

УДК 66.081 (546.98 + 546.55 + 546.62)

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-41-54>

Научная статья

Research article



Выделение палладия из технологических растворов сорбцией на химически модифицированном кремнеземе

Т.М. Буслаева¹, Е.В. Волчкова¹, П.Г. Мингалев², И.В. Борягина³

¹ МИРЭА – Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова
Россия, 119571, г. Москва, пр-т Вернадского, 86

² Московский государственный университет
Россия, 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

³ АО «НПК «Суперметалл»
Россия, 115184, г. Москва, Озерковская наб., 22/24, корп. 2

✉ Татьяна Максимовна Буслаева (buslaevatm@mail.ru)

Аннотация: Настоящая работа посвящена выявлению возможности селективного выделения сорбцией палладия на химически модифицированных кремнеземах из растворов, содержащих цветные металлы и железо. Объектами исследования являлись индивидуальные (содержащие соединения одного металла) и модельные многокомпонентные растворы. Сорбентами служили кремнеземы, модифицированные группами иминодиуксусной (IDA-D), фосфоновой (PA-D) и аминотетрафосфоновой (AMPA-D) кислот, а также хорошо известный химически модифицированный кремнезем, содержащий привитые группы γ -аминопропилтриэтоксисилана (APTES) с плотностью прививки функциональных групп 1,63 ммоль/г. В статических условиях при комнатной температуре для сорбентов IDA-D, PA-D и AMPA-D установлено время достижения постоянных значений сорбции ионов меди (II), никеля (II) и железа (III), обычно присутствующих в технологических растворах различного состава. Построены зависимости сорбции ионов этих металлов от концентрации соляной кислоты. Для сорбента IDA-D изучена зависимость сорбции от концентрации галогенид-иона. Показано, что сорбция указанных ионов протекает в слабокислых средах и практически отсутствует в 1–2 М HCl, причем сорбционная способность сорбентов уменьшается в ряду: IDA-D > AMPA-D > PA-D. Сделанный из полученных результатов вывод о возможности количественного разделения ионов палладия (II) и неблагородных металлов на данных комплексообразующих сорбентах (на примере IDA-D) в динамических условиях не подтвердился. Изучена сорбция ионов Pd(II), Cu(II) и Al(III) в статических и динамических условиях на химически модифицированном кремнеземе, содержащем привитые группы γ -аминопропилтриэтоксисилана (APTES), из хлоридных и хлоридно-бромидных растворов, в том числе модельных, близких по составу к технологическим растворам, образующимся при вскрытии отработанных катализаторов низкотемпературного окисления монооксида углерода до его диоксида, содержащих палладий (0,004±0,015 моль/л), медь (0,014±0,049 моль/л) и алюминий (0,015±0,060 моль/л). Выявлена возможность селективного выделения Pd(II) из растворов выщелачивания отработанных катализаторов указанным сорбентом. Предложена схема переработки отработанных катализаторов, включающая сорбцию из 0,1 М HCl, промывку насыщенной фазы сорбента водой, элюирование Pd(II) 5 %-ным раствором Thio в 0,1 М HCl. Показано, что разделение палладия и цветных металлов происходит уже на стадиях сорбции и промывки сорбента.

Ключевые слова: сорбция, химически модифицированные кремнеземы, палладий, цветные металлы, десорбция, тиомочевина.

Для цитирования: Буслаева Т.М., Волчкова Е.В., Мингалев П.Г., Борягина И.В. Выделение палладия из технологических растворов сорбцией на химически модифицированном кремнеземе. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2025;31(2):41–54.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-41-54>

Selective sorption-based separation of palladium from process solutions using chemically modified silica

T.M. Buslaeva¹, E.V. Volchkova¹, P.G. Mingalev², I.V. Boryagina³

¹ MIREA – Russian Technological University,
Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov
86 Vernadskogo Prosp., Moscow 119571, Russia

² Moscow State University
1 Bld, 3 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russia

³ JSC R&PC Supermetal
2 Bld, 22/24 Ozerkovskaya nab., Moscow 115184, Russia

✉ Tat'yana M. Buslaeva (buslaevatm@mail.ru)

Abstract: This study focuses on investigating the possibility of selective separation of palladium (II) from solutions containing non-ferrous metals and iron by sorption onto chemically modified silica. The study used both individual (single-metal) and model multicomponent solutions. The sorbents included silicas functionalized with iminodiacetic acid (IDA-D), phosphonic acid (PA-D), and aminomethylphosphonic acid (AMPA-D) groups, as well as a well-known chemically modified silica bearing grafted γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES) groups at a grafting density of 1.63 mmol/g. Under static conditions at room temperature, the time required to reach equilibrium sorption values for Cu(II), Ni(II), and Fe(III) ions – typically present in process solutions – was determined for the IDA-D, PA-D, and AMPA-D sorbents. Sorption dependencies on hydrochloric acid concentration were established for these metal ions. For IDA-D, the effect of halide ion concentration on sorption was also studied. It was shown that these ions are sorbed in weakly acidic media but not in 1–2 M HCl, and that sorption capacity decreases in the order: IDA-D > AMPA-D > PA-D. However, the conclusion that quantitative separation of Pd(II) from base metal ions could be achieved using these complexing sorbents (exemplified by IDA-D) under dynamic conditions was not confirmed. The sorption behavior of Pd(II), Cu(II), and Al(III) ions was also examined under static and dynamic conditions using the APTES-functionalized silica and chloride and chloride-bromide solutions, including model solutions simulating leach liquors generated from the treatment of spent catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidation. These solutions contained 0.004–0.015 mol/L Pd, 0.014–0.049 mol/L Cu, and 0.015–0.060 mol/L Al. The results demonstrated the feasibility of selectively separating Pd(II) from leach solutions of spent catalysts using this sorbent. A processing scheme was proposed, comprising sorption from 0.1 M HCl, water rinsing of the loaded sorbent, and elution of Pd(II) with a 5 % thiourea solution in 0.1 M HCl. It was shown that separation of palladium from non-ferrous metals occurs already at the sorption and washing stages.

Keywords: sorption, chemically modified silicas, palladium, non-ferrous metals, desorption, thiourea.

For citation: Buslaeva T.M., Volchkova E.V., Mingalev P.G., Boryagina I.V. Selective sorption-based separation of palladium from process solutions using chemically modified silica. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2025;31(2):41–54.
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-41-54>

Введение

Палладий — уникальный металл платиновой группы, потребность в котором растет из года в год. Как следует из конъюнктурных данных [1], она не может быть удовлетворена только за счет переработки первичного сырья: примерно треть производства палладия в последние 2–3 года обеспечивается за счет переработки вторичного сырья, среди которого особо следует выделить электронный скрап, лом ювелирных изделий и, в первую очередь, отработанные катализаторы.

Среди многообразия палладиевых катализаторов для реакций гидрирования, дегидрирования, окисления, кросс-сочетания и др. отдельные места занимают катализаторы, содержащие также и

медь. Достаточно упомянуть реакцию Моисеева (окисление этилена до винилацетата), реакции Соногаширы и ряд других [2–8]. Как правило, это гетерогенные катализаторы на подложке из оксида алюминия с нанесенными на нее металлами, сплавами либо солями. К ним относятся катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода на основе γ -Al₂O₃, содержащие хлорид палладия (II) и бромид меди (II) [9–11].

Переработка отдельных видов вторичного сырья осуществляется методами пиро- и гидрометаллургии, хотя гидрометаллургические процессы, безусловно, преобладают [12]. Выщелачивание

отработанных катализаторов сопровождается образованием технологических растворов сложного состава, содержащих различный набор катионов и анионов. Отсюда вытекает необходимость использования индивидуальных приемов, подходящих для переработки конкретного типа катализаторов, обеспечивающих селективное выделение палладия и очистку его от примесей. Нам представляется, что для выделения ионов ценных компонентов из таких технологических растворов наиболее перспективен сорбционный метод, который позволяет получать богатые селективные концентраты, отличается малой энергоемкостью, высокой экологичностью и простым аппаратным оформлением. Применение этой технологии предполагает обоснованный подход к выбору сорбентов из того громадного ассортимента, который насчитывает десятки тысяч наименований, отличающихся химической природой, структурными характеристиками, сорбционной емкостью и размером зерна.

Поток научных исследований по синтезу и изучению сорбентов для решения тех или иных задач постоянно растет [13; 14]. Однако, если принять во внимание необходимость не только селективного выделения ценного компонента, но и многократного использования сорбента, то из имеющихся в распоряжении исследователей сорбентов стоит остановиться на пористых диоксидах кремния, содержащих на поверхности ковалентно связанные органические лиганды, которые специфически взаимодействуют с молекулами извлекаемых веществ, т.е. на химически модифицированных кремнеземах (ХМК). Заметим, что из-за жесткой структуры минерального каркаса они не набухают (не изменяют своего объема) в водных и органических средах, что особенно важно для колоночных процессов извлечения и разделения веществ. Помимо этого, благодаря использованию для синтеза ХМК мезопористых кремнезёмов со средним диаметром пор немногим более 10 нм, они обладают более высокими массообменными характеристиками, чем сорбенты на органополимерной основе [14–19].

Наиболее универсальны азотсодержащие ХМК, и именно они в принципе позволяют решить задачу разделения платиновых и цветных металлов за счет варьирования механизма связывания и условий сорбции и десорбции. Ранее мы изучали сорбцию ионов платины (IV) и палладия (II) на самом известном ХМК с привитыми моноаминными группами, который получают с использо-

ванием относительно дешевого и промышленно производящегося модификатора γ -аминопропилтриэтоксисилана [20]. Установлено, что Pd(II), в отличие от Pt(IV), в случае высокой (десятки г/дм³) концентрации металла в исходном растворе склонен к образованию полиядерных комплексов в фазе сорбента, сопровождающемуся существенным ростом сорбционной емкости и одновременно — трудностью элюирования. В таких условиях количественное элюирование Pd(II) возможно только 5 %-ным раствором тиомочевина (Thio) в 0,1 М HCl [21].

Цель настоящей работы — выявить возможность селективного выделения палладия сорбцией на химически модифицированных кремнеземах из растворов, содержащих ионы неблагородных металлов, в том числе образующихся при переработке такого вида вторичного сырья, как отработанные катализаторы низкотемпературного окисления CO до CO₂.

Экспериментальная часть

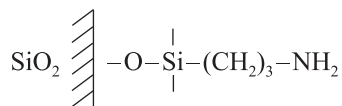
Исходными соединениями для изучения сорбции служили хлорид PdCl₂, синтезированный по методике [22], CuCl₂, NiCl₂, FeCl₃, CuBr₂, γ -Al₂O₃, HCl, NaCl, NaBr и Thio. Перечисленные реактивы производства ООО ТД «ХИММЕД» (Россия) имели квалификацию ХЧ. Все органические реагенты для синтеза сорбентов — производства компании Sigma-Aldrich (США). Растворы для сорбции готовили путем растворения точной навески соответствующих соединений в растворах HCl различной концентрации.

В качестве сорбентов в работе использовали химически модифицированные кремнезёмы на основе силикагеля Davisil Grade 62 (W.R. Grace and Co. (США), фракция 0,07–0,2 мм, удельная поверхность — 325 м²/г, средний диаметр пор — 13,6 нм), содержащие привитые группы иминодиуксусной

$$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right] \quad (\text{IDA-D}), \text{ фосфо-} \\ \text{новой } \text{H}_3\text{PO}_3 \text{ (PA-D) и аминометилфосфоновой}$$

$$\left[\begin{array}{c} \text{HO} \\ \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \\ \text{HO} \end{array} \right] \text{CH}_2\text{NH}_2 \quad (\text{AMPA-D}) \text{ кислот, а также хоро-} \\ \text{шо известный химически модифицированный кремнезём на основе Силохрома С-120, серия ВГ-102/3А1 (удельная поверхность 120 м}^2\text{/г, фрак-} \\ \text{ция 0,1–0,2 мм, средний диаметр пор 45 нм), со-} \\ \text{держащий привитые группы } \gamma\text{-аминопропилтри-} \\ \text{этоксисилана (APTES) с плотностью прививки}$$

функциональных групп 1,63 ммоль/г следующего строения¹:



Синтез комплексообразующих сорбентов осуществляли по следующим методикам.

1. Силикагель с привитой иминодиуксусной кислотой (IDA-D). 20 г иминодиуксусной кислоты растворяли в 180 мл 4 М NaOH при перемешивании на магнитной мешалке и комнатной температуре в течение 10 мин (значение pH раствора должно быть в интервале 12,3–12,5). Затем добавляли 3 мл 3-глицидилоксипропилтриметоксисилана и двухфазную смесь перемешивали до получения прозрачного раствора, который прибавляли к суспензии 65 г силикагеля Davisil в 600 мл 5 %-ной уксусной кислоты (значение pH полученной в результате смеси должно быть в интервале 5,4–5,8). Смесь перемешивали механической мешалкой при $t = 80^\circ\text{C}$ в течение 2 ч, сорбент отфильтровывали, промывали 4 раза (по 300 мл) дистиллированной водой, сушили на фильтре, а затем выдерживали в сушильном шкафу при $t = 100^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

2. Силикагель с привитым диэтилфосфонатом (DEP-D)². К смеси из 17,6 мл 3-глицидилоксипропилтриметоксисилана и 10,2 мл диэтилфосфита в 100 мл ацетонитрила добавляли 20 г силикагеля Davisil, выдерживали 11 ч при $t = 70^\circ\text{C}$ и перемешивали механической мешалкой. Сорбент отфильтровывали, промывали 3 раза ацетонитрилом, 3 раза водой, 3 раза ацетонитрилом и сушили на фильтре.

3. Силикагель с привитой фосфоновой кислотой (PA-D). Смесь из 10 г сорбента DEP-D и 50 мл 20 %-ной соляной кислоты выдерживали 8 ч при 100°C , сорбент промывали водой до нейтральной реакции промывных вод, затем 3 раза ацетонитрилом (по 25 мл) и сушили на фильтре.

4. Силикагель с привитой аминотетрафосфоновой кислотой (AMPA-D). В колбу помещали 35 мл 3-аминопропилтриэтоксисилана, 25 г фосфористой кислоты и 186 мл 10 %-ного раствора фор-

мальдегида, перемешивали, добавляли 660 мл концентрированной соляной кислоты и 30 г кремнезема Davisil. Смесь перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре, затем 8 ч при 80°C и еще 12 ч при комнатной температуре. Силикагель отделяли от раствора, промывали 3 раза дистиллированной водой, упаривали при 100°C в вакууме водоструйного насоса, затем промывали этанолом (100 мл) и сушили при 100°C в вакууме водоструйного насоса.

Результаты элементного анализа сорбентов приведены в табл. 1. Количество привитых групп: 0,35 ммоль/г IDA-D, 0,42–0,55 ммоль/г PA-D и 0,85 ммоль/г AMPA-D.

Сорбцию ионов палладия (II), цветных металлов и железа (III) в статических условиях проводили из индивидуальных солянокислых (0,1 М — 4 М) и смешанных хлоридно-бромидных растворов при комнатной температуре (3 параллельных опыта в каждом эксперименте). Объем растворов составлял 10–15 мл, масса сорбента — $0,030 \pm 0,001$ г.

Сорбент после сорбции в статических условиях отделяли фильтрацией через стеклянную воронку с бумажным фильтром и промывали водой, после чего осуществляли десорбцию (элюирование). Элюентами служили растворы 2 и 3 М HCl и 5 %-ный раствор Thio в 0,1 М HCl; объем элюента в каждом отдельном опыте — 15 мл.

Опыты в динамическом режиме проводили в стеклянных колонках с внутренним диаметром 0,4 см. Массы сорбентов составляли 0,6 г для IDA-D и 0,15 г для APTEs. Прохождение растворов через колонку происходило самотеком. После сорбции насыщенный извлекаемыми ионами сорбент промывали водой до бесцветных промывных вод, после чего пропускали раствор элюента.

Таблица 1. Результаты элементного анализа сорбентов*

Table 1. Results of elemental analysis of the sorbents

Сорбент	Содержание, мас. %			
	С	Н	Н	Р
IDA-D	5,61	1,31	0,58	—
DEP-D	5,22	1,29	—	1,27
PA-D	5,33	1,27	—	1,69
AMPA-D	4,04	1,55	1,30	2,59

* Элементный анализ сорбентов выполнен в Центре коллективного пользования Института общей и неорганической химии РАН, Россия, г. Москва.

¹ Сорбент производства АО «Биохиммак СТ», г. Москва. <https://bcmst.ru/>

² DEP-D также может служить сорбентом для извлечения ионов переходных металлов, но в данной работе мы его не использовали, а рассматривали только как промежуточный продукт синтеза PA-D.

Количество сорбированного металла ($m'_{\text{сорб}}$) определяли по разности его содержания в растворе до ($m_{\text{вх}}$) и после ($m_{\text{вых}}$) сорбции. Степень извлечения сорбированного металла в сорбент определяли следующим образом:

$$E_{\text{сорб}} = \frac{m'_{\text{сорб}}}{m_{\text{вх}}} \cdot 100 \, \%.$$

Степень извлечения металла с сорбента в промывные воды рассчитывали как отношение количества металла в промывных водах к сорбированному:

$$E_{\text{пром}} = \frac{m_{\text{пром}}}{m'_{\text{сорб}}} \cdot 100 \, \%.$$

Разницу между количеством сорбированного металла и содержанием металла в промывных водах считали количеством металла, оставшегося на сорбенте после промывки ($m'_{\text{пром}}$).

Общую степень извлечения металла в раствор после сорбции и промывки рассчитывали как отношение суммы количеств металла в растворе после сорбции ($m_{\text{вых}}$) и в промывных водах ($m_{\text{пром}}$) к исходному содержанию металла в растворе, поступившего на сорбцию ($m_{\text{вх}}$):

$$E_{\text{общ (р-р)}} = \frac{m_{\text{вых}} + m_{\text{пром}}}{m_{\text{вх}}} \cdot 100 \, \%.$$

Степень элюирования с сорбента находили как отношение массы металла в элюенте ($m_{\text{эл}}$) к массе металла, оставшегося на сорбенте после промывки:

$$E_{\text{эл}} = \frac{m_{\text{эл}}}{m'_{\text{пром}}} \cdot 100 \, \%.$$

Исходные концентрации металлов при проведении опытов в динамическом режиме для модельных растворов, соответствующих по составу технологическим растворам, образующимся при вскрытии отработанных Pd—Cu-катализаторов низкотемпературного окисления монооксида углерода до диоксида, варьировали, исходя из их состава: 1,5 % Pd, 3,5 % Cu от массы носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [9].

Анализ водных растворов на палладий, медь, никель и железо проводили на атомно-абсорбционном спектрометре с пламенным атомизатором NOV AA 330 (Analytik Jena, Германия), а Al-содержащих растворов — на атомно-абсорбционном спектрометре с электротермической атомизацией КВАНТ-Z (ООО «Кортэк», Россия). В случае необходимости разбавления проб для проведения ана-

лиза от каждого раствора отбирали по 3 аликвоты одинакового объема, переносили в колбы и доводили до метки раствором HCl (1:5). Погрешность анализа не превышала 5 отн. % для анализа с пламенной атомизацией пробы и 7 отн. % для электротермической атомизации соответственно.

Исследование модельных растворов сложного состава осуществляли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) без предварительной пробоподготовки либо после их дополнительного разбавления деионизированной водой в 50—10000 раз. Измерения проводили на масс-спектрометре Agilent 7900 (Agilent Technologies, США), снабженном 2-ходовой стеклянной распылительной камерой, стеклянным распылителем MicroMist и кварцевой горелкой. Обработку полученных результатов проводили с помощью программного обеспечения Agilent Mass Hunter (Agilent Technologies, США). Погрешность измерения не превышала 5 отн. %.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов в диапазоне длин волн $\lambda = 200\div1000$ нм снимали на спектрофотометре Helios Alpha Local Control System (Termo Spectronic, США) в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см при комнатной температуре. Точность установки длины волны была в пределах 0,05—0,1 нм.

Рентгенофотоэлектронный спектр (РФЭС) записывали на приборе LAS фирмы Riber при использовании в качестве внешнего стандарта линии, отвечающей энергии связи Cls (285,0 эВ).

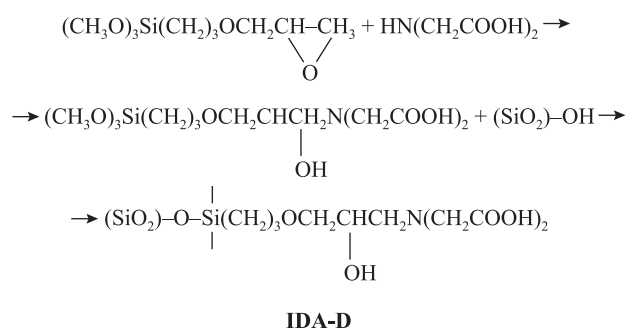
Результаты и их обсуждение

Ранее [23] нами была изучена сорбция ионов Pd(II) из хлоридных растворов, содержащих ионы цветных металлов, кремнеземами с привитыми N- и S-содержащими органическими молекулами. Выявлены условия их отделения от ионов цветных металлов, которые присутствуют в технологических растворах, образующихся в процессах переработки различных концентратов платиновых металлов. Показано, что примесные ионы проходят через всю технологическую схему и в конце концов уходят в сброс. При этом на стадиях сорбции и десорбции следует контролировать полноту отделения ионов палладия (II) от ионов цветных металлов и вводить дополнительную операцию промывки сорбента [23]. По нашему мнению, удаление примесей до стадии выделения палладия и/или другого металла платиновой группы должно положительно сказаться на сокращении вре-

мени процесса регенерации/рециклинга ценного компонента и количества промывных растворов.

Судя по литературным данным [24–31], наиболее перспективные типы сорбентов для решения задачи удаления ионов металлов-примесей — сорбенты с привитыми группами аминокарбоновых кислот, в частности иминодиуксусной (типа Dowex A-1), аминометилфосфоновой и фосфоновой¹. Поэтому в качестве сорбентов для предварительного выделения ионов неблагородных металлов (Cu(II), Ni(II) и Fe(III)) мы опробовали силикагели с привитыми группами иминодиуксусной (IDA-D), аминометилфосфоновой (AMPA-D) и фосфоновой H_3PO_3 (PA-D) кислот.

Для получения сорбентов с привитыми группами аминокарбоновых кислот, в частности иминодиуксусной, традиционно используют обработку аминоконсодержащих сорбентов галоидуксусными кислотами — XCH_2COOH , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$. Мы предложили альтернативную схему синтеза с использованием глицидилоксипропилтриметоксисилана и иминодиуксусной кислоты (IDA-D):

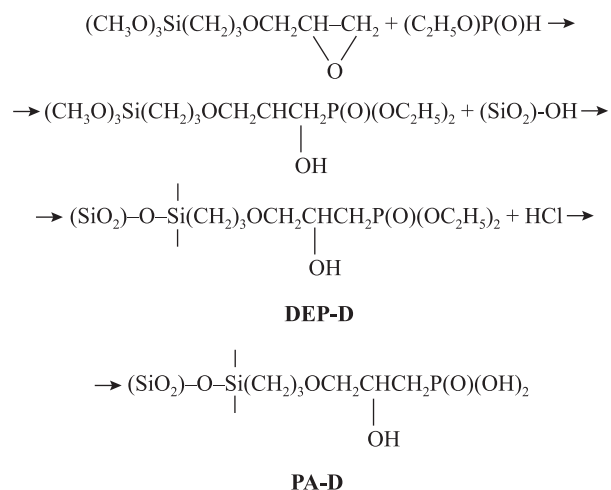


Синтез модификатора проходит в щелочной среде при $\text{pH} = 12,3 \div 12,5$, нанесение модификатора на поверхность силикагеля — при $\text{pH} = 5,6 \div 5,8$. Заметим, что все стадии процесса протекают в водных растворах без использования органических растворителей.

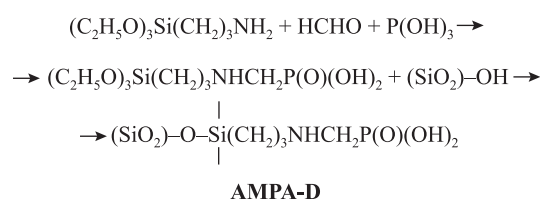
Необходимо подчеркнуть, что попытка применить аналогичную методику для получения силикагеля с привитой фосфоновой кислотой оказалась неудачной: при проведении реакции в щелочной среде протекал побочный процесс окисления фосфористой кислоты кислородом воздуха, который снижал выход целевого продукта.

Поэтому использовали альтернативный метод получения сорбента с привитой диэтилфосфоновой кислотой (DEP-D), который состоял в привив-

ке эфира фосфоновой кислоты (РА-D) с последующим его гидролизом:



Для прививки к поверхности силикагеля групп аминотетрафосфоновой кислоты (АМРА-D) использовали следующую схему:



Данные элементного анализа полученного сорбента (табл. 1) дают соотношение C:N:P = 4:1:1, которое отвечает сорбенту АМРА-D с привитой аминотетрагидрофосфоновой кислотой.

Предварительными опытами по исследованию сорбции в статических условиях установлено, что для достижения постоянных значений сорбции ионов неблагородных металлов выбранными сорбентами достаточно 10-минутного контакта фаз.

Зависимости сорбции ионов Cu(II) , Ni(II) и Fe(III) от кислотности раствора на сорбентах IDA-D, AMPA-D и PA-D представлены на рис. 1 и 2. Видно, что сорбция протекает в слабокислых средах и практически отсутствует в 1–2 М HCl . Сорбционная способность сорбентов уменьшается в ряду IDA-D > AMPA-D > PA-D.

В табл. 2 представлены данные по влиянию концентрации хлорид-иона на сорбцию ионов Cu(II), Ni(II) и Fe(III) на сорбенте IDA-D, из которой видно, что в интервале концентраций от 10 до 90 г/дм³ оно практически отсутствует.

Таким образом, совокупность полученных данных указывает на то, что наиболее перспективным сорбентом для извлечения ионов неблагородных

¹ На этом этапе работы сорбцию ионов Al(III) не изучали.

металлов из технологических растворов сложного состава служит IDA-D.

Опыты по разделению ионов палладия (II), цветных металлов и железа на сорбенте IDA-D в динамических условиях, результаты которых сведены в табл. 3, показали, что в фазу сорбента пе-

реходят преимущественно Cu(II) и Fe(III). Ионы Pd(II) хотя и сорбируются данным комплексообразующим сорбентом, но степень их извлечения в фазу сорбента не превышает 39 %. На стадии промывки они практически полностью (99,3 %) переходят в промывные воды (общее извлечение в растворы при этом составляет 99,7 %). Ионы Ni(II), по всей видимости, вытесняются ионами Cu(II) и Fe(III), которые обладают большим сродством к сорбенту. Отсюда следует вывод, что разделение ионов Pd(II) и неблагородных металлов, в первую очередь Ni(II) и Cu(II), сорбцией на комплексо-

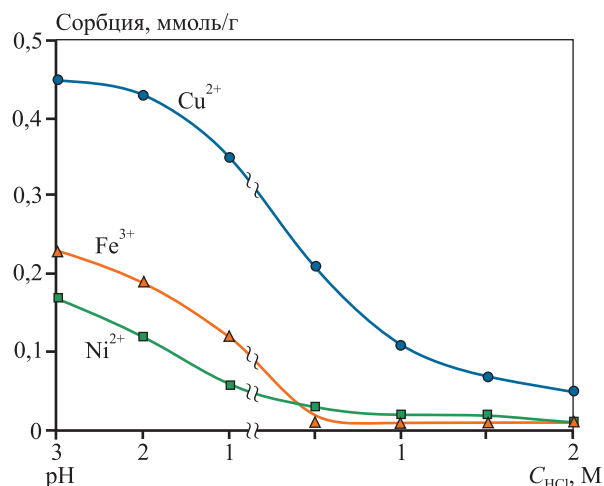


Рис. 1. Зависимость сорбции Cu(II), Ni(II) и Fe(III) от концентрации HCl на сорбенте IDA-D

$C_{\text{мет}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $m_{\text{сорб}} = 0,03$ г, $V_{\text{р-р}} = 10$ мл, время контакта фаз 10 мин

Fig. 1. Dependence of Cu(II), Ni(II), and Fe(III) sorption on HCl concentration on the IDA-D sorbent

$C_{\text{мет}} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m_{\text{sorb}} = 0.03$ g, $V_{\text{solution}} = 10$ mL, contact time – 10 min

Таблица 2. Зависимость сорбции Cu(II), Ni(II), Fe(III) от концентрации хлорид-иона*

Table. 2. Effect of chloride ion concentration on the sorption of Cu(II), Ni(II), and Fe(III) ions on the IDA-D sorbent

[Cl ⁻], г/дм ³	Сорбция, ммоль/г		
	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Fe ³⁺
10	0,36	0,07	0,13
30	0,33	0,07	0,16
50	0,33	0,07	0,11
70	0,38	0,05	0,11
90	0,38	0,05	0,12

* $C_{\text{мет}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $m_{\text{сорб}} = 0,03$ г, $V_{\text{р-р}} = 10$ мл, время контакта фаз 10 мин.

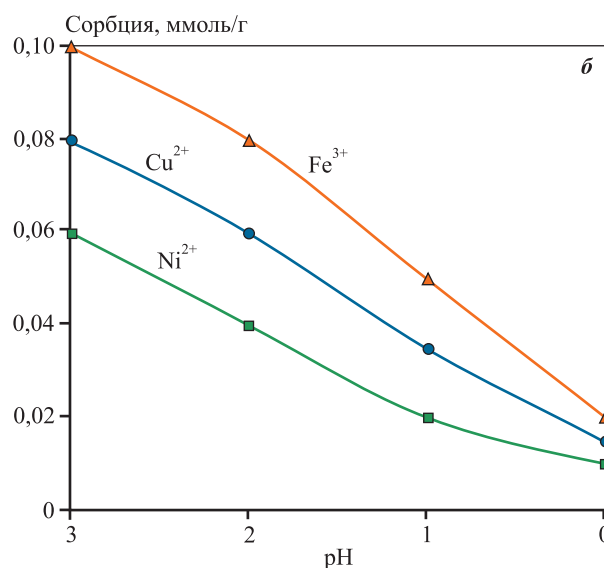
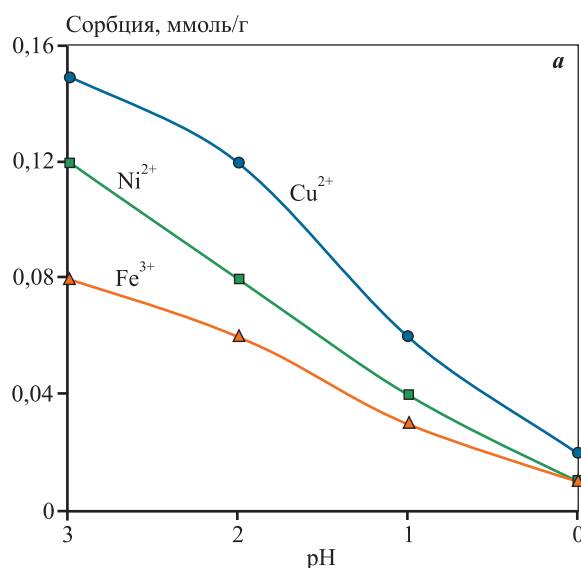


Рис. 2. Зависимость сорбции ионов Cu(II), Ni(II) и Fe(III) от концентрации HCl на сорбентах АМРА-Д (а) и РА-Д (б)

$C_{\text{мет}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $m_{\text{сорб}} = 0,03$ г, $V_{\text{р-р}} = 10$ мл, время контакта фаз 10 мин

Fig. 2. Dependence of (II), Ni(II), and Fe(III) ion sorption on HCl concentration on the AMPA-D (a) and PA-D (b) sorbents

$C_{\text{мет}} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m_{\text{sorb}} = 0.03$ g, $V_{\text{solution}} = 10$ mL, contact time – 10 min

Таблица 3. Результаты разделения ионов Pd(II), Cu(II), Ni(II) и Fe(III) в процессе сорбции на сорбенте IDA-D в динамических условиях ($m_{\text{сорб}} = 0,6$ г)

Table. 3. Results of separation of Pd(II), Cu(II), Ni(II), and Fe(III) ions during sorption on IDA-D sorbent under dynamic conditions ($m_{\text{сорб}} = 0.6$ g)

Параметр	Pd(II)	Cu(II)	Ni(II)	Fe(III)
Сорбция ($V_{\text{вх}} = V_{\text{вых}} = 7$ мл)				
$m_{\text{вх}}$, МКГ	3720	2220	2050	1960
$m_{\text{вых}}$, МКГ	2280	77	1645	350
$m'_{\text{сорб}}$, МКГ	1440	2143	405	1610
$E_{\text{сорб}}$, %	38,7	96,5	19,8	82,1
Промывка водой ($V_{\text{пром}} = 5,4$ мл)				
$m_{\text{пром}}$, МКГ	1430	130	405	162
$m'_{\text{пром}}$, МКГ	10	2013	0	1448
$E_{\text{пром}}$, %	99,3	6,1	>99,9	10,1
$E_{\text{общ (p-p)}}$, %	99,7	9,3	>99,9	26,1
Элюирование 2 М НСl ($V_{\text{эл}} = 7$ мл)				
$m_{\text{эл}}$, МКГ	0,7	1995	0	1295
$E_{\text{эл}}$, %	7	99,1	0	89,4

образующих сорбентах в принципе возможно, но количественная сорбция сопутствующих палладию ионов не достигается. Поэтому мы вернулись к традиционному подходу, обеспечивающему селективное выделение Pd(II) из технологического раствора. Для этой цели использовали давно успешно зарекомендовавший себя химически модифицированный кремнезем APTES для апробации сорбционного извлечения Pd(II) из растворов, образующихся при регенерации катализаторов низкотемпературного окисления монооксида углерода на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в состав которых изначально входили хлорид палладия (II) и бромид меди (II).

Так как состав и строение комплексов оказывают существенное влияние на процесс сорбции, а при переработке такого рода катализаторов образуются растворы, содержащие одновременно хлорид- и бромид-ионы, то выявление состава комплексов является важной задачей. Анализ состояния ионов Cu(II) и Pd(II) на основании ЭСП в данной системе удобен, так как в видимой области спектра полосы поглощения галогенидных комплексов Pd(II) наблюдаются в диапазоне $\lambda = 470 \div 505$ нм, а поглощение ионов Cu(II) лежит в более

длинноволновой области. На рис. 3 представлен ЭСП модельного раствора, отвечающего по составу технологическим растворам, которые образуются в результате выщелачивания отработанных катализаторов низкотемпературного окисления СО [9]. Там же приведены спектры поглощения растворов PdCl₂ и CuBr₂ в 1 М НСl.

Как видно из рис. 3, в спектре модельного раствора в видимой области присутствуют две полосы поглощения с максимумами при $\lambda = 480$ и 830 нм. Известно, что в растворах, содержащих хлорид- и бромид-ионы, палладий (II) склонен образовывать смешанные галогенидные комплексы $[\text{PdCl}_{4-n}\text{Br}_n]^{2-}$, состав которых определяется соотношением галогенид-ионов [32]. При этом ЭСП растворов, в которых доминирует комплекс $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, характеризуется наличием полос поглощения при $\lambda = 473$ нм ($\epsilon = 161$ моль⁻¹·см⁻¹) и 606 нм ($\epsilon = 10$ моль⁻¹·см⁻¹) [33]. В видимой области ЭСП растворов, содержащих анионы $[\text{PdBr}_4]^{2-}$, наблюдаются полоса переноса заряда при $\lambda = 417$ нм ($\epsilon = 790$ моль⁻¹·см⁻¹) и широкая полоса поглощения при $\lambda = 495 \div 505$ нм ($\epsilon = 360$ моль⁻¹·см⁻¹), отвечающая $d-d$ -переходам [32–34].

Предварительными опытами мы выявили, что при добавлении бромид-ионов к солянокислому Pd-содержащему раствору в ЭСП полоса поглощения при $\lambda = 473$ нм начинает смещаться в длинноволновую область вследствие замещения хлорид-ионов во внутренней координационной сфере на Br⁻. При этом в 0,1 М НСl полное замещение наблюдается уже при соотношении $[\text{PdCl}_4]^{2-} : \text{Br}^- =$

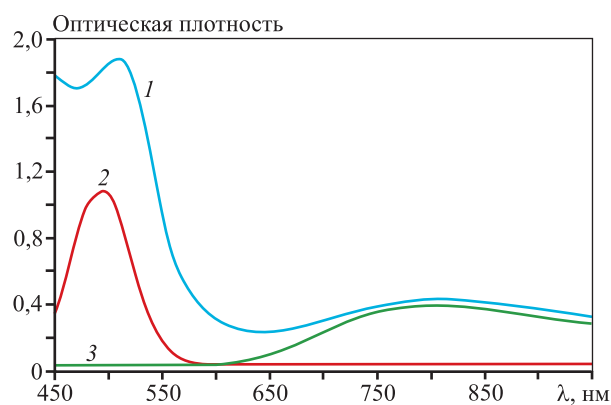


Рис. 3. ЭСП модельного раствора в 1 М НСl (1), раствора PdCl₂ в 1 М НСl (2) и раствора CuBr₂ в 1 М НВr (3)

$C_{\text{Pd}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{Cu}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Fig. 3. Electronic absorption spectra (EAS) of the model solution in 1 М НСl (1), the PdCl₂ solution in 1 М НСl (2), and the CuBr₂ solution in 1 М НВr (3)

$C_{\text{Pd}} = 2 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $C_{\text{Cu}} = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/L

= 1 : 100 ($\lambda = 505$ нм), а в 1 М НСl даже при соотношении $[\text{PdCl}_4]^{2-} : \text{Br}^- = 1 : 500$ образования комплекса $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ не происходит.

Таким образом, на основании наличия в спектре модельного раствора полосы поглощения при $\lambda = 480$ нм нами доказано, что в технологическом растворе, полученном в результате выщелачивания катализатора 1 М НСl, палладий сохраняется в виде $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. Однако при снижении кислотности раствора, например при разбавлении водой, вероятность образования смешанных $[\text{PdCl}_{4-n}\text{Br}_n]^{2-}$ -комплексов существенно возрастает.

Далее обсудим состояние ионов меди (II) в данном растворе. ЭСП индивидуального раствора, полученного растворением навески CuBr_2 в 1 М НВr, характеризуется широкой полосой поглощения в области $\lambda = 810\div 815$ нм (рис. 3). Из литературных данных [35] известно, что в хлоридных средах в зависимости от концентрации хлорид-иона Cu(II) может присутствовать в виде суммы акватированных комплексов состава $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]^+$ и $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$. В видимой области комплексу $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]^+$, который доминирует в диапазоне концентраций хлорид-иона 0,1–1,0 моль/л, соответствует полоса поглощения при $\lambda = 870$ нм ($\epsilon = 80$ моль $^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$). Небольшое смещение ее максимума до 830 нм в растворе выщелачивания свидетельствует о наличии смешанных акватированных и галогенидных форм меди (II) в растворе.

Исследования сорбции в статических условиях ионов Pd(II) , Cu(II) и Al(III) на сорбенте АРТЕS из индивидуальных солянокислых растворов показали, что постоянные ее значения для Pd(II) достигаются за 5–10 мин перемешивания фаз (0,156 ммоль/г), для Cu(II) — за 20–30 мин (0,084 ммоль/г для CuCl_2 и 0,060 ммоль/г для раствора CuBr_2 в 1 НСl), тогда как время установления постоянного значения сорбции для ионов Al(III) составляет 45 мин (0,319 ммоль/г). Заметим, что сорбция Pd(II) выбранным сорбентом и комплексобразование в процессе сорбции достаточно подробно рассмотрены в нашей более ранней работе [20].

Рост концентрации НСl в растворе приводит к снижению сорбции палладия (II) и меди (II) (табл. 4): так, например, в 0,1 М НСl сорбция по Pd(II) и Cu(II) составляет 1,43 и 0,97 ммоль/г, а для 4 М НСl — 0,4 и 0,6 ммоль/г соответственно.

Снижение сорбции указанных ионов палладия и меди на сорбенте АРТЕS с увеличением концентрации соляной кислоты обычно связано

Таблица 4. Зависимость сорбции Pd(II) , Cu(II) и Al(III) в статических условиях от концентрации НСl

Table 4. Dependence of Pd(II) , Cu(II) , and Al(III) sorption under static conditions on НСl concentration

Металл *	Сорбция, ммоль/г, при $C_{\text{НСl}}$, М				
	0,1	0,5	1	2	4
Pd	1,43	1,07	0,77	0,43	0,4
Cu	0,97	**	0,67	0,65	0,6
Al	—	**	2,87	2,81	2,69

* $C_{\text{Pd}}^{\text{исх}} = 14$ ммоль/л, $C_{\text{Cu}}^{\text{исх}} = 55$ ммоль/л, $C_{\text{Al}}^{\text{исх}} = 56$ ммоль/л.
 ** Эксперимент не проводили.

с конкурирующей сорбцией галогенид-ионов [20; 36; 37]. При этом ионы Al(III) начинают сорбироваться только при $C_{\text{НСl}} > 1$ М, и значение сорбции практически остается постоянным — примерно 2,8 ммоль/г сорбента. По нашему мнению, полученная для ионов Al(III) зависимость обусловлена преимущественно участием силанольных групп матрицы сорбента в катионном замещении протонов на катионы Al(III) [38]. В то же время нельзя не учесть отмеченный в ряде публикаций [39; 40] факт образования некой доли анионных хлорокомплексов Al(III) с ростом кислотности растворов.

Опираясь на полученные в статических условиях данные, была проверена возможность отделения ионов Pd(II) от ионов Cu(II) и Al(III) при проведении сорбции в динамическом режиме. При этом для достижения лучшего результата по разделению указанных элементов сорбцию осуществляли из раствора с концентрацией соляной кислоты 0,1 М.

В качестве элюирующих исследовали растворы 2 и 3 М НСl (комнатной температуры и с $t = 60\div +65$ °С), однако результаты десорбции оказались неудовлетворительными как в статических, так и в динамических условиях. Поэтому в качестве элюента далее использовали 0,1 М солянокислый раствор тиомочевина (Thio) (5 %) [21].

Исследовали процесс разделения ионов цветных металлов и палладия в динамических условиях из модельного раствора, имитирующего раствор выщелачивания катализатора и разбавленного до 0,1 М НСl. Провели 3 цикла сорбции—промывки—десорбции на одном и том же сорбенте. Исходный объем раствора на стадии сорбции составлял 2,4, 1,7 и 1,2 мл (1-й, 2-й и 3-й циклы соответственно).

Таблица 5. Результаты эксперимента по разделению Pd(II), Cu(II) и Al(III) на сорбенте APTES

Table. 5. Results of the experiment on the separation of Pd(II), Cu(II), and Al(III) using the APTES sorbent

№ опыта	Стадия сорбции $E_{\text{сорб}}, \%$			Стадия промывки сорбента после сорбции (растворы после сорбции и промывки), $E_{\text{пром}}, \%$			Стадия элюирования (раствор после элюирования 5 %-ным Thio в 0,1 М HCl)		
	Pd	Cu	Al	Pd	Cu	Al	$V_{\text{р-ра}}, \text{мл}$	$C_{\text{Pd}}, \text{мкг/мл}$	$E_{\text{эл}}^{\text{Pd}}, \%$
1-й цикл	>99,9	15,1	1,3	**	95,2	99,0	8,5	406	90,1
2-й цикл	>99,9	17,0	4,6	**	98,0	97,1	11,4	212	89,1
3-й цикл	>99,9	18,3	17,2	**	97,0	95,2	9,9	164	84,8
* $C_{\text{Pd}} = 15 \text{ ммоль/л}$, $C_{\text{Cu}} = 49 \text{ ммоль/л}$, $C_{\text{Al}} = 60 \text{ ммоль/л}$, $C_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ М}$, $m_{\text{сорб}} = 0,15 \text{ г}$.									
** Ионы палладия в растворах не обнаружены.									

Сорбент после сорбции промывали водой до бесцветных капель (объем промывных вод составлял порядка 50 мл), далее осуществляли элюирование ионов палладия 5 %-ным раствором Thio в 0,1 М HCl (8,5—11,4 мл). Приведенные в табл. 5 данные свидетельствуют о том, что на стадии сорбции Pd(II) переходит в фазу сорбента более чем на 99,9 %, Cu(II) на 15,1—18,3 %, Al на 1,3—17,2 %. Операция промывки сорбента дистиллированной водой позволила практически полностью удалить из фазы сорбента ионы цветных металлов ($E_{\text{Cu}}^{\Sigma} = 95,4 \div 97,0 \%$, $E_{\text{Al}}^{\Sigma} = 95,2 \div 99,0 \%$).

Таким образом, в ходе сорбции и промывки наблюдалось практически полное разделение палладия (II) и сопутствующих цветных металлов. Степень извлечения Pd(II) в элюат составила 85—90 %. Показано, что предложенный сорбент стабильно выдерживает более 3 циклов работы.

На основании проведенного исследования нами предложена схема переработки отработанных катализаторов низкотемпературного окисления монооксида углерода, содержащего PdCl₂ и CuBr₂, включающая следующие стадии:

- 1) выщелачивание отработанных катализаторов 1 М HCl;
- 2) корректировка кислотности полученного раствора до pH = 1;
- 3) сорбция на сорбенте АПТЭС;
- 4) промывка сорбента водой;
- 5) десорбция палладия солянокислым раствором Thio;
- 6) выделение палладия из полученного элюата.

На стадии сорбции происходит селективное выделение палладия на сорбенте APTES, а цветные металлы концентрируются в объединенном с промывными водами растворе после сорбции [21].

Необходимо подчеркнуть, что в процессе десорбции в элюате образуется тетратиомочевинный комплекс состава $[\text{Pd}(\text{Thio})_4]^{2+}$ оранжевого цвета [20], из которого действием 5 М раствора NaOH можно получить рентгеноаморфный осадок металлического палладия. Действительно, по данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии, энергия связи $3d_{3/2}$ и $3d_{5/2}$ электронов палладия в исследуемом образце равна 341,1 и 335,8 эВ, что соответствует Pd_{мет} [41]. В качестве восстановителя палладия ($E_{\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}}^0 = 0,92 \text{ В}$) выступает тиомочевина, которая окисляется до формамидинодисульфида (Fds): стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы Fds/2Thio составляет 0,42—0,48 В [42].

Извлечение палладия в твердый продукт практически количественное.

Выводы

1. В статистических условиях исследованы зависимости сорбции ионов Cu(II), Ni(II) и Fe(III) на сорбентах IDA-D, AMPA-D и PA-D от кислотности раствора, а для сорбента IDA-D — еще и от концентрации хлорид-ионов, по результатам которых можно рекомендовать для извлечения благородных металлов сорбент IDA-D.

2. На основании данных по сорбции ионов Pd(II), Cu(II), Ni(II) и Fe(III) указанным сорбентом в динамических условиях установлено, что предварительное извлечение ионов благородных металлов из технологических растворов, образующихся при переработке различных видов сырья, содержащего благородные металлы (в нашем случае — палладий), сорбцией на комплексообразующих химически модифицированных кремнеземах не обеспечивает селективное выделение Pd(II).

3. На примере растворов, образующихся в процессе регенерации катализаторов низкотемпературного окисления монооксида углерода и содержащих хлорид- и бромид-анионы, показана возможность отделения палладия от цветных металлов сорбцией на химически модифицированном кремнеземе, содержащем привитые группы γ -аминопропилтриэтоксисилана (APTES). С учетом химического состояния сорбируемых ионов в растворах в статических условиях определено время достижения постоянных значений сорбции Pd(II), Cu(II) и Al(III), получены зависимости сорбции от кислотности растворов и показано, что степень извлечения Pd(II), Cu(II) с ростом кислотности от 0,1 М до 4 М HCl снижается; Al(III) начинает сорбироваться при $\text{CHCl} \geq 1$ М, причем сорбционная емкость сорбента по отношению к Al(III) остается постоянной.

4. Определены оптимальные условия разделения ионов Pd(II), Cu(II) и Al(III) на сорбенте APTES в динамическом режиме: сорбция из 0,1 М HCl, промывка сорбата водой, элюирование Pd(II) 5 %-ным раствором Thio в 0,1 М HCl. Выявлено, что при использовании данной схемы разделение палладия и цветных металлов достигается уже на стадиях сорбции и промывки сорбента.

5. Получение металлического палладия происходит его восстановлением из тиомочевинного раствора элюата 5 М раствором NaOH.

Список литературы/References

1. PGM Market Report, May 2024. London: Johnson Matthey, 2024. P. 48. <https://matthey.com/documents/161599/509428/PGM-Market-Report-24.pdf/4d557d3b-47d1-d975-c4af-5df1c81000f0?t=1715228936090>
2. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2010. 599 с.
3. Valishina E.A., Guedes da Silva M.F.C., Kinzhalov M.A., Timofeeva S.A., Buslaeva T.M., Haukka M., Pombeiro A.J.L., Boyarskiy V.P., Kukushkin V.Yu., Luzyanin K.V. Palladium — ADC complexes as effective catalysts in copperfree and room temperature Sonogashira coupling. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2014;395:162–171. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.08.018>
4. Goulas K.A., Sreekumar S., Song Y., Kharidehal P., Gunbas G., Dietrich P.J., Johnson G.R., Wang Y.C., Grippo A.M., Grabow L.C., Gokhale A.A., Toste F.D. Synergistic effects in bimetallic palladium—copper catalysts improve selectivity in oxygenate coupling reactions. *Journal of the American Chemical Society*. 2016;138(21): 6805–6812. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b02247>
5. Yang H., Qin S., Yue Y., Liu L., Wang H., Lu J. Entrapment of a pyridine derivative within a copper—palladium alloy: a bifunctional catalyst for electrochemical reduction of CO_2 to alcohols with excellent selectivity and reusability. *Catalysis Science and Technology*. 2016;6: 6490–6494. <https://doi.org/10.1039/C6CY00971A>
6. Kanwal I., Mujahid A., Rasool N., Rizwan K., Malik A., Ahmad G., Shah S.A.A., Rashid U., Nasir N.M. Palladium and copper catalyzed Sonogashira cross coupling an excellent methodology for C—C bond formation over 17 years: A review. *Catalysts*. 2020;10(4):443. <https://doi.org/10.3390/catal10040443>
7. Obradović M.D., Lačnjevac U.Č., Radmilović V.V., Gavrilović-Wohlmuther A., Kovač J., Rogan J.R., Radmilović V.R., Gojković S.Lj. Palladium-copper bimetallic surfaces as electrocatalysts for the ethanol oxidation in an alkaline medium. Available at SSRN 4455250.2023. <https://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4455250>
8. Lesiak M., Binczarski M., Karski S., Maniukiewicz W., Rogowski J., Szubiakiewicz E., Berlowska J., Dziugan P., Witońska I. Hydrogenation of furfural over Pd—Cu/ Al_2O_3 catalysts. The role interaction between palladium and copper on determining catalytic properties. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2014;395:337–348. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.08.41>
9. Bruk L., Titov D., Ustyugov A., Zubavichus Ya., Chernikova V., Tkachenko O., Kustov L., Murzin V., Oshaniina I., Temkin O. The mechanism of low-temperature oxidation of carbon monoxide by oxygen over the $\text{PdCl}_2\text{—CuCl}_2/\gamma\text{—Al}_2\text{O}_3$ nanocatalyst. *Nanomaterials*. 2018;8(4):217. <https://doi.org/10.3390/nano8040217>
10. Bruk L. G., Ustyugov A. V., Katsman E. A., Iskhakova L.D., Oshaniina I.V., Tkachenko O.P., Kustov L.M., Temkin O.N. Kinetics and mechanism of the low-temperature oxidation of carbon monoxide with oxygen on a $\text{PdCl}_2\text{—CuCl}_2/\gamma\text{—Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *Kinetics and Catalysis*. 2017;58 (2):179–190. <https://doi.org/10.1134/S0023158417020033>
11. Feng Ya., Wang Li, Zhang Ya., Guo Yu. Deactivation mechanism of $\text{PdCl}_2\text{—CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for CO oxidation at low temperatures. *Chinese Journal of Catalysis*. 2013;34(5):923–931. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60556-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60556-7)
12. Giovanna N., Goosey E., Yildiz D.S., Loving E., Nguyen V.T., Riaño S., Yakoumis I., Martinez A.M., Siriwardana A., Unzurrunzaga A., Spooren J., Atia T.A., Michielsen B., Dominguez-Benetton X., Lanaridi O.

- Platinum group metals recovery using secondary raw materials (PLATIRUS): Project overview with a focus on processing spent autocatalyst. *Johnson Matthey Technology Review*. 2021;65(1):127–147.
<https://doi.org/10.1595/205651321X16057842276133>
13. Ehrlich G.V., Buslaeva T.M., Maryutina T.A. Trends in sorption recovery of platinum metals: A critical survey. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017;62(14): 1797–1818.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617140030>
 14. Lisichkin G.V., Olenin A.Y. Chemically modified silica in sorption-instrumental analytical methods. *Russian Journal of General Chemistry*. 2021;91(5):870–889.
<https://doi.org/10.1134/S1070363221050182>
 15. Radi Smaail, El-Abiad Chahrazad, Moura Nuno M.M., Faustino Maria A.F., Neves M. Graça P.M.S. New hybrid adsorbent based on porphyrin functionalized silica for heavy metals removal: synthesis, characterization, isotherms, kinetics and thermodynamics studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2019;370:80–90.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.058>
 16. Giannakoudakis D.A., Anastopoulos I., Barczak M., Antoniou E., Terpiłowski K., Mohammadi E., Shams M., Coy E., Bakandritsos A., Katsoyiannis I.A., Colmenares J.C., Pashalidis I. Enhanced uranium removal from acidic wastewater by phosphonate-functionalized ordered mesoporous silica: Surface chemistry matters the most. *Journal of Hazardous Materials*. 2021;413:125279.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125279>
 17. Abdelrahman E.A., Khalil M.M.H., Khairy M., El-Reash Ya.G.A., Gad H.M., Katouah H.A., Saad F.A., Rayes S.M.E., Rehman Kh.U. Modification of hydroxysodalite nanoparticles by (3-aminopropyl)trimethoxysilane and isatoic anhydride as a novel composite for efficient sorption of Cu(II) ions from aqueous media. *Silicon*. 2024;16:1083–1096.
<https://doi.org/10.1007/s12633-023-02743-6>
 18. Лосев В.Н., Волкова Г.В., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К., Яновская Э.Я. Сорбция палладия кремнеземом, химически модифицированным N-аллил-N'-пропилтиомочевинной с последующим спектрометрическим определением. *Журнал аналитической химии*. 1999; 54 (12): 1254–1258.
Losev V.N., Volkova G.V., Maznyak N.V., Trofimchuk A.K., Yanovskaya E. Ya. Sorption of palladium by silica chemically modified with N-allyl-N'-propylthiourea, followed by spectrometric determination. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 1999;54(12):1254–1258. (In Russ.).
 19. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. Особенности взаимодействия хлоридных и оловохлоридных комплексов родия и иридия с N-(2,6-диметил-4-метилентрифенилфосфоний-хлорид)–N'-пропилтиомочевинными группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема. *Журнал неорганической химии*. 2005;50(6):961–966.
Losev V.N., Kudrina U.V., Trofimchuk A.K. Features of the interaction of chloride and tin chloride complexes of rhodium and iridium with N-(2,6-dimethyl-4-methylenetriphenylphosphonium chloride)–N'-propylthiourea groups covalently attached to the silica surface. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 2005;50(6): 961–966. (In Russ.).
 20. Борягина И.В., Волчкова Е.В., Буслаева Т.М., Васильева М.В., Эрлих Г.В. Сорбция хлоридных комплексов палладия и платины химически модифицированными кремнеземами. *Цветные металлы*. 2012;(5):59–64.
Boryagina I.V., Volchkova E.V., Buslaeva T.M., Vasileva M.V., Erlich G.V. Sorption of chloride complexes of palladium and platinum by chemically modified silicas. *Tsvetnye metally*. 2012;(5):59–64. (In Russ.).
 21. Волчкова Е.В., Борягина И.В., Мишихина Е.А., Буслаева Т.М., Эрлих Г.В., Лисичкин Г.А. Способ извлечения палладия (II) из отработанных катализаторов: Патент 2442833 (РФ). 2010.
 22. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. Т. 5. М.: Мир, 1985. 360 с.
 23. Буслаева Т.М., Волчкова Е.В., Борягина И.В. Применение азот- и серосодержащих химически модифицированных кремнезёмов для селективной сорбции палладия. *Цветные металлы*. 2024;(1):24–32.
<https://doi.org/10.17580/tsm.2024.01.03>
 - Buslaeva T.M., Volchkova E.V., Boryagina I.V. Application of nitrogen- and sulfur-containing chemically modified silica for the selective sorption of Palladium. *Tsvetnye metally*. 2024;(1):24–32. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17580/tsm.2024.01.03>
 24. Bruening R.L., Tarbet B.J., Krakowiak K.E., Bradshaw J.S., Izatt R.M. Support bonded polyalkylene-polyamine-poly(carboxylic acid) and extraction of metal ions therewith: Application WO9217403. (USA) 1992.
 25. Bruening R.L., Tarbet B.J., Bradshaw J.S., Izatt R.M., Krakowiak K.E. Aminoalkylphosphonic acid containing ligands attached to solid supports for removal of metal ions: Patent 5182251 (USA). 1993.
 26. Rosenberg E., Pang D.C. System for extracting soluble heavy metals from liquid solutions: Patent 5695882 (USA). 1997.
 27. Fischer R.J., Pang D., Beatty S.T., Rosenberg E. Silica–polyamine composite materials for heavy metal ion removal, recovery, and recycling. II. Metal ion separations from mine wastewater and soft metal ion

- extraction efficiency. *Separation Science and Technology*. 1999;34(16):3125–3137.
<https://doi.org/10.1081/ss-100100826>
28. Hughes M.A., Wood J., Rosenberg E. Polymer structure and metal ion selectivity in silica polyamine composites modified with sodium chloroacetate and nitriloacetic acid (NTA) anhydride. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2008;47(17):6765–6774.
<https://doi.org/10.1021/ie800359k>
 29. Мингалев П.Г., Лисичкин Г.В. Химическое модифицирование оксидных материалов органическими кислотами фосфора (V) и их эфирами. *Успехи химии*. 2006;75(6):604–624.
<https://doi.org/10.1070/RC2006v075n06ABEH002478>
 Mingalev P.G., Lisichkin G.V. Chemical modification of oxide materials with organic acids of phosphorus (V) and their esters. *Uspekhi khimii*. 2006;75(6):604–624. (In Russ.).
<https://doi.org/10.1070/RC2006v075n06ABEH002478>
 30. Ehrlich G.V., Lisichkin G.V. Sorption in the chemistry of rare earth elements. *Russian Journal of General Chemistry*. 2017;87(6):1220–1245.
<https://doi.org/10.1134/S1070363217060196>
 31. Тихомирова Т.И., Нестеренко П.Н. Особенности реакций комплексообразования на поверхности модифицированных кремнеземных сорбентов: сорбция и комплексообразующая хроматография металлов. *Координационная химия*. 2022;48(10):615–624.
<https://doi.org/10.31857/S0132344X22100085>
 Tihomirova T.I., Nesterenko P.N. Features of complexation reactions on the surface of modified silica sorbents: sorption and complexation chromatography of metals. *Koordinatsionnaya khimiya*. 2022;48(10):615–624. (In Russ.).
<https://doi.org/10.31857/S0132344X22100085>
 32. Бирюков А.А., Шленская В.И., Алимарин И.И. Смешанные галогенидные и роданидные комплексные соединения палладия (II) в водных растворах. *Известия Академии наук СССР. Сер. Химическая, неорганическая и аналитическая химия*. 1966;(1):3–8.
 Biryukov A.A., Shelenskaya V.I., Alimarin I.I. Mixed halide and thiocyanate complex compounds of palladium (II) in aqueous solutions. *Izvestiya Akademii nauk SSSR. Ser. Khimicheskaya, neorganicheskaya i analiticheskaya khimiya*. 1966;(1):3–8. (In Russ.).
 33. Буслаева Т.М., Симанова С.А. Состояние платиновых металлов в солянокислых и хлоридных водных растворах. Палладий, платина, родий, иридий. *Координационная химия*. 1999;25(3):165–176.
 Buslaeva T. M., Simanova S.A. The state of platinum metals in hydrochloric acid and chloride aqueous solutions. Palladium, platinum, rhodium, iridium. *Koordinatsionnaya khimiya*. 1999;25(3):165–176. (In Russ.).
 34. Gmelin L., Griffith W. P. Gmelin handbook of inorganic chemistry. Palladium. Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris: Springer-Verlag, 1989. 354 p.
 35. Kovalchukova O.V. Features of structure, geometrical, and spectral characteristics of the (HL)₂[CuX₄] and (HL)₂[Cu₂X₆] (X — Cl, Br) complexes. In book: *Current trends in X-Ray Crystallography*. 2011:450.
<https://doi.org/10.5772/27969>
 36. Иванов В.М., Горбунова Г.Н., Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В., Шурупова Т.И. Сорбция палладия, иридия и платины химически модифицированными кремнеземами. *Журнал аналитической химии*. 1984;39(11):504–509.
 Ivanov V.M., Gorbunova G.N., Kudryavtsev G.V., Lisichkin G.V., Shurupova T.I. Sorption of palladium, iridium and platinum by chemically modified silicas. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 1984;39(11):504–509. (In Russ.).
 37. Tikhomirova T.I., Fadeeva V.I., Kudryavtsev G.V., Nesterenko P.N., Ivanov V.M., Savitchev A.T., Smirnovay N.S. Sorption of noble-metal ions on silica with chemically bonded nitrogen-containing ligands. *Talanta*. 1991;38(3):267–274.
[https://doi.org/10.1016/0039-9140\(91\)80046-3](https://doi.org/10.1016/0039-9140(91)80046-3)
 38. Onizhuk M., Ivanov V., Kholin Y., Panteleimonov A. Quantum chemical evaluation of dissociation constants. Test calculations. *National University Bulletin. Chemical Series*. 2016;26(49):65–72.
<https://doi.org/10.26565/2220-637X-2016-26-07>
 39. Branzoi V., Golgovici F., Brânzoi F. Aluminium corrosion in hydrochloric acid solutions and the effect of some organic inhibitors. *Materials Chemistry and Physics*. 2003;78(1):122–131.
[https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00222-5](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00222-5)
 40. Abd El Aal Emad El Din, Wanees S., Farouk A., Abd El Haleem S. Factors affecting the corrosion behaviour of aluminium in acid solutions. II. Inorganic additives as corrosion inhibitors for Al in HCl solutions. *Corrosion Science*. 2013;68:14–24.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.09.038>
 41. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия неорганических соединений: Справочник. М.: Химия, 1984. 255 с.
 42. Буслаева Т.М., Буслаев А.В., Копылова Е.В. Сорбция хлорокомплексов иридия химически модифицированными кремнеземами. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2000;(3):59–62.
 Buslaeva T.M., Buslaev A.V., Kopylova E.V. Sorption of iridium chlorocomplexes with chemically modified silica. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2000;(3):59–62. (In Russ.).

Информация об авторах

Татьяна Максимовна Буслаева — д.х.н., профессор кафедры химии и технологии редких элементов, МИРЭА — Российский технологический университет.

<https://orcid.org/0000-0003-2043-8919>

E-mail: buslaevatm@mail.ru

Елена Владимировна Волчкова — к.х.н., доцент кафедры химии и технологии редких элементов, МИРЭА — Российский технологический университет.

<https://orcid.org/0000-0001-5737-6816>

E-mail: volchkovaev@bk.ru

Павел Германович Мингалев — к.х.н., вед. науч. сотрудник кафедры химии нефти и органического катализа, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

<https://orcid.org/0000-0002-8050-2216>

E-mail: uuk2@mail.ru

Ирина Валентиновна Борягина — зам. начальника испытательной лаборатории, АО «НПК «Суперметалл».

<https://orcid.org/0009-0000-5320-8401>

E-mail: irinaboryagina@mail.ru

Information about the authors

Tat'yana M. Buslaeva — Dr. Sci. (Chem.), Professor of the Departments of Chemistry and Technology of Rare Elements, MIREA — Russian Technological University.

<https://orcid.org/0000-0003-2043-8919>

E-mail: buslaevatm@mail.ru

Elena V. Volchkova — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Departments of Chemistry and Technology of Rare Elements, MIREA — Russian Technological University.

<https://orcid.org/0000-0001-5737-6816>

E-mail: volchkovaev@bk.ru

Pavel G. Mingalev — Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher of the Department of Chemistry of Petroleum and Organic Catalysis, Moscow State University named after M.V. Lomonosov.

<https://orcid.org/0000-0002-8050-2216>

E-mail: uuk2@mail.ru

Irina V. Boryagina — Deputy Head of the Testing laboratory, JSC R&PC Supermetal.

<https://orcid.org/0009-0000-5320-8401>

E-mail: irinaboryagina@mail.ru

Вклад авторов

Т.М. Буслаева — определение цели работы, изучение состояния ионов сорбируемых металлов в растворах, написание текста статьи.

Е.В. Волчкова — проведение экспериментов на модельных растворах, участие в обсуждении результатов.

П.Г. Мингалев — осуществление синтеза сорбентов, участие в обсуждении результатов.

И.В. Борягина — проведение экспериментов на технологических растворах, участие в обсуждении результатов.

Contribution of the authors

T.M. Buslaeva — defined the research objectives, investigated the speciation of sorbed metal ions in solutions, and wrote the manuscript.

E.V. Volchkova — conducted experiments on model solutions and participated in the discussion of the results.

P.G. Mingalev — synthesized the sorbents and participated in the discussion of the results.

I.V. Boryagina — conducted experiments on process solutions and participated in the discussion of the results.

Статья поступила в редакцию 06.09.2024, доработана 22.11.2024, подписана в печать 28.11.2024

The article was submitted 06.09.2024, revised 22.11.2024, accepted for publication 28.11.2024