

6/2006 «Вестник МИТХТ»

**Химия и технология неорганических материалов.****ПОБЕДИТЕЛИ КОНКУРСА МОЛОДЫХ ИССЛЕДОВАТЕЛЕЙ В ОБЛАСТИ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ****Е.В. Волчкова,  
Т.М. Буслаева****ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
ЭКСТРАКЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ  
ПАЛЛАДИЯ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ  
РАСТВОРОВ ОКСИОКСИМАМИ И ИХ  
СМЕСЯМИ**

УДК 546.9

**И**сследована экстракция Pd(II) и сопутствующих элементов из растворов HCl 5-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-2-оксибензофеноноксимом (АБФ) и смесями, содержащими оксиоксими в керосине. Предложена технологическая схема селективного извлечения Pd из растворов HCl с использованием АБФ.

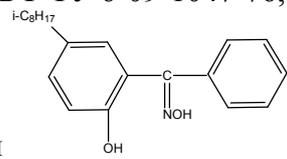
Палладий и палладийсодержащие материалы, благодаря уникальным свойствам, находят широкое применение в различных областях промышленности, в науке и технике. Обеспечение

необходимой потребности в палладию и его соединениях возможно при условии внедрения в производство высокоэффективных технологических процессов получения аффинированного металла. Одним из способов извлечения, концентрирования и разделения близких по свойствам элементов является экстракция. В рамках данной работы для извлечения Pd(II) из растворов сложного солевого состава были выбраны реагенты класса оксиоксимов и смеси на их основе.

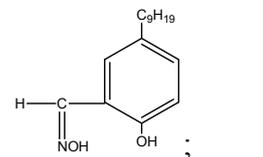
Экстрагентами служили:

три-н-октиламин (ТОА) марки «Registered» (Швейцария), ТБФ ТУ 6-09-1047-76,

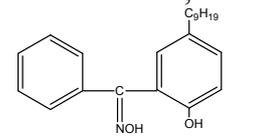
АБФ – 5-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-2-оксибензофеноноксим



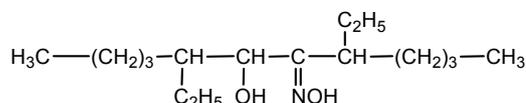
Акорга Р-50– 5-нонил-2-гидроксибензальоксим



LIX 64N – физическая смесь LIX 65N



и LIX 63



В качестве исходных веществ в работе использовали Na<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>]·3H<sub>2</sub>O (ТУ 6-09-05-576-89); K<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] (ТУ 6-09-05-688-77) – квалификации «чистый»; соединения K<sub>2</sub>[OsCl<sub>6</sub>], (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[Os<sub>2</sub>OCl<sub>10</sub>]·H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>[RuCl<sub>6</sub>], K<sub>4</sub>[Ru<sub>2</sub>OCl<sub>10</sub>]·H<sub>2</sub>O, K<sub>3</sub>[RhCl<sub>6</sub>] получали по методикам [1].

Опыты по экстракции проводили в градуированных пробирках с пришлифованными пробками при комнатной температуре, перемешивание происходило вручную, соотношение объемов фаз при

экстракции и реэкстракции составляло 1:1.

Анализ водных растворов проводили спектрофотометрическим [2 - 6] и атомно-абсорбционным (на приборе Hitachi 508) методами.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов записывали на спектрофотометре UV-Visible «HELIOS» в области 200-800 нм. ИК спектры поглощения твердых образцов в диапазоне частот 4000-200 см<sup>-1</sup> регистрировали на спектрофотометре Specord M 80 и ИК-

Фурье спектрометре Eq.55 фирмы Bruker.

Представлялось целесообразным сопоставить значения  $D_{Pd}$  при его экстракции 25%-ным раствором АБФ в керосине и другими N- и P - содержащими реагентами в равных условиях. Полученные данные суммированы в табл. 1.

Предварительными опытами было показано, что постоянные значения коэффициентов распределения Pd(II) ( $D_{Pd}$ ) при экстракции из солянокислых растворов 10% -ными растворами АБФ в керосине достигаются за 5 - 10 мин, поэтому время контакта фаз выбрано равным 10 мин.

Таблица 1. Данные по экстракции Pd(II) из солянокислых и азотнокислых растворов различными классами экстрагентов (экстрагенты – 25% об. растворы в керосине,  $C_{Pd}^{исх}=2 \cdot 10^{-3}$  моль/л).

Экстрагент Т	Солянокислые растворы				Азотнокислые растворы			
	0.1 М		Выдерж. 2 часа при 75° С		0.1 М		4.0 М	
	$C_{Pd}^{кон}$ водн, мг/л	$D_{Pd}$						
ТБФ	193.0	0.04	194.0	0.03	-	-	-	-
ТОФО	4.0	49.0	24.0	7.33	не обн.	>1000	6.0	32.33
ГБТА	130.0	0.54	134.0	0.49	5.0	39.0	118.0	0.70
Acorga P 50	27.0	6.41	69.0	1.90	не обн.	>1000	не обн.	>1000
LIX 64 N	не обн.	>1000	не обн.	>1000	не обн.	>1000	3.0	65.67
АБФ	не обн.	>1000						
ДЭЭГФК	2.0	99.0	8.0	24.0	2.0	99.0	2.0	99.0

Как явствует из табл. 1, для оксиоксимов, независимо от их строения (Acorga P-50, LIX 64N, АБФ) наблюдаются наиболее высокие среди рассмотренных экстрагентов значения  $D_{Pd}$  (>1000), что свидетельствует об их высокой эффективности. Достаточно высокое извлечение Pd(II) обеспечивают уже 2 -

5% об. растворы оксиоксимов ( $D_{Pd} > 10$ ).

На рис. 1 приведена зависимость степени извлечения Pd(II) ( $C_{Pd}^{исх} = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л) от концентрации HCl при его экстракции различными экстрагентами, откуда видно, что величина степени извлечения Pd(II) индивидуальными реагентами зависит от кислотности исходного водного раствора.

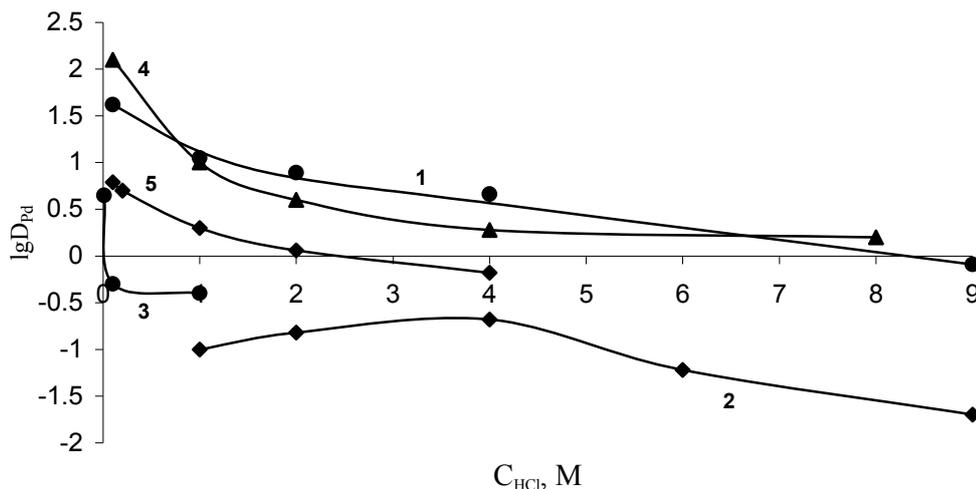


Рис. 1. Влияние кислотности водной фазы на экстракцию Pd(II) ( $C_{Pd}^{исх} = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л) различными экстрагентами: 1 – 5% ТОА+9% ИОС в гептане; 2 – 5% ТБФ в гептане; 3 – 25 % ГБТА в керосине; 4 – 10% АБФ в керосине; 5 – 15% Acorga P-50 в керосине.

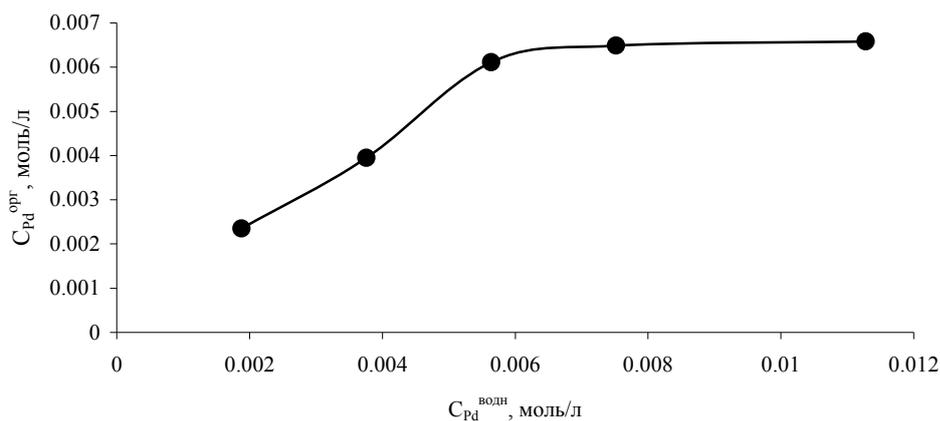


Рис. 2. Изотерма экстракции Pd(II) из 1.0 М HCl 10% - ным (об.) раствором АБФ в керосине.

На рис. 2 изображена изотерма экстракции Pd(II) из 1 М HCl 10%-ным раствором АБФ в керосине. Насыщение экстрагента в выбранных условиях достигается при концентрации Pd в водной фазе 0.7 - 0.8 г/л.

Далее были выполнены опыты по экстракции Pd(II) из растворов смесями на основе оксиоксимов в керосине или гептане следующего состава (концентрации даны в об.%):

10÷15% АБФ + 4÷7 ТАА + 8÷10% ИОС (смесь 1);

10÷15% АБФ + 5÷7% ТБФ (смесь 2);

10÷15% Acorga P-50 + 5÷7% ТОА + 8÷10% ИОС (смесь 3);

10÷15% Acorga P-50 + 8÷10% ГБТА + 8÷10% ИОС (смесь 4).

Опыты показали, что  $D_{Pd}$  мало зависит от концентрации HCl (0.5 - 8 М). При этом обеспечивается извлечение Pd до 99.9 %.

Из полученных экспериментальных зависимостей экстракции Pd(II) смесями 1 - 4 от концентрации HCl в исходных растворах (табл. 2) видно, что степень извлечения металла, независимо от концентрации кислоты, остается выше 99%. Этот факт обуславливает целесообразность использования смесей для извлечения Pd(II) из концентрированных по кислоте растворов.

Таблица 2. Экстракция Pd(II) из растворов HCl смесями 1 - 4 ( $C_{Pd}^{исх} = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л).

$C_{HCl}$ , М	Смесь 1		Смесь 2		Смесь 3		Смесь 4	
	E, %	$D_{Pd}$						
0.5	99.7	332.3	99.9	999.0	99.9	999.0	99.8	499.0
1.0	99.4	165.7	≥99.9	1000	99.9	999.0	99.9	999.0
2.0	99.2	124.0	99.5	199.0	98.9	89.9	99.8	499.0
4.0	98.3	57.8	99.3	141.9	99.5	199.0	99.7	332.3
8.0	99.4	165.7	99.3	141.9	99.6	249	99.5	199.0

При выборе состава смеси важно правильно подобрать не только состав смеси, но и концентрации компонентов, входящих в нее. В табл. 3 представлены данные по экстракции Pd(II) из солянокислых растворов смесью 2 в зависимости от концентрации ТБФ в органической фазе.

Как видно из табл. 3, уменьшение содержания ТБФ в смеси 2 от 20% до 5% незначительно сказывается на степени извлечения Pd, и при минимальном содержании ТБФ оно остается выше 99%. Поэтому с точки зрения экономии целесообразно проводить экстракцию смесью, в которой содержание ТБФ равно 5% об.

Таблица 3. Данные по экстракции Pd(II) из растворов HCl в зависимости от концентрации ТБФ в смеси 2\*.

Содержание ТБФ в смеси, % об.	Концентрация HCl, М				
	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0
20	99.5/ 99.0	99.0/ 99.9	99.5/ 99.0	99.9/ 99.9	99.9/ 99.9
10	97.0/ 97.5	97.4/ 97.0	96.6/ 97.0	95.6/ 96.0	97.4/ 97.5

\* приведены результаты параллельных опытов

Обнаружен синергетный эффект при экстракции Pd(II) смесями 2 и 3. Коэффициент синергетности рассчитывали по формуле:

$$S = \lg(D_{Pd}^{эксп.}/D_{Pd}^{расч.}),$$

где  $D_{Pd}^{эксп.}$  и  $D_{Pd}^{расч.}$  – полученный экспериментально и рассчитанный (из предположения аддитивности), соответственно, коэффициенты распределения. Рассчитанные коэффициенты синергетности при экстракции из 1 М HCl равны 2.0 (смесь 2) и 1.9 (смесь 3).

Обнаружено, что смеси реагентов обладают высокой (>2 г/л) емкостью по палладию, что следует из представленных на рис. 3 изотерм экстракции. Ни в одной из взятых систем не достигнуто насыщение органической фазы, что очень важно при переработке вторичного сырья, характеризующегося высоким содержанием драгоценного металла. Максимальная емкость по палладию наблюдается при использовании смеси 3.

Исходя из выше приведенных зависимостей степени извлечения Pd(II) в

органическую фазу при экстракции его оксиосолями от концентрации HCl (рис. 1), можно предположить, что возможна реэкстракция ценного компонента из органической фазы в водную достаточно концентрированными (6 - 8 М) растворами HCl. Однако оказалось, что при реэкстракции Pd(II) из органической фазы, полученной при экстракции из раствора 0.1 М HCl 25% -ным АБФ в керосине, 6 М HCl степень извлечения в водную фазу составляет 55.9%. В случае реэкстракции концентрированным раствором аммиака  $D_{Pd}$  составил 0.03. Очевидно, таким образом, что количественного перехода Pd(II) в водную фазу не происходит.

Обнаружено, что палладий на >95% реэкстрагируется из органических фаз, полученных в результате экстракции его из 0.1 М HCl 10% -ным АБФ в керосине, 10% -ными водными растворами тиомочевин и тиоцианата аммония. При этом в процессе реэкстракции происходит образование комплексов состава  $[Pd(Thio)_4]^{2+}$  и  $[Pd(SCN)_4]^{2-}$ , соответственно [7].

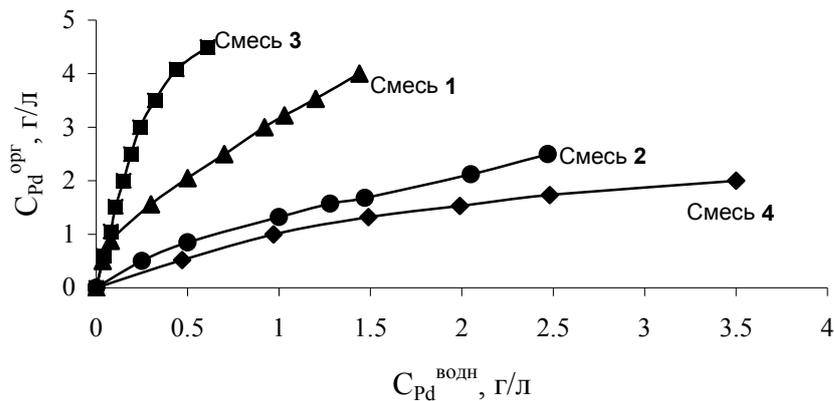


Рис. 3. Изотермы экстракции Pd(II) из HCl растворов смесями экстрагентов.

Раствор 6 М HCl практически нацело реэкстрагирует Pd(II) из органической фазы, полученной при экстракции смесью 4. Степень реэкстракции палладия из органических фаз, образующихся при

экстракции смесями 2 и 3, 6 М HCl составляет: 30% для смеси 2 и 60% - для смеси 3. Для смеси 1 вне зависимости от концентрации HCl как реэкстрагента переход палладия в водную фазу не

наблюдается (извлечение Pd(II) < 5%). 5 – 10% - ными водными растворами Thio Pd(II) резкстрагируется практически нацело из органических фаз, полученных экстракцией смесями 1 и 3.

С целью изучения процессов комплексообразования Pd(II) с АБФ и смесью 3 были рассмотрены ИК спектры экстрагентов и органических фаз, полученных насыщением или 20% - ного раствора АБФ, или смеси 3 в гептане раствором Pd(II) в форме  $[PdCl_4]^{2-}$  в 1 М HCl. На рис. 4 приведен ИК спектр экстрагента АБФ в гептане и полученного экстракта. Как видно из спектра, полоса при  $1680\text{ см}^{-1}$ , отнесенная в соответствии с литературными данными [9-11] к колебаниям  $\nu(CN)$  в экстрагенте (АБФ), в ИК спектре экстракта сдвигается в длинноволновую область на  $50\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о координации лиганда через атом азота. Смещение  $\nu(NOH)$  от  $1170\text{ см}^{-1}$  до  $1140\text{ см}^{-1}$  в экстракте в длинноволновую область является следствием уменьшения прочности связи

N–OH в результате комплексообразования. На образование хелата указывает наличие в длинноволновых ИК спектрах полос при  $271$  и  $365\text{ см}^{-1}$ , отнесенных к колебаниям Pd – O и Pd – N, соответственно [10, 12].

Аналогичные изменения наблюдаются в ИК спектре поглощения экстракта Pd(II), образованного смесью 3 (рис. 5): полоса  $\nu(CN)$  незначительно сдвигается в низкочастотную область (для экстрагента она лежит при  $1630\text{ см}^{-1}$ , для экстракта – при  $1624\text{ см}^{-1}$ ). В длинноволновой области проявляются колебания связей Pd–O ( $252 - 308\text{ см}^{-1}$ ) и Pd–N ( $396\text{ см}^{-1}$ ). Ввиду высокой интенсивности полос валентных колебаний гидроксогруппы  $\nu(OH)$  молекулы Acorga P-50 в области  $3400-3100\text{ см}^{-1}$  идентифицировать полосу валентных колебаний NH-группы ( $\nu(NH)$ ), вовлеченной в образование внутримолекулярной водородной связи, не удалось. Известно [12], что для индивидуального комплекса  $(TOAH)_2[PdCl_4]$  она лежит при  $3000\text{ см}^{-1}$ .

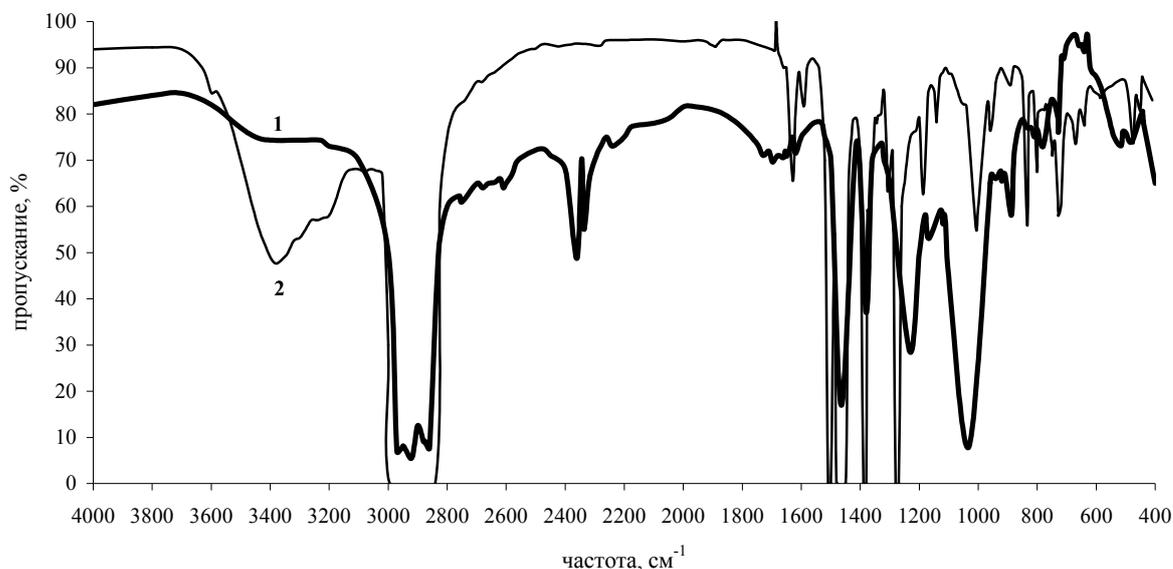
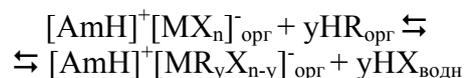


Рис. 4. ИК спектры растворов АБФ (1) и экстракта палладия(II) (2).

Полоса поглощения в ЭСП экстракта при  $476\text{ нм}$  отвечает d-d - переходу для комплекса  $[PdCl_4]^{2-}$ .

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно с достаточной степенью достоверности полагать, что синергизм экстракции выбранной смесью обусловлен замещением в экстрагируемом комплексе неорганического лиганда органическим (молекулой оксиосима) с последующей экстракцией вновь образованного

комплекса солью амина и описывается в общем виде уравнением:



где  $[AmH]^+$  - органический катион; HR – катионообменный экстрагент; X – анион минеральной кислоты.

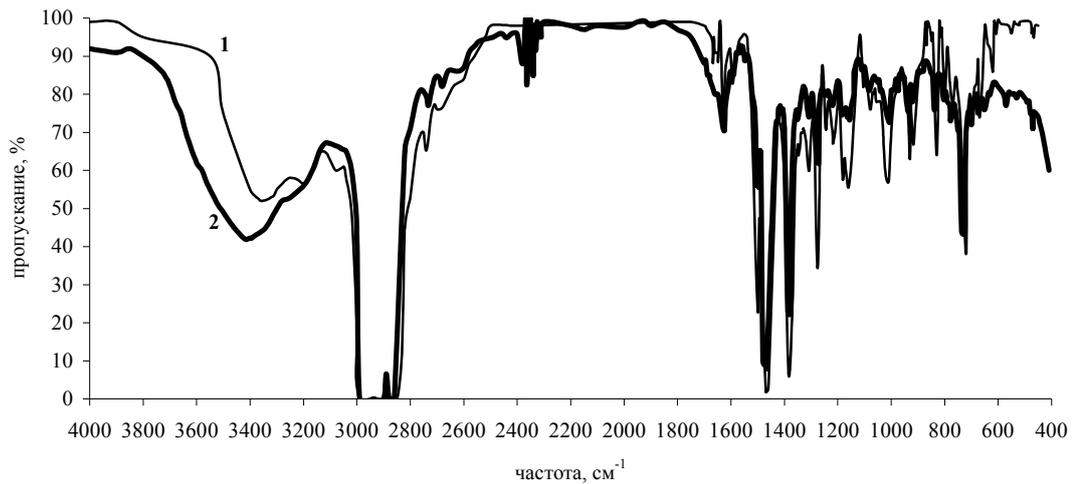


Рис. 5. ИК спектры растворов смеси 3 (1) и экстракта палладия(II) (2).

Применение экстракционного метода для извлечения Pd(II) в технологии требует знания поведения сопутствующих ему элементов. Нередко в технологических растворах, образующихся при переработке вторичного сырья, наряду с Pd(II), присутствуют комплексы и других платиновых металлов.

Исследование экстракции хлорокомплексов Pt(IV), Os(IV), Ru(IV) и Rh(III) из индивидуальных солянокислых растворов 25% об. растворами АБФ в керосине в интервале кислотности 0.1 - 4.0 М HCl показали, что  $D_{Pt}$ ,  $D_{Os}$ ,  $D_{Ru}$  равны 0.01-0.001 и  $D_{Rh} < 0.001$ .

Из 0.1 М HCl Pd(II) в присутствии Pt(IV) и Rh(III) ( $C_{Pd}^{исх}=0.2$  г/л;  $C_{Pt}^{исх}=0.08$  г/л;  $C_{Rh}^{исх}=0.02$  г/л) экстрагируется 10% - ным раствором АБФ в керосине фактически количественно ( $D_{Pd} > 1000$ ), независимо от содержания Pt и Rh в исходном растворе.

Найдено, что Rh(III) из раствора практически не извлекается ( $D_{Rh} < 0.001$ ), Pt(IV) извлекается с коэффициентом распределения равным 0.23. Следовательно, отделение Pt(IV) от Pd(II) следует вести в процессе реэкстракции. Исследование экстрактов, содержащих совместно с Pd(II) Pt(IV), показали, что платина 10% - ным водным раствором Thio не реэкстрагируется.

Изучена экстракция Pd(II) из 0.1 М HCl 10% - ным АБФ в керосине в присутствии хлоридов Ni(II), Co(II), Zn(II), Al(III), Cu(II), Fe(II) и (III). Концентрация Pd во всех опытах составляла 0.2 г/л, прочих

металлов – 1 г/л. Согласно проведенным экспериментам, оказалось, что ни один из взятых металлов не экстрагируется АБФ, за исключением меди ( $D_{Cu}=0.75$ ) [8]. Поэтому была исследована реэкстракция Pd(II) и Cu(II) при их совместном присутствии из органических фаз, полученных в результате экстракции модельных растворов 10% - ными водными растворами Thio и  $NH_4SCN$ . Найдено, что Pd(II) реэкстрагируется в водную фазу за одну стадию на 95.6% - Thio, или на 91.0% - 5% - ным раствором  $NH_4SCN$ . Однако одновременно происходит извлечение Cu(II) в водную фазу: 25.6% - Thio; 8.4% - 5%  $NH_4SCN$ . В то же время экспериментально подобраны условия полного отделения меди, заключающиеся в двухкратной промывке органической фазы перед реэкстракцией 2 М  $H_2SO_4$ .

На рис. 5 изображена предложенная нами принципиальная технологическая схема выделения Pd(II) из солянокислых растворов сложного солевого состава.

Экстракцию проводили из модельного раствора, содержащего: Pd(II) 0.2 г/л; Pt(IV) 0.08 г/л; Rh(III) 0.02 г/л; и Ni(II), Co(II), Zn(II), Al(III), Cu(II), Fe(III) и (II) с концентрациями 1.0 г/л в 0.1 М HCl. Так как реэкстракция Pd(II) 10%- ным раствором Thio из полученного экстракта происходит за одну стадию на 95.9%, то реэкстракцию желательно вести в 2 - 3 ступени.

Схема обеспечивает получение палладиевого порошка чистотой 99.9% при извлечении 99.7%.

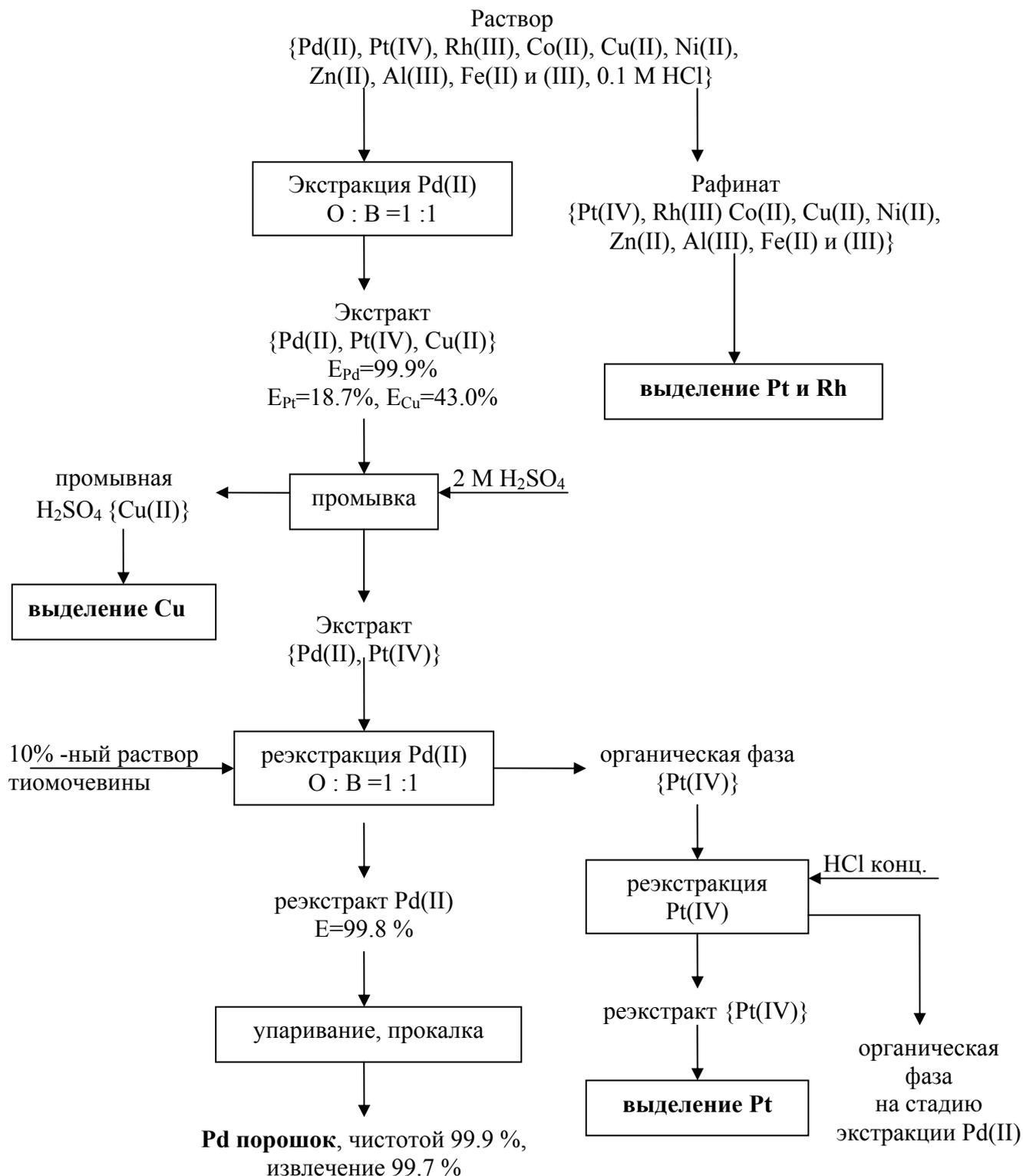


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема получения палладия.

### Выводы

1. Обнаружен синергетный эффект при использовании смеси 2 (оксиосим и анионообменный экстрагент ТОА) и смеси 3 (оксиосим и нейтральный экстрагент ТБФ): коэффициенты синергетности при

экстракции Pd(II) из 1 М HCl равны 1.9 и 2.0, соответственно. Показано, что  $D_{Pd}$  при использовании смесей мало зависит от концентрации HCl и  $HNO_3$ , при этом обеспечивается высокое извлечение ( $D_{Pd}=22\div 1000$ ). Предложен механизм

экстракции Pd(II) смесью 3, заключающийся в замещении в экстрагируемом комплексе неорганических лигандов на молекулы оксиосима (Acorga) с последующим извлечением в органическую фазу комплексов состава (ТOАН)[PdX<sub>n</sub>-yR<sub>y</sub>], где R – Acorga, X – ацидолиганд.

2. Найдено, что из раствора 0.1 М HCl, содержащего хлориды Ni(II), Co(II), Zn(II), Al(III), Cu(II), Fe(II) и (III), а также Pt(IV) и Rh(III) 10% АБФ в керосине ни один из взятых металлов, кроме Cu ( $D_{Cu}=0.75$ ) и Pt

( $D_{Pt}= 0.23$ ) не экстрагируется. За одну ступень экстракции Pd(II) извлекается из растворов сложного солевого состава более чем на 99.9%; за одну стадию реэкстракции 10% -ным раствором Thio в водную фазу извлекается 95.6% Pd(II), при этом Pt(IV) не реэкстрагируется. Отделение Pd от Cu происходит на стадии промывки экстракта H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

3. Предложена принципиальная технологическая схема извлечения Pd(II) из солянокислых растворов с использованием АБФ в качестве экстрагента.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Справочник /Отв. ред. И. И. Черняев. – М.: Наука, 1964. – 339 с.
2. Гинзбург С.И. Аналитическая химия элементов. Платиновые металлы – М.: Наука, 1972. – 612 с.
3. Подчайнова В. Н. //Журн. аналит. химии. – 1958. – Т. 13, № 5. – С. 533 - 537.
4. Файнберг С. Ю. Анализ руд цветных металлов. – М.: Metallurgizdat, 1953. – 832 с.
5. Бабко А. К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. – М.: Высшая школа, 1968. – 495 с.
6. Nielsch, W. // Mikrochim. acta. – 1954. – № 5. – S. 532 - 538.
7. Воробьев-Десятовский Н. В. //Координационная химия. – 1985. – Т. 11, № 10. – С. 1299 - 1328.
8. Травкин В. Ф. Экстракционные методы извлечения меди из растворов. – Алма-Ата: МП «Ракурс», 1992. – 131 с.
9. Буслаева Т. М. // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. – 1994. – № 1. – С. 10 - 14.
10. Lalia-Kantouri M. //Z. anorg. allg. chem. – 1997. – В. 623. – S. 1983 - 1990.
11. Кубасов В. Л. //Цветные металлы. – 1996. – №11. – С. 19 – 21.
12. Сеницын Н. М. //Журн. неорг. химии. – 1990. – Т. 35, № 10. – С. 2543 - 2547.