO_2 , полная конверсия достигается при температуре около 250°C.

ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕ КЕТОНОВ, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ КОМПЛЕКСАМИ РОДИЯ С СУЛЬФИДНЫМИ И ТИАЗОЛИДИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

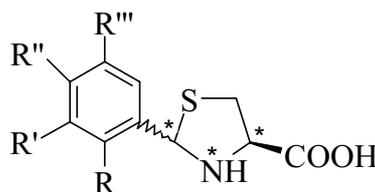
Уваров В.М., де Векки Д.А., Скворцов Н.К.
 Санкт-Петербургский государственный технологический институт
 (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
 V.M.Uvarov@gmail.com

Каталитическое гидросилилирование кетонов в присутствии комплексов с сера- и азотсодержащими лигандами имеет ряд преимуществ, среди которых следует выделить отсутствие индукционного периода и широкий температурный режим ведения процесса [1]. Наиболее активными катализаторами гидросилилирования кетонов являются комплексы родия (обычно $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ и лигандов *in situ*). Недавно нами было показано, что хорошей альтернативой циклооктадиеновому комплексу родия является $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ [2].

Нами синтезированы новые оптически активные сульфиды на основе нопола и 2-замещенные 1,3-тиазолидины.



R = Bu, Bn, Hexyl.



R, R', R'' R''' = H, OH, OCH₃, CH₃, C₂H₅, i-Pr, F или NO₂.

Каталитическая система на основе $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ или $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ и алкилнопилсульфидов обладает высокой активностью при гидросилилировании ацетофенона дифенилсиланом. Количественное превращение кетона удается достичь через 1 ч при соотношении кетон : комплекс 2000 : 1; наличие избытка сульфида несущественно снижает скорость реакции. Обнаружено, что селективность гидросилилирования возрастает во времени и составляет 70-75 %.

Комплексы родия(I) с тиазолидиновыми лигандами проявили низкую каталитическую активность при гидросилилировании, однако селективность реакции в ряде случаев достигает 100 %. Анализ влияния заместителей в бензольном кольце тиазолидинов на параметры гидросилилирования показал, что наибольшую эффективность проявляют тиазолидины с донорными заместителями в *пара*-положении бензольного кольца.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00341а).

- [1] ЖОХ. 1993. **63**(5). 961; ЖОХ. 2001. **71**(12). 2017; Известия СПбГТИ(ТУ). 2009. (6). 13.
 [2] ЖОХ. 2010. **80**(1). 39.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА МЕТОДОМ РФА СИ НАНЕСЁННЫХ Pd- И Ag-КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ ПСТ

¹Фокина Ю.С., ¹Шишкина О.О., ²Шарафутдинов М.Р., ¹Цырульников П.Г.,
³Низовский А.И., ³Гончаров В.Б.

¹Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск, Россия

²Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
fokina_ys@ihcp.ossbras.ru

Появление носителей на основе стеклотканей (СТ) и метода поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (ПСТ) открывает возможность получения образцов с улучшенными каталитическими и гидродинамическими свойствами. Для увеличения удельной поверхности носителей использовали метод получения стеклотканей, модифицированных оксидами кремния или алюминия (МСТ).

Изучение формирования катализаторов непосредственно при ПСТ проводили методом рентгенофазового анализа *in situ* с использованием синхротронного излучения (РФА СИ) с временным разрешением. Для изучения фазовых превращений во фронте исследовали образцы, фронт которых был погашен (закалён) при контакте с холодной металлической поверхностью. Был установлен фазовый состав, а также изменение размера ОКР для частиц активных компонентов (АК) Pd и Ag. Полученные характеристики катализаторов приведены в таблице.

Состав, параметры синтеза, фазовый состав и каталитические свойства образцов.

Образец	АК, % масс.	Параметры ПСТ			Дифракционное кино				Гидрир-е ацетилена		Окисление СО		
		АК:ТД*	Т фронта, °С	V фронта, см/мин	L (зоны прогрева), мм	L(зоны догорания), мм	L (зоны вторичных превр-ий), мм	D _{ОКР} АК в зоне вторичных превр-ий, Å	S, %	X, %	Активность, T _{50%} , °С	E _{актив.} , кДж/моль	Активность, мл _{СО} /(г _{Ag} ·мин)
Pd/СТ	1	1:10	361	3.4	3.0	2.0	11.5	Pd: 37-92 PdO:11-47	39	24	-	-	-
Ag/SiO ₂ /СТ	43	1:0.2	500	4.0	-	2.5	1.5	Ag: 48-56	-	-	225	27.8	12.6
Ag/γ-Al ₂ O ₃ /СТ	25	1:0.4	523	3.1	-	1.5	2.0	Ag: 65-73	-	-	158	8.5	70.2
Ag/α-Al ₂ O ₃ /СТ	7	1:3.3	602	3.5	4.0	1.0	3.0	Ag: 50-57	-	-	210	7.5	53.8

*ТД – топливная добавка, в данном случае использовали D-глюкозу.

Из приведённых данных можно заключить, что для Ag/Al₂O₃/СТ-образцов активность выше, чем для Ag/SiO₂/СТ-образца; чем больше D_{ОКР} Ag, тем выше активность в окислении СО; после проведения ПСТ фазовый состав для Pd/СТ состоит из Pd и PdO. Для ПСТ образцов при сопоставимых размерах зон прогрева и догорания зона вторичных превращений для Pd-катализаторов шире на порядок, чем для Ag-образцов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты 08-03-00335 а и 10-03-00451 а.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛАЗЕРНОЙ СВАРКИ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПЛАТИНОВЫХ СПЛАВОВ

Хориков П.А., Мамонов С.Н., Дриленок Б.С., Павлов Е.А., Гурская В.Ю., Ефимов В.Н.
ОАО «Красцветмет», Красноярск, Россия
info@knfmp.ru

Изготовление сложных технических изделий из платиновых сплавов нередко требует обязательного использования сварки составных узлов и деталей между собой. В некоторых изделиях количество сварных швов может достигать нескольких тысяч. Поэтому выбору метода сварки и необходимого сварочного оборудования уделяется особое внимание.

При изготовлении изделий из платиновых металлов могут быть использованы различные методы сварки. Широкое распространение получила аргонодуговая электросварка неплавящимся вольфрамовым электродом. Такая сварка позволяет получать сварные швы хорошего качества и требуемой конфигурации. Используемый при этом защитный газ - аргон предотвращает газонасыщение и окисление сварных швов. Современное сварочное оборудование - инверторы для аргонодуговой сварки, - оснащены процессорным управлением, позволяющим регулировать и оптимизировать режим сварки.

Стоит отметить, что для сварки платиновых металлов используют также плазменную сварку. Но по ряду причин: высокие требования к обслуживанию плазматронов, изменение параметров дуги (плазмы) в зависимости от выработки электродов и др., - широкого распространения этот способ сварки платиновых изделий не получил.

Практика использования аргонодуговой сварки при изготовлении сложных сварных конструкций из платиновых металлов в ОАО «Красцветмет» выявила следующие недостатки:

- низкая производительность сварки в ручном режиме;
- сложность реализации процесса автоматической сварки для получения множественных коротких швов, а также невысокая точность позиционирования сварного соединения относительно дуги;
- ухудшение механических свойств сварных изделий за счет относительно большой ширины шва и площади высокотемпературного воздействия на околошовную зону.

С целью устранения перечисленных недостатков в ОАО «Красцветмет» были проведены опытные работы по использованию лазерной импульсной сварки при изготовлении технических изделий из платиновых сплавов.

Опытные работы проводились на лазерном комплексе с максимальной мощностью излучения 150 Вт. Сварка типичного углового шва была проведена на образцах

платинородиевого сплава ПлРд-10, с использованием различных режимов. Полученные образцы сварных изделий подвергли металлографическому исследованию, которое показало, что:

- сварной шов имеет хорошее качество и форму;
- ширина сварного шва (при требуемой глубине проплавления) существенно снижается, в сравнении с аргонодуговой сваркой;
- высокотемпературное воздействие на структуру металла в околошовной зоне, в сравнении с аргонодуговой сваркой, также значительно уменьшилось.

В целом, выполненная работа показала, что использование лазерного комплекса, имеющего управляемый компьютером координатный стол, позволяет позиционировать место сварки с требуемой точностью, автоматизировать и значительно ускорить процесс сварки изделий из платинородиевых сплавов без существенного изменения геометрических размеров свариваемых деталей.

Полученные результаты позволяют рекомендовать использование лазерного комплекса для сварки сложных технических изделий из платиновых сплавов как альтернативу аргонодуговой сварке.

PALLADIUM (II) BINARY CARBOXYLATES AS FUEL CELLS CATALYSTS PRECURSORS

^{1,2}Shishilov O.N., ³Tsyarkin M.A., ⁴Yurkov G.Yu., ¹Podobedov R.E., ³Kuznetsova E.D.,
¹Flid V.R., ³Sunde S., ¹Efimenko I.A.

¹*N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences
(IGIC RAS), Moscow, Russia*

²*M.V. Lomonosov Moscow State Academy of Fine Chemical Technology
(MSAFCT), Moscow, Russia*

³*Norwegian University of Science and Technology (NTNU), Norway*

⁴*A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences
(IMET RAS), Moscow, Russia
oshishilov@gmail.com*

Polymer electrolyte membrane fuel cells (PEM FC) operated at low temperatures and possessed high energy density can be used for portable equipment, especially when fast start is required. Platinum metal are widely used electrochemical catalysts for the PEM FC fed with a formic acid as fuel.

We used binary palladium carboxylates $\text{Pd}(\mu\text{-RCO}_2)_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Me}_3\text{C}, \text{CF}_3$) as catalysts precursors. It allowed revealing an effect of substitute R in carboxylate ligands on the particles size, ability of catalysts to aggregate and efficiency of the formic acid oxidation. Also we investigated an influence of: 1) Vulcan XC-72 (a sort of activated carbon) support treatment; 2) catalyst deposition conditions and 3) the reducing agent (ethylene glycol, sodium ethylene glycolate, *etc.*) on the particles size, dispersion and distribution on the surface of support. The figure 1 shows typical PEM images of catalysts prepared with different palladium carboxylates as precursors. The particles size and dispersion strongly depends on the nature of R:

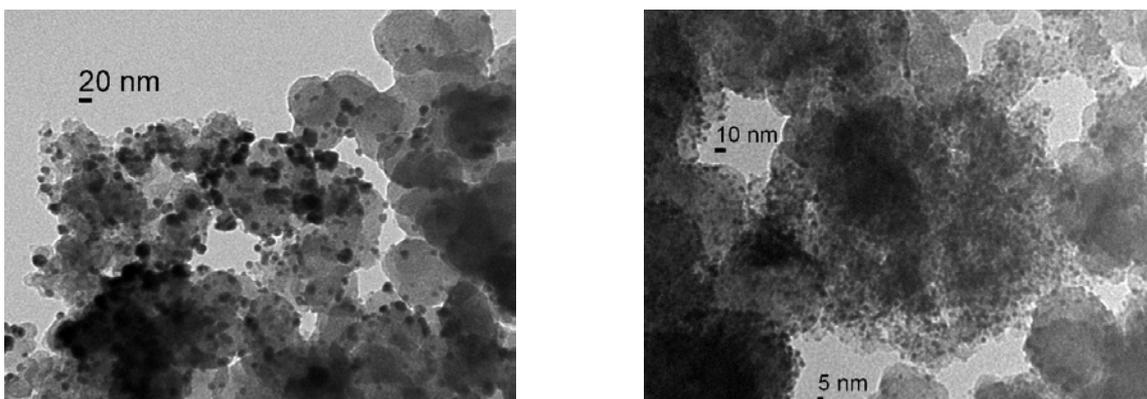


Fig 1. TEM images of catalysts obtained with $\text{Pd}(\text{MeCO}_2)_2$ and $\text{Pd}(\text{Me}_3\text{CCO}_2)_2$ (left) and $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ (right) as precursors.

It was shown that using palladium carboxylates as precursors we can produce catalysts with reasonable dispersion, particles size from 4-5 to 15-20 nm and specific current of formic acid oxidation up to 900 mA/g.

We are grateful to the Norwegian Centre for International Cooperation in Higher Education for financial support (contract No CPRU-2007/10004).

Секция 4

***Применение платиновых металлов и золота
в катализе и других областях,
производство материалов и изделий на их основе***

Заочные доклады

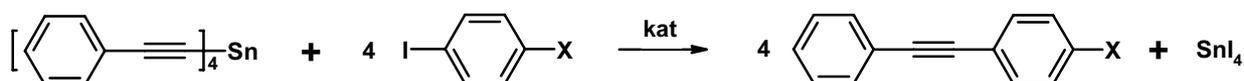
СИНТЕЗ ДИАРИЛАЦЕТИЛЕНОВ ИЗ ТЕТРААЛКИНИЛИДОВ ОЛОВА ПРИ КАТАЛИЗЕ КОМПЛЕКСАМИ ПАЛЛАДИЯ

Левашов А.С., Андреев А.А.

ГОУ ВПО Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
aslevashov@mail.ru

Реакция алкинирования органических субстратов под действием алкинилидов триалкилолова, катализируемая палладием, является одним из наиболее универсальных методов создания углерод-углеродной связи, характеризуемым высокой селективностью и толерантностью процесса к большому числу функциональных групп [1]. Наиболее часто для проведения реакции Стилле используются комплексы Pd^0 с фосфиновыми или иминофосфиновыми лигандами [2], однако они не удобны в работе из-за высокой чувствительности к кислороду, влаге и углекислому газу воздуха. Так же у синтетического использования данной реакции есть недостатки, присущие использованию алкинилидов триалкилолова, прежде всего – их высокая токсичность и большая молекулярная масса реагента относительно массы фрагмента, вносимого этим реагентом. Этих недостатков лишены оловоорганические реагенты, содержащие четыре алкинильных фрагмента в молекуле.

Нами исследовано взаимодействие тетраалкинилидов олова с иодаренами в присутствии палладиевого катализатора. Установлено, что алкинирование протекает по схеме:



X = NO₂, Me; kat = Pd(PPh₃)₂Cl₂, Pd(bbn)₂Cl₂

Взаимодействие протекает при катализе соединениями Pd^{2+} , причем дихлорид бис(трифенилфосфин)палладия обладает большей активностью по сравнению с дихлоридом бис(бензонитрил)палладия и ряда аналогичных соединений. Присутствие в реакционной смеси избыточного количества фосфорсодержащего лиганда препятствует протеканию процесса алкинирования. Реакция практически не протекает в среде эфиров и ароматических углеводородов. Количественные выходы продукта достигаются при использовании в качестве растворителя третичного амина. В среде вторичных аминов выход диарилацетиленов снижается до 40%.

1. Shirakawa E., Hiyama T. J. Organomet. Chem.-1999.-Vol. 576.-p.169.
2. Scrivanti A., Matteoli U., Beghetto V., Antonaroli S. Tetrahedron.-2002.-Vol.58.-p.6881.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ. ЧАСТЬ 2

Buslaeva T.M.	125	Бацунов К.А.	58
Efimenko I.A.	137	Белова В.В.	10
Flid V.R.	137	Бельская О.Б.	40, 99
Koscheev S.V.	110	Блохин А.А.	12
Kukushkin V.Yu.	125	Бобровская К.В.	41
Kuznetsova E.D.	137	Богаченко С.Г.	50
Kuznetsova L.I.	110	Богданов В.И.	18, 30, 56
Kuznetsova N.I.	110	Бондарева В.В.	42
Lisitsin A.S.	110	Боои А.С.	102
Luzyanin K.V.	125	Борбат В.Ф.	36, 85
Podobedov R.E.	137	Боронин А.И.	104, 119
Pombeiro A.J.L.	125	Борягина И.В.	17
Shishilov O.N.	137	Бочевская Е.Г.	90
Sunde S.	137	Бочегов А.А.	100
Tsyarkin M.A.	137	Братская С.Ю.	127
Valishina E.A.	125	Брук Л.Г.	17
Yurkov G.Yu.	137	Буйновский А.С.	13, 14, 15, 27, 77, 119
Zaikovskii V.I.	110	Булавченко А.И.	16
		Буслаева Т.М.	17, 82
		Бухтияров В.И.	102, 113
А			
Аалбертс М.	102		
Абишева З.С.	89, 90		
Абовская Н.В.	93		
Азимов Ф.Х.	97		
Айткалиев Т.Н.	89, 90		
Александров Е.П.	39, 79		
Алимназаров Б.Х.	32		
Андреев А.А.	141		
Андросов А.А.	9		
Анпилогова Г.Р.	83		
Арымбаева А.Т.	16		
Афанасьев О.Ю.	39, 79		
Аюпов Б.М.	111		
Б			
Бабушкин О.В.	115, 116		
Бадмаев С.Д.	130		
Балановский Н.В.	28		
Барабошкин В.Е.	30		
Батыгина М.В.	107		
Бахтияров Д.О.	60		
		В	
		Вандышева И.В.	100
		Ваницкий М.	97
		Васекин В.В.	25
		Василевский Б.Б.	85
		Васильев А.В.	79
		Васильченко Д.Б.	43
		Векки де Д.А.	133
		Венедиктов А.Б.	43
		Вергизова Т.В.	23
		Викулов В.И.	60
		Волков А.Ю.	101
		Волков В.П.	44
		Волчкова Е.В.	17
		Воробьев-	29
		Десятовский Н.В.	
		Воронина С.Н.	12
		Воропаев И.Н.	102
		Востриков В.А.	52
		Вязовой О.Н.	53, 73

Г		Ефименко И.А.	120
Галицина Е.Н.	19	Ефимов В.Н.	105, 115, 135
Гельфонд Н.В.	103	Ж	
Герасимова Л.К.	52	Жабборов А.	80, 81
Герасько О.А.	122	Жаркова Г.И.	111
Глебова А.С.	45	Жеребцова О.В.	74
Головизин В.С.	46, 48	Жерин И.И.	41
Головнев И.Ф.	51	Жидкова Т.И.	10
Гончаров В.Б.	134	Жижина Е.Г.	128
Горбатова Л.Д.	79	Жукова И.Н.	51
Горевая О.Н.	115	Журавлева С.С.	52
Горяева Н.Г.	49	З	
Грабчак Э.Ф.	57, 58	Завалюев А.С.	9, 15
Гребнев В.В.	126	Загородняя А.Н.	89, 90
Грейвер Т.Н.	23	Задесенец А.В.	104, 130
Громилов С.А.	43	Зайковский В.И.	40, 122
Гроховская Л.Г.	19	Заражевский В.И.	126
Губанов А.И.	130	Захаренко В.С.	122
Губин М.В.	76	И	
Гуляев Р.В.	104	Иванова А.С.	104
Гуляева Т.И.	40	Иванова Л.В.	43, 53, 55
Гурская В.Ю.	105, 115, 116, 135	Игуменов И.К.	51, 103, 111
Гусев А.Н.	62	Ильяшевич В.Д.	20, 52
Гущин Г.М.	18	К	
Гущинский А.А.	105, 115, 116	Казаков А.С.	39, 79
Д		Калинкин А.В.	40
Данилова И.Г.	104	Камолов Т.О.	85
Делидович И.В.	113	Кампора Х.	120
Дмитриенко В.П.	9	Каплан С.Ф.	29
Добрынкин Н.М.	107	Каприелова К.М.	109
Дриленок Б.С.	135	Карлышев Н.В.	61, 62
Дрогобужская С.В.	56	Касиков А.Г.	56, 91, 92
Дуплякин В.К.	99	Касимов Ш.А.	80, 81
Дылько Г.Н.	57	Киреева Т.В.	40
Е		Ковалев В.Н.	29
Евдокимов А.В.	59, 61, 62	Коваленко Е.А.	122
Ельцин С.И.	105	Кожанов А.Л.	57
Ермаков А.В.	19, 50, 100, 108	Колпакова Н.А.	119
Ерохина Л.Н.	108	Комова О.В.	114
Есин А.А.	115		

Кононова О.Н.	45, 49, 84	Миронкина Н.В.	64, 65, 72, 74, 75
Коренев С.В.	43, 104, 121, 130	Михайленко М.А.	12
Корецкая Т.П.	111	Молоков П.Б.	13, 14, 15, 77, 119
Корицкая Н. Г.	20	Мороз Б.Л.	113
Кривенцов В.В.	31	Морозов А.Б.	126
Крылова Е.А.	17	Морозова Л.Э.	25
Крысенко Г.Ф.	35	Морозова Н.Б.	103
Кубракова И.В.	66	Моходоева О.Б.	66
Кузьменко Г.Ф.	50	Мукимова Г.Ж.	32
Кучумов Б.М.	111	Мурашкин Ю.В.	12
Кшуманева Е.С.	91	Муринов Ю.И.	83
Л		Мутьев А.М.	44
Лавренюк В.А.	116	Мясоедова Г.В.	66
Лапшин Д.А.	57, 58	Н	
Ларина Т.В.	40	Нецкина О.В.	114
Ласточкина М.А.	23	Низовский А.И.	40, 134
Лебедева Н.П.	102	Никитенко С.Г.	122
Лебедь А.Б.	82	Никитин Н.В.	44
Левашов А.С.	141	Никифоров С.В.	100
Левченко Л.М.	22, 27, 46, 48, 77	О	
Левченко С.Д.	25	Овчинников И.И.	109
Леонтьева Н.Н.	40	Одяков В.Ф.	128
Лисицын А.С.	109	Озерова А.М.	114
Литвяк М.А.	58	Оствальд Р.В.	41
Лихолобов В.А.	40, 99	П	
Лобанов В.Г.	59, 60, 61, 62	Павлов Е.А.	105, 115, 116, 135
М		Павлова Е.И.	20
Мазалецкий А.Г.	63	Пальма П.	120
Майорова Е.А.	56	Пардаев О.Т.	32
Максимовский Е.А.	111	Патрушев В.В.	67, 68, 69, 70
Мальчиков Г.Д.	126	Пеганов В.А.	28
Мамонов С. Н.	20, 43, 55, 105, 135	Первова М.Г.	112
Мамсик М.Ю.	57, 58	Перфильева Н.С.	71, 76
Мардонов О.	81	Пестов А.В.	112, 127, 129
Мастюгин С.А.	23	Петрова А.М.	92
Медков М.А.	35, 132	Пискунова О.В.	131
Менщиков М.А.	74, 75	Плюснин П.Е.	104, 130
Меньшиков В.В.	42	Подлипская Т.Ю.	16
Мехаев А.В.	112, 127, 129	Прозоров П.А.	51
Мещеряков Н.М.	44	Прудникова Н.Г.	55
Мирзаев И.Ж.	32, 80, 81	Пыряев П.А.	113
Мироненко Р.М.	40		

Р		Стихарев Р.А.	63
Радионов Б.К.	59	Стонкус О.А.	104
Романенко А.В.	102	Студенок Е.С.	108
Руднев В.С.	132	Студенцов Е.П.	131
Рюмин А.И.	64, 65, 71, 72, 73, 74, 75, 76	Сусоева А.А.	12
С		Т	
Сагидуллин А.К.	27	Талзи В.П.	40
Садыканова С.Э.	89	Таныбаева Б.А.	90
Саланов А.Н.	46, 118	Таран О.П.	113
Саморукова М.А.	112	Татарников А.В.	28
Сасинова Р.А.	108	Темеров С.А.	78
Семенова Н.	131	Тер-Оганесянц А.К.	29
Семина И.Н.	59, 61, 62	Тимофеев Н.И.	79
Семянников П.П.	51	Титков А.И.	119
Сергеев Н.В.	116	Толмачев С.Ю.	30
Серкова А.Н.	46, 118	Троицкий С.Ю.	31
Сиделева М.А.	71	Трошкина И.Д.	42
Сидельникова О.Н.	118	Трубин С.В.	111
Сидоренко Ю.А.	78	Трубина С.В.	122
Сидоров М.Е.	9	Тураев Х.Х.	32, 80, 81
Симагина В.И.	114	Туресебеков А.Х.	85
Симакова И.Л.	113	У	
Симанова С.А.	93	Уваров В.М.	133
Симонов П.А.	102	Усольцев А.В.	82
Скворцов Н.К.	131, 133	Устинов А.Ю.	127
Скороходов В.И.	82	Ф	
Славинская Е.М.	104	Федотов А.И.	39
Слепухин П.А.	129	Федотов М.А.	31
Смирнов В.П.	72, 76	Фесик Е.В.	126
Смирнов П.П.	78	Филатов Е.Ю.	130
Смирнова С.В.	78	Фокина Ю.С.	134
Смолкина Т.В.	77, 119	Х	
Снытников П.В.	130	Хаитемиров Р.М.	85
Соболева Ю.П.	60	Хисамутдинов Р.А.	83
Собянин В.А.	130	Хлебников А.И.	19
Солкина Ю.С.	113	Холькин А.И.	10
Соловьев М.В.	59, 61, 62	Хориков П.А.	135
Соркинова Г.А.	71, 73	Хохряков К.А.	131
Спевак В.Н.	131	Христинич Р.М.	116
Стадниченко А.И.	104, 119		
Стеблевская Н.И.	132		

Ц		Шубин Ю.В.	104, 121, 130
Цырульников П.Г.	134	Шульгин Д. Р.	20, 78
Ч		Щ	
Червякова А.Ю.	42	Щербаков Ю.С.	29
Черемных В.П.	18	Э	
Чубаров А.В.	33	Эпов Д.Г.	35
Чупахин О.Н.	112, 129	Эренбург С.Б.	122
Ш		Эрлих Г.В.	17
Шагалов В.В.	41	Эшкурбонов Ф.Б.	80
Шарафутдинов М.Р.	134	Ю	
Шарипов Х.Т.	85, 97	Юдаков А.А.	35
Шарипова А.С.	89	Я	
Шатных К.А.	84	Яковина О.А.	109
Шиндлер А.А.	36	Ярощик И.С.	36
Шипачев В.А.	34	Ястребов В.А.	25
Шишилов О.Н.	120	Ятлук Ю.Г.	112, 127, 129
Шишкина О.О.	134		

СОДЕРЖАНИЕ. ЧАСТЬ 2

СПОНСОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ		3
ОРГКОМИТЕТ		4
Андросов А.А., Дмитриенко В.П., Завалюев А.С., Сидоров М.Е. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОРБЕНТА PuroGold	У 3 01	9
Белова В.В., Жидкова Т.И., Холькин А.И. ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ С БИНАРНЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ НА ОСНОВЕ КИСЛОРОД- И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ	У 3 02	10
Блохин А.А., Мурашкин Ю.В., Воронина С.Н., Сусоева А.А., Михайленко М.А. СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РОДИЯ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА	У 3 03	12
Буйновский А.С., Молоков П.Б. АНАЛИЗ РАБОТЫ ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ С ТЕХНОЛОГИЕЙ СОРБЦИОННОГО ЦИАНИРОВАНИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ПЕРВИЧНЫХ РУД	У 3 04	13
Буйновский А.С., Молоков П.Б. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ КОНЦЕНТРАТОВ СЕРНОКИСЛОТНО- ХЛОРИДНЫМИ РАСТВОРАМИ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛИТЕЛЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА НА АНИОНИТАХ И АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ	У 3 05	14
Буйновский А.С., Молоков П.Б., Завалюев А.С. ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ АНИОНИТОВ В ТЕХНОЛОГИИ СОРБЦИОННОГО ЦИАНИРОВАНИЯ ЗОЛОТО- И СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ РУД	У 3 06	15
Булавченко А.И., Подлипская Т.Ю., Арымбаева А.Т. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ (IV) И ЗОЛОТА (III) ОБРАТНЫМИ МИЦЕЛЛАМИ TRITON N-42 И АОТ	У 3 07	16
Волчкова Е.В., Буслаева Т.М., Крылова Е.А., Борягина И.В., Брук Л.Г., Эрлих Г.В. ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	У 3 08	17
Гущин Г.М., Богданов В.И., Черемных В.П. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА ПРОИЗВОДСТВА ОАО «ЕЗОЦМ»	У 3 09	18
Ермаков А.В., Гроховская Л.Г., Хлебников А.И., Галицина Е.Н. КОРРОЗИОННО-СТОЙКИЙ ПРИПОЙ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА	У 3 10	19
Ильяшевич В.Д., Павлова Е.И., Корицкая Н.Г., Мамонов С. Н., Шульгин Д. Р. ПРОИЗВОДСТВО СУЛЬФАТА РОДИЯ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ РОДИРОВАНИЯ	У 3 11	20

Левченко Л.М. СОРБЦИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НАНОПОРИСТЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ	У 3 12	22
Мастюгин С.А., Ласточкина М.А., Грейвер Т.Н., Вергизова Т.В. РАЗРАБОТКА ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДЕЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ШЛАМОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ КОНЦЕНТРАТА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	У 3 13	23
Морозова Л.Э., Левченко С.Д., Ястребов В.А., Васекин В.В. ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ	У 3 14	25
Сагидуллин А.К., Левченко Л.М., Буйновский А.С. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ КОМПЛЕКСА $[AuCl_4]^-$ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ НА УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТАХ	У 3 15	27
Татарников А.В., Пеганов В.А., Балановский Н.В. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПЛАТИНОНОСНОСТИ УРАНОВЫХ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД ЭЛЬКОНСКОЙ ГРУППЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ	У 3 16	28
Тер-Оганесянц А.К., Ковалев В.Н., Щербаков Ю.С., Воробьев-Десятовский Н.В., Каплан С.Ф. ПРЕГ-РОББИНГ ЗОЛОТА В ПРОЦЕССАХ АВТОКЛАВНОГО ОКИСЛЕНИЯ УПОРНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ	У 3 17	29
Толмачев С.Ю., Барабошкин В.Е., Богданов В.И. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОТХОДОВ СЕРЕБРО-ПАЛЛАДИЕВЫХ СПЛАВОВ	У 3 18	30
Троицкий С.Ю., Федотов М.А., Кривенцов В.В. СТРУКТУРА ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА СОЕДИНЕНИЙ Pt(II)	У 3 19	31
Тураев Х.Х., Алимназаров Б.Х., Мукимова Г.Ж., Мирзаев И.Ж., Пардаев О.Т. СОРБЦИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ	У 3 20	32
Чубаров А.В. ПРИМЕНЕНИЕ КИСЛОРОДА В БИОГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЯХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА	У 3 21	33
Шипачев В.А. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ АППАРАТЫ ДЛЯ АФФИНАЖНЫХ ПРОИЗВОДСТВ	У 3 22	34
Эпов Д.Г., Крысенко Г.Ф., Медков М.А., Юдаков А.А. ПЕРЕРАБОТКА ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ГИДРОДИФТОРИДОМ АММОНИЯ	У 3 23	35
Ярощик И.С., Шиндлер А.А., Борбат В.Ф. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СОРБЦИИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ	У 3 24	36
Афанасьев О.Ю., Федотов А.И., Александров Е.П., Казаков А.С. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРНЫХ ОБРАЗЦОВ ИРИДИЯ И РОДИЯ	С 3 01	39

Бельская О.Б., Мироненко Р.М., Леонтьева Н.Н., Гуляева Т.И., Киреева Т.В., Талзи В.П., Зайковский В.И., Калинин А.В., Низовский А.И., Ларина Т.В., Лихолобов В.А. ФОРМИРОВАНИЕ ПЛАТИНОВЫХ ЦЕНТРОВ НА СЛОИСТЫХ АЛЮМОМАГНИЕВЫХ НОСИТЕЛЯХ ТИПА ГИДРОТАЛЬЦИТА	С 3 02	40
Бобровская К.В., Жерин И.И., Оствальд Р.В., Шагалов В.В. ПЕРЕРАБОКА СПЛАВОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ВОЛЬФРАМ	С 3 03	41
Бондарева В.В., Трошкина И.Д., Меньшиков В.В., Червякова А.Ю. РАЗДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ И РОДИЯ НА ВОЛОКНИСТОМ ИОНИТЕ ФИБАН А-6	С 3 04	42
Венедиктов А.Б., Коренев С.В., Мамонов С.Н., Иванова Л.В., Громилов С.А., Васильченко Д.Б. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРОПЛАТИНАТА АММОНИЯ С АММИНИРУЮЩИМИ РЕАГЕНТАМИ	С 3 05	43
Волков В.П., Мутьев А.М., Никитин Н.В., Мещеряков Н.М. РАЗРАБОТКА И ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ СМОЛЫ PUROGOLD ДЛЯ СОРБЦИИ ЗОЛОТА	С 3 06	44
Глебова А.С., Кононова О.Н. СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РОДИЯ (III) ИЗ ХЛОРИДНО-СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ НА НЕКОТОРЫХ АНИОНИТАХ	С 3 07	45
Головизин В.С., Левченко Л.М., Саланов А.Н., Серкова А.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБИРОВАННОЙ H_2PtCl_6 НА ПОВЕРХНОСТИ ОКИСЛЕННОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА МЕТОДАМИ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	С 3 08	46
Головизин В.С., Левченко Л.М. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ ХЛОРОКОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II,IV) И ПАЛЛАДИЯ(II) НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТАХ	С 3 09	48
Горяева Н.Г., Кононова О.Н. СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПАЛЛАДИЯ (II) ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ СРЕД АНИОНООБМЕННИКАМИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ	С 3 10	49
Ермаков А.В., Кузьменко Г.Ф., Богаченко С.Г. ПРОИЗВОДСТВО ПРОДУКЦИИ ИЗ ИРИДИЯ НА ЗАО «УРАЛИНТЕХ»	С 3 11	50
Жукова И.Н., Прозоров П.А., Семянников П.П., Игуменов И.К., Головнев И.Ф. МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АДСОРБЦИИ БЕТА-ДИКЕТОНАТОВ ПАЛЛАДИЯ (II)	С 3 12	51
Журавлева С.С., Герасимова Л.К., Востриков В.А., Ильяшевич В.Д. ГИДРОЛИТИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АФФИНИРОВАННОГО СЕРЕБРА	С 3 13	52
Иванова Л.В., Вязовой О.Н. ПЕРЕРАБОТКА ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО СУЛЬФИДНОГО СЫРЬЯ	С 3 14	53

Иванова Л.В., Мамонов С.Н., Прудникова Н.Г. О ВЛИЯНИИ СЕЛЕНА В АНОДАХ НА СОДЕРЖАНИЕ ПАЛЛАДИЯ В КАТОДНОМ СЕРЕБРЕ	С 3 15	55
Касиков А.Г., Майорова Е.А., Дрогобужская С.В., Богданов В.И. ИЗВЛЕЧЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТХОДОВ АФ- ФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА	С 3 16	56
Лапшин Д.А., Грабчак Э.Ф., Кожанов А.Л., Дылько Г.Н., Мамсик М.Ю. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ ШЛАМОВОГО ПРОИЗВОДСТВА	С 3 17	57
Лапшин Д.А., Грабчак Э.Ф., Литвяк М.А., Бацунов К.А., Мамсик М.Ю. РАЗРАБОТКА БЕЗАВТОКЛАВНОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ИРИДИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ШЛАМОВ	С 3 18	58
Лобанов В.Г., Радионов Б.К., Семина И.Н., Евдокимов А.В., Соловьев М.В. СОРБЦИЯ ПЛАТИНЫ И РЕНИЯ ИЗ ВЫСОКОЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ	С 3 19	59
Лобанов В.Г., Викулов В.И., Бахтияров Д.О., Соболева Ю.П. ПЛАВКА ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ НА ВНУТРЕННИЙ КОЛЛЕКТОР	С 3 20	60
Лобанов В.Г., Соловьев М.В., Евдокимов А.В., Карлышев Н.В., Семина И.Н. КОЛЛЕКТИРОВАНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ СПЛАВАМИ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА	С 3 21	61
Лобанов В.Г., Соловьев М.В., Евдокимов А.В., Карлышев Н.В., Семина И.Н., Гусев А.Н. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА С МАКРОКОЛИЧЕСТВАМИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ	С 3 22	62
Мазалецкий А.Г., Стихарев Р.А. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЁННОГО СПЛАВА $Pt_{3}Zn_{5}$, ИЗДЕЛИЙ ИЗ НЕГО И РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИИ	С 3 23	63
Миронкина Н.В., Рюмин А.И. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ МАТОЧНЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОНЦЕНТРАТОВ И ПРОМПРОДУКТОВ АФФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА	С 3 24	64
Миронкина Н.В., Рюмин А.И. МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ПЫЛЕЙ ЭЛЕКТРОФИЛЬТРОВ АФФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА	С 3 25	65
Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В. НОВЫЕ СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ	С 3 26	66
Патрушев В.В. ПОЛУЧЕНИЕ РОДИЙ-РУТЕНИЕВОГО И ИРИДИЕВОГО КОНЦЕНТРАТОВ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ	С 3 27	67

Патрушев В.В. ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ ИЗ НИТРИТНЫХ РАСТВОРОВ	С 3 28	68
Патрушев В.В. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ КИСЛЫХ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ	С 3 29	69
Патрушев В.В. ЖИДКОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ В АФФИНАЖЕ ПАЛЛАДИЯ И ЗОЛОТА	С 3 30	70
Рюмин А.И., Соркинова Г.А., Перфильева Н.С., Сиделева М.А. ПОВЕДЕНИЕ ЗОЛОТА, ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ В БРОМИДНЫХ И ТИОМОЧЕВИННЫХ РАСТВОРАХ	С 3 31	71
Рюмин А.И., Миронкина Н.В., Смирнов В.П. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОБЕЗБЛАГОРАЖИВАНИЕ МАТОЧНЫХ РАСТВОРОВ АФФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА	С 3 32	72
Рюмин А.И., Вязовой О.Н., Соркинова Г.А. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ГИДРОКСИДНЫХ ОСАДКОВ НИТРОВАНИЯ ОТМЫВКОЙ	С 3 33	73
Рюмин А.И., Миронкина Н.В., Менщиков М.А., Жеребцова О.В. СООСАЖДЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ОСАДКИ ОКСОХЛОРИДА СУРЬМЫ И СУЛЬФАТА СВИНЦА	С 3 34	74
Рюмин А.И., Миронкина Н.В., Менщиков М.А. ИЗВЛЕЧЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОСАДКОВ ОКСОХЛОРИДА СУРЬМЫ	С 3 35	75
Рюмин А.И., Смирнов В.П., Перфильева Н.С., Губин М.В. ИЗВЛЕЧЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОЛОВЯННО-СВИНЦОВОГО ПРИПОЯ	С 3 36	76
Смолкина Т.В., Буйновский А.С., Молоков П.Б., Левченко Л.М. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ (УФО) НА СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП (ПФГ) АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ БАУ ПРИ СОРБЦИИ ЗОЛОТА ИЗ РАСТВОРОВ	С 3 37	77
Темеров С.А., Смирнова С.В., Смирнов П.П., Сидоренко Ю.А., Шульгин Д.Р. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ОСМИЯ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ	С 3 38	78
Тимофеев Н.И., Афанасьев О.Ю., Горбатова Л.Д., Александров Е.П., Васильев А.В., Казаков А.С. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ Ir- И Rh- СОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ СЛОЖНОГО СОСТАВА	С 3 39	79
Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Мирзаев И.Ж., Эшкурбонов Ф.Б., Жабборов А. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ОСМИЯ-185, 191 СОРБИРОВАННОГО НА ГИДРООКСИДАХ МЕТАЛЛОВ ПРИ РАСТВОРЕНИИ ИХ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ	С 3 40	80
Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Мардонов О., Мирзаев И.Ж., Жабборов А. СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РУТЕНИЯ-103 ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ АНИОНИТА ТИПА А-100. ФИРМЫ PUROLITE	С 3 41	81

Усольцев А.В., Лебедь А.Б., Буслаева Т.М., Скороходов В.И. ПУТИ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПЛАТИНЫ В СЕРЕБРЕ МАРКИ СрА-1	С 3 42	82
Хисамутдинов Р.А., Анпилогова Г.Р., Муринов Ю.И. ПРОИЗВОДНЫЕ 1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛА – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ БЛАГОРОДНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ	С 3 43	83
Шатных К.А., Кононова О.Н. СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЗОЛОТА НА НЕКОТОРЫХ АНИОНИТАХ	С 3 44	84
Шарипов Х.Т., Туресебеков А.Х., Василевский Б.Б., Хаитемиров Р.М., Борбат В.Ф., Камолов Т.О. ЭЛЕМЕНТЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ (ЭПГ) В НЕТРАДИЦИОННЫХ РУДАХ И ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДАХ	С 3 45	85
Абишева З.С., Загородняя А.Н., Садыканова С.Э., Шарипова А.С., Айткалиев Т.Н. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗОТОПА ОСМИЯ-187 ИЗ МЕЖФАЗНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ	3 3 01	89
Бочевская Е.Г., Абишева З.С., Загородняя А.Н., Таныбаева Б.А., Айткалиев Т.Н. ОТРАБОТАННАЯ ПРОМЫВНАЯ КИСЛОТА МЕДНОГО ПРОИЗВОДСТВА — ИСТОЧНИК ПОЛУЧЕНИЯ ОСМИЯ	3 3 02	90
Касиков А.Г., Кшуманева Е.С. ПОВЕДЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В СХЕМАХ ПЕРЕРАБОТКИ ОСТАТКОВ СИНТЕЗА КАРБОНИЛИРОВАНИЯ НИКЕЛЯ	3 3 03	91
Касиков А.Г., Петрова А.М. ЭКСТРАКЦИЯ Au(III) И Pt(IV) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ОКТАНОЛАМИ	3 3 04	92
Симанова С.А., Абовская Н.В. ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ХЛОРО- И СУЛЬФОКОМПЛЕКСОВ РОДИЯ (III) НА ГИДРАТИРОВАННОМ ДИОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ	3 3 05	93
Азимов Ф.Х., Ваницкий М., Шарипов Х.Т. МОДИФИЦИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ TiO ₂ НАНОЧАСТИЦАМИ ПЛАТИНЫ МЕТОДОМ ТЕМПЛАТНОГО СИНТЕЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ SBA-15	У 4 01	97
Бельская О.Б., Дуплякин В.К., Лихолобов В.А. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Pt(IV) И Pd(II) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ НОСИТЕЛЯ ПРИ СИНТЕЗЕ КАТАЛИЗАТОРОВ PtPd/γ-Al ₂ O ₃	У 4 02	99
Бочегов А.А., Ермаков А.В., Никифоров С.В., Вандышева И.В. ОПЫТ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОМПОЗИТОВ Pt-Al ₂ O ₃	У 4 03	100
Волков А.Ю. СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА ЗОЛОТА ИЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ	У 4 04	101

Воропаев И.Н., Романенко А.В., Симонов П.А., Бухтияров В.И., Боои А.С., Аалбертс М., Лебедева Н.П. РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ КАТОДНЫХ Pt/C КАТАЛИЗАТОРОВ НА УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ СЕМЕЙСТВА СИБУНИТ	У 4 05	102
Гельфонд Н.В., Игуменов И.К., Морозова Н.Б. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СЛОЕВ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ	У 4 06	103
Гуляев Р.В., Задесенец А.В., Плюснин П.Е., Иванова А.С., Славинская Е.М., Стонкус О.А., Шубин Ю.В., Корнев С.В., Данилова И.Г., Стадниченко А.И., Боронин А.И. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА С НОСИТЕЛЕМ В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Pd,Pt/CeO ₂ КАТАЛИЗАТОРАХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО	У 4 07	104
Гущинский А.А., Павлов Е.А., Гурская В.Ю., Ельцин С.И., Ефимов В.Н., Мамонов С.Н. ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ЛИГАТУР ДЛЯ ЗОЛОТЫХ ЮВЕЛИРНЫХ СПЛАВОВ	У 4 08	105
Добрынкин Н.М., Батыгина М.В. РУТЕНИЙ-УГЛЕРОДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ЖИДКОФАЗНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД	У 4 09	107
Ермаков А.В., Студенок Е.С., Сасинова Р.А., Ерохина Л.Н. ДИСПЕРСНОЕ УПРОЧНЕНИЕ ПЛАТИНОВОЙ ТЕРМОЭЛЕКТРОДНОЙ ПРОВОЛОКИ НАНОЧАСТИЦАМИ	У 4 10	108
Каприелова К.М., Овчинников И.И., Яковина О.А., Лисицын А.С. СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ Pt/C С КОНТРОЛИРУЕМЫМИ ДИСПЕРСНОСТЬЮ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА ПО ЗЕРНУ НОСИТЕЛЯ	У 4 11	109
Kuznetsova L.I., Kuznetsova N.I., Zaikovskii V.I., Koscheev S.V., Lisitsin A.S. NOVEL APPLICATIONS OF IRIIDIUM IN CATALYSIS OF SELECTIVE REDOX REACTIONS	У 4 12	110
Кучумов Б.М., Корецкая Т.П., Жаркова Г.И., Игуменов И.К., Максимовский Е.А., Аюпов Б.М., Трубин С.В. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ФОТОСТИМУЛИРОВАННОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ СЛОЕВ ПАЛЛАДИЯ	У 4 13	111
Мехаев А.В., Пестов А.В., Ятлук Ю.Г., Первова М.Г., Саморукова М.А., Чупахин О.Н. АНИОННЫЙ ПАЛЛАДИЕВЫЙ КОМПЛЕКС 3-(2-ПИРИДИЛ)-6-(5-МЕТИЛ-2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-1,2,4-ТРИАЗИН-5-(2Н)-ОНА — ЭФФЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР РЕАКЦИИ МИЗОРОКИ-ХЕКА	У 4 14	112
Мороз Б.Л., Пыряев П.А., Делидович И.В., Солкина Ю.С., Таран О.П., Симакова И.Л., Бухтияров В.И. НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЗОЛОТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ: РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ВАЖНЫХ В ПРИКЛАДНОМ ОТНОШЕНИИ РЕАКЦИЙ	У 4 15	113

Нецкина О.В., Комова О.В., Озерова А.М., Симагина В.И. ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА РОДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ ГИДРИДОВ	У 4 16	114
Павлов Е.А., Гурская В.Ю., Гущинский А.А., Ефимов В.Н., Горевая О.Н., Есин А.А., Бабушкин О.В. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТУГОПЛАВКОГО МОДИФИКАТОРА ДЛЯ ЗОЛОТЫХ ЮВЕЛИРНЫХ СПЛАВОВ	У 4 17	115
Павлов Е.А., Христинич Р.М., Сергеев Н.В., Лавренюк В.А., Гурская В.Ю., Бабушкин О.В., Гущинский А.А. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА ПРИ ПОДГОТОВКЕ ЗОЛОТЫХ ЮВЕЛИРНЫХ СПЛАВОВ К НЕПРЕРЫВНОМУ ЛИТЬЮ	У 4 18	116
Сидельникова О.Н., Саланов А.Н., Серкова А.Н. ВОЗНИКНОВЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ПОСЛЕ ОТРЫВА ФРАГМЕНТА НАНОСЛОЙНОГО ПОКРЫТИЯ ЗОЛОТА ОТ СТЕКЛЯННОГО СУБСТРАТА	У 4 19	118
Смолкина Т.В., Буйновский А.С., Молоков П.Б., Колпакова Н.А., Стадниченко А.И., Боронин А.И., Титков А.И. ВОЗДЕЙСТВИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ (УФО) НА ХИМИЧЕСКУЮ ФОРМУ И РАЗМЕР ЧАСТИЦ ЗОЛОТА, СОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ БАУ	У 4 20	119
Шишилов О.Н., Ефименко И.А., Кампора Х., Пальма П. КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ЦИКЛОПРОПАНИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯМИ	У 4 21	120
Шубин Ю.В., Коренев С.В. ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСПЛАВОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ-ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ	У 4 22	121
Эренбург С.Б., Трубина С.В., Коваленко Е.А., Герасько О.А., Зайковский В.И., Захаренко В.С., Никитенко С.Г. СТРУКТУРА НАНОКЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА ВНУТРИ ПОЛОСТЕЙ КУКУРБИТ[7]УРИЛА	У 4 23	122
Valishina E.A., Buslaeva T.M., Kukushkin V.Yu., Pombeiro A.J.L., Luzyanin K.V. NEW PALLADIUM COMPLEXES WITH ACYCLIC AMINOCARBENES AS EFFICIENT CATALYSTS FOR SONOGASHIRA COUPLING	С 4 01	125
Гребнев В.В., Заражевский В.И., Фесик Е.В., Морозов А.Б., Мальчиков Г.Д. СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕ- СКОГО ДАТЧИКА С РУТЕНИЕВЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ НА КЕРАМИКЕ ИЗ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ	С 4 02	126
Мехаев А.В., Пестов А.В., Братская С.Ю., Устинов А.Ю., Ятлук Ю.Г. СИСТЕМЫ SiO ₂ – ХИТОЗАН – ПАЛЛАДИЙ: ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	С 4 03	127

Одяков В.Ф., Жижина Е.Г. ГОМОГЕННЫЕ Pd-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВ C ₂ -C ₄ В КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	С 4 04	128
Пестов А.В., Слепухин П.А., Мехаев А.В., Ятлук Ю.Г., Чупахин О.Н. СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА ПА- ЛЛАДИЯ (II) НА ОСНОВЕ 1,2,4-ТРИАЗИНСОДЕРЖАЩЕГО ЛИГАДА	С 4 05	129
Снытников П.В., Бадмаев С.Д., Задесенец А.В., Филатов Е.Ю., Губанов А.И., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В., Коренев С.В., Собянин В.А. БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И КОБАЛЬТА ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ	С 4 06	130
Спевак В.Н., Семенова Н., Скворцов Н.К., Хохряков К.А., Пискунова О.В., Студенцов Е.П. ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ СУЛЬФОКСИДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ РОДИЯ. РЕАКЦИИ ДЕГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ГИДРОСИЛАНОВ	С 4 07	131
Стеблевская Н.И., Медков М.А., Руднев В.С. НАНОКОМПОЗИТЫ Eu ₂ O ₃ /SiO ₂ , Pt/Eu ₂ O ₃ /SiO ₂ , Pt/SiO ₂ и Pt/TiO ₂ /Ti, ОБЛАДАЮЩИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ	С 4 08	132
Уваров В.М., де Векки Д.А., Скворцов Н.К. ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕ КЕТОНОВ, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ КОМПЛЕКСАМИ РОДИЯ С СУЛЬФИДНЫМИ И ТИАЗОЛИДИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ	С 4 09	133
Фокина Ю.С., Шишкина О.О., Шарафутдинов М.Р., Цырульников П.Г., Низовский А.И., Гончаров В.Б. ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА МЕТОДОМ РФА СИ НАНЕСЁННЫХ Pd- И Ag-КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ ПСТ	С 4 10	134
Хориков П.А., Мамонов С.Н., Дриленок Б.С., Павлов Е.А., Гурская В.Ю., Ефимов В.Н. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛАЗЕРНОЙ СВАРКИ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПЛАТИНОВЫХ СПЛАВОВ	С 4 11	135
Shishilov O.N., Tsyarkin M.A., Yurkov G.Yu., Podobedov R.E., Kuznetsova E.D., Flid V.R., Sunde S., Efimenko I.A. PALLADIUM (II) BINARY CARBOXYLATES AS FUEL CELLS CATALYSTS PRECURSORS	С 4 12	137
Левашов А.С., Андреев А.А. СИНТЕЗ ДИАРИЛАЦЕТИЛЕНОВ ИЗ ТЕТРААЛКИНИЛИДОВ ОЛОВА ПРИ КАТАЛИЗЕ КОМПЛЕКСАМИ ПАЛЛАДИЯ	3 4 01	141
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ		142
СОДЕРЖАНИЕ		147



Генеральный дистрибьютор



SHIMADZU



■ Рентгеновские спектральные приборы:

- и т.д. для анализа состава образцов
- для анализа состава образцов
- для анализа состава образцов
- для анализа состава образцов

■ Оптические спектральные приборы:

- для анализа состава образцов

■ Сканирующий зондовый микроскоп и электронно-зондовый микроанализатор;

■ Универсальные испытательные машины и твердомеры;

■ Газовые и жидкостные хроматографы и масс-спектрометры;

■ Лазерные дифракционные анализаторы размеров частиц;

■ Весы электронные всех классов;

■ Оборудование для пробоподготовки к рентгеноспектральному анализу и ИК-спектроскопии, а также:

- для анализа состава образцов

■ Аксессуары и базы данных для ИК-спектроскопии, а также:

- для анализа состава образцов

■ Все виды кювет для анализа состава образцов, а также:

И.А. Давыдов

А.А. Давыдов

А.А. Давыдов

Н.А. Давыдов



Элемент в Екатеринбурге:

620075 ... (343)278-34-64

Элемент в Новосибирске:

630007 ... (383)20-20-726

Компания Anton Paar - пионер и ведущий разработчик в области пробоподготовки

HPA-S (High Pressure Asher) – высокопроизводительная система разложения быстро и качественно разлагает наиболее сложные образцы за счет использования герметически закрытых емкостей при высоком давлении (до 130 атм.) и высокой температуре (до 320 °С); обеспечивает практически полную минерализацию образцов с минимальным содержанием остаточного углерода (0.1-0.5 % С), при этом нет потерь летучих элементов и отсутствуют загрязнения из окружающей среды.



Особенности и преимущества:

- Практически полное разложение веществ различной природы
- Минимальное содержание остаточного углерода
- Высокая производительность
- Хорошее совпадение с эталонными методами
- Герметичные сосуды из чистого кварца или углепластика совместимы практически со всеми химическими агентами для разложения
- Несколько уровней безопасности предотвращают возможность ошибки со стороны оператора, а устройства постепенного уменьшения давления снижает вероятность протекания неуправляемых химических реакций
- Сертификатом безопасности GS.

Примеры образцов, разлагаемых в системе HPA-S:

- Родий; Рутений; Иридий; Cr-Ni, Fe-Cr ;
- Руды; Керамика; Цеолиты; Алюмосиликаты
- Полипропилен; Полиэстер; ПВХ; Смазочные материалы
- Угли; Древесина;
- Растительное масло; Мука; Кофе; Порошок молока

Компания Антон Паар также выпускает оборудование для:

- Измерения плотности и концентрации
- Реологии и Вискозиметрии
- Микроволнового синтеза
- Измерения заряда твёрдых поверхностей
- Рентгеновского Рассеяния
- Рефрактометрии и Поляриметрии
- Высокоточного измерения температуры



ЗАО «АВРОРА Лаб» - Эксклюзивный дистрибьютор компании Anton Paar в России – выполняет поставку приборов, обеспечивает их гарантийное и постгарантийное обслуживание.

119071, Россия, г. Москва, а/я 33

E-mail: paar@avroora-lab.com, www.paar.ru

Тел.: (495)258-8305/06/07, 958-63-19

Факс: (495)958-2940

Представительство в г. Новосибирске

E-mail: moiseev@avroora-lab.com,

Тел.: (383)333-20-92

+7-923-174-14-95

Анализатор размера субмикронных частиц и определения дзета-потенциала серии Delsa Nano



Диапазон измерений:

0,6 нм - 7 мкм

Диапазон Z-потенциала:

-200 мВ - +200 мВ

Метод

Фотонно-корреляционная спектроскопия, основанная на принципе динамического рассеяния света.

Принцип работы

Луч лазера освещает частицы образца, подверженные Броуновскому движению. Результатом такого движения является флуктуация интенсивности рассеянного света, который собирается под разными углами и регистрируется фотоэлектронным умножителем. Поскольку скорость диффузии частиц определяется их размером, частота флуктуаций светорассеяния содержит информацию о размерах частиц. Таким образом, используя методы корреляционного анализа, можно установить распределение частиц образца по размерам.

Области применения

Биотехнология, кристаллография, физическая химия, электронная промышленность, пищевая промышленность, химическая промышленность, косметология, фармакология.

Анализатор размера частиц серии LS 13320



Диапазон измерений:

0,017 мкм - 2000 мкм

Метод

Лазерная дифрактометрия в сочетании с запатентованной технологией PIDS (регистрация дифференциальной интенсивности поляризованного света).

Принцип работы

Измерение светорассеяния является один из самых распространенных методов определения распределения частиц по размерам. В качестве источника света используется лазер. Светорассеяние на частицах образца, заключённого в специальную ячейку, регистрируется с помощью фотодиодной матрицы. Перед каждым измерением происходит автоматическая корректировка положения источника света. Полученные данные по интенсивности рассеянного света, регистрируемые под различными углами, подвергаются математическому анализу и результаты представляются в виде процентного распределения частиц по размерам (фракциям), объёму и массе (требуется ввести плотность).

Области применения

Биотехнология, морская биология, кристаллография, физическая химия, электронная промышленность, нефтехимическая промышленность, пищевая промышленность, химическая промышленность, фото-промышленность, фармацевтика.

Анализатор размера и количества частиц и клеток Multisizer 4



Диапазон измерений:

от 0,4 мкм до 1600 мкм

Метод

Регистрация электрических импульсов, возникающих при прохождении частиц через апертуру (принцип Култера).

Принцип работы

Взвешенные в электролите частицы проходят через апертуру (отверстие) малого диаметра, расположенную между двумя электродами. При прохождении частиц через апертуру сопротивление в электрической цепи возрастает, и прибор регистрирует импульсы напряжения, которые находятся в прямой зависимости от размера прошедшей через апертуру частицы. Количество регистрируемых импульсов соответствует количеству частиц.

Области применения

Микробиология, биотехнология, морская биология, клеточная биология, кристаллография, физическая химия, электронная промышленность, нефтехимическая промышленность, пищевая промышленность, химическая промышленность, фотопромышленность, фармацевтика.

Трубчатые печи серии RS

Особой популярностью пользуются раскладные трубчатые печи серии RS, которые могут применяться как для горизонтального, так и для вертикального режима. Эти профессиональные трубчатые печи можно оптимальным образом адаптировать к Вашим процессам за счет разнообразных принадлежностей. Благодаря исполнению с различными пакетами подачи газа, можно работать в атмосфере защитного газа, под вакуумом или даже с горючими газами.



Максимальная температура:
1100 °C или 1300 °C

Высокотемпературные трубчатые печи RHTH

Также заслуживают внимания высокотемпературные трубчатые печи RHTH для горизонтального режима и RHTV для вертикального режима с температурой внутри рабочей трубы до 1800 °C и возможностью работы в инертной атмосфере или вакууме. Благодаря оснащению трубчатой печи пакетом подачи газа 4 для использования водорода, возможна работа в кислородной атмосфере.

Благодаря использованию расширенной логики безопасности с интегрированным резервуаром для экстренной промывки азотом, установка может использоваться в автоматическом режиме.

Благодаря оснащению управлением безопасности с ПЛК, предварительное насыщение, введение водорода, работа, контроль неисправностей и промывка после завершения процесса выполняются автоматически. При возникновении сбоя труба немедленно промывается азотом, а установка автоматически переводится в безопасное состояние.



Максимальная температура:
1600 °C, 1700 °C или 1800 °C

Универсальная система для сушки или прокаливания

Среди новинок этого года, следует отметить универсальную систему для сушки или прокаливания сыпучих материалов на основе трубчатых вращающихся печей серии RSR. Если, например, на первом плане стоит сохранение характеристики гранулярности материала, как при сушке или кальцинировании, то оптимальным решением являются вращающиеся трубчатые печи серии RSR.

Непрерывное вращение рабочей трубы в одном направлении обеспечивает постоянное нахождение садки в движении. Печи можно эксплуатировать как с кварцевым реактором, установленным в горизонтальной плоскости, так и с кварцевой трубкой, установленной под предварительно настроенным углом наклона для прохождения садки. Посредством дополнительного оснащения, например, загрузочной воронки, электрического подающего устройства и выпускного отверстия с транспортирующей лопаткой в трубе, такие проходные печи можно расширять до небольших производственных установок.

Наряду с представленными печами для производства компания Nabertherm предлагает широкий спектр стандартных лабораторных печей. Мы гарантируем короткое время поставки. Более подробную информацию об интересующей Вас печи вы можете найти на нашем сайте по адресу <http://www.nabertherm-rus.ru>



Максимальная температура:
1100 °C

Компания МИЛЛАБ: 127247, г. Москва, Дмитровское ш., д. 100, стр. 2, Бизнес-центр North House.
Телефон: (495) 933-71-47 / Факс: (495) 933-71-48 / E-mail: info@millab.ru / www.millab.ru

МИЛЛАБ СИБИРЬ: 630128, г. Новосибирск, ул. Инженерная, д. 4а, офис 412
Телефон: (383) 363-09-00 / Факс: (383) 363-09-01 / E-mail: sibir@millab.ru

Компания МИЛЛАБ
Современное лабораторное оборудование

Научное издание

**XIX Международная Черняевская конференция
по химии, аналитике и технологии платиновых металлов**

Сборник тезисов докладов

Часть 2

Ответственный за выпуск
д.х.н. ЛЕВЧЕНКО Людмила Михайловна

Техническое редактирование и верстка
Миронова Г.Н., Сапрыкина Е.А.

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 10.09.2010.

Формат 60×84/8.

Гарнитура «Times New Roman». Печ. л. 20,5. Уч.-изд. л. 19,5.

Тираж 370 экз. Заказ № 127.

Учреждение Российской академии наук
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения РАН.
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090.