

УДК 542.61:543.70

ЭКСТРАКЦИЯ И РАЗДЕЛЕНИЕ РОДИЯ(III) И МЕДИ(II) 1-[2-(2,4-ДИХЛОРФЕНИЛ)-4-ПРОПИЛ-1,3-ДИОКСОЛАН-2-ИЛ-МЕТИЛ]-1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ ИЗ МОДЕЛЬНОГО СОЛЯНОКИСЛОГО РАСТВОРА ПЕРЕРАБОТКИ ГИДРАТНОГО КЕКА

© Н. Г. Афзалетдинова*, Р. А. Хисамутдинов, Ю. И. Муринов

Уфимский институт химии УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 69.

*Email: hisam@anrb.ru

Изучена экстракция родия(III) и меди(II) из «состаренного» раствора, моделирующего состав производственного солянокислого раствора гидратного кека и их разделение на стадиях рекстракции. В качестве экстрагента применяли раствор 1-[2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-ил-метил]-1Н-1,2,4-триазола (реагент L), разбавитель – смесь толуола и 15% октанола. Установлено, что экстракция из модельного раствора 0.125 моль/л раствором реагента L за одну ступень при времени контакта фаз 5 минут обеспечивает полное извлечение меди(II). Родий(III) в этих условиях экстрагируется только на 63%, образовавшийся рафинат представляет собой индивидуальный раствор родия(III). Повышение концентрации реагента до 1.25 моль/л обеспечивает не только экстракцию меди(II) на 100%, но и родия(III) на 99.6%. Разделение металлов из экстракта достигается последовательной рекстракцией родия(III) 10% раствором NH_4Cl на 99.6% и меди(II) 3% раствором аммиака на 99.8%. Предложена принципиальная схема заключительной переработки раствора гидратного кека, включающая экстракционное извлечение родия(III) и меди(II) раствором реагента L и их последующее разделение на стадии рекстракции.

Ключевые слова: родий(III), медь(II), солянокислый раствор, экстракция, 1-[2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-ил-метил]-1Н-1,2,4-триазола (реагент L).

Введение

При гидрометаллургической переработке концентратов металлов платиновой группы на заключительных стадиях аффинажного производства образуются сложные растворы, содержащие благородные, цветные и черные металлы. Такие растворы образуются, в частности, после растворения компонентов гидратного кека (твердой массы отходов и шлаков, содержащей до 20% влаги) и отделения нефилтруемого осадка и содержат, как правило, родий, платина, палладий, иридий, железо и медь.

Классическая аффинажная схема переработки растворов гидратного кека обычно включает последовательное осаждение и отделение платины в форме хлороплатината аммония (после предварительного восстановления иридия(IV) до иридия(III) сахарным сиропом или этанолом), палладия в форме палладозамина, иридия в форме хлороиридата аммония (после окисления до иридия(IV)).

При использовании экстракционной схемы первоначально извлекают палладий(II) (в качестве экстрагентов применяют гидроксисим LIX 63, нефтяные сульфиды, диоктилсульфид или дигексилсульфид [1–2]), затем иридий(IV) восстанавливают до иридия(III) и экстрагируют железо(III) [3] и платину(IV) трибутилфосфатом [1]. После окисления иридия(III) (например, хлоратом натрия), иридий(IV) извлекают реагентом Aliquat 336 [1] или трибутилфосфатом [4].

В результате переработки растворов гидратного кека классическим или экстракционным методом аффинажа после отделения других металлов обра-

зуются растворы, содержащие преимущественно родий(III) и медь(II). Отделение примеси меди(II) и получение раствора чистого родия(III) является актуальной проблемой, решить которую можно методом жидкостной экстракции. В отличие от осадительного метода, экстракция позволяет сократить технологический цикл переработки растворов и исключить использование таких трудоемких процессов, как цементация, упаривание и фильтрование растворов.

Ранее нами в качестве перспективных экстрагентов ряда металлов, в т.ч. благородных, были предложены некоторые производные 1Н-1,2,4-триазола, которые производятся в промышленных масштабах. Например, было установлено, что 1-[2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-ил-метил]-1Н-1,2,4-триазол (пропиконазол) эффективно извлекает родий(III) и медь(II) из солянокислых растворов [5–6].

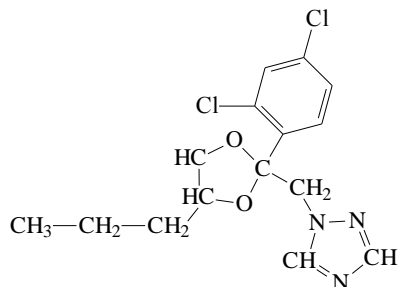
В настоящей работе изучена возможность экстракционного извлечения родия(III) и меди(II) реагентом L из раствора, моделирующего состав производственного солянокислого раствора гидратного кека, образующегося на заключительной стадии гидрометаллургической переработки (после последовательного отделения палладия, железа, платины и иридия), а также их разделения на стадии рекстракции.

Экспериментальная часть

Для приготовления модельного технологического раствора использовали соли $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч.), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), NaCl (х.ч.), а также HCl (х.ч.). Раствор, содержащий усредненную концен-

трацию металлов, содержал 0.197 моль/л (20.272 г/л) родия, 0.0017 моль/л (0.108 г/л) меди, 4.1 моль/л (150 г/л) соляной кислоты и 0.86 моль/л (50 г/л) хлорида натрия, его дальнейшее выдерживание в течение одного месяца обеспечило образование «состаренного» раствора родия(III).

В качестве экстрагента применяли раствор 1-[2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-ил-метил]-1Н-1,2,4-триазола



(реагент **L**) производства фирмы Ciba-Geigy, разбавителем служила смесь толуола (х.ч.) с 15% октанола (ч.). Чистота реагента составляла не менее 98% (подтверждена результатами элементного анализа, ВЭЖХ, а также спектрами ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C), т. пл. 58°C [7]. Растворы реагента **L** готовили по точным навескам.

В исходном модельном растворе и рафинатах родий(III) определяли спектрофотометрически с хлоридом олова(II) [8], медь – методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на приборе Hitachi 508 с использованием лампы с полым катодом (аналитическая длина волны 324.8 нм, пламя ацетилен-воздух). Все анализируемые растворы и растворы сравнения были уравнены по солевому фону и кислотности.

Экстракцию и реэкстракцию проводили в стеклянных делительных воронках при температуре 20°C , время контакта фаз 5 мин. Перемешивание фаз осуществляли при помощи магнитной мешалки. Соотношение водной (в) и органической (о) фаз при экстракции составляло 1:1. Разделение фаз после завершения перемешивания происходило в течение 5 мин, образования третьей фазы не наблюдали.

Результаты и их обсуждение

Известно, что в свежеприготовленных 4 моль/л солянокислых растворах родий(III) существует преимущественно в формах RhCl_6^{3-} (около 80%) и $\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$. «Состаренные» растворы родия(III) наряду с этими формами содержат также другие аква-, гидроксо- и полимерные хлорокомплексы [4]. Экстракция родия(III) из «состаренных» растворов является трудной задачей, что связано с извлечением высокозарядных и полимерных кинетически инертных хлорокомплексов металла.

Предварительно были подобраны оптимальные условия экстракции родия(III) и меди(II) из модельного раствора растворами изучаемого реа-

гента **L**. Как следует из зависимостей, представленных на рис. 1, экстракционное равновесие устанавливается за несколько минут. В данной работе все опыты по экстракции проводили при времени контакта фаз 5 мин.

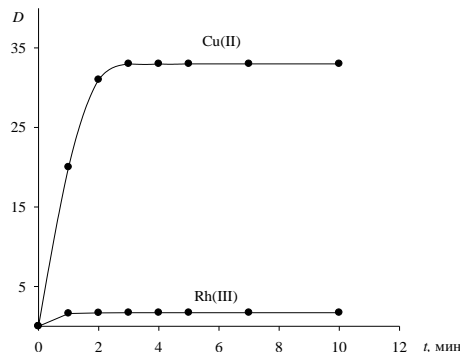


Рис. 1. Влияние времени контакта фаз на коэффициент распределения D родия(III) и меди(II) при экстракции 0.125 моль/л раствором реагента **L** (разбавитель толуол + 15% октанола) из модельного раствора гидратного кека ($V_{\text{в}}:V_{\text{орг}} = 1:1$, 20°C).

Влияние концентрации реагента **L** на степень извлечения ионов металлов показано на рис. 2. При увеличении концентрации реагента от 0.25 до 1.25 моль/л экстракция родия(III) возрастает и достигает 80–99.6%. Зависимости свидетельствуют, что медь(II) извлекается на 100% при концентрации реагента **L** не менее 0.10 моль/л, а при концентрации 1 моль/л и больше родий(III) и медь(II) извлекаются нацело за одну ступень экстракции.

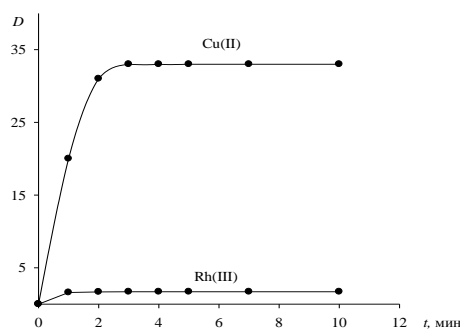


Рис. 2. Влияние концентрации c реагента **L** (моль/л) на степень извлечения E родия(III) и меди(II) из модельного раствора гидратного кека ($V_{\text{в}}:V_{\text{орг}} = 1:1$, 20°C).

Экстракция изучаемых металлов из модельного раствора 0.125 моль/л раствором реагента **L**, исходя из результатов анализа, обеспечивает полное извлечение меди(II), а родий(III) экстрагируется только на 63%. Однако в этом случае после отделения фаз образуется рафинат, представляющий собой индивидуальный раствор родия(III), который может быть сконцентрирован и направлен на аффинаж. Повышение концентрации реагента до

1.25 моль/л обеспечивает не только экстракцию меди(II) на 100%, но и родия(III) на 99.6%.

Вследствие того, что в солянокислых растворах выше 3 моль/л HCl экстрагент в условиях экстракции образует солянокислую соль (при этом протонируется атом азота 1,2,4-триазольного кольца в положении N⁴), извлечение родия(III) в органическую фазу осуществляется быстро по механизму межфазного анионного обмена.

Электронный спектр поглощения экстракта родия(III) подтверждает извлечение родия(III) в форме ионного ассоциата, в котором основной экстрагируемой формой является $RhCl_4(H_2O)_2$ [4]. В то же время, медь(II) извлекается по координационному механизму в форме $CuCl_2L_2$ [6].

Последующее разделение родия(III) и меди(II) на стадии реэкстракции, а также реэкстракция самого родия(III) является сложной технологической задачей.

Как следует из литературных данных, ассортимент реагентов, предлагаемых для реэкстракции родия(III) из органических фаз, весьма ограничен. Для извлечения родия(III) из экстрактов, образующихся после его извлечения промышленными экстрагентами, были предложены минеральные кислоты и соли. Установлено [9], что после экстракции реагентом Суапек 923 родий(III) реэкстрагируется 5 моль/л раствором соляной кислоты на 100%. Из экстракта, полученного после извлечения родия(III) данным реагентом в присутствии 0.2 моль/л раствора хлорида олова(II), раствор азотной кислоты (3 моль/л) позволяет реэкстрагировать ион металла также практически нацело [10]. Из экстракта после извлечения родия(III) реагентом Суапек 925 (с дозавкой 0.4 моль/л раствора $SnCl_2$) азотная кислота (4 моль/л) за две ступени реэкстрагирует ион металла на 91.2% [11]. Показано, что реэкстракция родия(III) раствором сульфида аммония (рН 8.5, 30 мин) из экстракта с реагентом Aliquat 336 при 60°C осуществляется на 99% [12].

Изучение нами извлечения родия(III) и меди(II) из экстракта (реагент с концентрацией 1.25 моль/л) водным раствором аммиака (1:1) показало, что процесс реэкстракции родия(III) сопровождается образованием объемистой третьей фазы. Осадок состоит из ограниченно растворимых комплексов – трихлоротриамминородата $[Rh(NH_3)_3Cl_3]$ и хлоропентамминодихлорида родия(III) $[Rh(NH_3)_5Cl_2]^+Cl^-$, при этом концентрация родия(III) в водной фазе соответствует растворимости образующихся аммиакатов и составляет 0.0017 моль/л (0.175 г/л). Так как медь(II) легко реэкстрагируется раствором аммиака из органической фазы, то в данном случае на стадии реэкстракции медь(II) отделить реагентом от родия(III) нацело невозможно.

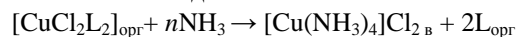
Для разделения родия(III) и меди(II) из экстракта, полученного после экстракции модельного раствора реагентом **L**, нами предлагается реэкстрагировать родий(III) раствором хлорида аммония. Однако при использовании в качестве реэкстрагент

та 10% водного раствора NH_4Cl за две ступени, времени контакта фаз 5 мин, температуре 20°C и соотношении органической и водной фаз, равном 2:1, разделение металлов не полное, поскольку родий(III) реэкстрагируется только на 97%.

Как было отмечено выше, при концентрации реагента **L**, равной 0.125 моль/л, родий(III) экстрагируется за одну ступень всего на 63%. Но в данных условиях при реэкстракции 10% раствором хлорида аммония (соотношение органической и водной фаз 2:1, 5 мин) родий(III) переходит в водную фазу не менее, чем на 99.6%.

Объединенная смесь реэкстракта и рафината, отделенного после экстракции, представляет собой чистый раствор родия, который в дальнейшем может быть отправлен на последующий передел (или получение чистого металла), а медь остается в экстракте.

После отделения родия(III) реэкстракцию меди(II) осуществляли 3% раствором аммиака при соотношении органической и водной фазы, равном 2:1. При температуре 20°C и времени контакта фаз 5 минут ион металла переходит в водную фазу за одну ступень практически нацело (не менее 99.8%) в форме аммиаката меди:



При реэкстракции достигается не только полное разделение, но и концентрирование родия(III) и меди(II) в два раза. Несмотря на незначительные потери экстрагента при экстракции и реэкстракции вследствие уноса (~1%), он может быть использован в дальнейшем многократно.

На основании полученных результатов предлагается схема заключительной переработки раствора гидратного кека, включающая экстракционное совместное извлечение родия(III) и меди(II) раствором реагента **L** и их последующее разделение на стадии реэкстракции (рис. 3).

Разделение металлов платиновой группы относится к самой сложной промышленной неорганической химии. Исходя из полученных результатов, показана возможность селективного отделения родия(III) от меди(II) из состаренного солянокислого раствора, моделирующего состав раствора переработки гидратного кека после извлечения платины(IV), палладия(II), иридия(IV) и железа(III). Извлечение и разделение металлов из экстракта (экстрагент 1-[2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-ил-метил-1Н-1,2,4-триазол] достигается последовательной реэкстракцией родия(III) раствором хлорида аммония на 99.6% и меди(II) раствором аммиака на 99.8%. Хлорид аммония, используемый в качестве реэкстрагента, выгодно отличается от известных соединений, т.к. процесс реэкстракции осуществляется без применения концентрированных кислот и высокой температуры в условиях, предотвращающих коррозию оборудования.

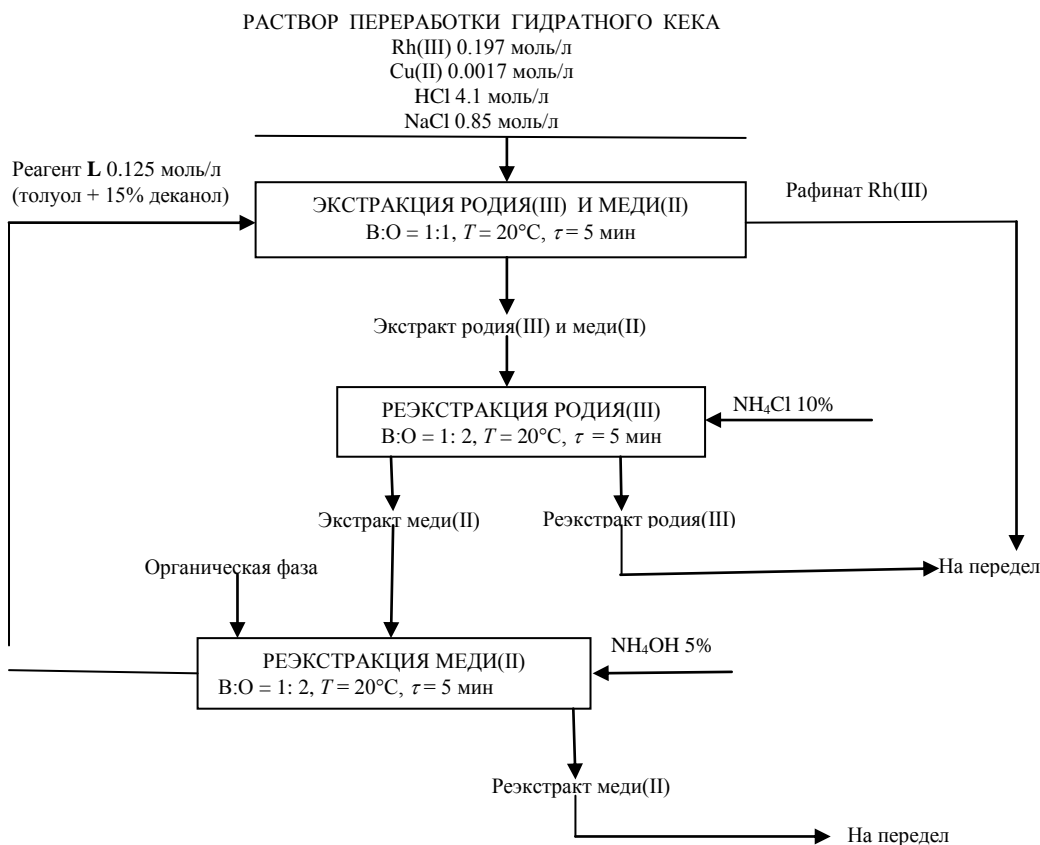


Рис. 3. Принципиальная схема экстракционного разделения родия(III) и меди(II) из модельного раствора переработки гидратного кека.

Выводы

Изучена экстракция родия(III) и меди(II) из «состаренного» раствора, моделирующего состав производственного солянокислого раствора гидратного кека (0.197 моль/л Rh(III), 0.0017 моль/л Cu(II), 4.1 моль/л HCl, 0.86 моль/л NaCl) раствором 1-[2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-ил-метил]-1Н-1,2,4-триазола (реагент L), (разбавитель – смесь толуола и 15% октанола) и их разделение на стадиях реэкстракции. Предложена схема заключительной переработки раствора гидратного кека, включающая экстракционное извлечение родия(III) и меди(II) раствором реагента L и их последующее разделение на стадии реэкстракции.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Thi H. N., Chong H. S., Man S. L. // Hydrometallurgy. 2016. V. 164. P. 71–77. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.05.014>.
2. Saternus M., Fornalczyk A. // Metallurgia. 2013. V. 52. №2. P. 267–270. ISSN 0543-5846. METABK 52(2) 267–270 (2013). UDC – UDK 669.21/23.004.86:66.066.1=111.

3. Анпилогова Г. Р., Хисамутдинов Р. А., Голубятникова Л. Г., Муринов Ю. И. // Журн. приклад. химии. 2016. Т. 89. №2. С. 195–201. (Anpilogova G. R., Khisamutdinov R. A., Golubiatnikova L. G., Murinov Yu. I. // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. №2. P. 206–211. DOI:10.1134-S1070427216020075).
4. Benguerel E., Demopoulos G. P., Harris G. B. // Hydrometallurgy. 1996. V. 40. P. 135–152. URL: [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(94\)00086-I](https://doi.org/10.1016/0304-386X(94)00086-I) Get rights and content.
5. Афзалетдинова Н. Г., Рямова Л. М., Муринов Ю. И. // Журн. неорганической химии. 2007. Т. 2. №5. С. 866–871. (Afzalletdinova N. G., Ryamova L. M., Murinov Yu. I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. №5. P. 800–805). doi: 10.1134/S0036023607050269.
6. Хисамутдинов Р. А., Анпилогова Г. Р., Байкова И. П., Муринов Ю. И. // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55. №6. С. 1049–1054. (Khisamutdinov R. A., Anpilogova G. R., Baikova I. P., Murinov Yu. I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. №6. P. 1049–1054. DOI: 10.1134/S0036023610060252).
7. Гинзбург С. И., Езерская Н. П., Прокофьева Н. П., Федоренко Н. В., Шленская В. И., Бельский Н. К. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972. С. 616. 8 с.
8. John A. J., Mills K. Heterocyclic Chemistry. Wiley-Blackwell, 2010. 718 p. URL: <https://trove.nla.gov.au/work/7216127>
9. Gupta B., Singh I. // Hydrometallurgy. 2013. V. 134–135. P. 11–18. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.01.001>
10. Gupta B., Singh I., Mahandra H. // Separ. And Purif. Technol. 2014. V. 132. P. 102–109. URL: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.04.045>.
11. Mhaske A., Dhadke P. // Separ. Sci. and Technol. 2001. V. 36. №14. P. 3253–3265. DOI: 10.1081/SS-100107771.
12. Rajua B., Rajesh K. J., Leeb J.-Y., et al. // J. of Hazard. Mater. 2012. V. 227–228, P. 142–147. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.025>

Поступила в редакцию 24.04.2018 г.

EXTRACTION AND SEPARATION OF THE RHODIUM(III) AND COPPER(II) BY 1-[2-(2,4-DICHLOROPHENYL)-4-PROPYL-1,3-DIOXOLANE-2-YL-METHYL]-1H-1,2,4-TRIAZOLE FROM MODELING HYDROCHLORIC ACID SOLUTION OF HYDRATE CAKE PROCESSING

© N. G. Afzaletdinova*, R. A. Khisamutdinov, Yu. I. Murinov

*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of RAS
69 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

**Email: hisam@anrb.ru*

The authors of the article studied the extraction of rhodium(III) and copper(II) from the “aged” solution, which modeled the composition of the hydrochloric acid solution (0.197 mol/l Rh(III), 0.0017 mol/l Cu(II), 4.1 mol/l HCl, 0.86 mol/l NaCl) and their separation during the stripping stages. As an extractant, the authors applied a solution of 1-[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-methyl]-1H-1,2,4-triazole (reagent L) and use the mixture of toluene and 15% octanol as a diluent. Rhodium(III) under these conditions was extracted only by 63%. The formed raffinate was an individual solution of rhodium(III). Rhodium(III) was extracted by the reagent L by the mechanism of interphase anion exchange, and copper(II) by the coordination mechanism. The increase of the reagent concentration to 1.25 mol/l provided not only 100% extraction of copper(II), but also 99.6% extraction of rhodium(III). Separation of metals from the extract was carried out by successive stripping of rhodium(III) by 10% NH₄Cl solution (99.6% extraction) and copper(II) by 3% ammonia solution (99.8% extraction). The authors proposed principal scheme for the final processing of a hydrated cake solution. It includes the extraction of rhodium(III) and copper(II) by a solution of reagent L and their subsequent separation at the stripping stage.

Keywords: rhodium(III), copper(II), hydrochloric acid solution, extraction, separation, 1-[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-methyl]-1H-1,2,4-triazole.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Thi H. N., Chong H. S., Man S. L. Hydrometallurgy. 2016. Vol. 164. Pp. 71–77. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.05.014>.
2. Saternus M., Fornalczyk A. Metallurgia. 2013. Vol. 52. No. 2. Pp. 267–270. ISSN 0543-5846. METABK 52(2) 267–270 (2013). UDC – UDK 669.21/.23.004.86:66.066.1=111.
3. Anpilogova G. R., Khisamutdinov R. A. Zhurn. prikladn. khimii. 2016. Vol. 89. No. 2. Pp. 195–201. (Anpilogova G. R., Khisamutdinov R. A. Russ. J. Appl. Chem. 2016. Vol. 89. No. 2. Pp. 206–211. DOI:10.1134-S1070427216020075).
4. Benguerel E., Demopoulos G. P., Harris G. B. Hydrometallurgy. 1996. Vol. 40. Pp. 135–152. URL: [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(94\)00086-IGet rights and content](https://doi.org/10.1016/0304-386X(94)00086-IGet rights and content).
5. Afzaletdinova N. G., Ryamova L. M., Murinov Yu. I. Zhurn. neorgan. khimii. 2007. Vol. 2. No. 5. Pp. 866–871. (Afzaletdinova N. G., Ryamova L. M., Murinov Yu. I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. Vol. 52. No. 5. Pp. 800–805). doi: 10.1134/S0036023607050269.
6. Khisamutdinov R. A., Anpilogova G. R., Baikova I. P., Murinov Yu. I. Zhurn. neorgan. khimii. 2010. Vol. 55. No. 6. Pp. 1049–1054 (Khisamutdinov R. A., Anpilogova G. R., Baikova I. P., Murinov Yu. I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. Vol. 55. No. 6. Pp. 1049–1054. DOI: 10.1134/S0036023610060252).
7. Ginzburg S. I., Ezerskaya N. P., Prokof'eva N. P., Fedorenko N. V., Shlenskaya V. I., Bel'skii N. K. Analiticheskaya khimiya platinykh metallov [Analytical chemistry of platinum metals]. Moscow: Nauka, 1972. Pp. 616.
8. John A. J., Mills K. Heterocyclic Chemistry. Wiley-Blackwell, 2010. 718 p. URL: <https://trove.nla.gov.au/work/7216127>
9. Gupta B., Singh I. Hydrometallurgy. 2013. Vol. 134–135. Pp. 11–18. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.01.001>
10. Gupta B., Singh I., Mahandra H. Separ. And Purif. Technol. 2014. Vol. 132. Pp. 102–109. URL: <https://doi.org/10.1016/j.sep.pur.2014.04.045>.
11. Mhaske A., Dhadke P. Separ. Sci. and Technol. 2001. Vol. 36. No. 14. Pp. 3253–3265. DOI: 10.1081/SS-100107771.
12. Rajua B., Rajesh K. J., Leeb J.-Y., et al. J. of Hazard.Mater. 2012. Vol. 227–228, Pp. 142–147. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.025>

Received 24.04.2018.