

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ И ОТДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ(II) ИЗ МОДЕЛЬНОГО СОЛЯНОКИСЛОГО РАСТВОРА АФФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА ДИ-Н-ГЕПТИЛСУЛЬФИДОМ И ПЕНКОНАЗОЛОМ

© Р. А. Хисамутдинов, Л. Г. Голубятникова, Ю. И. Муринов

Уфимский институт химии УФИЦ РАН
E-mail: hisam@anrb.ru

Поступила в Редакцию 28 мая 2018 г.

После доработки 14 ноября 2018 г.

Принята к публикации 29 ноября 2018 г.

Предложен экстракционный способ извлечения палладия(II) из модельного «богатого» по палладию солянокислого раствора аффинажного производства. Установлено, что палладий(II) нацело извлекается ди-н-гептилсульфидом и пенконазолом из 3 моль·л⁻¹ солянокислых растворов с высоким солевым фоном, оптимальное время контакта фаз составляет 20 и 5 мин соответственно. В качестве разбавителей реагентов использовали толуол и хлороформ. Для реэкстракции палладия(II) применяли 15%-ный водный раствор аммиака и насыщенный водный раствор роданида натрия. Подобраны оптимальные условия экстракции палладия(II) и его отделения от сопутствующих платины(IV) и меди(II).

Ключевые слова: палладий, экстракция, ди-н-гептилсульфид, пенконазол.

DOI: 10.1134/S0044461819010043

Одной из актуальных и сложных задач современной гидрометаллургии благородных металлов является переработка концентрированных технологических растворов платиноидов. В аффинаже палладия технологические растворы наряду с основным металлом, как правило, содержат другие металлы платиновой группы (МПГ), а также цветные, черные, редкие и другие металлы в широком интервале концентраций. По классическому осадительному методу аффинажа палладий отделяют от других металлов в виде диаминдихлорида, однако этот метод не обеспечивает полноту извлечения металла.

Жидкостная экстракция в гидрометаллургии является перспективным альтернативным технологическим методом, позволяющим эффективно извлекать и селективно разделять МПГ из водных растворов. По сравнению с осадительными методами в аффинаже экстракция не имеет таких недостатков, как значительный расход реагентов, длительность процессов, соосаждение других металлов. Экстракционный метод обеспечивает высокую селективность извлечения, отличается простотой выполнения, высокой производительностью, возможностью автоматизации процессов, многократного использования экстрагентов

и предпочтителен при получении металлов высокой степени чистоты. Применение экстракционного метода в значительной степени определяется наличием современного арсенала доступных экстрагентов и их рациональным выбором при решении каждой конкретной задачи. Однако следует отметить, что не все применяемые в настоящее время экстрагенты обладают высокой эффективностью и избирательностью по отношению к металлам.

В УФИХ РАН за последние десятилетия были исследованы и предложены в качестве эффективных экстрагентов благородных металлов серо-, азот- и сероазотсодержащие реагенты, в том числе впервые синтезированные в институте [1–3]. Изучена экстракция палладия(II) из соляно- и азотнокислых растворов, а также платины(IV), золота(III), родия(III), меди(II) и других металлов из солянокислых растворов некоторыми производными 1,2,4-триазола [4, 5].

Органические сульфиды (диалкилсульфиды R₂S и сульфиды нефти) нашли широкое применение в технологии и анализе благородных металлов. Были разработаны процессы концентрирования и аффинажа палладия из хлоридных и нитратных растворов, а также комплекс экстракционно-инструментальных

методов определения микроколичеств благородных металлов в сложных объектах [6, 7].

В процессах гидрометаллургического передела на аффинажных предприятиях России образуются технологические растворы, представляющие собой концентраты палладия [8]. Наряду с макроосновой (палладием) растворы, как правило, содержат платину, медь и другие благородные, цветные, черные, тяжелые и редкие металлы при высоком солевом фоне и кислотности. Извлечение палладия и его селективное отделение от сопутствующих металлов из таких растворов является весьма актуальной технологической проблемой.

Целью настоящего исследования являлась разработка экстракционного метода отделения палладия(II) от платины(IV) и меди(II) ди-н-гептилсульфидом и (RS)-1-[2-(2,4-дихлорфенил)пентил]-1Н-1,2,4-триазолом из модельного «богатого» по палладию раствора аффинажного производства.

Экспериментальная часть

Для работы был приготовлен раствор, упрощенно моделирующий концентрат технологического раствора аффинажного производства, содержащий палладий $120.0 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, платину $30.7 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ и медь $1.76 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ в $3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HCl}$. Солевой фон составлял $60.0 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaCl}$. Модельный раствор готовили растворением навесок гексахлороплатиновой кислоты $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («чистый»), хлорида палладия PdCl_2 («чистый»), хлорида меди $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), а также хлорида натрия (х.ч.) в растворе соляной кислоты (х.ч.).

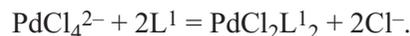
В качестве экстрагентов металлов использовали $2.3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (60 об%) раствор ди-н-гептилсульфида (реагент L^1) и $2.0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (56 об%) раствор (RS)-1-[2-(2,4-дихлорфенил)пентил]-1Н-1,2,4-триазола (пенконазол, реагент L^2). Данные реагенты являются продуктами крупнотоннажного производства и полностью удовлетворяют требованиям, предъявляемым к промышленным экстрагентам. Характеристика реагентов и их физико-химические свойства приведены в работах [3, 9]. Разбавителями реагентов являлись толуол («чистый») и хлороформ (х.ч.).

Экстракцию проводили в стеклянных термостатируемых делительных воронках емкостью 10 мл при $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$. В процессе экстракции образования третьей фазы не наблюдали, расслоение фаз после прекращения перемешивания происходило в пределах 5 мин. По завершении экстракции рафинаты отделяли от экстрактов и анализировали на содержание металлов. Для реэкстракции палладия(II) использовали 15%-ный водный раствор аммиака и насыщенный во-

дный раствор роданида натрия (х.ч.). Концентрацию металлов платиновой группы в исходных модельных растворах и рафинатах определяли на атомно-абсорбционном спектрометре SensAA фирмы GBC в пламени ацетилен–воздух (лампы с полым катодом из анализируемых металлов, аналитическая длина волны при определении палладия 247.6 нм, платины 265.9 нм, меди 324.7 нм), а в экстрактах — по разнице концентраций в исходном растворе и рафинатах. Ошибка определения не превышала 5 отн%.

Обсуждение результатов

Предварительными опытами было установлено, что экстракционное равновесие при извлечении палладия(II) реагентом L^1 (разбавитель — толуол) составляет не более 20 мин. Палладий(II) извлекается по координационному механизму с образованием дисольвата вследствие замещения хлор-ионов на донорные атомы серы реагента:



Согласно стехиометрии реакции для извлечения палладия из 1 мл модельного раствора, содержащего 0.12 г ($0.0011 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) палладия, требуется 0.52 г ($0.0022 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) реагента L^1 . На практике экстракцию палладия(II) проводили $2.3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (5%-ный избыток) раствором реагента при соотношении водной и органической фаз, равном 1:3, и времени контакта фаз 20 мин. В данных условиях палладий(II) экстрагировался количественно [$E_{\text{Pd(II)}} = 100\%$], а сопутствующие ему платина(IV) и медь(II) полностью оставались в водном растворе, о чем свидетельствуют результаты анализа рафината. Низкая скорость экстракции платины(IV) органическими сульфидами определяется малой скоростью замещения хлор-ионов в кинетически инертном ионе PtCl_6^{2-} .

При концентрировании металла-макроосновы особое значение имеет его полнота реэкстракции. Опыты показали, что палладий(II) из органической фазы количественно [степень реэкстракции $E_{\text{Pd(II)}} = 100\%$] реэкстрагируется 15%-ным водным раствором аммиака (соотношение водной и органической фаз 1:1). Из рафината в дальнейшем палладий можно осадить, например, раствором соляной кислоты в форме $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$.

Аналогичный эксперимент по экстракционному отделению палладия(II) был проведен с использованием в качестве разбавителя хлороформа. Полученные результаты показали, что при применении хлороформа коэффициент разделения $\alpha_{\text{Pd/Pt,Cu}}$ не менее $22 \cdot 10^3$.

На основании полученных результатов, реагент L¹ может быть рекомендован для применения в классической экстракционной схеме аффинажа для извлечения палладия(II) из технологических растворов и его селективного отделения от платины(IV) и меди(II), а толуол и хлороформ — в качестве разбавителей.

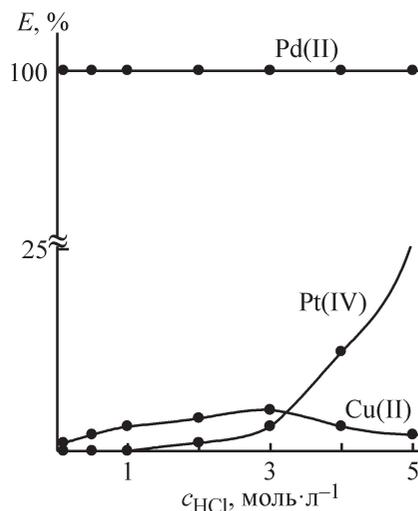
При подборе соответствующих условий в качестве экстрагентов могут быть также успешно использованы, например, дигексил- или диоктилсульфид.

Таким образом, диалкилсульфиды являются оптимальными экстрагентами палладия, успешно вписавшимися в классическую схему аффинажа, и могут применяться не только при переработке «бедных» растворов, в том числе сточных вод, но и «богатых» палладиевых растворов аффинажного производства.

В отличие от диалкилсульфидов производные 1,2,4-триазола в гидрометаллургии благородных металлов в качестве экстрагентов не применяются. Ранее было установлено, что 1-{[2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-ил]-метил}-1Н-1,2,4-триазол, (RS)-1-(4-хлорфенил)-4,4-диметил-3-(1Н-1,2,4-триазол-1-ил-метил)-пентан-3-ол и (RS)-1-[2-(2,4-дихлорфенил)пентил]-1Н-1,2,4-триазол (реагент L²) являются перспективными экстрагентами и в оптимальных условиях эффективно извлекают некоторые благородные, черные и цветные металлы из азотно- и солянокислых растворов [9].

На примере реагента L² была исследована возможность экстракции палладия(II) из изучаемого модельного технологического раствора. Зависимости степени извлечения металлов данным реагентом от концентрации соляной кислоты в водной фазе представлены на рисунке.

Из зависимостей следует, что палладий(II) эффективно извлекается реагентом L² в широком интервале концентраций кислоты в водной фазе (0.1–5 М HCl). В данных условиях реагент образует солянокислую соль вследствие протонирования атома азота в 4-м положении 1,2,4-триазольного кольца, и экстракция протекает по механизму межфазного анионного обмена [10]. В отличие от палладия(II) медь(II) не извлекается в широком интервале кислотности водной фазы, а степень извлечения платины(IV) с повышением кислотности более 3 М HCl незначительно возрастает. Поэтому в области 0.1–3 М HCl при времени контакта фаз не более 5 мин палладий(II) можно селективно отделить от меди(II) и платины(IV). При повышении кислотности рафината после отделения палладия(II) до 4–6 М HCl и времени контакта 20 мин платину(IV) можно селективно отделить данным реагентом от меди(II) [11].



Зависимость степени извлечения палладия(II), платины(IV) и меди(II) реагентом L² от кислотности водной фазы при времени контакта фаз 5 мин.

$$c_{\text{Pd(II)}} = c_{\text{Pt(IV)}} = 0.011 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, c_{\text{L}^2} = 0.025 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, \\ c_{\text{Cu(II)}} = 0.020 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, c_{\text{L}^2} = 0.060 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Экстракцию палладия(II) из 3 М солянокислого модельного технологического раствора 2 М раствором реагента L² в толуоле осуществляли при соотношении водной и органической фаз, равном 1:1. Оптимальная концентрация реагента L² была рассчитана на основании механизма экстракции, свидетельствующего, что извлекаемой формой является ионный ассоциат (HL²)₂PdCl₄.

За одну ступень экстракции при времени контакта фаз 5 мин степень извлечения палладия(II) составила 93%, а платина(IV) и медь(II) полностью остались в водной фазе. После разделения фаз из экстракта палладий(II) реэкстрагировали насыщенным водным раствором роданида натрия (соотношение водной и органической фаз 20:1, время контакта фаз 3 мин). Степень реэкстракции иона металла составила не менее 99.5%.

Для доизвлечения палладия(II) из образовавшегося рафината была проведена вторая ступень экстракции. Использовали свежую порцию реагента L², процесс осуществляли при соотношении водной и органической фаз, равном 2:1, и времени контакта фаз 5 мин. По результатам анализа в рафинате после второй ступени экстракции палладий(II) не был обнаружен. Полученный рафинат, содержащий только платину(IV) и медь(II), может быть в дальнейшем переработан по классической экстракционной схеме, а другие сопутствующие металлы — компоненты промышленного технологического раствора — могут быть отделены на стадиях реэкстракции и промывки экстракта.

Следовательно, при использовании толуола в качестве разбавителя в изучаемых условиях экстракции полностью извлечь палладий(II) за одну ступень невозможно, поэтому с целью изучения возможности одноступенчатого отделения палладия(II) из концентрата был использован в качестве разбавителя реагента хлороформ. Аналогичный вышеописанному эксперимент по извлечению палладия(II) из модельного концентрата с применением раствора реагента L² в хлороформе показал, что при соотношении водной и органической фаз, равном 1:1, и времени контакта фаз 5 мин за одну ступень степень экстракции палладия(II) составила не менее 99,8%, а платина(IV) и медь(II) полностью остались в водной фазе. Следовательно, замена разбавителя в экстракционной системе позволяет оптимизировать технологическую задачу и отделить палладий(II) всего за одну ступень, что технологически рационально и экономически выгодно. Несмотря на то что в гидрометаллургии хлорсодержащие разбавители реагентов обычно не применяются, данное соединение можно рекомендовать как альтернативное, с помощью которого можно упростить процесс разделения, например, в экстракторах закрытого типа.

Таким образом, сложная проблема извлечения палладия(II) из высококонцентрированных технологических растворов может быть решена экстракционным методом с применением доступных серо- и азотсодержащих реагентов.

Выводы

Предложен экстракционный метод для селективного извлечения палладия(II), макроосновы модельного солянокислого концентрата аффинажного производства, с применением ди-н-гептилсульфида и (RS)-1-[2-(2,4-дихлорфенил)пентил]-1H-1,2,4-триазола и одновременным отделением его от платины(IV) и меди(II). Использование производного 1,2,4-триазола приемлемо вписывается в классическую экстракционную схему на стадии отделения палладия. Из экстрактов палладий(II) может быть нацело реэкстрагирован раствором аммиака или насыщенным водным раствором роданида натрия, а реагенты после промывки использованы повторно.

Работа выполнена по теме госзадания «Комплексообразование моно- и полидентатных сера-азотсодержащих соединений с ионами металлов и фармаконами» № АААА-А17-117011910033-1.

Список литературы

- [1] Афзалетдинова Н. Г., Муринов Ю. И. // ЖНХ. 2014. Т. 59. № 1. С. 99–106 [Afzaletdinova N. G., Murinov Yu. I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. N 12. P. 1597–1603].
- [2] Анпилогова Г. Р., Хисамутдинов Р. А., Голубятникова Л. Г., Муринов Ю. И. // ЖОХ. 2017. Т. 87. № 1. С. 138–144 [Anpilogova G. R., Khisamutdinov R. A., Golubyatnikova L. G., Murinov Yu. I. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. N 1. P. 132–138].
- [3] Голубятникова Л. Г., Анпилогова Г. Р., Хисамутдинов Р. А., Муринов Ю. И. // ЖОХ. 2012. Т. 82. № 2. С. 315–321 [Golubyatnikova L. G., Anpilogova G. R., Khisamutdinov R. A., Murinov Yu. I. // Russ. J. Gen. Chem. 2012. V. 82. N 2. P. 310–316].
- [4] Голубятникова Л. Г., Хисамутдинов Р. А., Лобов А. Н., Муринов Ю. И. // ЖНХ. 2013. Т. 58. № 4. С. 558–565 [Golubyatnikova L. G., Khisamutdinov R. A., Lobov A. N., Murinov Yu. I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. N 4. P. 491–498].
- [5] Анпилогова Г. Р., Хисамутдинов Р. А., Голубятникова Л. Г., Муринов Ю. И. // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 2. С. 195–201 [Anpilogova G. R., Khisamutdinov R. A., Golubyatnikova L. G., Murinov Yu. I. // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. N 2. P. 206–211].
- [6] Бухбиндер Г. Л., Корда Т. М., Демидова М. Г., Гуськова Е. А., Торгов В. Г. // ЖАХ. 2009. Т. 64. № 6. С. 611–619 [Bukhbinder G. L., Korda T. M., Demidova M. G., Gus'kova E. A., Torgov V. G. // J. Analyt. Chem. 2009. V. 64. N 6. P. 593–601].
- [7] Торгов В. Г., Корда Т. М., Демидова М. Г., Гуськова Е. А., Бухбиндер Г. Л. // ЖАХ. 2009. Т. 64. № 9. С. 901–909 [Torgov V. G., Korda T. M., Demidova M. G., Gus'kova E. A., Bukhbinder G. L. // J. Analyt. Chem. 2009. V. 64. N 9. P. 877–885].
- [8] Сидоренко Ю. А. // ЖРХО им. Д. И. Менделеева. 2006. Т. L. № 4. С. 6–12.
- [9] Голубятникова Л. Г., Мулагалеев Р. Ф., Хисамутдинов Р. А., Муринов Ю. И. // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 9. С. 1221–1225 [Golubyatnikova L. G., Mulagaleev R. F., Khisamutdinov R. A., Murinov Yu. I. // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 9. P. 1475–1479].
- [10] Хисамутдинов Р. А., Муринов Ю. И., Шитикова О. В. // ЖНХ. 2007. Т. 52. № 6. С. 1041–1050 [Khisamutdinov R. A., Murinov Yu. I., Shitikova O. V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. N 6. P. 696–978].
- [11] Хисамутдинов Р. А., Анпилогова Г. Р., Голубятникова Л. Г., Байкова И. П., Муринов Ю. И. // ЖНХ. 2012. Т. 57. № 1. С. 128–135 [Khisamutdinov R. A., Anpilogova G. R., Golubyatnikova L. G., Baikova I. P., Murinov Yu. I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. N 1. P. 120–127].