

Н.Д. ДОЛГОВА

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ ТВЕРДЫМИ ЭКСТРАГИРУЮЩИМИ РАСТВОРАМИ

Исследовано извлечение палладия твердыми экстрагирующими растворами (ТВЭР) ди-2-этилгексилдитиофосфорной кислоты (Д2ЭГДФК) в легкоплавких органических веществах (высшие карбоновые кислоты, парафин). Изучено влияние концентрации металла, реагента, кислотности водной фазы, соотношения контактирующих фаз на извлечение платины. Количественное извлечение палладия достигается в течение 60 минут из растворов с $C_{\text{HCl}}=1,0$ М. В отличие от платины палладий может быть извлечен ТВЭР Д2ЭГДФК-ВКК-парафин без введения в систему хлорида олова (II).

Ди-2-этилгексилдитиофосфорная (Д2ЭГДФК) кислота в жидких разбавителях является эффективным реагентом для извлечения платиновых металлов. В работе [1] изучено извлечение платины твердыми экстрагирующими растворами (ТВЭР) ди-2-этилгексилдитиофосфорная кислота-высшие карбоновые кислоты (ВКК)-парафин и подобраны условия количественного извлечения металла в органическую фазу. Поэтому представляет интерес исследование сорбции палладия из солянокислых растворов ТВЭР- Д2ЭГДФК-ВКК-парафин и определение оптимальных условий его количественного извлечения.

Используемые вещества и методика эксперимента

Стандартный раствор хлорида палладия готовили из соли PdCl_2 растворением точной навески в 2 М соляной кислоте. Рабочие растворы готовили разбавлением стандартного раствора до нужной концентрации. Использовали только свежеприготовленные растворы.

ТВЭР готовили путем добавления в расплавленный парафин и ВКК технической фракции C_{17} - C_{20} , рассчитанных количеств ди-2-этилгексилдитиофосфорной кислоты. Полученный расплав выливали при интенсивном перемешивании в холодную дистиллированную воду, после застывания высушивали при комнатной температуре. ТВЭР представлял собой чешуйки и гранулы неправильной формы.

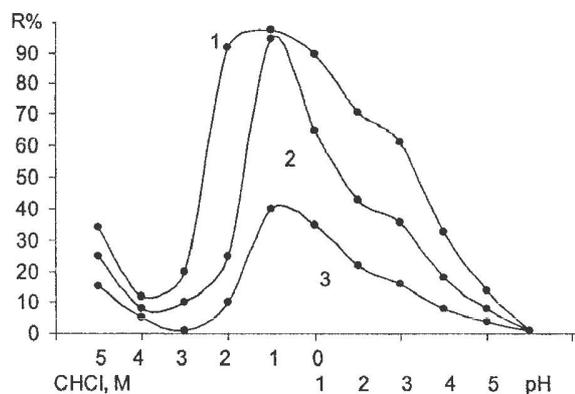
Методика извлечения палладия ТВЭР заключалась в следующем: в стакан с раствором палладия известной концентрации и значением кислотности водной фазы добавляли навеску ТВЭР и проводили извлечение палладия при постоян-

ном перемешивании. Через определённые промежутки времени отбиралась аликвотная часть раствора, в которой определяли содержание металла атомно-абсорбционным методом (спектрометр Shimadzu AA 6200). Все эксперименты проводили при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Концентрацию металла в ТВЭР рассчитывали по разнице между исходной концентрацией металла и его концентрацией в водной фазе после извлечения.

Результаты и обсуждение

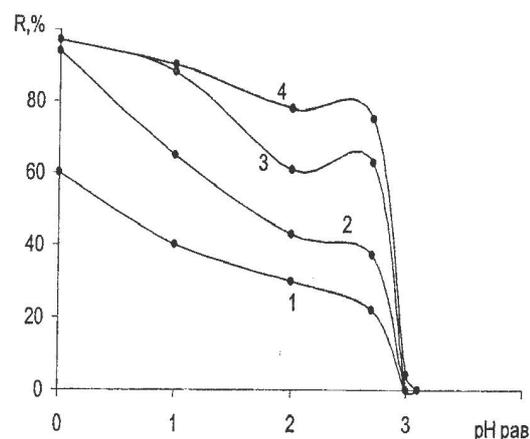
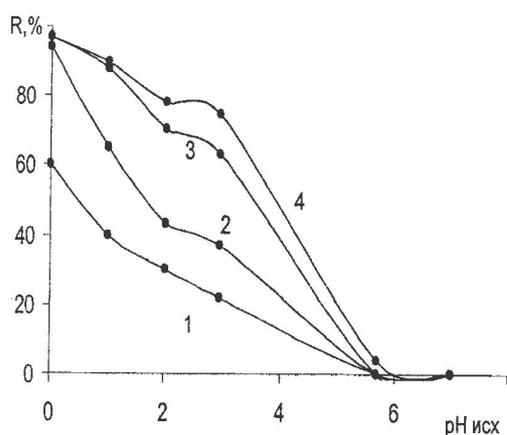
Влияние кислотности водной фазы. Исследование влияния кислотности водной фазы на извлечение палладия ТВЭР 0,1М Д2ЭГДФК-ВКК-парафин проводили при варьировании pH раствора в интервале от 0,5 до 7,0 и концентрации соляной кислоты 1,0-5,0 М. Концентрация палладия составляла $1 \cdot 10^{-4}$ М.

На рисунке 1 представлены зависимости степени извлечения палладия от кислотности исходного раствора.



$C_{\text{Pd}} = 10^{-4}$ М; $C_{\text{Д2ЭГДФК}} = 0,1$ М; $t = 20^\circ\text{C}$; $T:B=1:10$; ϕ , мин: 1-10; 2-30; 3-60

Рис. 1. Влияние кислотности водной фазы на извлечение палладия ТВЭР Д2ЭГДФК-ВКК-парафин



$C_{Pd} = 10^{-4} \text{ M}; C_{ex} = 0,1 \text{ M}; t = 20^\circ\text{C}; T:B=1:10; \text{ф, мин.: } 1 - 15; 2 - 30; 3 - 60; 4 - 90$

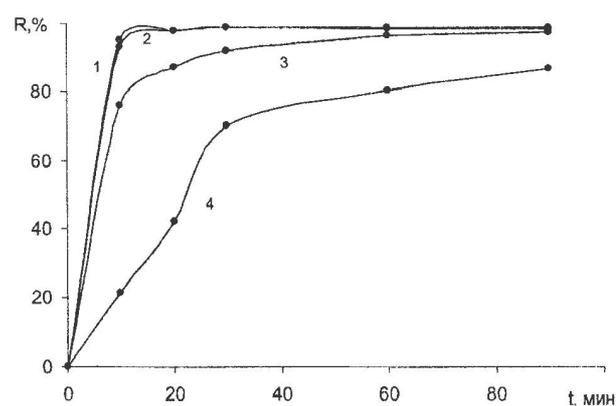
Рис. 2. Извлечение палладия ТВЭР Д2ЭГДТФК-ВКК-парафин

Количественного извлечения палладия (98%) удалось достичь при сорбции из 1,0 М HCl, при этом равновесие в системе устанавливается в течение 60 минут. Восходящие левые ветви могут быть объяснены образованием в растворе хлоридных комплексов палладия, которые лучше реагируют с Д2ЭГДТФК, чем аквахлоридные комплексы металла. При дальнейшем увеличении концентрации соляной кислоты и соответственно хлорид-ионов в исходном растворе идет подавление процесса извлечения палладия. Состав соединения палладия с Д2ЭГДТФК описывают формулой PdR_2 [2-4]. В растворе с концентрацией $HCl > 1,0 \text{ M}$ палладий присутствует в растворе в виде комплексов $[PdCl_4]^{2-}$ [5]. Следовательно, при образовании соединения палладия с Д2ЭГДТФК в раствор выделяются хлорид-ионы. Поэтому с ростом концентрации в исходном растворе хлорид-ионов процесс уменьшения извлечения палладия вполне закономерен. В процессе извлечения палладия ТВЭР 0,1 М Д2ЭГДТФК-ВКК-парафин происходит увеличение кислотности водной фазы после проведения процесса извлечения металла в области исходных pH 5,0-7,0 (рисунок 2 а, б), при этом извлечение палладия уменьшается. Из растворов с $pH=7,0$ ($pH_{рав}=3,1$) палладий не извлекается данным ТВЭР. Палладий переходит в фазу ТВЭР из растворов с $pH=5,0$ лишь после 90 минут контакта фаз и всего на 4%.

Химическая интенсификация процессов извлечения платиновых металлов возможна за счет направленного изменения состава внутренней координационной сферы иона металла и его валентного состояния. Соли олова (II) используются

для интенсификации процессов экстракции платиновых металлов рядом реагентов. Поэтому представляет интерес исследование влияния $SnCl_2$ на процесс извлечения палладия ТВЭР Д2ЭГДТФК-ВКК-парафин. Концентрация хлорида олова превышала концентрацию палладия в 80 раз. При $pH > 2$ идет процесс гидролиза хлорида олова, поэтому извлечение палладия в данной области pH не проводили. На рисунке 3 представлены кинетические зависимости извлечения палладия из хлорид-оловянных растворов палладия.

Введение хлорида олова в систему способствует увеличению лабильности комплексов палладия в реакциях образования извлекаемых соединений. В течение 15 минут из растворов с



$C_{Pd} = 10^{-4} \text{ M}; C_{Д2ЭГДТФК} = 0,1 \text{ M}; C_{SnCl_2} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ M}; t = 20^\circ\text{C}; T:B=1:10;$

1 - $C_{HCl} = 2 \text{ M}; 2 - C_{HCl} = 1 \text{ M}; 3 - pH=1,0; 4 - pH=2,0$

Рис. 3. Влияние кислотности водной фазы на извлечение хлорид-оловянных комплексов палладия ТВЭР Д2ЭГДТФК-ВКК-парафин

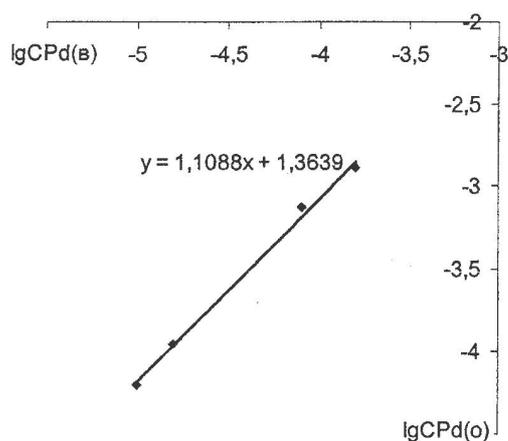


Рис. 4. Изотерма извлечения палладия
0,1 М Д2ЭГДФК-ВКК-парафин

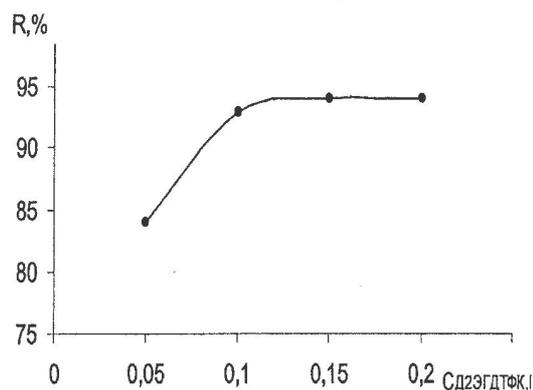
концентрацией соляной кислоты 1-2 М палладий переходит в органическую фазу на 99%. С уменьшением кислотности раствора наблюдается уменьшение степени извлечения. При использовании хлорида олова удается в 2 раза ускорить процесс извлечения палладия в органическую фазу. Количественно палладий удается извлечь из растворов с $C_{HCl} = 0,1-2$ М.

Таким образом, ТВЭР Д2ЭГДФК-ВКК-парафин можно использовать для концентрирования Pd из солянокислых растворов как с введением хлорида олова (II), так и без добавления лабильствующей добавки.

Влияние концентрации палладия. Изучение влияния концентрации палладия в водной фазе на его степень извлечения ТВЭР 0,1 М Д2ЭГДФК-ВКК-парафин проводили в интервале концентраций металла $10^{-5}-2 \cdot 10^{-4}$ М из растворов с $pH=1,5$.

На рисунке 4 представлена изотерма извлечения палладия 0,1 М Д2ЭГДФК-ВКК-парафин, которая представляет собой прямую с тангенсом угла наклона, близким к единице. Следовательно, в данном интервале концентраций палладия не происходит полимеризации извлекаемых комплексов в органической фазе. В качестве сорбента ТВЭР 0,1 М Д2ЭГДФК-ВКК-парафин можно использовать для извлечения палладия в области его концентраций в водной фазе от $5 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ М.

Влияние концентрации Д2ЭГДФК. Извлечение палладия проводили из растворов с $pH=1,5$ при варьировании концентрации Д2ЭГДФК в ТВЭР от 0,05 до 0,2 М. С увеличением концентрации Д2ЭГДФК время достижения равновесия



$C_{Pd} = 10^{-4}$ М; $pH=1,5$; $\tau=60$ мин; $t = 20^{\circ}C$

Рис. 5. Влияние концентрации Д2ЭГДФК
в ТВЭР на извлечение палладия

в изучаемой системе сокращается. Введение в матрицу ВКК-парафин Д2ЭГДФК концентрацией 0,2 М не оказывает влияние на вязкость ТВЭР и не приводит к потере реагента при хранении и экстракции. С ростом концентрации реагента происходит увеличение степени извлечения палладия (рисунок 5). При концентрациях $\geq 0,1$ М степень извлечения практически не изменяется. Для извлечения Pd из солянокислых растворов можно использовать ТВЭР, содержание Д2ЭГДФК в котором превышает 0,1 М.

Влияние соотношения объемов контактирующих фаз Основным преимуществом ТВЭР по сравнению с традиционными сорбентами является их большая экстракционная ёмкость, что позволяет достигать больших значений коэффициентов абсолютного концентрирования. На рисунке 6 представлены зависимости степени из-

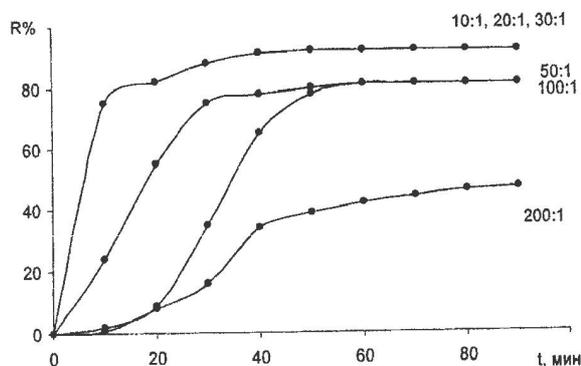


Рис. 6. Влияние соотношения контактирующих фаз на извлечение палладия 0,1 М Д2ЭГДФК-ВКК-парафин

Таблица. Извлечения металлов 0,1 М Д2ЭГДФК-ВКК-парафин

τ , мин	R, %					
	Pd	Pt	Zn	Pd	Pt	Zn
	$C_{HCl}=0,5$ М			$C_{HCl}=1,0$ М		
10	68,7	43,0	-	10,1	70,5	-
20	74,5	55,7	-	21,6	86,5	-
30	77,2	55,8	-	28,2	88,6	-
40	81,1	55,8	5,5	49,5	88,9	6,3
50	81,5	56,0	10,3	53,0	89,6	10,2
60	84,1	56,0	12,5	56,2	90,0	12,1

влечения палладия 0,1 М Д2ЭГДФК-ВКК-парафин от соотношения объемов водной и органической фаз. Концентрация палладия составляла $1 \cdot 10^{-4}$ М, концентрация соляной кислоты 1,0 М.

С увеличением соотношения объемов контактирующих фаз время достижения равновесия увеличивается. Так, при $V_o:V_b=1:10$, 1:20 и 1:30 палладий извлекается в течение 20-30 минут, а при $V_o:V_b=1:100$ – за 60 минут. При соотношении объемов $V_o:V_b=1:200$ равновесие в системе не было достигнуто даже в течение 90 минут. Таким образом, Pd возможно сконцентрировать ТВЭР 0,1 М Д2ЭГДФК-ВКК-парафин в 30 раз.

Влияние сопутствующих металлов. Для выяснения возможности селективного извлечения палладия из сложных по составу растворов необходимо изучить извлечение сопутствующих металлов ТВЭР. В качестве сопутствующих металлов были выбраны: Pt, Zn, Co, Ni, Cu и Fe. Исходные концентрации металлов составляли $1 \cdot 10^{-4}$ М.

Извлечение проводили при концентрации хлорида олова $8 \cdot 10^{-3}$ М и концентрации соляной кислоты 0,5-1,0 М. Содержание металлов контролировали по водной фазе атомно-абсорбционным методом.

В таблице приведены степени извлечения металлов 0,1 М Д2ЭГДФК-ВКК-парафин в зависимости от времени контакта фаз.

Как следует из приведённых данных, извлечение палладия в присутствии металлов отличается от экстракции из модельного раствора, содержащего только этот металл. В присутствии сопутствующих металлов из растворов соляной кислоты 0,5 М платина извлекается ТВЭР на 56% за 20 минут. Лучше переходит в органическую фазу палладий, его извлечение превышает 80% после 40 минут экстракции. Цинк, кобальт, никель медь и железо практически не извлекаются ТВЭР. Из растворов $C_{HCl}=1,0$ моль/л платина переходит в органическую фазу на 90%, при этом

извлечение палладия уменьшается.

Таким образом, твёрдые экстрагирующие растворы Д2ЭГДФК-ВКК-парафин могут быть использованы для извлечения палладия из солянокислых растворов и разработки методики определения палладия непосредственно в концентрате.

ЛИТЕРАТУРА

1. Долгова Н.Д., Муханов Р.С. // Вестник КазНУ, сер. химическая №4(44). 2006, Алматы, Изд-во «Казак университеті», С.275-278.
2. Борщ Н.А., Золотов Ю.А. и др. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение платиновых металлов // Ж. аналит. химии вып.12. -1980.-Т. 35, №12.- С.369-2372.
3. Борщ Н.А., Петрухин О.М., Золотов Ю.А. Экстракционное концентрирование иридия и других платиновых металлов ди-2-этилгексилдифосфорной кислотой // Ж. аналит. химии вып.6. -1980.-Т. 33.- С.1120-1127.
4. Удалова Т.А., Юхин Ю.М., Шацкая С.С. Экстракция палладия ди-2-этилгексилдифосфорной кислотой из аммиачно-хлоридных сред // Ж. аналит. химии вып.4. -1984.-Т. 39.- С.659-663.
5. Буслаева Т.М., Симанова С.А. Состояние платиновых металлов в растворах // В сб. Аналитическая химия металлов платиновой группы. -М.:Едиториал УРСС, 2003.-С.16-88.

Резюме

Палладийды түз қышқыл ортасынан жеңіл балкитын органикалық заттар (жоғары карбон қышқылдары, парафин) негізінде дайындалған қатты экстракциялық ерітінділерімен бөлінуі зерттелген. Экстракциялық реагент ретінде ди-2-этилгексилдифосфор қышқылы қолданылды. Платинаның бөлінуіне түз қышқылы және экстракциялық реагент пен металдың концентрацияларының, реакцияласатын фазалардың арақатынастарының әсері зерттелген. Палладийдың сандық бөлінуі түз қышқылының 1,0 М концентрациясынан және жүйедегі тепе-теңдік 60 минутта орнайтындығы анықталған. Палладийдің балқымамен экстракциясы платинамен салыстырғанда қалайы хлоридінің жүйесіз жүре алады.

Summary

Recovery of palladium by solid extract solutions (SES) - di-2-ethylhexyldithiophosphoric acid in low-melting organic compounds (higher carboxylic acids (HCA), paraffin) has been investigated. The parameters affecting the extraction process, such as metal and reagent concentrations, acidity of aqueous phase and phase ratio have been studied. The phase contact time 60 minutes was enough for complete extraction of palladium from 1,0 M hydrochloric acid. In contrast to platinum palladium can be extracted by SES without addition of tin chloride (II) in extraction system.