

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ(II) И ПЛАТИНЫ(IV) ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

© О. Н. Катасонова^{1,2}, О. Б. Моходоева^{1,2}, К. Б. Осипов¹, Т. А. Марютина^{1,2}

¹ ООО «Страта Солюшенс»,
141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Научный переулок, д. 4
² Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН,
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19
E-mail: katasonova_ol@mail.ru

Поступила в Редакцию 5 июля 2022 г.
После доработки 18 октября 2022 г.
Принята к публикации 31 октября 2022 г.

*Исследованы особенности выделения и разделения Pd(II) и Pt(IV) из модельных растворов с высоким содержанием Cl⁻ (~300 г·л⁻¹). Изучено поведение Pd(II), Pt(IV) и матричных компонентов в зависимости от величины кислотности модельного раствора, концентрации Cl⁻, природы экстрагентов и реэкстрагентов. Описаны механизмы экстракционного извлечения платиновых металлов различными экстрагентами (триоктиламин, метилтриалкиламмоний хлорид, три-*n*-октилфосфиноксид, дибутилсульфоксид, трибутилфосфат) из хлоридных растворов. Для одновременного количественного выделения Pd(II) и Pt(IV) из растворов с широким диапазоном кислотности и высоким содержанием Cl⁻ предложено использовать реагент класса четвертичных аммониевых оснований — метилтриалкиламмоний хлорид. Последующее селективное разделение платиновых металлов из органической фазы осуществляется в процессе реэкстракции раствором 0.3 М NH₄OH + 0.1 М NH₄Cl. Подобран состав промывных растворов, позволяющих отделять матричные компоненты, такие как Fe(III), Te(IV), Cu(II), Pb(II) и частично Se(IV), от Pd(II) и Pt(IV), а также регенерировать экстрагент после процессов экстракции и реэкстракции. Показано, что эффективность выделения Pd(II) и Pt(IV), количество ступеней реэкстракции, чистота и выход индивидуальных фракций зависят главным образом от кислотности раствора и концентрации Cl⁻.*

Ключевые слова: жидкостная экстракция; реэкстракция; палладий(II); платина(IV); высокосолевые модельные растворы; метилтриалкиламмоний хлорид

DOI: 10.31857/S0044461822080023; EDN: NWQWUC

Повышенный спрос на платину и палладий изменил подход к сырьевой базе: помимо минерального (медно-никелевых сульфидных руд, хромитов) перерабатывается вторичное сырье (отработанные катализаторы, химическая посуда, ювелирный, электронный и медицинский лом и т. д.) [1]. Для переработки металлсодержащего сырья наиболее часто

применяют метод гидрохлорирования, включающий растворение соединений платиновых металлов под воздействием горячей соляной кислоты и газообразного хлора, при этом Pd(II) и Pt(IV) переходят в раствор в виде стабильных хлорокомплексов [PdCl₄]²⁻ и [PtCl₆]²⁻ [2]. При выборе схем по извлечению и разделению платиновых металлов из сложных растворов

должен учитываться ряд критериев, таких как кислотность, высокое содержание Cl^- , наличие окислителей и сопутствующих компонентов, концентрация металлов.

Для извлечения палладия и платины из их концентратов перспективно использование экстракционного метода, который имеет ряд достоинств, таких как высокая селективность, обеспечивающая полноту разделения и получение чистых фракций целевых металлов, эффективность концентрирования из растворов с низкими содержаниями выделяемых компонентов, возможность регенерации используемых экстрагентов [3]. Экстракционные методы выделения и разделения платиновых металлов были внедрены в промышленность в середине 1970-х годов и используются до настоящего времени [Vale S. A. (Бразилия), Johnson Matthey (Великобритания) и Anglo American Platinum (ЮАР)] [4]. Извлечение палладия из технологических растворов на вышеуказанных предприятиях проводят экстрагентами класса оксимов [β -гидроксиоксим (LIX 84A)], сульфидов (ди-*n*-октилсульфид) и нефтяных сульфоксидов (АО «Приокский завод цветных металлов»*), платины — трибутилфосфатом или аминами [3, 5]. Сообщается о медленной кинетике экстракции палладия оксимами и сульфидами, нестабильности экстрагентов в высококислых растворах, содержащих окислитель, соэкстракции матричных компонентов в растворах, характеризующихся высокими концентрациями кислоты и Cl^- [3]. Недостаток применения первичных–третичных аминов при переработке технологических растворов платиновых металлов заключается в неполной реэкстракции платины из органической фазы вследствие образования кинетически инертных к реакциям замещения комплексов внедрения, реэкстракция которых практически невозможна [6]. Разделение палладия и платины в промышленных объемах основано на применении селективных экстрагентов для каждого металла, о коммерческом способе совместного извлечения палладия и платины одним экстрагентом с дальнейшим их разделением на стадии реэкстракции данных нет [1]. Несмотря на большое количество опубликованных работ, посвященных синтезу новых экстрагентов или применению хорошо изученных реагентов для экстракции платиновых металлов, весьма ограниченное число статей посвящено извлечению и разделению платины и палладия из высокосолевого раствора, в которых

концентрации HCl и Cl^- сопоставимы с характеристиками технологических растворов.

Цель работы — выбор экстракционных систем и условий одновременного экстракционного выделения Pd(II) и Pt(IV) из модельных высокосолевых растворов с содержанием Cl^- до $300 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ и концентрацией HCl в интервале 1–5 М с последующим их разделением на стадии реэкстракции, а также оценка возможности отделения целевых металлов от сопутствующих компонентов, традиционно присутствующих в технологических растворах.

Экспериментальная часть

В качестве экстрагентов использовали следующие коммерчески доступные реагенты: триоктиламин (98%, Sigma-Aldrich, MERCK, кат. номер T81000); метилтриалкиламмоний хлорид (Adogen 464, 98%, Sigma-Aldrich, MERCK, кат. номер 856576); три-*n*-октилфосфиноксид (99%, Acros Organics, кат. номер 207600250); дибутилсульфоксид (>96%, TCI, кат. номер D1173); трибутилфосфат (99%, Acros Organics, кат. номер 169930100). Концентрация реагентов в растворах составляла 0.5 М. В качестве растворителя использовали Solvesso-150 (100%, Exxon Mobil) с температурой вспышки 65°C , характеризующийся высокой растворяющей способностью наряду с низкой летучестью, что способствует его широкому применению в технологических процессах. Для реэкстракции платиновых металлов применяли водные растворы 0.1 и 5 М HCl (х.ч.), 2 М HClO_4 (х.ч.), 4 М HNO_3 (ос.ч.), 0.1–0.5 М NH_4OH (х.ч.), 0.1–0.5 М $\text{NH}_4\text{OH} + 0.1 \text{ М } \text{NH}_4\text{Cl}$ (х.ч.), 2 М NaOH (х.ч.), 0.01 и 1 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (х.ч.) в 0.5 М HCl и аммиачный буферный раствор (рН 10). Все перечисленные реагенты производства ООО «Компонент-Реактив».

Модельные растворы, содержащие Pd(II) , Pt(IV) , Cu(II) , Ni(II) , Pb(II) , Se(IV) , Te(IV) , Fe(III) , готовили из их солей: PdCl_2 (99%, Sigma-Aldrich, MERCK, кат. номер 205885), PtCl_4 (96%, Sigma-Aldrich, MERCK, кат. номер 206113), CuCl_2 (98%, Clearsynth, рег. номер CS-CE-00941), NiCl_2 (98%, Clearsynth, рег. номер CS-ZG-22022), FeCl_3 (97%, ITW Reagents, кат. номер 15A813.1609), TeCl_4 (98%, Chemical Point UG, кат. номер CP10026-07-0-BULK), SeCl_4 (99%, Sigma-Aldrich, MERCK, кат. номер 323527), PbCl_2 (98%, Sigma-Aldrich, MERCK, кат. номер 268690) — в 1–5 М HCl с последующим добавлением NaCl (ос.ч., ООО «Компонент-Реактив») до достижения общей концентрации Cl^- , равной $300 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$. Соотношение палладия и платины в модельном растворе было рассчитано с учетом их содержания в медно-никелевых рудах —

* ИТС 14–2016. Производство драгоценных металлов. М.: Бюро НДТ, 2016. С. 35.

3:1.* Концентрации ионов платиновых металлов и основных матричных компонентов в растворе составляли: Pd — 9 г·л⁻¹; Pt — 3 г·л⁻¹; Cu, Ni, Pb, Se, Te, Fe — 200 мг·л⁻¹ для каждого элемента. Для предварительного выбора экстрагентов и реэкстрагентов также использовали модельный раствор, содержащий Pd(II) и Pt(IV) без матричных компонентов.

Для выполнения экспериментов использовали лабораторный механический шейкер Stuart SSL2 (Stuart) и центрифугу CM-6MT (ELMI). Экстракцию и реэкстракцию проводили в статическом режиме при комнатной температуре в полипропиленовых пробирках объемом 50 мл при соотношении водной и органической фаз $V_B:V_O = 1:1$ в течение 15 мин при механическом перемешивании. Общий объем экстракционной системы не превышал 20 мл. Пробирки в шейкере устанавливали в горизонтальном положении для увеличения площади поверхности контакта модельного раствора с экстрагентом. Полное разделение фаз двухфазной системы после экстракции осуществляли в течение 10 мин в центрифуге при скорости вращения 1000 об·мин⁻¹. Водную фазу анализировали на содержание металлов. Для полного выделения платиновых металлов из экстрагента требуется несколько ступеней реэкстракции, каждая последующая из которых проводилась с добавлением свежей порции реагента к органической фазе экстрагента при соотношении $V_O:V_B = 1:1$. Коэффициенты разделения ($\alpha_{Pd/Pt}$) и распределения (D_p) платины и палладия при их реэкстракции рассчитывались по формулам

$$\alpha_{Pd/Pt} = D_{pPd}/D_{pPt}, \quad (1)$$

$$D_p = c_B/c_O, \quad (2)$$

где c_B и c_O — концентрация металла в водной и органической фазе соответственно.

Анализ растворов осуществляли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрометре Agilent 7900 (Agilent Technologies), снабженном двухходовой стеклянной распылительной камерой, стеклянным распылителем MicroMist и кварцевой горелкой.

* Платина и палладий России. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2016 и 2017 годах» // Бизнес-портал Nedradv. URL: <https://nedradv.ru/nedradv/ru/resources?mp=1&obj=ab05b068239ede80d3dd35cf40743ddb> (дата обращения 11.06.2022).

Обсуждение результатов

Известно, что серосодержащие экстрагенты (сульфоксиды) характеризуются большей химической устойчивостью, чем сульфиды [1]. Кривая экстракционного выделения палладия раствором 0.5 М дибутилсульфоксида (рис. 1) имеет параболический характер, аналогичное распределение степени извлечения металла сульфоксидами описано в работах [4, 7, 8] и основано на предположении о двух разных механизмах извлечения палладия в зависимости от кислотности раствора. Так, при экстракции палладия сульфоксидами (L) в растворах с низкой концентрацией

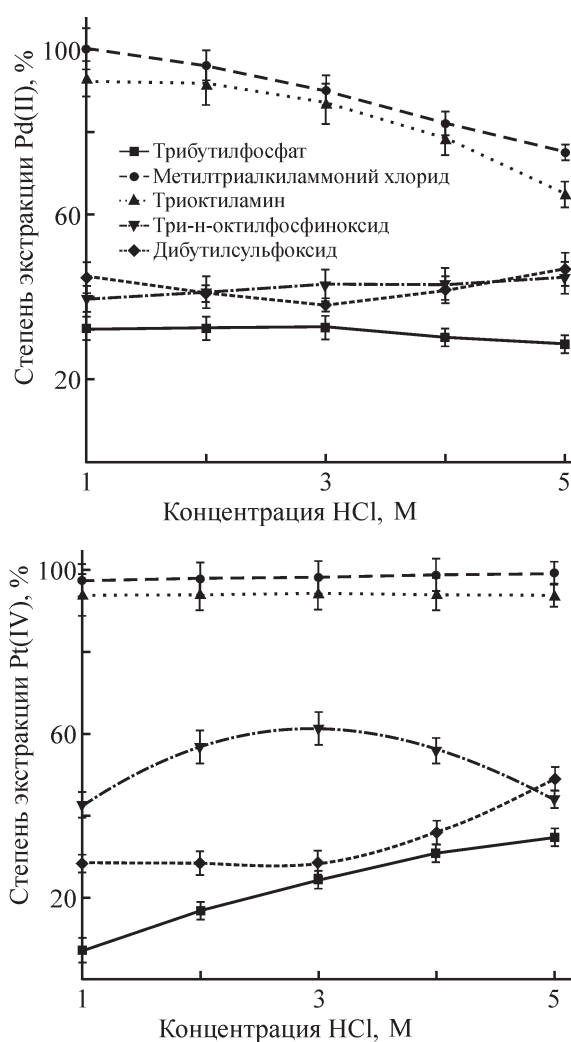


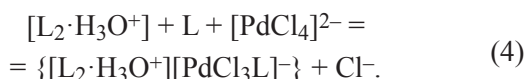
Рис. 1. Результаты экстракционного выделения Pd(II) и Pt(IV) из высокохлоридных модельных растворов различными экстрагентами в зависимости от концентрации соляной кислоты.

$V_O:V_B = 1:1$, $[Cl^-_{общ}] = 300$ г·л⁻¹, совместное присутствие платиновых металлов в растворе: Pd = 9 г·л⁻¹, Pt = 3 г·л⁻¹, концентрация для каждого экстрагента 0.5 М ($n = 3$, $P = 0.95$).

цией HCl происходит внутрисферное замещение двух ацидолигандов по схеме

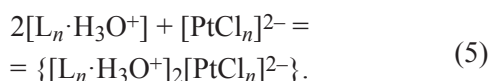


Однако содержание комплекса $[PdCl_2L_2]$ в фазе экстрагента снижается с ростом кислотности раствора, при этом главным фактором, ограничивающим эффективность экстракции, является увеличение концентрации Cl^- в соответствии с уравнением реакции (3), а не концентрации H^+ [4]. При достижении кислотности раствора свыше 2–3 М механизм экстракции меняется на гидратно-сольватный с предварительным образованием сложного катиона, включающего ион гидроксония H_3O^+ и сольватирующие молекулы экстрагента с последующим образованием ионных ассоциатов по схеме (4), что способствует повторному увеличению степени извлечения Pd(II) из солянокислых растворов [7].



Следует отметить, что высокое содержание Cl^- в модельном растворе подавляет экстракционную эффективность сульфоксида в отношении Pd(II), смещая равновесие реакции (4) в левую сторону.

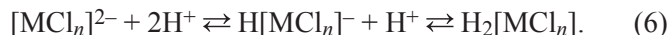
Извлечение Pt(IV) сульфоксидами растет при увеличении кислотности модельного раствора (>3 М) (рис. 1). В соответствии с исследованием [8] Pt(IV) экстрагируется при высоких концентрациях HCl по ионно-обменному механизму с образованием соединений $\{[L_3 \cdot H_3O^+][L_2 \cdot H_3O^+][PtCl_6]^{2-}\}$ или их смеси $\{[L_3 \cdot H_3O^+]_2[PtCl_6]^{2-}\}$ или $\{[L_2 \cdot H_3O^+]_2[PtCl_6]^{2-}\}$:



При экстракции Pd(II) равновесие, как правило, устанавливается в течение первых пяти минут, в то время как для Pt(IV) требуется более длительное время [8].

Для трибутилфосфата и три-*n*-октилфосфиноксида в кислых средах характерен сходный с сульфоксидами гидратно-сольватный механизм экстракции платиновых металлов [9]. Экстракционные свойства фосфорорганических экстрагентов усиливаются при увеличении числа алкильных радикалов, связанных с фосфором углеродными атомами, — при переходе от трибутилфосфата к три-*n*-октилфосфиноксиду степень извлечения платиновых металлов из солянокислых растворов должна увеличиваться [10].

Pd(II) и Pt(IV) извлекаются фосфорорганическими экстрагентами в виде комплексных кислот, при этом их формы нахождения зависят от кислотности раствора [9]:

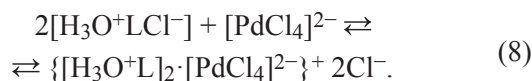


Для платины в виде комплекса $H[MCl_n]^-$ по сравнению с другими ее формами энергетически более выгодно образование ассоциата с гидратосольватом протона по схеме



При изменении кислотности раствора равновесие сдвигается в сторону образования менее экстрагируемых форм $[MCl_n]^{2-}$ и $H_2[MCl_n]$. Уменьшение степени экстракции металлов с увеличением кислотности раствора также объясняют связыванием свободных молекул экстрагента HCl.

Приоритет в извлечении Pd(II) и Pt(IV) может быть связан с величинами заряда и эффективным радиусом их комплексов. Плотность заряда иона увеличивается при переходе от $[PtCl_6]^{2-}$ к $[PdCl_4]^{2-}$. Комплекс с меньшей плотностью заряда притягивает меньше молекул воды и соответственно образует меньшую гидратную оболочку [10]. Поскольку выделение металла с помощью трибутилфосфата и три-*n*-октилфосфиноксида может происходить путем вытеснения сольватированных молекул и замены их на молекулы экстрагента, экстракционное выделение Pd(II) будет затруднено по сравнению с Pt(IV). Другое предположение строится на большей кинетической лабильности комплекса Pd(II) относительно Pt(IV) и существенной зависимости его экстракции от концентрации Cl^- в растворе, который подавляет извлечение Pd(II), протекающего по анионообменному механизму:



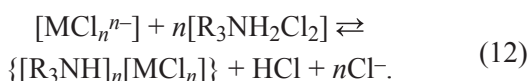
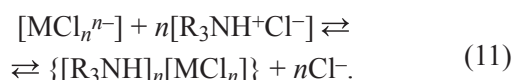
Среди азотсодержащих экстрагентов для выделения платиновых металлов широко применяют четвертичные аммониевые основания и третичные амины. Азотсодержащие основания обладают постоянным положительным зарядом, легче образуя комплексы с металлами в более широком диапазоне кислотности, чем третичные амины [11]. Последние необходимо протонировать перед стадией экстракции:



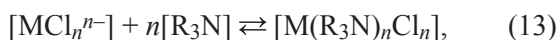
В сильноокислых средах возможно протекание следующей реакции [12]:



После протонирования третичных аминов хлорокомплексы Pd(II) и Pt(IV) извлекаются по ионообменному механизму:

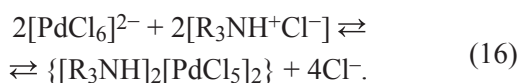


Наряду с экстракцией ионных ассоциатов для третичных аминов возможно образование комплексов внедрения, в которых металл прочно связан с молекулой азота экстрагента. Такие соединения инертны к реакциям замещения, что в свою очередь значительно усложняет реэкстракцию металлов платиновой группы.



Для четвертичных аммониевых оснований комплексы внедрения не характерны.

Pt(IV) количественно извлекается в 0.5 М триоктиламин и метилтриалкиламмоний хлорид во всем диапазоне кислотности модельного раствора (1–5 М HCl), несмотря на высокую концентрацию Cl⁻. Однако извлечение Pd(II) снижается с ростом концентрации HCl. С одной стороны, в сильноокислых растворах (>3 М) возникает конкуренция между молекулой кислоты и хлорокомплексом металла за молекулу экстрагента, что объясняет снижение экстракции Pd(II) при увеличении концентрации HCl. С другой, значительное содержание Cl⁻ может способствовать образованию кинетически инертного комплекса Pd(IV):



Данный вид соединения авторы исследования [13] наблюдали в процессе экстракции палладия аминами из модельного раствора (рН 1.5) при изменении концентрации NaCl от 0.05 до 6.14 М. Было показано, что солевой фон практически не влиял на степень

извлечения Pt(IV), но при этом существенно снижал процент выделения Pd(II).

Несмотря на вышесказанное, метилтриалкиламмоний хлорид является более приемлемым реагентом для одновременного извлечения Pd(II) и Pt(IV) в широком диапазоне концентраций HCl при содержании Cl⁻ ~ 300 г·л⁻¹ в сравнении с другими классами представленных экстрагентов. Триоктиламин уступает метилтриалкиламмоний хлориду по эффективности экстракции, реэкстракции (с учетом комплексов внедрения), а также по стоимости. Совместная экстракция Pt(IV) и Pd(II) при использовании 0.5 М дибутилсульфоксида возможна только из сильноокислых растворов, степень экстракции из 5 М HCl не превышает 50% для каждого металла. Три-н-октилфосфиноксид является более эффективным фосфорорганическим экстрагентом по сравнению с трибутилфосфатом при концентрации 0.5 М для обоих реагентов. При использовании три-н-октилфосфиноксида экстракционный максимум для Pt(IV) при концентрации HCl 3 М превышает 60%, при этом степень экстракции Pd(II) в данных условиях составляет не более 43%. Дальнейшие исследования проводили с метилтриалкиламмоний хлоридом.

Варьирование концентрации Cl⁻ и кислотности модельного раствора также влияет на поведение матричных компонентов Cu(II), Ni(II), Pb(II), Se(IV), Te(IV) и Fe(III). Повышение кислотности раствора способствует их экстракционному извлечению [за исключением Pb(II)] в органическую фазу вследствие формирования в данных условиях хорошо экстрагируемых комплексов [TeCl₆]²⁻, [CuCl₃]⁻, [CuCl₄]²⁻ и [FeCl₄]⁻ (рис. 2) [14]. Добавление к раствору Cl⁻ в виде NaCl способствует формированию хлорокомплексов металлов и их переходу в фазу экстрагента. Se(IV) извлекается в метилтриалкиламмоний хлорид при более высокой кислотности, когда возможно образование соединений HSeCl₅ или HSeCl₆ [15]. Ni(II) относится к металлам, которые могут экстрагироваться четвертичными аммониевыми основаниями только при относительно высоких концентрациях экстрагента [16]. Pb(II) практически количественно выделяется аминами и четвертичными аммониевыми основаниями из слабоокислых сред, при повышении концентрации HCl его степень извлечения значительно снижается, поскольку хорошо экстрагируемый комплекс [PbCl₃]⁻, образуемый главным образом за счет увеличения концентрации Cl⁻, трансформируется в другие формы [PbCl₄]²⁻, [PbCl₆]⁴⁻, отличающиеся низкой экстракционной активностью [17].

Одна из задач исследования заключалась в предварительном выделении из фазы экстрагента ма-

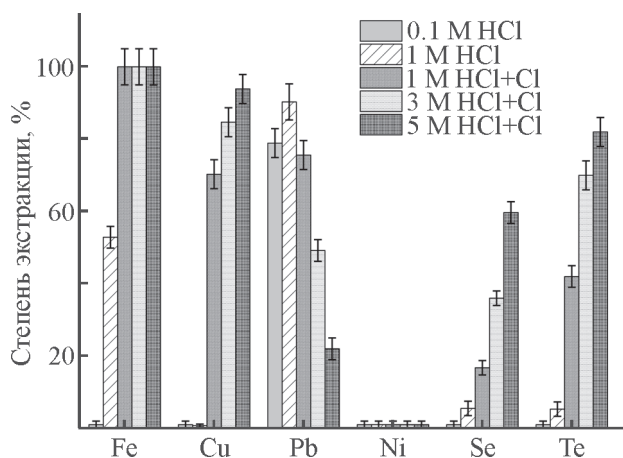


Рис. 2. Степень извлечения матричных компонентов ($200 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ для каждого металла при их совместном присутствии с платиновыми металлами) из модельных растворов (0.1 и 1 М HCl и 1–5 М HCl + Cl⁻, где $[\text{Cl}^-_{\text{общ}}] = 300 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$) на примере использования в качестве экстрагента 0.5 М метилтриалкиламмоний хлорида в Solvesso-150 ($V_0/V_B = 1:1$) ($n = 3$, $P = 0.95$).

тричных компонентов в промывной раствор до реэкстракции платиновых металлов для минимизации загрязнения их индивидуальных фракций. Согласно экспериментальным данным (рис. 2, табл. 1), рас-

твор 0.1 М HCl может быть использован как промывной после стадии экстракции металлов в 0.5 М метилтриалкиламмоний хлорид для удаления ряда матричных компонентов, при этом Pd(II), Pt(IV) и Pb(II) остаются в фазе экстрагента. Для удаления Pb(II) из фазы экстрагента после стадии реэкстракции целесообразно использовать более концентрированный раствор HCl ($\geq 5 \text{ М}$), который также может использоваться для регенерации экстрагента (перевод метилтриалкиламмоний хлорида в исходную хлоридную форму).

В качестве реэкстрагентов Pd(II) и Pt(IV) были изучены водные растворы различного состава [10–13, 18–23]. Согласно литературным данным, для селективного извлечения Pd(II) и Pt(IV) из фазы экстрагента наиболее часто применяются минеральные кислоты, NaOH, NH₄OH, тиомочевина. На первом этапе исследования эксперименты по реэкстракции проводили из органической фазы 0.5 М метилтриалкиламмоний хлорида в отсутствие матричных компонентов.

Растворы HClO₄ и HNO₃ не позволяют селективно разделить палладий и платину — оба металла вымываются из органической фазы одновременно. В случае использования растворов NH₄OH и NaOH высокой концентрации ($>4 \text{ М}$) происходит образова-

Таблица 1

Степень реэкстракции элементов из фазы 0.5 М метилтриалкиламмоний хлорид в Solvesso-150 ($V_0:V_B = 1:1$) ($n = 3$, $P = 0.95$)

Реагент	Степень реэкстракции, %		Коэффициент разделения $\alpha_{\text{Pd/Pt}}$
	Pd	Pt	
0.1 М HCl	0.006 ± 0.002	0.003 ± 0.001	2
5 М HCl	5.6 ± 1.1	0.3 ± 0.09	0.14
2 М HClO ₄ *	59.3 ± 3.2	68.2 ± 3.1	0.66
4 М HNO ₃	48.5 ± 2.6	56.8 ± 3.2	0.73
2 М NaOH**	26.9 ± 1.8	3.4 ± 0.8	11.56
1 М NH ₄ OH**	82.4 ± 3.7	3.1 ± 0.9	146.25
0.5 М NH ₄ OH**	74.7 ± 3.2	2.3 ± 0.7	125
0.3 М NH ₄ OH**	59.1 ± 2.7	0.8 ± 0.2	180
0.1 М NH ₄ OH**	26.4 ± 1.9	0.4 ± 0.2	90
0.5 М NH ₄ OH + 0.1 М NH ₄ Cl	72.8 ± 3.6	1.2 ± 0.4	223
0.3 М NH ₄ OH + 0.1 М NH ₄ Cl	56.2 ± 2.8	0.31 ± 0.09	426.6
0.1 М NH ₄ OH + 0.1 М NH ₄ Cl	24.2 ± 1.5	0.14 ± 0.06	227.8
0.01 М CS(NH ₂) ₂ + 0.5 М HCl	36.5 ± 2.3	2.1 ± 0.8	26.6
1 М CS(NH ₂) ₂ + 0.5 М HCl	56.3 ± 2.6	80.9 ± 3.5	0.3

* Образуется эмульсия в органической фазе, отстаиваемая в течение 1 сут.

** Образуется эмульсия в водной фазе, отстаиваемая в течение 1–3 сут.

ние трудно- или нерастворимых соединений платиновых металлов.

Несмотря на то что тиомочевина является одним из наиболее часто используемых реэкстрагентов, извлечение чистых платиновых металлов из ее солей представляет весьма энергозатратный процесс (требуется термическое разложение свыше 1000°C). Было отмечено, что при использовании растворов NH_4OH в качестве реэкстрагента металлов после их экстракции раствором 0.5 M метилтриалкиламмоний хлорида в Solvesso-150 в водной фазе образуется стойкая эмульсия, которая не разрушается в процессе центрифугирования и отстаивается в течение 1–3 сут. Добавление 0.1 M NH_4Cl в растворы NH_4OH позволяет получать на выходе четкое разделение экстракционной системы на две фазы, а также повышает коэффициент разделения металлов в процессе реэкстракции.

Применение раствора 0.3 M NH_4OH в присутствии 0.1 M NH_4Cl для извлечения Pd(II) и Pt(IV) из 0.5 M метилтриалкиламмоний хлорида в Solvesso-150 обеспечивает максимальное значение $\alpha_{\text{Pd/Pt}}$. В результате процесса реэкстракции хлорокомплексы палладия и платины переходят в аквахлоро- и аквагидрохлорокомплексы, хлорокомплексы платины более инертны в процессах замещения хлора на молекулу воды или OH^- по сравнению с палладием, поэтому на первых стадиях реэкстракции из органической фазы извлекается Pd(II) , на последующих — Pt(IV) (рис. 3). Для второй ступени реэкстракции характерна небольшая зона частичного перекрытия кривых палладия и платины, что приводит к незначительному извлечению Pt(IV) (не более 1%) во фракцию Pd(II) . В ходе реэкстракции из органической фазы 0.5 M метилтри-

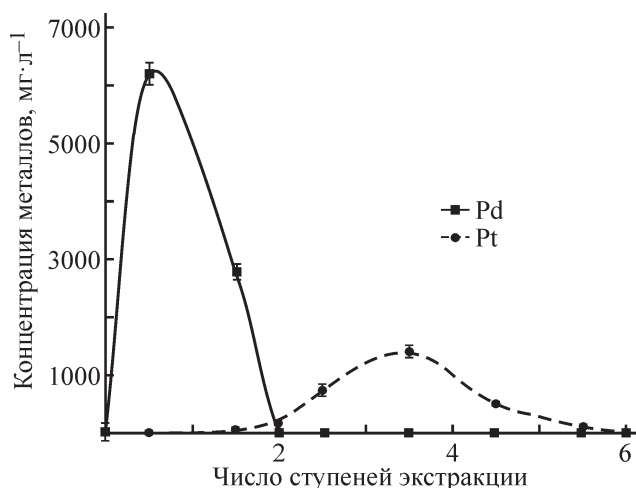


Рис. 3. Разделение Pd(II) и Pt(IV) раствором 0.3 M NH_4OH в присутствии 0.1 M NH_4Cl на стадии реэкстракции из 0.5 M метилтриалкиламмоний хлорида в Solvesso-150 ($V_0:V_B = 1:1$ для каждой ступени реэкстракции) ($n = 3$, $P = 0.95$).

алкиламмоний хлорида количественно выделяются в отдельные фракции Pd(II) и Pt(IV) с чистотой 99.7 и 100% соответственно.

Как было показано (рис. 1), степень экстракции Pd(II) в 0.5 M метилтриалкиламмоний хлорид из модельного раствора снижается с ростом его кислотности, поэтому для количественного извлечения металла в кислых средах необходимо увеличить отношение объема экстрагента к водной фазе как (1.2–1.6):1 для 3 и 5 M HCl соответственно. Раствор 0.1 M HCl , который применяется в качестве промывного раствора, позволил выделить из фазы экстрагента полностью Fe(III) , Cu(II) , Te(IV) и частично Se(IV) .

Таблица 2

Характеристика фракций Pd(II) и Pt(IV) , полученных при реэкстракции раствором 0.3 M NH_4OH в присутствии 0.1 M NH_4Cl , после экстракции из хлоридных растворов 1, 3, 5 M $\text{HCl} + \text{Cl}^-$ ($[\text{Cl}^-_{\text{общ}}] = 300\text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$) 0.5 M метилтриалкиламмоний хлоридом в Solvesso-150 ($n = 3$, $P = 0.95$)

Модельный раствор	Реэкстракция							
	реэкстракт Pd				реэкстракт Pt			
	число ступеней реэкстракции	степень извлечения Pd, %	степень чистоты Pd, %	примеси, %	число ступеней реэкстракции	степень извлечения Pt, %	степень чистоты Pt, %	примеси, %
1 M $\text{HCl} + \text{Cl}^-$	2	100 ± 3.2	99.66	0.325 ($E^* = 1\%$) Pt, 0.015 (Se, Pb).	4	98.9 ± 4.1	99.6	0.4 (Se, Pb)
3 M $\text{HCl} + \text{Cl}^-$	3	100 ± 4.3	99.4	0.4 ($E = 1.3\%$) Pt, 0.18 (Se, Pb).	5	98.65 ± 4.7	98.4	1.6 (Se, Pb)
5 M $\text{HCl} + \text{Cl}^-$	3	100 ± 4.8	98.5	1.4 ($E = 4.2\%$) Pt, 0.22 (Se, Pb)	7	95.8 ± 5.2	97.2	2.8 (Se, Pb)

* E — степень извлечения платины от ее общего содержания в модельном растворе во фракцию палладия.

В ходе реэкстракции раствором 0.3 М NH_4OH + 0.1 М NH_4Cl последовательно извлекаются из органической фазы фракции Pd(II) и Pt(IV). В обе фракции платиновых металлов выделяются от 0.015 до 2.8% Se(IV) и Pb(II), при этом значительная их часть реэкстрагируется в фазу Pt(IV). Второй промывной раствор 5 М HCl при соотношении $V_0:V_B = 1:2$ удаляет количественно Pb(II) из фазы экстрагента. В результате всех стадий экстракции, реэкстракции и промывок в экстрагенте содержится 3–18% Se(IV) от его концентрации в исходном модельном растворе 200 мг·л⁻¹, который достаточно сложно извлекается из аминов и четвертичных аммониевых оснований и требует проведения дополнительных исследований.

От концентрации HCl зависит не только степень извлечения целевых компонентов и сопутствующих элементов в органическую фазу, но также и полнота реэкстракции Pd(II) и Pt(IV). С увеличением кислотности модельного раствора и содержания в нем хлоридсодержащих солей требуется больший объем как экстрагента, так и реэкстрагента для полного их извлечения, увеличивается соэкстракция Cu(II), Fe(III), Te(IV) в органическую фазу, а также Se(IV), Pb(II) и взаимных примесей в фазы платиновых металлов при реэкстракции (табл. 2). Несмотря на это, предложенный способ экстракционного выделения и разделения платиновых металлов позволяет количественно извлекать отдельные фракции Pd(II) и Pt(IV) с чистотой свыше 98.5 и 97.2% соответственно из высокосолевых модельных растворов, содержащих матричные компоненты.

Выводы

Соль четвертичного аммониевого основания — метилтриалкиламмоний хлорид позволяет количественно извлекать Pd(II) и Pt(IV) из модельных технологических растворов, характеризующихся высоким содержанием Cl^- (до 300 г·л⁻¹), концентрацией HCl в диапазоне 1–5 М и наличием матричных компонентов, таких как Cu(II), Fe(III), Ni(II), Te(IV), Se(IV) и Pb(II). Реэкстрагент 0.3 М NH_4OH в присутствии модификатора 0.1 М NH_4Cl , добавляемого во избежание образования третьей фазы и стойкой эмульсии, обеспечивает последовательное количественное извлечение Pd(II) и Pt(IV) из фазы метилтриалкиламмоний хлорида в отдельные фракции с чистотой не ниже 99.6% для обоих металлов. Частично соизвлекаемые ионы Cu(II), Fe(III), Te(IV) и Pb(II) могут быть удалены из фазы экстрагента на стадии промывки после экстракции и реэкстракции.

Полученные результаты исследования могут быть положены в основу разработки нового экстракционного способа переработки технологических растворов концентратов благородных металлов, содержащих высокую концентрацию Cl^- .

Благодарности

Работа выполнена при поддержке инновационного центра «Сколково» (проект «136С»).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

О. Н. Катасонова и О. Б. Моходоева — постановка задач и плана исследования, анализ литературных данных, разработка экстракционной схемы выделения и разделения платины и палладия из хлоридных растворов, концепция статьи; К. Б. Осипов — определение концентрации металлов в растворах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой; Т. А. Марютина — формирование направления исследования и постановка задач, участие в обсуждении результатов и написании текста статьи.

Информация об авторах

Катасонова Олеся Николаевна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4220-8830>
Моходоева Ольга Борисовна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7152-7553>
Осипов Константин Борисович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5875-2681>
Марютина Татьяна Анатольевна, д.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5591-2133>

Список литературы

- [1] Wang J., Xu W., Liu H., Yu F., Wang H. Extractant structures and their performance for palladium extraction and separation from chloride media: A Review // *Miner. Eng.* 2021. V. 163. ID 106798. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106798>
- [2] Mpinga C. N., Eksteen J. J., Aldrich C., Dyer L. Direct leach approaches to platinum group metal (PGM) ores and concentrates: A Review // *Miner. Eng.* 2015. V. 78. P. 93–113. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.04.015>

- [3] Cole P. M., Sole K. C., Feather A. M. Solvent extraction developments in Southern Africa // *Tsinghua Sci. Technol.* 2006. V. 11. N 2. P. 153–159. [https://doi.org/10.1016/S1007-0214\(06\)70169-9](https://doi.org/10.1016/S1007-0214(06)70169-9)
- [4] Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum group metals / Eds F. K. Crundwell, M. S. Moats, V. Ramachandran, T. G. Robinson, W. G. Davenport. Elsevier, Oxford, 2011. P. 489–534. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096809-4.10037-1>
- [5] Аналитическая химия металлов платиновой группы / Под ред. Ю. А. Золотова, Г. М. Варшал, В. М. Иванова. М.: КомКнига, 2005. С.162–165.
- [6] Huang Y., Tong Y., Wang C., Tang K., Yang Y. Solvent extraction of palladium (II) with newly synthesized asymmetric branched alkyl sulfoxides from hydrochloric acid // *RSC Adv.* 2015. V. 5. N 81. P. 66376–66383. <https://doi.org/10.1039/C5RA09166G>
- [7] Preston J. S., du Preez A. C. Solvent extraction of platinum group metals from hydrochloric acid solution by dialkyl sulphoxides // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2002. V. 20. N 3. P. 359–374. <https://doi.org/10.1081/SEI-120004810>
- [8] Pan L., Zhang Z. Solvent extraction and separation of palladium(II) and platinum(IV) from hydrochloric acid medium with dibutyl sulfoxide // *Miner. Eng.* 2009. V. 22. N 15. P. 1271–1276. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.07.006>
- [9] Москвин Л. Н., Симанова С. А., Якимова Н. М. Новые возможности экстракции платиновых металлов кислородсодержащими экстрагентами в форме хлорокомплексов // *ЖОХ.* 2012. Т. 82. № 1. С. 11–19 [Moskvin L. N., Simanova S. A., Yakimova N. M. New capabilities in extraction of platinum metal chloride complexes with oxygen-containing extractants // *Russ. J. Gen. Chem.* 2012. V. 82. N 1. P. 9–16. <https://doi.org/10.1134/S1070363212010021>].
- [10] Sun P. P., Lee J. Y., Lee M. S. Separation of Pt(IV) and Rh(III) from chloride solution by solvent extraction with amine and neutral extractants // *Mater. Trans.* 2011. V. 52. N 11. P. 2071–2076. <https://doi.org/10.2320/MATERTRANS.M2011159>
- [11] Lee J.-Y., J. Kumar R., Kim J.-S., Kim D.-J., Yoon H.-S. Extraction and separation of Pt(IV)/Rh(III) from acidic chloride solutions using Aliquat 336 // *J. Ind. Eng. Chem.* 2009. V. 15. P. 359–364. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2008.12.006>
- [12] Jha M. K., Gupta D., Lee J., Kumar V., Jeong J. Solvent extraction of platinum using amine based extractants in different solutions: A Review // *Hydrometallurgy.* 2014. V. 142. P. 60–69. <https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2013.11.009>
- [13] Swain B., Jeong J., Kim S. K., Lee J. C. Separation of platinum and palladium from chloride solution by solvent extraction using Alamine 300 // *Hydrometallurgy.* 2010. V. 104. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2010.03.013>
- [14] Aprahamian V. H., Demopoulos G. P. The Solution chemistry and solvent extraction behaviour of Cu, Fe, Ni, Zn, Pb, Sn, Ag, As, Sb, Bi, Se and Te in acid chloride solutions reviewed from the standpoint of PGM refining // *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 1995. V. 14. N 3–4. P. 143–167. <https://doi.org/10.1080/08827509508914122>
- [15] Назаренко И. И., Ермаков А. Н. Аналитическая химия селена и теллура Сер.: Аналитическая химия элементов. М.: Наука, 1971. С. 149–159.
- [16] Шмидт В. С. Экстракция аминами. М.: Атомиздат, 1970. С. 172–173.
- [17] Rodríguez de San Miguel E., Aguilar J. C., Rodríguez M. T. J., de Gyves J. Solvent extraction of Ga(III), Cd(II), Fe(III), Zn(II), Cu(II), and Pb(II) with ADOGEN 364 dissolved in kerosene from 1–4 mol dm⁻³ HCl media // *Hydrometallurgy.* 2000. V. 57. N 2. P. 151–165. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00111-0](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00111-0)
- [18] Rajua B., Kumarb J. R., Leeb J. Y., Kwoncc H. S., Kantama M. L., Reddya B. R. Separation of platinum and rhodium from chloride solutions containing aluminum, magnesium and iron using solvent extraction and precipitation methods // *J. Hazard. Mater.* 2012. V. 227–228. P. 142–147. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.025>
- [19] Peng C. Yu., Teh-Hua Tsai T. H. Solvent extraction of palladium(II) from acidic chloride solutions using tri-octyl/decyl ammonium chloride (Aliquat 336) // *Desalination Water Treat.* 2013. V. 52. P. 1101–1108. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.826616>
- [20] Nguyen T. N., Sonu C. H., Lee M. S. Separation of platinum (IV) and palladium (II) from concentrated hydrochloric acid solution by mixtures of amines with neutral extractants // *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. V. 32. P. 238–245. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.08.022>
- [21] Pasdar H., Saghavaz B. H., Fallah Z., Shahi M., Davallo M. Liquid-liquid extraction of palladium (II) in acids chloride solution using tri-n-octylamine // *ASRJETS.* 2017. V. 38. N 1. P. 258–264.
- [22] Jaree A., Khunphakdee N. Separation of concentrated platinum(IV) and rhodium(III) in acidic chloride solution via liquid–liquid extraction using tri-octylamine // *J. Ind. Eng. Chem.* 2011. V. 17. P. 243–247. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.02.013>
- [23] Lee J.-Y., Kumar J. R., Kim J.-S., Park H.-K., Yoon H.-S. Liquid–liquid extraction/separation of platinum(IV) and rhodium(III) from acidic chloride solutions using tri-iso-octylamine // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 168. P. 424–429. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.056>