

УДК 542.61:546.98:547.791

DOI: 10.31040/2222-8349-2020-0-1-72-76

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ, КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ, ПЛАТИНЫ И РОДИЯ ПРОИЗВОДНЫМИ 1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛА ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ АФФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА

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

Многостадийные процессы переработки металлов платиновой группы традиционно включают обогащение измельченных руд, пирометаллургическую обработку медно-никелевых концентратов и гидрометаллургическую переработку для отделения платиноидов от макроосновы, концентрирования, разделения и получения металлов высокой степени чистоты. Классические осадительные методы, широко используемые при аффинаже благородных металлов, вследствие частичной растворимости осаждаемых солей недостаточно эффективны. Сложные задачи по селективному и эффективному извлечению благородных металлов успешно решает метод жидкостной экстракции. Применение экстракции в аффинаже как перспективного метода позволяет перерабатывать не только сложные и большие по объему, но и бедные по содержанию благородных металлов технологические растворы, а также дает возможность максимально доизвлечь и сконцентрировать металлы платиновой группы. С целью полного извлечения палладия и отделения его от платины и родия предложен экстракционный способ переработки «бедного» технологического раствора аффинажного производства для доизвлечения палладия(II) с применением в качестве реагентов (RS)-1-(4-хлорфенил)-4,4-диметил-3-(1Н-1,2,4-триазол-1-ил-метил)-пентан-3-ола и (RS)-1-[2-(2,4-дихлорфенил)пентил]-1Н-1,2,4-триазола. Данные соединения производятся в промышленных масштабах. В оптимальных условиях проведения экстракции при объемном соотношении водной и органической фаз, равном 10:1, температуре 20°C, а также концентрации реагентов 8% масс. при времени контакта фаз не более 5 мин из 0.5, 1.0 и 3.0 моль/л солянокислых растворов за одну ступень палладий(II) количественно извлекается с одновременным концентрированием в 10 раз и селективно отделяется от платины(IV) и родия(III). Повторное использование экстрагентов технологически и экономически выгодно. После промывки органической фазы 0.1 моль/л раствором соляной кислоты реагенты можно использовать для экстракции многократно. В качестве реэкстрагентов палладия(II) применяли 4 моль/л водный раствор аммиака или 1 моль/л раствор тиомочевин в 0.5 моль/л соляной кислоты. Предлагаемые нами реагенты позволяют оптимизировать трудоемкие способы переработки сложных растворов с целью извлечения и разделения целевых металлов.

Ключевые слова: металлы платиновой группы, солянокислые растворы, экстракция, концентрирование, производные 1Н-1,2,4-триазола.

Введение. Металлы платиновой группы (МПГ) широко применяются в различных отраслях промышленности. Ограниченные природные запасы платиноидов, а также их низкое содержание в рудах стимулируют поиск новых высокоэффективных и экономичных технологий извлечения металлов, в том числе из различных видов альтернативного сырья (шламы, отработанное ядерное топливо, выработавшие ресурс катализаторы и др.).

Процессы переработки МПГ являются многостадийными, традиционно включающими обогащение измельченных руд, в том числе флотацией, пирометаллургическую обработку медно-никелевых штейнов и гидрометаллургическую переработку растворов для отделения платиноидов от макроосновы (меди и никеля), концентрирования МПГ, их разделения и аффинажа. Классические осадительные методы, широко используемые при аффинаже МПГ,

ГОЛУБЯТНИКОВА Людмила Григорьевна – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: hisam@anrb.ru

ХИСАМУТДИНОВ Равиль Ахметзянович – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: hisam@anrb.ru

МУРИНОВ Юрий Ильич – д.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: murinov@anrb.ru

вследствие неполного осаждения целевых металлов недостаточно эффективны [1]. Сложные задачи селективного и эффективного извлечения благородных металлов успешно решает метод жидкостной экстракции [2]. Достижения в этой области за последние десятилетия свидетельствуют, что применение экстракции в аффинаже позволяет перерабатывать не только сложные и большие по объему, но и бедные по содержанию целевых металлов технологические растворы и дает возможность максимально доизвлекать и концентрировать МПГ [3]. Несмотря на обширный ассортимент промышленных экстрагентов, их использование не всегда обеспечивает достаточную эффективность и селективность извлечения редких, цветных и благородных металлов. Поэтому поиск и изучение экстракционных свойств новых, недорогих, доступных, эффективных и селективных экстрагентов являются в настоящее время актуальными.

С 2006 г. в УФИХ РАН некоторые производные 1Н-1,2,4-триазола исследуются в качестве экстрагентов благородных, цветных и черных металлов. Изучение экстракции палладия(II), платины(IV), золота(III), иридия(IV), родия(III), рутения(III), меди(II) и других металлов показало, что реагенты данного класса являются высокоэффективными и селективными экстрагентами благородных металлов при извлечении их из соляно- и азотнокислых растворов и удовлетворяют требованиям, предъявляемым к промышленным экстрагентам (низкая растворимость в воде, химическая устойчивость, нетоксичность) [4–6].

Одной из основных проблем в современной гидрометаллургии является полнота извлечения благородных металлов из бедных по содержанию, но больших по объему технологических растворов.

В аффинажном производстве палладий традиционно отделяют от сопутствующих металлов в виде диаминдихлорида палладия, недостатком метода является его неполное осаждение. Экстракционное извлечение палладия нефтяными и индивидуальными органическими сульфидами используется, например, на аффинажных заводах в ЮАР. При этом в экстракции используют 15–20% растворы сульфидов в органических разбавителях. Однако при применении сульфидов при совместном извлечении палладия(II) и золота(III) возникают проблемы с селективностью, что связано с их окислением

до сульфоксидов. Таким образом, стадия технологического передела палладия нуждается в дальнейшем совершенствовании и доработке.

При отделении палладия с использованием классической осадительной схемы переработки МПГ маточные растворы после выделения основного количества палладия осаждением в виде диаминдихлорида представляют собой сложные растворы, содержащие наряду с некоторыми МПГ золото и серебро, цветные и черные металлы, селен, теллур и др. С целью предотвращения возможных потерь платины, палладия и родия из полученных больших водных объемов «бедных» растворов, направляемых в сточные воды, данные металлы следует доизвлекать до предельно допустимой концентрации, не превышающей 1 мг/л.

Экспериментальная часть. В работе изучено извлечение палладия(II), платины(IV) и родия(III) из раствора, моделирующего «бедный» технологический раствор после осаждения палладия в форме диаминдихлорида. Растворы, моделирующие «бедные» технологические растворы и содержащие 212.0 мг/л платины, 344.0 мг/л палладия и 8.2 мг/л родия, приготовлены из гексахлороплатиновой кислоты $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (ч.), хлорида палладия $PdCl_2$ (ч.), хлорида родия $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ (ч.), а также хлорида натрия (х.ч.) в растворах соляной кислоты (х.ч.) 0.5–3.0 моль/л. Солевой фон составлял не более 20 г/л NaCl.

Для решения поставленной задачи нами предлагается экстракционный метод доизвлечения и концентрирования палладия, а также его отделения от сопутствующих металлов.

Для извлечения и концентрирования изучаемых металлов применяли производные 1Н-1,2,4-триазола (рис. 1), являющиеся продуктами многотоннажного производства.

Характеристика реагентов и их физико-химические свойства приведены в работах [5, 7]. В работе использовали 0.25 моль/л растворы реагентов в хлороформе. Исходя из предварительных опытов, данная концентрация реагентов оптимальна для количественного извлечения палладия(II).

Экстракцию металлов из модельных растворов проводили в делительных воронках при соотношении водной и органической фаз (В:О), равном 10:1 при 20°C, образования третьей фазы не происходило. Концентрацию металлов в исходных модельных растворах и рафинатах

определяли атомно-абсорбционным методом на спектрометре SensAA фирмы GBC в пламени ацетилен-воздух (при анализе использовали лампы с полым катодом из анализируемых металлов, аналитическая длина волны при определении палладия 247.6 нм, платины 265.9 нм, родия 343.5 нм), в экстрактах – по материальному балансу (разнице концентраций в исходных растворах и рафинатах). Ошибка определения не превышала 5% отн.

Обсуждение результатов. Результаты опытов показали, что в оптимальных условиях (В:О = 10:1, 20°C, концентрация реагентов 8% масс.) и времени контакта фаз, не превышающем 5 минут, пропиконазол, тебуконазол и пенконазол извлекают палладий(II) из модельных растворов на 100%, однако степень извлечения платины(II) и родия(III) не превышает 3–5% (рис. 2). Следует отметить, что за одну ступень экстракции палладий концентрируется в 10 раз (концентрация палладия(II) в экстрактах составила 3.44 г/л). Солевой фон не подавляет извлечение изучаемых металлов.

С целью возможности многократного применения реагентов была изучена реэкстракция иона металла. В качестве реэкстрагентов палладия(II) применяли 4 моль/л водный раствор аммиака или 1 моль/л раствор тиомочевины в 0.5 моль/л HCl (В:О = 1:1, время контакта фаз 10 мин). Степень реэкстракции за одну ступень не менее 98%. После промывки органической фазы 0.1 моль/л раствором соляной кислоты реагенты можно использовать для экстракции многократно.

Водный раствор, содержащий платину и родий, после отделения от экстракта может поступить на дальнейшую переработку для извлечения платины, например трибутилфосфатом, а родий – на последующее концентрирование.

Заключение. Таким образом, предлагаемый экстракционный способ извлечения палладия позволяет оптимизировать трудоемкую переработку сложных растворов с целью концентрирования и разделения целевых металлов при использовании в качестве экстрагентов перспективных и доступных производных 1Н-1,2,4-триазола.

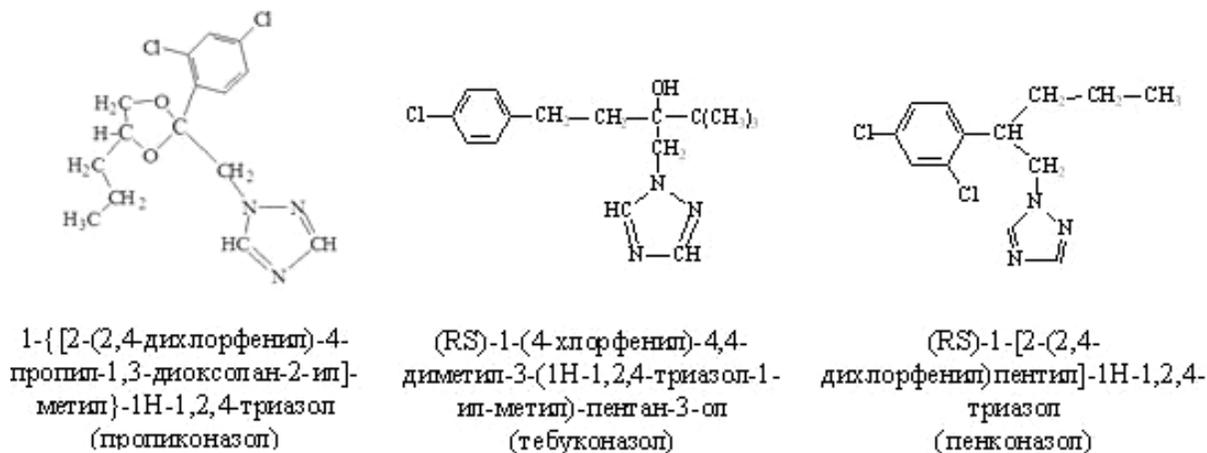


Рис. 1. Структурные формулы производных 1Н-1,2,4-триазола

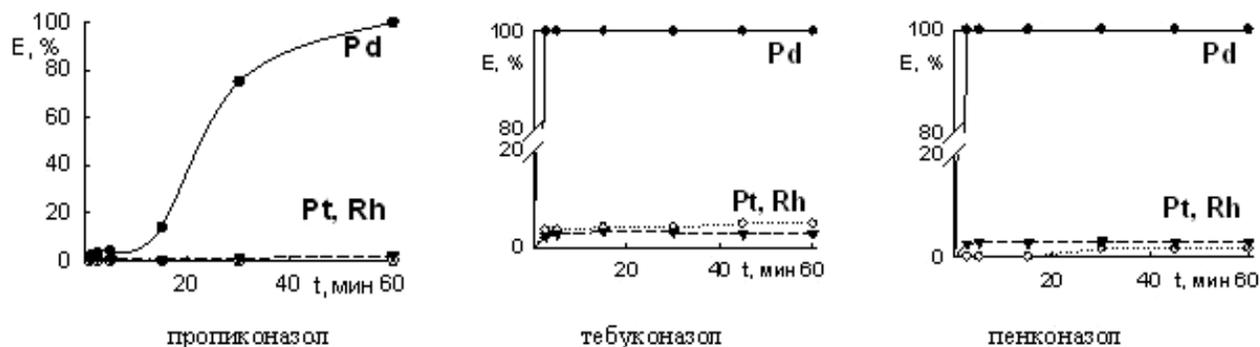


Рис. 2. Экстракционное разделение металлов платиновой группы производными 1,2,4-триазола (20°C, 1 М HCl, 10 г/л NaCl, В:О = 10:1, С_{реагентов} = 8%, разбавитель хлороформ)

Литература

References

1. Barakat M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater // Arab. J. Chem. 2011. V. 4, № 4. P. 361–377. DOI: 10.1016/j.arabjc.2010.07.019.
2. Moyo F., Tandlich R. Mini-review on the use of liquid membranes in the extraction of platinum group metals from mining and metal refinery wastewaters/side-streams // J. Bioremed. Biodeg. 2014. V. 5, № 4. P. 1–12. DOI: 10.4172/2155-6199.1000228.
3. Othman N., Noah N.F.M., Harruddin N., Abdullah N., Bachok S. Selective extraction of palladium from simulated liquid waste solution by emulsion liquid membrane process using D2EHPA as a mobile carrier // J. Technology. 2014. V. 69, № 9. P. 1–4.
4. Anpilogova G.R., Khisamutdinov R.A., Golubyatnikova L.G., Murinov Yu.I. Extraction of palladium(II) with (RS)-1-[2-(2,4-dichlorophenyl)pentyl]-1H-1,2,4-triazole from nitric acid solutions // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87, № 1. P. 132–138. DOI: 10.1134/S1070363217010212.
5. Golubyatnikova L.G., Khisamutdinov R.A., Lobov A.N., Murinov Yu.I. Extraction of gold(III) with (RS)-1-(4-chlorophenyl)-4,4-dimethyl-3-(1H-1, 2,4-triazol-1-yl-methyl)-pentan-3-ol from hydrochloric acid solutions // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58, № 4. P. 491–498. DOI: 10.1134/S0036023613040049.
6. Anpilogova G.R., Khisamutdinov R.A., Golubyatnikova L.G., Murinov Yu.I. Propiconazole and penconazole as effective extractants for selective recovery and concentration of platinum(IV) and palladium(II) from hydrochloric acid solutions formed in leaching of spent aluminoplatinum and aluminopalladium catalysts // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89, № 2. P. 206–211. DOI: 10.1134/S1070427216020075.
7. Golubyatnikova L.G., Anpilogova G.R., Khisamutdinov R.A., Murinov Yu.I. Extraction of hydrochloric and nitric acid with 1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-1,2,4-triazole and (RS)-1-(4-chlorophenyl)-4,4-dimethyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-pentan-3-ol // Russ. J. Gen. Chem. 2012. V. 82, № 2. P. 310–316. DOI: 10.1134/S1070363212020223.

1. Barakat M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. Arab. J. Chem., 2011, vol. 4, no. 4, pp. 361–377. DOI: 10.1016/j.arabjc.2010.07.019.
2. Moyo F., Tandlich R. Mini-review on the use of liquid membranes in the extraction of platinum group metals from mining and metal refinery wastewaters/side-streams. J. Bioremed. Biodeg., 2014, vol. 5, no. 4, pp. 1–12. DOI: 10.4172/2155-6199.1000228.
3. Othman N., Noah N.F.M., Harruddin N., Abdullah N., Bachok S. Selective extraction of palladium from simulated liquid waste solution by emulsion liquid membrane process using D2EHPA as a mobile carrier. Journal Technology, 2014, vol. 69, no. 9, pp. 1–4.
4. Anpilogova G.R., Khisamutdinov R.A., Golubyatnikova L.G., Murinov Yu.I. Extraction of palladium(II) with (RS)-1-[2-(2,4-dichlorophenyl)pentyl]-1H-1,2,4-triazole from nitric acid solutions. Russ. J. Gen. Chem., 2017, vol. 87, no. 1, pp. 132–138. DOI: 10.1134/S1070363217010212.
5. Golubyatnikova L.G., Khisamutdinov R.A., Lobov A.N., Murinov Yu.I. Extraction of gold(III) with (RS)-1-(4-chlorophenyl)-4,4-dimethyl-3-(1H-1, 2,4-triazol-1-yl-methyl)-pentan-3-ol from hydrochloric acid solutions. Russ. J. Inorg. Chem., 2013, vol. 58, no. 4, pp. 491–498. DOI: 10.1134/S0036023613040049.
6. Anpilogova G.R., Khisamutdinov R.A., Golubyatnikova L.G., Murinov Yu.I. Propiconazole and penconazole as effective extractants for selective recovery and concentration of platinum(IV) and palladium(II) from hydrochloric acid solutions formed in leaching of spent aluminoplatinum and aluminopalladium catalysts. Russ. J. Appl. Chem., 2016, vol. 89, no. 2, pp. 206–211. DOI: 10.1134/S1070427216020075.
7. Golubyatnikova L.G., Anpilogova G.R., Khisamutdinov R.A., Murinov Yu.I. Extraction of hydrochloric and nitric acid with 1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-1,2,4-triazole and (RS)-1-(4-chlorophenyl)-4,4-dimethyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-pentan-3-ol. Russ. J. Gen. Chem., 2012, vol. 82, no. 2, pp. 310–316. DOI: 10.1134/S1070363212020223.



**THE EXTRACTION, CONCENTRATION AND SEPARATION OF PALLADIUM,
PLATINUM, AND RHODIUM FROM MODEL SOLUTIONS AFFINAGE PRODUCTION
USING 1H-1,2,4-TRIAZOLE DERIVATIVES**

© L.G. Golubyatnikova, R.A. Khisamutdinov, Yu.I. Murinov

Ufa Institute of Chemistry – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
69, prospect Oktyabrya, 450054, Ufa, Russian Federation

The multistage processes of platinum group metals (PGM) processing usually include the beneficiation of crushed ores, pyrometallurgical processing of copper-nickel concentrates and hydrometallurgical processing to separate of PGM from macrobase, concentrate, separate and produce high-purity metals. The difficult task of selective and efficient extraction of noble metals successfully solve the method of solvent extraction. The use of extraction in refining as a promising method allows you to process not only complex and large in volume, but also technological solutions that are poor in the content of precious metals, and also makes it possible to maximize the extraction and concentration of PGM. For the purpose of complete extraction of palladium and its separation from platinum and rhodium, the extraction method was proposed for processing the poor technological solution of refining production for the extraction of palladium(II) using (RS)-1-(4-chlorophenyl)-4,4-dimethyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-pentan-3-ol and (RS)-1-[2-(2,4-dichlorophenyl)pentyl]-1H-1,2,4-triazole. These compounds are produced on an industrial scale. In optimal conditions for the extraction with a volume ratio of aqueous and organic phases, equal to 10:1, a temperature of 20°C, and with the concentration of reagents 8% by weight, when the contact time of the phases is not more than 5 min from 0.5, 1.0 and 3.0 mol/L hydrochloric acid solutions for one stage, palladium(II) is quantitatively extracted with simultaneous concentration of 10 min. and selectively separated from platinum(IV) and rhodium(III). After washing the organic phase with a 0.1 mol/L solution of hydrochloric acid, the reagents can be used for extraction multiple times. 4 mol/L ammonia aqueous solution or 1 mol/L thiourea solution in 0.5 mol/L hydrochloric acid was used as palladium(II) extractant. Reagents, which were offered by us, allow to optimize time-consuming methods of processing complex solutions in order to extract and separate the target metals.

Key words: platinum group metals, hydrochloric acid solutions, extraction, concentration, 1H-1,2,4-triazole derivatives.