

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ БІОКОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ім. Ф.Д. ОВЧАРЕНКА

ГОРДА РУСЛАНА ВІКТОРІВНА

УДК 544.723.5:546.9+661.183

**СОРБЦІЯ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ НА ПОВЕРХНІ СИЛКАГЕЛЮ
ТА ФІТОСОРБЕНТІВ З ПРИЩЕПЛЕНИМИ ТІОСЕЧОВИННИМИ
ГРУПАМИ**

Спеціальність: 02.00.11 – колоїдна хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2018

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано у відділі функціональних гідрогелів Інституту біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка Національної академії наук України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, старший науковий співробітник,
Трохимчук Анатолій Костянтинович,
Інститут біологічної хімії
ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України
головний науковий співробітник

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор,
академік Інженерної академії наук України
Манк Валерій Веніамінович,
Національний університет харчових технологій,
завідувач кафедри технології жирів
і парфумерно-косметичних продуктів

доктор хімічних наук, професор
Тарасенко Юрій Олександрович,
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,
провідний науковий співробітник
відділу фізико-хімії вуглецевих наноматеріалів

Захист відбудеться «___» _____ 2018 р. о ___ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.209.01 в Інституті біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України за адресою: 03142, Київ, бульв. Академіка Вернадського, 42, к. 132.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України за адресою: 03142, Київ, бульв. Академіка Вернадського, 42, к. 409.

Автореферат розіслано «___» _____ 2018 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.209.01
к.х.н.



В.О. Олійник

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Сучасні технології одержання та переробки відходів благородних металів (БМ) все більше направлені на їх вилучення з технологічних розчинів, в яких БМ знаходяться у низьких концентраціях на фоні високого вмісту супутніх елементів. Використання для цих цілей екстракційних методів, чи відновлення їх з наступним осадженням або електролізом, є не рентабельним і часто взагалі не можливим. Більш прийнятним вирішенням цієї задачі є сорбційне концентрування сполук БМ на поверхні неорганічних носіїв, модифікованих комплексоутворюючими сполуками.

Значна кількість наукових робіт присвячена вивченню сорбційних властивостей силікагелів, хімічно модифікованих похідними тіосечовини по відношенню до золота та платиноїдів. Зазначені матеріали відрізняються високою селективністю та швидкістю встановлення сорбційної рівноваги, можливістю десорбції металу з поверхні чи безпосереднім його визначенням на поверхні сорбенту. Проте синтез більшості таких сорбентів є коштовним, довготривалим і потребує використання токсичних органічних розчинників. Такі сорбенти виявляють селективність що до вилучення БМ, але через високу собівартість та низьку сорбційну ємність знайшли застосування лише в аналітичній хімії.

Останнім часом все більш поширеним стає використання, як сорбентів матеріалів біолоїдного походження, зокрема, активного вугілля, хітину та ін., які є доступними, дешевими та екологічно безпечними. Проте їх застосування обмежене і може бути суттєво змінене внаслідок хімічного модифікування органічними сполуками, які розширюють їх сорбційну здатність та селективність і можливість практичного використання. Одержанню та вивченню сорбентів на основі органічних матриць, модифікованих сірковмісними групами, в тому числі похідними тіосечовини, приділено ще мало уваги, особливо з боку систематичного вивчення їх неорганічних, колоїдно-хімічних і поверхневих властивостей.

Таким чином актуальним є розробка методів синтезу нових сорбентів на основі силікагелю, тирси та кристалічної целюлози з ковалентно зв'язаними тіосечовинними групами, які б вирізнялися легкістю отримання поряд з високою сорбційною ємністю та селективністю по відношенню до БМ. Вказані дослідження відкривають нові можливості використання таких сорбентів в технологічних процесах, а також визначенні мікрокількостей золота та металів платинової групи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація виконувалась згідно з планами відомчих тем лабораторії аналітичних досліджень та хімічного аналізу (відділу колоїдної технології природних систем), а з 2016 року – відділу функціональних гідрогелів Інституту біолоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України («Структурно-функціональні ефекти взаємодії мінеральних колоїдів з біологічними системами різних рівнів організації», № держреєстрації 0111U002574, роки виконання 2011 – 2013; «Фізико-хімічні та біологічні механізми впливу ультрадисперсних мінеральних фаз на біологічні системи», № держреєстрації 0113U005847, роки виконання 2014 – 2016; «Фізико-хімічні та біохімічні механізми взаємодій в природних і синтетичних біолоїдних системах: нові підходи для

потреб ветеринарії та охорони навколишнього середовища», № держреєстрації 0117U004043, роки виконання 2017 – 2021).

Мета та задачі дослідження. Дослідити методи синтезу та колоїдно-хімічні властивості економічно прийнятних і екологічно безпечних сорбентів на основі силікагелю, кристалічної целюлози та тирси, хімічно модифікованих тіосечовиною; встановлення колоїдно-хімічних закономірностей сорбції благородних та перехідних металів із складних технологічних розчинів, а також розробка методик визначення або технологічного вилучення БМ, які базуються на використанні отриманих сорбційних матеріалів.

Для досягнення мети поставлено та вирішено наступні завдання:

- розробити колоїдно-хімічні методи синтезу нових біоколоїдних сорбентів для вилучення БМ;
- визначити вплив основних параметрів сорбції (часу сорбції, рН розчинів, температури) на ефективність вилучення БМ з розчинів розробленими сорбентами;
- провести обробку експериментально одержаних даних за допомогою колоїдно-хімічних моделей хімічної кінетики;
- вивчити сорбцію БМ у рівноважних умовах і провести обробку отриманих результатів за допомогою адсорбційних моделей Ленгмюра та Фрейндліха;
- визначити умови десорбції БМ з поверхні сорбентів з метою їх концентрування та повторного використання сорбентів;
- розробити на основі створених сорбентів прості та доступні методики визначення або технологічного вилучення БМ.

Об'єкт дослідження. Колоїдно-хімічні властивості сорбентів на основі силікагелю, кристалічної целюлози та тирси, хімічно модифікованих тіосечовиною, які застосовуються для визначення або технологічного вилучення БМ.

Предмет дослідження. Процеси сорбції Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ru(IV), Au(III) на поверхні сорбентів із прищепленою тіосечовиною.

Методи дослідження. ІЧ-спектроскопія, термодесорбція, дериватографія, скануюча електронна мікроскопія, метод капілярної конденсації азоту, адсорбційна спектроскопія розчинів у видимому оптичному діапазоні, атомно-абсорбційна спектроскопія розчинів та атомно-емісійна спектрометрія з використанням індуктивно зв'язаної плазми, спектроскопія дифузного відбиття, рентгенофлуоресцентна спектроскопія, кольориметрія, гравіметрія, титриметрія.

Наукова новизна одержаних результатів:

- вперше застосовано колоїдно-хімічні підходи для систематичного дослідження синтезу та вивчення сорбційних властивостей силікагелю, хімічно модифікованого тіосечовинними групами (ТСС) по відношенню до процесів визначення та вилучення БМ;
- вивчено оптимальні умови сорбції Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ru(IV), Au(III) на ТСС та встановлено, що процес сорбції БМ відрізняється високим часом встановлення хімічної рівноваги та високою сорбційною ємністю у порівнянні з раніше відомими сорбентами;

– відсутність власного забарвлення модифікованого силікагелю та здатність БМ утворювати з тіосечовиною стійкі забарвлені комплекси дозволило розробити сорбційно-кольорометричні та тест-методики визначення металів;

– вивчено колоїдно-хімічні властивості кристалічної целюлози (КЦТ) та тирси (фітосорбент), хімічно модифікованих тіосечовинними групами стосовно Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ru(IV) та Au(III);

– встановлено, що обидва сорбенти мають подібні сорбційні властивості та вирізняються високою спорідненістю до Pd(II). Інші БМ зазначеними сорбентами вилучаються кількісно, але з дещо нижчою сорбційною ємністю;

– показано, що кінетичні характеристики сорбції БМ обумовлені колоїдно-хімічними властивостями сорбенту, складом та рН розчину сорбату, температурою;

– доведено підпорядкованість кінетичних даних моделям хімічної кінетики псевдодругого порядку з вкладом кінетичної моделі псевдопершого порядку;

– порівняно експериментальні ізотерми сорбції з відповідними моделями та встановлено, що всі ізотерми сорбції найкраще описуються моделлю Ленгмюра;

– встановлено оптимальні умови синтезу сорбентів;

– показано залежність концентрації прищеплених груп від температури проведення синтезу. Найвищі її результати отримані при температурі синтезу 155 – 160 °С на соснових породах дерева;

– досліджено сорбцію Pd(II), Pt(IV) та Au(III) в динамічному режимі на поверхні кристалічної целюлози з прищепленою тіосечовиною. Встановлено, що такому вилученню не заважають надлишки Cu(II) та суміші перехідних металів;

– розглянуто можливість концентрування БМ шляхом десорбції їх з поверхні сорбенту 10 % розчином тіосечовини. Отримані результати свідчать про перспективність застосування органо-мінеральних сорбентів, модифікованих тіосечовиною в хімічній технології, для розробки ефективних способів вилучення БМ з відходів виробництва.

– розроблено методику вилучення Pd(II) та Au(III) у порошкоподібному вигляді шляхом озольовання сорбенту на поверхні разом з металом.

Практичне значення отриманих результатів. Показано, що силікагель, хімічно модифікований тіосечовинними групами, є перспективним сорбентом для концентрування БМ з подальшим їх визначенням. Кристалічну целюлозу та тирсу доцільно використовувати для відокремлення золота та металів платинової групи від інших компонентів з технологічних розчинів з подальшим їх вилученням у металічному вигляді чи в концентраті після десорбції.

Особистий внесок здобувача. Постановку мети та задач дисертаційної роботи, а також обговорення отриманих результатів проведено спільно з науковим керівником – д.х.н., с.н.с. Трохимчуком А.К. Особистий внесок дисертанта полягає у пошуку та аналізі літератури, плануванні та проведенні експериментів, обробці та інтерпретації отриманих даних та їх обговоренні, оформленні отриманих матеріалів у вигляді наукових статей та написанні дисертаційної роботи.

Розробку методик та умов синтезу сорбентів проведено за участю м.н.с. Легенчука О.В. (Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України); дослідження поверхні фітосорбенту (термічний аналіз, скануюча електронна мікроскопія, ІЧ-спектроскопія) та інтерпретацію отриманих результатів виконано

разом із співробітниками наукового центру «Кристал», Красноярськ, Росія к.х.н., с.н.с., Єлсуфьєва Є.В., к.х.н., с.н.с. Буйко О.В., під керівництвом д.х.н., проф. Лосева В.М.; дослідження поверхні силікагелю (ІЧ-спектроскопія, дериватографія, термодесорбція) здійснено в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка, інтерпретацію результатів термодесорбції здійснювали разом з к.х.н. Бєдою О.А.; дослідження питомої площі поверхні сорбентів методом низькотемпературної сорбції-десорбції азоту проведено в Інституті хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України спільно з с.н.с. Дударко О.А.

Результати досліджень, виконаних у співавторстві, отримані за участю автора на усіх етапах роботи.

Апробація результатів дисертації.

Матеріали дисертаційної роботи представлені на ІХ науковій конференції «Аналитика Сибири и Дальнего востока» (Красноярськ, 2012), XIV науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2013» (Львів, 2013), XX Міжнародній Черняївській конференції по хімії, аналітиці та технології платинових металів (Красноярськ, 2013), Київській конференції з аналітичної хімії: «Сучасні тенденції» (Київ, 2014), XV науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2015» (Львів, 2015), II Україно-Польській науковій конференції «Membrane and Sorption Processes and Technologies» (Київ, 2015), XVIII Науковій молодіжній конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (Одеса, 2016), XVIII Міжнародній конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2017), XVI науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2017» (Львів, 2017), Всеукраїнській конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» (Київ, 2018).

Публікації. Зміст роботи викладено у 5 наукових статтях, опублікованих у фахових журналах та тезах 10 доповідей на Українських та Міжнародних конференціях.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається із анотацій, вступу, 6 розділів, висновків і переліку посилань. Повний обсяг роботи становить 137 сторінок машинописного тексту, включаючи 10 таблиць та 58 рисунків. Бібліографічний список включає 103 найменування.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та завдання, необхідні для її вирішення, визначено предмет та об'єкт досліджень, показано новизну роботи, теоретичне значення та практичну цінність одержаних результатів, зазначено особистий внесок здобувача та наведено результати апробації роботи.

Перший розділ «СОРБЕНТИ РІЗНОЇ ПРИРОДИ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ МЕТАЛІВ» присвячено аналізу літератури за темою дисертаційної роботи. Показано переваги та недоліки використання силікагелів, хімічно модифікованих сірковмісними групами для визначення та вилучення БМ. Зазначено, що похідні тіосечовини, закріплені на поверхні силікагелю проявляють найбільшу спорідненість до БМ. Розглянуто можливість використання у якості сорбційних

матеріалів речовин природного походження, модифікованих органічними лігандами, та їх сорбційні характеристики. Аналіз літератури свідчить, що мало вивченими залишаються сорбенти на основі фітосировини, хімічно модифіковані сірковмісними групами. На цій підставі сформульовано мету досліджень та визначено завдання для її досягнення.

У **другому розділі «МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ»** охарактеризовано обрані об'єкти та наведено методи та методики їх дослідження. В якості сорбентів використовували силікагель, кристалічну целюлозу та тирсу, хімічно модифіковані тиосечовинними групами. Їх синтез базується на реакції розкладу роданіду амонію.

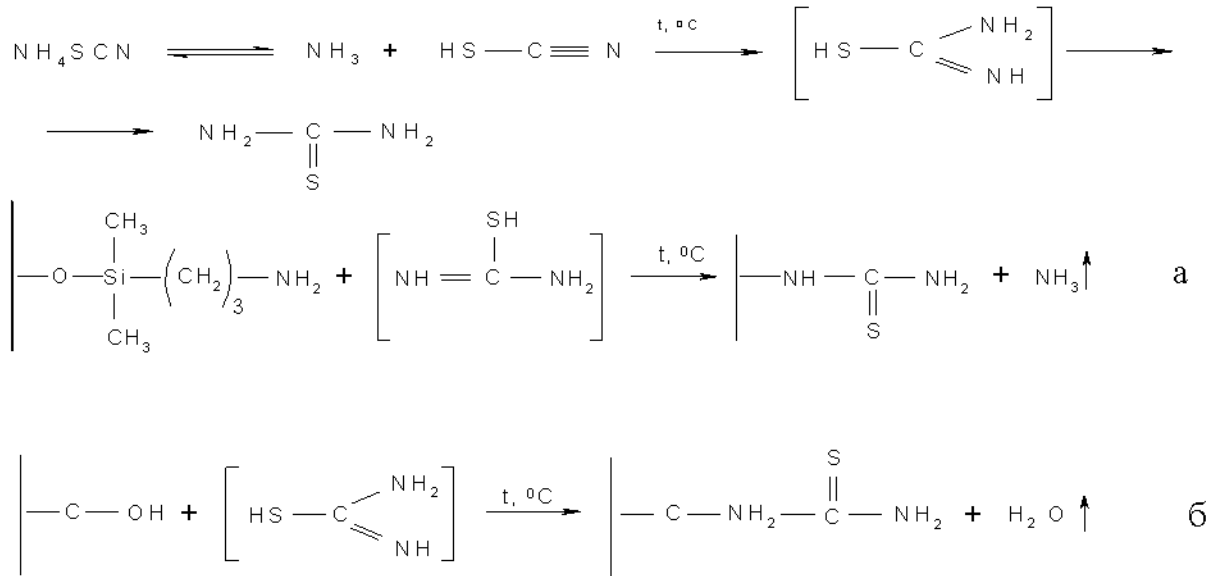


Схема – Синтез пропілтіосечовинного сорбенту (а) та фітосорбенту (б).

Вміст тиосечовинних груп визначений аргентометричним титруванням на поверхні силікагелю, хімічно модифікованого тиосечовинними групами, становить 0,5 ммоль/г, на поверхні кристалічної целюлози, хімічно модифікованої тиосечовинними групами – 0,9 ммоль/г та на поверхні тирси, хімічно модифікованої тиосечовинними групами – 1,7 ммоль/г.

Для фітосорбенту була вивчена залежність концентрації прищеплених груп від температури синтезу (рис. 1). Максимальна кількість прищеплених груп досягається при 155 – 160 °С.

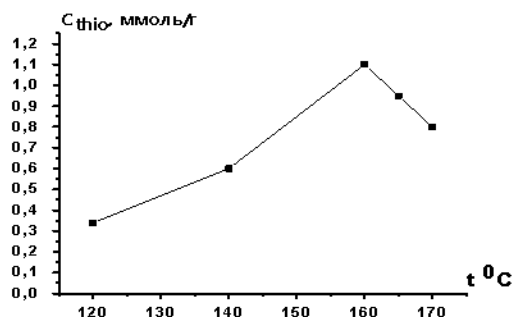


Рис. 1 – Залежність концентрації прищеплених тиосечовинних груп на тирсі від температури синтезу

Сорбатами слугували розчини солей благородних і перехідних металів. Їх вилучення зазначеними сорбентами досліджено при різній кислотності середовища.

Встановлено, що БМ кількісно вилучаються з розчинів 4 М НСІ до рН 2, тоді як сорбція перехідних металів проходить при рН 6 – 8.

Для встановлення статичних умов сорбційної рівноваги при вилученні металів дослідження проводили в залежності від природи металу та сорбенту від 5 хв до 24 год, температурі 25 – 90 °С з розчинів різної кислотності. Після закінчення сорбційного процесу тверду та рідку фази розділяли фільтруванням і визначали концентрацію металу в рівноважному розчині атомно-абсорбційним чи фотометричним методами.

Сорбцію в динамічному режимі проводили, прокачуючи розчин за допомогою перистальтичного насосу через колонку, діаметром 2 см, заповнену сорбентом масою 1 г при різній об'ємній швидкості (2,5 та 12,5 см³/хв.).

Десорбцію БМ проводили в динамічному режимі, пропускаючи 10 % розчин тіосечовини через колонку зі швидкістю 1 см³/хв.

Ефективність сорбції та десорбції оцінювали за їх ступенем.

Застосовано методи математичного моделювання, зокрема для опису рівноваги адсорбції БМ на поверхні фітосорбенту – моделі Ленгмюра та Фрейндліха, кінетики адсорбції – псевдопершого та псевдодругого порядку, динаміки адсорбції – модель Томаса (метод теоретичної оцінки роботи колонки).

Третій розділ «ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНІ СИНТЕЗОВАНИХ СОРБЕНТІВ» присвячено вивченню поверхневих явищ, які супроводжують хімічне модифікування синтезованих сорбентів з використанням сучасних методів дослідження (ІЧ-спектроскопії, термодесорбції, дериватографії, скануючої електронної мікроскопії та низькотемпературної сорбції-десорбції азоту).

На ІЧ-спектрі силікагелю з прищепленими тіосечовинними групами, спостерігаємо смуги поглинання валентних коливань зв'язку С=S в області 1200 – 1050 см⁻¹, зв'язку N–H в області 3400 см⁻¹ та деформаційних коливань зв'язку N–H в області 1520 – 1620 см⁻¹. Ці смуги відповідають смугам в ІЧ-спектрі тіосечовини, що підтверджує хімічний характер взаємодії роданіду амонію з поверхнею аміносилікагелю. На ІЧ-спектрі фітосорбенту, спостерігаємо такі ж смуги, як і в спектрі силікагелю, хімічно модифікованого тіосечовинними групами, крім того ще й смуги в області 2300 см⁻¹ та 490 см⁻¹, які можуть відповідати коливанням –N–C=S та C=S присутнім у молекулі тіосечовини, що свідчить про наявність тіосечовини на поверхні тирси.

Згідно даних програмованої термодесорбції з мас-спектрометричним аналізом десорбованих частинок на поверхні силікагелю з прищепленою тіосечовиною, до 160 °С не відбувається жодних процесів. Починаючи з цієї температури та досить інтенсивно – з 200 °С проходять термодесорбційні процеси. При цьому відщеплення сірковмісних продуктів закінчується вже при 300 – 310 °С (H₂NCS⁺, SC(NH₂)₂) тоді, як відщеплення вуглеводневих компонентів з модифікованої поверхні йде практично до 700 °С з максимумом швидкості при 500 °С. Таким чином, прищеплені до поверхні ТСС пропілтіосечовинні групи є термічно стійкими аж до 160 °С, а далі зазнають постадійного розкладу. Причому спочатку, в інтервалі 200 – 300 °С, в основному проходить відщеплення кінцевих тіосечовинних груп, а в значно жорсткіших умовах – руйнується залишок вуглеводневого ланцюга, безпосередньо зв'язаного з поверхнею силікагелю.

На кривих DTA немодифікованого силікагелю не спостерігається максимумів. Тоді як для ТСС, починаючи з 160 °С є малоінтенсивний (ендотермічний) тепловий ефект, обумовлений відщепленням продуктів деструкції з модифікованої поверхні. З 250 °С набуває розвитку, а при 300 °С сягає максимуму інтенсивний екзотермічний процес, вочевидь пов'язаний з окисненням продуктів деструкції і подальшою термоокиснювальною деструкцією залишків структури модифікатора.

Термічний аналіз проводили на синхронному термічному аналізаторі STA 449 С (Netzsch, Германия), сумісному з ІЧ-Фур'є спектрометром Nicolet 380 з TGA/FT-IR інтерфейсом для аналізу газової фази. (рис. 2). При нагріванні зразка в діапазоні температур близько 260 – 280 °С виділяється діоксид сірки, а в діапазоні температур 260 – 380 °С – вода, сірководень, вуглекислий газ, роданід- іон та ізоціаніста кислота. Аміак виділяється в діапазоні температур 260 – 530 °С. Всі зазначені сполуки можна віднести до продуктів розкладання тіосечовини. При нагріванні немодифікованої тирси на кривих не спостерігаємо відповідних піків.

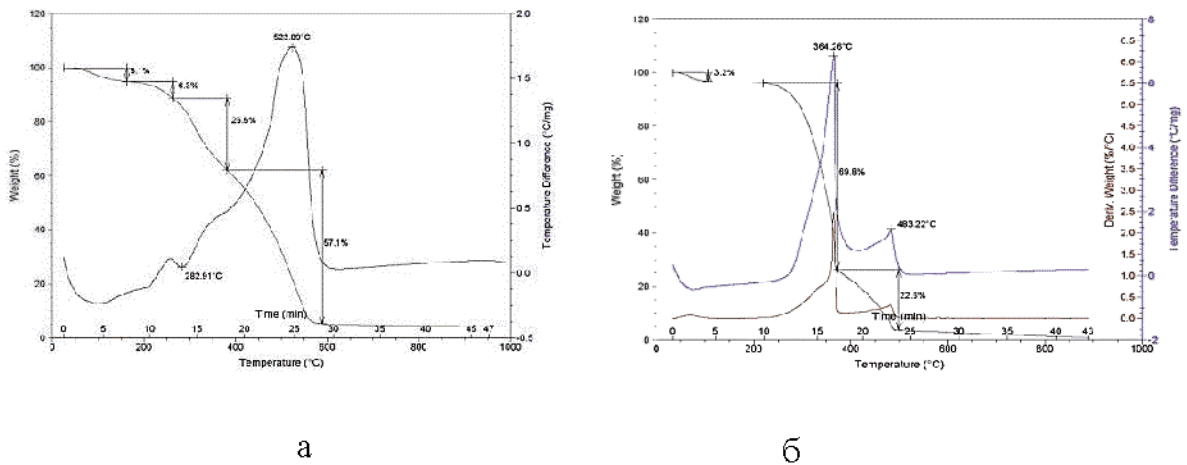
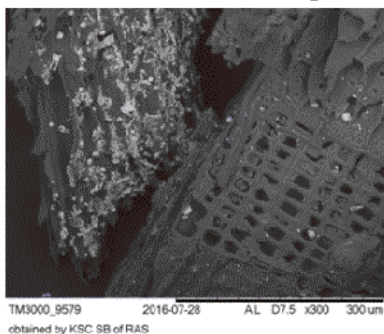
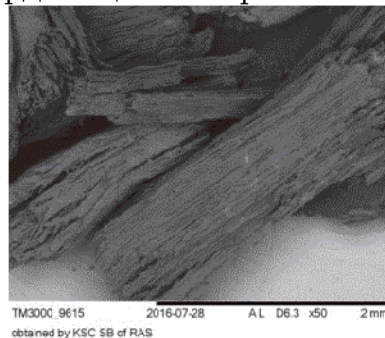


Рис. 2 – ТГА і ДСК фітосорбенту (а) та немодифікованої тирси (б)

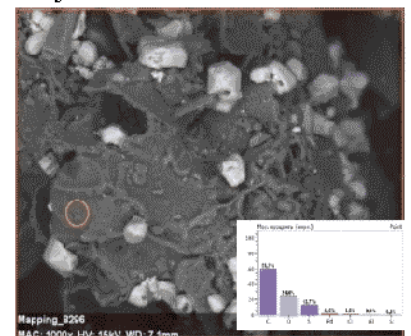
Вивчення поверхні отриманої модифікованої тирси проводили за допомогою SEM аналізу (рис. 3). На модифікованій поверхні виявлено утворення елементарної сірки у вигляді октаедричних кристалів, рівномірно розташованих на поверхні частинок тирси. Наявність сірки зумовлюється тим, що побічною реакцією розкладання роданиду амонію є утворення елементарної сірки. На ділянках, вільних від утворень сірки, наявні, попередньо просорбовані на фітосорбенті паладій та рутеній, що свідчить про їх координацію з закріпленою молекулою тіосечовини.



а



б



в

Сорбційна ємність ТСС за Pd(II) становить 0,75 ммоль/г та є на порядок вищою за її значення для інших БМ на зазначеному сорбенті, що може зумовлюватися високою стійкістю тіосечовинних комплексів та відсутністю окисно-відновних процесів для Pd(II). Сорбційна ємність за Au(III), Pt(IV), Rh(III) та Ru(IV) складає 0,075, 0,071, 0,011, 0,012 ммоль/г відповідно.

Сорбція БМ у вищих ступенях окиснення на поверхні сорбентів з прищепленими тіосечовинними групами є складним процесом, який супроводжується проходженням окисно-відновних реакцій з утворенням на поверхні дитіосечовинних груп. Вони за своєю комплексоутворюючою здатністю значно поступаються тіосечовинним. Таким чином ступінь сорбції БМ суттєво залежить від співвідношення метал (розчин): тіосечовина (поверхня). Підтвердженням цього являється дослідження сорбції Au(III) та Au(I) на поверхні ТСС та ТССОк (тіосечовинний сорбент окиснений). На поверхні ТССОк сорбція Au(I) не відбувається, тоді як сорбційна ємність за Au(III) становить 0,12 ммоль/г, що підтверджує його взаємодію з дитіосечовинними групами.

Відсутність забарвлення силікагелю та утворення забарвлених комплексів Pd(II), Rh(III) та Ru(IV) з молекулами тіосечовини дозволили розробити сорбційно-кольорометричну та тест-методики визначення даних металів. Вивчені характеристики кольоровості забарвлених сполук вказаних БМ на поверхні ТСС з використанням фотоелектричного приладу та комп'ютерних програм цифрової обробки зображень. Адсорбати Pd(II) та Rh(III) забарвлені у жовтий колір, а адсорбати Ru(IV) мають сірий колір. Залежність інтенсивності кольорової характеристики від концентрації металу має експоненціальний характер. Нижня межа визначення складає 0,75; 0,36; 1,31 мкг/см³ для Pd(II), Rh(III), Ru(IV). Даний метод має високу чутливість та відтворюваність. Крім БМ, сорбційно-кольорометричну методику визначення було застосовано і для Hg(II) на поверхні ТСС. Для цього поверхню сорбенту з адсорбованим металом обробляли спиртовим розчином тіокетону Міхлера, внаслідок чого вона набувала вишнево-малинового кольору. Вимірювали інтенсивність кольорової характеристики та будували залежність від концентрації. Нижня межа визначення складає 0,5 мкг/см³.

Показана можливість визначення вмісту Pd та Pt в каталізаторах шляхом їх концентрування на поверхні ТСС з подальшим визначенням за допомогою сорбційно-рентгенофлуоресцентного методу та сорбційно-фотометричного методу з використанням спектрів дифузного відбиття.

У п'ятому розділі «СОРБЦІЯ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ НА ПОВЕРХНІ ФІТОСОРБЕНТУ» представлені результати сорбції БМ фітосорбентом. Вивчено залежність ступеня їх вилучення на поверхні фітосорбенту від кислотності середовища. Кількісна сорбція досягається в межах від 4 М HCl до рН 2 (рис. 5). Найявністю 2-х максимумів відрізняється лише Rh(III), що зумовлено його здатністю утворювати хлорогідроксикомплекси у нейтральному середовищі. Як правило, БМ знаходяться в технологічних розчинах на значному фоні перехідних металів, проте їх легко відділити в кислому середовищі, оскільки, як видно з рис 6: максимальний ступінь вилучення перехідних металів знаходиться в межах рН 6 – 8, а з розчинів > 1 М HCl їх сорбція взагалі не відбувається.

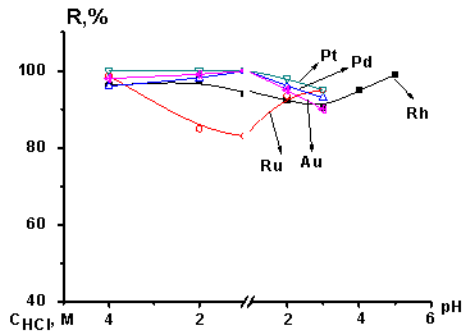


Рис. 5 – Залежність ступеня вилучення благородних металів від кислотності середовища фітосорбентом.

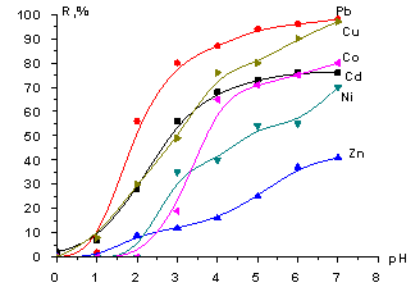


Рис. 6 – Залежність ступеня вилучення перехідних металів від кислотності середовища фітосорбентом.

Час встановлення сорбційної рівноваги залежить не лише від кінетики утворення комплексу металу, а й від його вихідної концентрації у розчині. При вмісті Pd(II) від 1 до 10 мкг/см³ час встановлення сорбційної рівноваги не перевищує 30 хв; при – від 500 до 1000 мкг/см³ значна кількість металу вилучається за перших 30 хв; далі спостерігається поступове зростання ступеня вилучення металу з часом. При сорбції Pt(IV) в області високих концентрацій (від 500 до 1000 мкг/см³) не вдається досягти кількісного вилучення металу фітосорбентом навіть за 6 год. Такі залежності зміни ступеня вилучення від концентрації, на нашу думку, можуть бути зумовлені проходженням дифузійних процесів. При високих концентраціях іонів БМ після того, як заповнюються поверхневі легкодоступні групи, відбувається взаємодія з важкодоступними групами, що призводить до збільшення часу встановлення сорбційної рівноваги. Підвищення температури до 95 °С сприяє зменшенню часу контакту фаз до 60 хв для досягнення кількісного вилучення (99 %) Pt(IV).

Експериментальні дані по сорбції для Pd(II) та Pt(IV) на поверхні фітосорбенту оброблені за допомогою двох кінетичних моделей: псевдопершого та псевдодругого порядку. Всі залежності найкраще лінеаризуються в координатах рівняння псевдодругого порядку, проте в області високих концентрацій коефіцієнт кореляції у рівнянні псевдопершого порядку наближається до 1. Це може свідчити про те, що в області низьких концентрацій лімітуючою стадією є хімічна взаємодія між іоном металу та функціональною групою сорбенту, тоді як в області високих концентрацій значний вклад вносить ще й внутрішня дифузія (таблиця 1).

Таблиця 1 – Результати обробки кінетичних кривих сорбції БМ фітосорбентом моделями хімічної кінетики

Іон металу	Кінетична модель						
	Псевдоперший порядок			Псевводругий порядок			$q_{e \text{ експ}}, \text{ МГ/Г}$
	$k_1, \text{ хв}^{-1}$	R^2	$q_{e \text{ роз}}, \text{ МГ/Г}$	$k_2, \text{ МГ/Г*хв}$	R^2	$q_{e \text{ роз}}, \text{ МГ/Г}$	
Pd(II) (10 мкг/см ³)	0,0016	0,3937	1,22	5,52	1	1,21	1
450 мкг/см ³	0,0073	0,9845	16,4	0,0006	0,9939	46,7	45
940 мкг/см ³	0,003	0,9603	59,5	0,0123	0,9919	97,1	94
Pt(IV) (10 мкг/см ³)	0,0122	0,6242	0,55	0,21	0,9998	1,07	1
450 мкг/см ³	0,0019	0,9566	26,44	0,0004	0,985	30,77	45
940 мкг/см ³	0,0012	0,9757	74,64	0,00007	0,9585	42,92	94
450 мкг/см ³ (90 °С)	0,0093	0,5076	19	0,016	0,9999	49,5	45
Pt(II) (10 мкг/см ³)	0,0085	0,9195	0,624	1,45	1	1,08	1
450 мкг/см ³	0,0125	0,9679	30,92	0,0025	0,9999	47,6	45
940 мкг/см ³	0,0079	0,9473	59,21	0,0004	0,9945	75,8	94

Взаємозв'язок між часом сорбції, концентрацією металу в розчині та сорбційною ємністю розглянуто на прикладі сорбції Pd(II) фітосорбентом. При часі контакту фаз, рівному 30 хв, взаємодія здійснюється тільки з самими легкодоступними групами, а сорбційна ємність фітосорбенту становить $\sim 0,3$ ммоль/г, при часі контакту фаз, рівному 48 год, сорбційна ємність досягає 1,2 ммоль/г. Нагрівання дозволяє підвищити сорбційну ємність до 1,7 ммоль/г, що відповідає максимальній кількості прищеплених тіосечовинних груп (рис. 7).

Відомо, що деревина складається з целюлози ($\sim 70\%$ від загальної маси), геміцелюлози, лігніну та інших органічних сполук. Для підтвердження факту взаємодії целюлози з тіосечовиною побудовано ізотерму сорбції Pd(II) на поверхні кристалічної целюлози, хімічно модифікованої тіосечовинними групами. Характер ізотерми, як і значення сорбційної ємності, є близькими до отриманих на поверхні фітосорбенту (рис. 8).

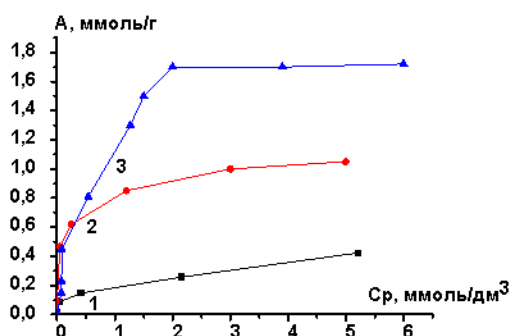


Рис. 7 – Ізотерми сорбції Pd(II) при різному часі контакту фаз: 30 хв (1), 48 год (2), 1 год (при нагріванні).

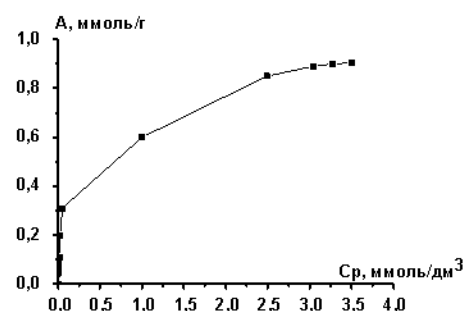


Рис. 8 – Ізотерма сорбції Pd(II) на кристалічній целюлозі, хімічно модифікованій тіосечовинними групами, час контакту фаз 48 год.

Сорбційна ємність фітосорбенту по відношенню до Au(III) в 4 рази нижче за концентрацію прищеплених груп на його поверхні. Це зумовлено проходженням окисно-відновних процесів: спочатку відбувається відновлення Au(III) до Au(I) та окиснення тіосечовини до дитіосечовини, а потім проходить процес комплексоутворення. Підтвердженням проходження окисно-відновних процесів може слугувати те, що сорбційна ємність за Au(III) становить 0,3 ммоль/г, а сорбційна ємність за Au(I) – 0,5 ммоль/г.

Сорбція Pt(IV), Rh(III) та Ru(IV) відбувається кількісно при нагріванні. Це зумовлено кінетичною стійкістю хлоридних комплексів даних металів. Сорбційна ємність за Pt(IV) становить 0,75 ммоль/г, а за Pt(II) – 1 ммоль/г, що зумовлено проходженням окисно-відновних процесів. Проте менше виражений вплив окисно-відновних процесів на сорбційну ємність Pt(IV), у порівнянні із Au(III), може бути зумовлений здатністю Pt(IV) утворювати стійкі комплекси, як з тіосечовинними, так і з дитіосечовинними групами. Сорбційна ємність за Ru(IV) та Rh(III) становить 0,38 та 0,25 ммоль/г відповідно. Такі значення ймовірно зумовлені тим, що Ru(IV) утворює комплекси з тіосечовиною 1:3, а Rh(III) від 1:3 до 1:6.

Експериментальні ізотерми сорбції були проаналізовані в рамках моделей Ленгмюра та Фрейндліха. Для моделі Фрейндліха експериментальні точки не вкладаються на пряму лінію, а коефіцієнт кореляції не перевищує 0,8. Це свідчить, що дана модель не може бути використана для опису отриманих ізотерм сорбції. При застосуванні математичної моделі Ленгмюра коефіцієнт кореляції становить 0,99. Ймовірно, це свідчить, що всі сорбційні центри на поверхні фітосорбенту є енергетично однорідними та відбувається лише взаємодія між сорбатом і сорбентом. Відповідно, модель Ленгмюра найкраще підходить для опису процесу сорбції благородних металів фітосорбентом та не суперечить даним літератури про характер взаємодії БМ з тіосечовиною.

Досліджено сорбцію БМ із технологічних розчинів одного із заводів кольорових металів, який містить по 10 мг/дм³ БМ (Au(III), Pt(IV), Pd(II), Rh(III), Ru(IV)) та в мг/дм³: Co(II) -3, Cu(II)-20, Fe(III)-20, Mn(II)-70, Ni(II)-60, Zn(II)-2. Як видно із рис. 9, іони платинових металів та Au (III), за виключенням Rh(III) та Ru(IV), кількісно вилучаються фітосорбентом у широкому діапазоні вмісту хлоридної кислоти. Rh(III) та Ru(IV) вилучаються на рівні 80%.

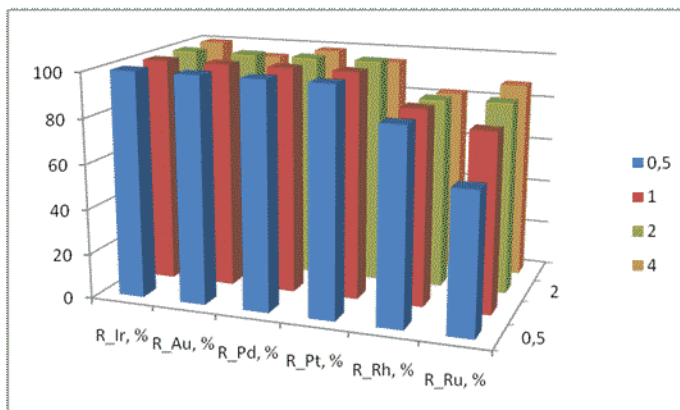


Рис. 9 – Залежність ступеню вилучення благородних металів при надлишку перехідних за різної кислотності середовища (0,5, 1, 2, 4 М НСІ).

У шостому розділі «ЗАСТОСУВАННЯ ФІТОСОРБЕНТУ ТА КЦТ ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ» розглядається можливість застосування фітосорбенту та КЦТ для концентрування БМ. При цьому можливі два варіанти:

- одержання розчинів з високим вмістом БМ після десорбції;
- озоловання фітосорбенту з адсорбованим металом з подальшим отриманням концентрату БМ у вигляді металічних порошків.

При сорбції Pd(II), Au(III) та Pt(IV) в динамічному режимі при пропусканні розчину через колонку з сорбентом встановлено, що динамічна ємність до проскоку для Pd(II) становить 17 мг/г (швидкість пропускання – 2,5 см³/хв), для Au(III) – 38 мг/г (12,5 см³/хв) для Pt(IV) – 8,75 мг/г (2,5 см³/хв). Проведено одночасну сорбцію БМ у присутності 50- кратного надлишку Cu(II). Показано, що сорбційна ємність у присутності Cu(II) знижується, що може бути зумовлено здатністю Cu(II) утворювати комплекси з тіосечовиною з подальшим її окисненням.

Кінетичні експериментальні дані були оброблені за допомогою моделі Томаса, яка є найбільш загальною та найчастіше використовується як метод оцінки роботи колонки. Вона пов'язує концентрацію на виході з колонки зі швидкістю пропускання розчину. Хоча в лінійну залежність відносної концентрації від часу, швидкість безпосередньо не входить, але відображається через час сорбції, який дорівнює пропущеному об'єму, розділеному на швидкість пропускання розчину. Модель Томаса досить коректно описує процеси сорбції, для яких справедливі ізотерми Ленгмюра, а кінетика сорбції відповідає кінетичній моделі псевдодругого порядку.

Експериментально отримані значення повної динамічної ємності та розраховані за рівнянням гарно корелюють між собою, що підтверджує доцільність використання моделі Томаса для опису нашої системи. Також спостерігаємо, на прикладі Pd(II), що величина константи Томаса підвищується, а значення сорбційної ємності знижується зі збільшенням швидкості потоку розчину (від 2,5 до 12,5 см³/хв). Даний факт може вказувати на те, що швидкість сорбції визначається швидкістю масопереносу між твердою та рідкою фазами.

Показана можливість десорбції БМ з поверхні фітосорбенту 10 % розчином тіосечовини в 1 М HCl. У процесі десорбції концентрація БМ в десорбаті збільшується в 100 раз пропорційно коефіцієнту концентрування (таблиця 2.)

Таблиця 2 – Результати визначення концентрації БМ після вилучення фітосорбентом у вихідних технологічних розчинах і десорбатах в динамічному режимі

Метал	Концентрація металу у вихідному розчині, мкг/см ³	Концентрація металу в розчині після сорбції, мкг/см ³	Концентрація металу в десорбаті, мкг/см ³
Pd	12,5±0,3	0,002	1240±35
Pt	0,51±0,2	0,01	50,0±0.3
Rh	0,018±0,001	≤0,001	1,8±0.1
Ru	0,042±0.003	≤0,001	4,1±0.2
Au	0,031±0.002	≤0,001	3,0±0.1

Експериментально підтверджено можливість вилучення Pd(II) та Au(III) з модельних розчинів та технологічних об'єктів, у вигляді металу, за допомогою тирси, хімічно модифікованої тіосечовинними групами. Для цього була проведена сорбція даних металів з розчинів за оптимальних умов їх вилучення у динамічному режимі, після чого сорбент з металом на поверхні озолювали, і як результат, отримували метал у вигляді порошку (рис. 10).

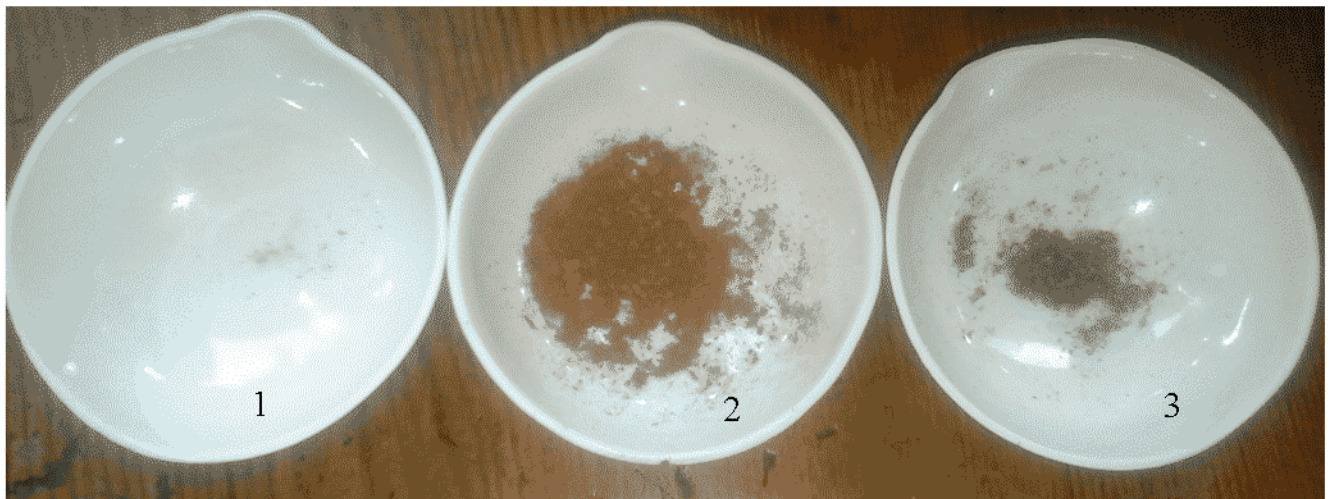


Рис. 10 – Фотографії порошоків після озолювання: 1 – фітосорбент, 2 – фітосорбент з сорбованим Au; 3 – фітосорбент з сорбованим Pd

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розроблено новий спосіб синтезу сорбентів, хімічно модифікованих тіосечовинними групами на носіях різної природи та встановлена на основі даних фізико-хімічних методів досліження будова поверхні сорбентів та механізм сорбції. Досліджено сорбцію благородних та перехідних металів на даних сорбентах у статичному та динамічному режимах. З використанням зазначених сорбційних матеріалів розроблено сорбційно-кольорометричну і тест-методику визначення та вилучення БМ з технологічних розчинів.

1. Розроблено методи синтезу сорбентів з ковалентно зв'язаними з поверхнею тіосечовинними групами на основі силікагелю, кристалічної целюлози та тирси, в основі якого лежить взаємодія аміно-(ТСС) та гідроксогруп з продуктами ізомеризації роданіду амонію. Встановлено, що найвища концентрація прищеплених тіосечовинних груп досягається при температурі синтезу 155 – 160 °С.
2. Встановлено, що на вказаних сорбентах кількісна сорбція БМ відбувається в межах 4 М HCl – рН 2, тоді як максимальний ступінь вилучення перехідних металів досягається при рН 6 – 8. Це дозволяє вибірково і кількісно відділити БМ від перехідних металів.
3. Фітосорбент, на основі тирси з прищепленими молекулами тіосечовини має високу сорбційну ємність по відношенню до БМ, особливо для Pd(II), сорбційна ємність для якого досягає 1,5 – 1,7 ммоль/г (160 – 180 мг/г). Ізотерми сорбції найкраще підпорядковуються моделі Ленгмюра, що свідчить про хімічну взаємодію між комплексами БМ та сорбентом. Високі сорбційна ємність фітосорбенту по відношенню до БМ та селективність їх сорбції в кислому середовищі дозволяють рекомендувати цей сорбент для вилучення БМ з бідних за їх вмістом технологічних розчинів.
4. Запропоновано способи одержання концентратів БМ шляхом використання в якості елюенту 10 % розчину тіосечовини чи отримання порошку металів після озолування сорбенту.
5. Розроблено сорбційно-кольорометричні та тест-методи визначення для Pd(II), Rh(III), Ru(IV) на поверхні ТСС з нижньою межею визначення 0,75; 0,36; 1,31 мкг/см³ для Pd(II), Rh(III), Ru(IV).
6. Розроблено сорбційно-кольорометричну методику для визначення Hg(II) на поверхні ТСС з нижньою межею визначення 0,5 мкг/см³.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. Трохимчук А.К. Закономірності сорбції благородних металів на поверхні силікагелів з прищепленими пропілтіосечовинними групами / А.К. Трохимчук, О.А. Циганович, **Р.В. Горда**, О.В. Легенчук, О.А. Беда // Укр. хім. журн. – 2012. – Т. 78, №10. – с. 3-9. *Проведення експерименту, пошук, узагальнення та класифікація літературних джерел, оформлення статті.*
2. Трохимчук А.К. Силікагелі, хімічно модифіковані тіосечовинними групами, для вилучення та визначення мікрокількостей ртуті / А.К. Трохимчук, Н.В. Гудима, **Р.В. Горда** // Вісник КНУ імені Тараса Шевченка. – № 1 (49). – 2013. – с. 24-26. *Планування і проведення експерименту, трактування отриманих результатів.*
3. **Горда Р.В.** Кольорометричне визначення Pd(II), Rh(III), Ru(IV) на поверхні силікагелю модифікованого тіосечовинними групами / **Р.В. Горда**, А.К. Трохимчук, О.В. Легенчук // Вісник КНУ імені Тараса Шевченка. – № 1 (50). – 2014. – с. 41-43. *Планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, написання та оформлення статті.*

4. **Горда Р.В.** Колоїдно-хімічні закономірності сорбції паладію (II) на фітосорбенті / **Р.В. Горда**, О.А. Циганович // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. – № 2 (54). – 2017. – с. 64-66. *Планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, написання та оформлення статті.*
5. Losev V.N. Extraction of precious metals from industrial solutions by the pine (*Pinus sylvestris*) sawdust-based biosorbent modified with thiourea group / V.N. Losev, E.V. Elzufiev, O.V. Buyko, A.K. Trofimchuk, **R.V. Horda**, O.V. Legenchuk // Hydrometallurgy. – 2018. – 176.– P. 118-128. *Планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів.*
6. Трофимчук А.К. Применение силикагеля, химически модифицированного пропилиномочевинными группами для определения благородных металлов / А.К. Трофимчук, Е.А. Цыганович, **Р.В. Горда** // IX научная конференция «Аналитика Сибири и Дальнего востока». – Красноярск. – 8-13 октября 2012. – С.187.
7. Трохимчук А.К. Сорбція паладію (II) на поверхні фітосорбенту хімічно модифікованого тіосечовинними групами / А.К. Трохимчук, **Р.В. Горда**, О.В. Легенчук // XIV наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2013». – 26-29 травня 2013. – Т8.
8. Лосев В.Н. Серосодержащий фитосорбент для извлечения платиновых металлов из техногенных вод / В.Н. Лосев, Е.В. Елсуфьев, О.В. Буйко, А.К. Трофимчук, **Р.В. Горда**, А.В. Легенчук // XX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. – Красноярск. – 7-12 октября 2013. – С. 149.
9. **Горда Р.В.** Сорбційно-кольорометричне визначення Ru (IV) та Rh (III) на поверхні силікагелю хімічно модифікованого тіосечовинними групами / **Р.В. Горда**, О.В. Легенчук, А.Я. Грицьків // Київська конференція з аналітичної хімії: Сучасні тенденції 2014. – Київ. – Україна. – 9-12 червня 2014. – С. 88.
10. **Горда Р.В.** Сорбенти, хімічно модифіковані похідними тіосечовини, для вилучення благородних металів / **Р.В. Горда**, О.В. Легенчук, А.К. Трохимчук // XV наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2015». – 24-27 травня 2015. – У31.
11. **Horda R.V.** Fitosorbent grafted with thiourea molecules for selective extraction of noble metals from solutions / **R.V. Horda**, А.К. Trokhymchuk // II Ukrainian-Polish scientific conference “Membrane and Sorption Processes and Technologies”. – Kyiv. – December 2-4, 2015. – P.87.
12. **Горда Р.В.** Перспективи технологічного та аналітичного використання сорбентів з прищепленими тіосечовинними групами / **Р.В. Горда**, О.В. Легенчук, А.К. Трохимчук // XVIII Наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії». – Одеса. – 17-20 травня 2016. – С.100.
13. **Горда Р.В.** Сорбція благородних металів на поверхні сорбентів різної природи, хімічно модифікованих тіосечовинними групами / **Р.В. Горда**, О.В. Легенчук, А.К. Трохимчук // XVIII Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – Київ. – 17-19 травня 2017. – С. 50.

14. **Горда Р.В.** Використання сорбентів, хімічно модифікованих похідними тіосечовини, для визначення благородних металів / **Р.В. Горда** // XVI наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2017». – 28-31 травня 2017. – Т3.
15. **R.V. Horda.** Sorption of noble metals on surface silica gel and phytosorbents with chemical grafted thiourea groups / **R.V. Horda**, A.K. Trofimchuk, O.V. Legenchuk // Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні». – 23-24 травня 2018.
[6-15] Планування та проведення експериментальних робіт. Обробка отриманих даних, написання та оформлення тез доповідей.

АНОТАЦІЯ

Горда Р.В. Сорбція благородних металів на поверхні силікагелю та фітосорбентів з прищепленими тіосечовинними групами. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія (102 – Хімія). – Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, Київ, 2018.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню колоїдно-хімічних особливостей екологічно безпечних і економічно прийнятних методів синтезу сорбентів на основі силікагелю, кристалічної целюлози та тирси, хімічно модифікованих тіосечовиною; встановленню закономірностей сорбції благородних металів з технологічних розчинів на поверхні синтезованих сорбентів; розробці методик визначення або технологічного вилучення зазначених металів, які базуються на використанні отриманих сорбційних матеріалів.

Доведено, що усі досліджені сорбенти ефективно вилучають благородні метали з кислих розчинів за оптимальних умов проведення сорбційних процесів. Вивчено вплив перехідних металів та показано, що значні їх кількості не чинять впливу на повноту вилучення благородних металів. Кінетику та ізотерми сорбції проаналізовано за допомогою сучасних колоїдно-хімічних моделей. Розроблено методику сорбційно-кольорометричного визначення Pd(II), Rh(III) та Ru(IV) з використанням силікагелю, хімічно модифікованого тіосечовинними групами.

Вперше на підставі систематичного дослідження колоїдно-хімічних закономірностей сорбції науково обґрунтовано та експериментально доведено доцільність та високу ефективність використання фітосорбентів для вилучення благородних металів у порошкоподібному вигляді, чи у висококонцентрованих десорбатах.

Ключові слова: сорбція, благородні та перехідні метали, сорбенти з прищепленими тіосечовинними групами, кінетика сорбції, ізотерми сорбції, методики визначення та вилучення.

АННОТАЦИЯ

Горда Р.В. Сорбция благородных металлов на поверхности силикагеля и фитосорбентов с привитыми тиомочевинными группами. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук (доктора философии) по специальности 02.00.11 – коллоидная химия (102 – Химия). – Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины, Киев, 2018.

Диссертационная работа посвящена исследованию коллоидно-химических особенностей экологически безопасных и экономически приемлемых методов синтеза сорбентов на основе силикагеля, кристаллической целлюлозы и древесных опилок, химически модифицированных тиомочевинной; установлению коллоидно-химических закономерностей сорбции благородных металлов из технологических растворов на поверхности синтезированных сорбентов; разработке методик определения или технологического извлечения благородных металлов, основанные на использовании полученных сорбционных материалов.

Доказано, что все исследованные сорбенты эффективно извлекают благородные металлы из кислых растворов при рациональных условиях проведения сорбционных процессов. Изучено влияние переходных металлов и показано, что значительные их количества не оказывают влияния на полноту извлечения благородных металлов. Кинетика и изотермы сорбции проанализированы с помощью современных коллоидно-химических моделей. Разработана методика сорбционно-цветометрического определения Pd(II), Rh(III) и Ru(IV) с использованием силикагеля, химически модифицированного тиомочевинными группами.

Впервые на основании систематического исследования коллоидно-химических закономерностей сорбции научно обоснована и экспериментально доказана целесообразность и высокая эффективность использования фитосорбентов для извлечения благородных металлов в порошкообразном виде или высококонцентрированных десорбатах.

Ключевые слова: сорбция, благородные и переходные металлы, сорбенты с привитыми тиомочевинными группами, кинетика сорбции, изотермы сорбции, методики определения и извлечения.

ABSTRACT

Horda R.V. Sorption of noble metals on the surface of silica gel and phytosorbents with grafted thiourea groups. – Qualifying scientific work on the rights of manuscripts.

Thesis for the degree of a candidate of chemical sciences (doctor of philosophy) in specialty 02.00.11 – colloidal chemistry (102 – Chemistry). – F.D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2018.

The dissertation work is devoted to the study of colloid-chemical features of ecologically safe and economically acceptable methods of sorbents synthesis based on silica gel, crystalline cellulose and pine (*Pinus sylvestris*) sawdust chemically modified by

thiourea groups; determination of sorption conditions of noble metals from technological solutions on the surface of synthesized sorbents; development of methods determination or technological extracted of these metals on the basis used of the obtained sorption materials.

It is proved that all investigated sorbents effectively extracted noble metals from acid solutions under optimal conditions for sorption processes. The time of the obtaining sorption equilibrium on silica gel, chemically modified by thiourea groups is 15 minutes, on the surface of pine sawdust, chemically modified with thiourea groups – 1 hour during heating and 24 hours at room temperature. The influence of heavy metals has been studied and it is shown that their significant quantities do not affect the completeness of the extracted of noble metals. Kinetics sorption and isotherms was analyzed using modern colloid-chemical models. It is shown that the experimental data obtained are best described by the kinetic pseudo-second order model and the Langmuir adsorption model. The noble metals sorption in a dynamic regime on the surface of crystalline cellulose chemically modified by thiourea groups was investigated. However, the fact that the time of establishing the sorption equilibrium is high, restricts the possibility for industrial use of the proposed sorbent for the extraction of metals in a dynamic mode. The method of sorption-colorimetric determination of Pd(II), Rh(III) and Ru(IV) with the use of silica gel chemically modified with thiourea groups was developed. The same technique was developed for Hg(II) using its colored complex with Michler's thioketone.

For the first time, based on the systematic study of colloid-chemical of sorption conditions, the feasibility and high efficiency of the use of phytosorbents for the extracted of noble metals in powder form, or in highly concentrated desorbates, have been scientifically substantiated and experimentally proved.

Key words: sorption, noble and transition metals, sorbents with grafted thiourea groups, sorption kinetics, sorption isotherms, methods for determination and extraction.