

Сорбционное и экстракционное извлечение палладия, платины и золота из солянокислых растворов

Т. А. Марютина, д. х. н.^{1,2}, О. Н. Катасонова, к. х. н.^{1,2,3},
О. Б. Моходоева, к. х. н.^{1,2}, К. Б. Осипов, к. х. н.¹

УДК 543.054

Показаны сравнительные возможности сорбционного и экстракционного выделения благородных металлов из солянокислых растворов с использованием анионообменного сорбента DIAION UBA 120 и экстрагента триоктиламина с азотсодержащими функциональными группами. Подобраны условия количественного селективного выделения палладия, платины и золота из модельных сбросных растворов, содержащих макроколичества меди, никеля, железа, свинца, селена, теллура, а также хлорид-иона до 200 г / л.

Ключевые слова: платина, палладий, золото, жидкостная экстракция, сорбция, третичные и четвертичные амины

Введение

Благородные металлы находят самые различные сферы применения: от изготовления ювелирных украшений и использования в медицине до производства катализаторов и компонентов электроники, применения в атомной промышленности [1]. В результате реализации технологических процессов получения драгоценных металлов образуются большие объемы сбросов (отработанных растворов), содержащих палладий, платину и золото, в количествах, представляющих промышленный интерес. Помимо благородных металлов, производственные сбросы характеризуются высоким фоновым содержанием хлорид-иона, цветных металлов, железа, теллура и селена. Прямое определение палладия, платины и золота в многокомпонентных растворах спектральными методами осложнено разнообразными интерференциями со стороны матричных

элементов [2]. Для избирательного выделения и концентрирования благородных металлов и уменьшения матричного фона на стадии пробоподготовки, которая предшествует аналитическому определению, часто применяют сорбционные и экстракционные методы.

Сорбционные методы достаточно хорошо изучены для выделения и разделения благородных металлов из солянокислых растворов [3–7]. Разработаны комбинированные методы определения платиновых металлов и золота с использованием комплексобразующих сорбентов, твердофазных экстрагентов, сорбентов «молекулярного распознавания» [8]. При работе с кислыми и высокосолевыми растворами сорбционные материалы должны обладать не только высокой селективностью, но и достаточной химической устойчивостью, и сохранять сорбционную емкость в течение нескольких циклов сорбции-десорбции.

Экстракционные методы характеризуются высокой селективностью, емкостью, щадящими условиями экстракции, возможностью концентрирования элементов из сильно разбавленных растворов [9]. В исследовательских работах по экстракционному выделению и разделению благородных металлов

¹ ООО «Страта Солюшенс», г. Долгопрудный, Московская обл., РФ.

² Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Москва, РФ.

³ katasonova_ol@mail.ru.

из солянокислых и хлоридных растворов хорошо изучены соли четвертичных аммониевых оснований, амины, азот-, серо- и фосфорсодержащие экстрагенты [10–19]. В последние годы предложено большое количество новых реагентов и различных сочетаний реагентов – бинарных соединений, высокоспецифичных ионных жидкостей, макроциклических экстрагентов, водных двухфазных систем и др. [20–26]. Эффективность применения тех или иных реагентов определяется составом водной и органической фаз, содержанием металлов, условиями проведения их разделения, требованиями к чистоте выделяемых компонентов и т. д.

В настоящей работе представлены примеры эффективного сорбционного и экстракционного извлечения благородных металлов из солянокислых растворов, содержащих тысячекратный избыток матричных компонентов и высокий хлоридный фон, с использованием коммерчески доступных сорбента и экстрагента с группами четвертичных и третичных аминов. В качестве реагента для элюирования и реэкстракции использовали солянокислые растворы тиомочевины.

Экспериментальная часть

Растворы и реагенты

Эксперименты по сорбционному извлечению металлов проводили с использованием анионообменного сорбента UBA 120, содержащего группы триметиламмония, производства компании DIAION (Япония).

В качестве экстрагента использовали раствор триоксиламина (TOA, 98%, Sigma-Aldrich, США) в толуоле (ос. ч., «Вектон», Россия).

В процессе десорбции и реэкстракции применяли солянокислые растворы тиомочевины («Вектон», Россия) состава 0,005–1 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ в 0,01–0,5 М HCl .

Модельные растворы, содержащие Pd(II), Pt(IV), Au(III), Cu(II), Ni(II), Fe(III), Pb(II), Se(IV), Te(IV), готовили из их хлоридных солей в 1 М HCl с последующим добавлением NaCl до достижения общей концентрации хлорид-иона, равной 200 г/л. Концентрация благородных металлов в растворе составляла 0,001 М для каждого элемента при содержании матричных компонентов 1 М.

Аппаратура

Сорбцию и экстракцию в статическом режиме проводили с помощью лабораторного механического шейкера модели StuartSSL2 (Stuart, Великобритания).

Для разделения фаз после экстракции и реэкстракции использовали центрифугу CM6MT (ELMI, Латвия).

Техника эксперимента

В процессе сорбции модельные растворы объемом 10–50 мл контактировали с 0,01–0,20 г сорбента. Перед добавлением раствора элюента в объеме 5–10 мл сорбент промывали раствором 0,1–1 М HCl (5–10 мл). Сорбцию и элюирование осуществляли в течение 30 мин при комнатной температуре.

Экстракцию и реэкстракцию драгоценных металлов проводили в статических условиях при комнатной температуре в полипропиленовых пробирках объемом 50 мл при соотношении водной (V_в) и органической (V_о) фаз 1: 1, общий объем которых не превышал 20 мл. Время контакта фаз составляло 15 мин.

Анализ растворов

Концентрации элементов в водных растворах до и после сорбции или экстракции определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) на масс-спектрометре Agilent 7900 (Agilent Technologies, США), снабженном двухходовой стеклянной распылительной камерой, стеклянным распылителем MicroMist и кварцевой горелкой.

Предварительную пробоподготовку проводили посредством разбавления анализируемых растворов. В качестве разбавителя использовали растворы соляной кислоты. Коэффициент разбавления (минимальное значение коэффициента 100) зависел от концентрации определяемых элементов и сложности матрицы.

С целью учета возможных спектральных интерференций для анализа выбирали свободные от наложений изотопы элементов. Для этого сравнивали концентрации, получаемые для разных изотопов одного и того же элемента, между собой и соотносили их с матричным составом пробы (содержанием основных макрокомпонентов). При невозможности выбора подходящего изотопа применяли режим работы прибора с включенной столкновительной He-ячейкой.

В качестве внутреннего стандарта использовали In (концентрация в анализируемых растворах составляла 25 мкг/л).

Значения операционных параметров работы прибора приведены в табл. 1.

В табл. 2 приведены значения пределов обнаружения (ПО), а также стандартного отклонения (S_r) при определении благородных металлов в растворах

Таблица 1. Операционные параметры работы МС-ИСП-спектрометра

Параметр	Значение
Мощность генератора	1 550 Вт
Скорость потока Ar через распылитель	1,08 л/мин
Скорость потока Ne в столкновительной ячейке	5 мл/мин
Глубина отбора плазмы	10 мм
Скорость перистальтического насоса при анализе	0,10 об/с
Скорость перистальтического насоса при промывке	0,30 об/с
Продолжительность забора пробы	30 с
Продолжительность стабилизации	40 с
Продолжительность промывки	60 с
Количество измерений	3
Количество точек на массовом пике	1
Исследуемые изотопы	¹⁰⁵ Pd, ^{194,195,196} Pt, ¹⁹⁷ Au, ^{63,65} Cu, ^{60,62} Ni, ⁵⁶ Fe, ^{206,207,208} Pb, ^{80,82} Se, ^{128,130} Te, ¹¹⁵ In

с наиболее сложными матрицами при минимальном коэффициенте разбавления (равном 100).

Результаты и обсуждение

Сорбционное выделение благородных металлов

Для сорбционного извлечения палладия, платины и золота из многокомпонентных солянокислых растворов использовали анионообменный сорбент UBA 120 на основе сополимера стирола с дивинилбензолом гелевой структуры с химически привитыми функциональными группами триметиламония.

В табл. 3 представлены результаты сорбции на сорбенте UBA 120 благородных металлов и матричных элементов из солянокислых модельных растворов в зависимости от солевого фона (0–200 г/л Cl⁻). Как

Таблица 2. Метрологические характеристики определения благородных металлов

Элемент	1 М HCl + 200 г/л Cl ⁻		1 М CS(NH ₂) ₂ в 0,5 М HCl	
	ПО, мг/л	S _r , %*	ПО, мг/л	S _r , %*
Pd	0,01	0,5–2,5	0,006	0,2–2,4
Pt	0,006	0,7–1,2	0,002	0,3–1,1
Au	0,05	0,4–2,4	0,003	0,3–2,8

* Значения даны для содержаний, превышающих 5·ПО, в случае более низких концентраций S_r не превышал 15%

можно видеть, в исследуемом диапазоне предложенный сорбент UBA 120 обеспечивает высокую степень извлечения каждого из исследуемых ионов благородных металлов с минимальным содержанием примесей. Незначительное извлечение меди и селена можно объяснить их способностью образовывать анионные комплексы при высоком содержании хлорид-иона. Большинство соизвлекаемых матричных компонентов могут быть удалены из фазы сорбента на стадии промывки. Десорбцию благородных металлов проводили солянокислыми растворами тиомочевин. Полученные данные приведены в табл. 4.

Как следует из данных табл. 4, для количественной десорбции изучаемых благородных металлов из фазы анионообменного сорбента UBA 120 эффективно использование 1 М растворов тиомочевин в 0,01–0,1 М HCl. Однако для аналитических целей в качестве элюента целесообразно рекомендовать 0,5 М-раствор тиомочевин в 0,1 М HCl. Практически полное элюирование достигается при комнатной температуре (без нагревания).

Таким образом, коммерчески доступный анионообменный сорбент DIAION UBA 120 может быть использован для селективного извлечения палладия, платины и золота из раствора 1 М HCl, содержащего избыточное количество матричных компонентов, таких как Cu(II), Ni(II), Fe(III), Pb(II), Se(IV), Te(IV), а также Cl⁻ ион до 200 г/л. Эффективность десорбции благородных металлов,

Таблица 3. Результаты извлечения благородных металлов и матричных компонентов сорбентом UBA 120 из водных растворов при различном солевом фоне

Раствор	Степень извлечения, %								
	Pd	Pt	Au	Cu	Ni	Fe	Pb	Se	Te
1 М HCl	99,3	99,5	99,7	0,7	0	0	0	3,6	1,4
1 М HCl + 200 г/л Cl ⁻	97,0	96,3	98,9	5,1	4,2	0,5	0	7,1	0,8

Таблица 4. Результаты десорбции палладия, платины и золота из фазы сорбента UBA 120

Элюент	Степень десорбции, %		
	Pd	Pt	Au
0,5 М CS(NH ₂) ₂ в 0,01 М HCl	98,0	89,3	100
0,5 М CS(NH ₂) ₂ в 0,1 М HCl	99,0	99,1	100
1 М CS(NH ₂) ₂ в 0,01 М HCl	100	99,5	100
1 М CS(NH ₂) ₂ в 0,1 М HCl	100	100	100

которую осуществляют солянокислым раствором тиомочевины (0,5 М CS(NH₂)₂ в 0,1 М HCl), составляет свыше 99%.

Экстракционное выделение благородных металлов

Третичные амины достаточно часто применяются для выделения палладия и платины из солянокислых и хлоридных растворов. В табл. 5 приведены сравнительные результаты извлечения благородных металлов и матричных компонентов в 0,05 М TOA в толуоле из солянокислого (1 М HCl) и хлоридного (1 М HCl + 200 г/л Cl⁻) растворов. В отличие от сорбционного метода, при увеличении концентрации хлоридного фона степень извлечения матричных компонентов (Cu, Fe, Te и Se) значительно выше. Как отмечалось ранее, данные элементы в избытке Cl⁻ иона образуют комплексы [CuCl₃]⁻, [CuCl₄]²⁻, [FeCl₄]⁻, [TeCl₆]²⁻ и [SeCl₆]²⁻, хорошо экстрагируемые азотсодержащими экстрагентами совместно с хлорокомплексами палладия, платины и золота. Экстракция свинца триоктиламинном в исследуемых растворах существенна.

Применение промывного раствора (0,1 М HCl, V₀:V_B=1:1) после экстракции позволяет полностью выделить из фазы экстрагента медь, железо, теллур, а также частично свинец и селен. Варьирование концентрации тиомочевины на стадии реэкстракции дает возможность разделить фракции палладия и золота от платины (табл. 6). Достигается

Таблица 6. Результаты реэкстракции палладия, платины и золота из фазы TOA

Реэкстрагирующий раствор	Степень реэкстракции, %		
	Pt	Pd	Au
0,005 М CS(NH ₂) ₂ в 0,5 М HCl	0,2	34	86
0,01 М CS(NH ₂) ₂ в 0,5 М HCl	0,8	100	100
0,05 М CS(NH ₂) ₂ в 0,5 М HCl	8	100	100
0,7 М CS(NH ₂) ₂ в 0,5 М HCl	46	100	100
1 М CS(NH ₂) ₂ в 0,5 М HCl	97	100	100

извлечение 100% палладия и золота при реэкстракции 0,01 М CS(NH₂)₂ в 0,5 М HCl. Фракция платины (97%) при этом была выделена при использовании более концентрированного раствора тиомочевины – 1 М CS(NH₂)₂ в 0,5 М HCl.

Заключение

Применение сорбционного и экстракционного методов с использованием коммерчески доступных сорбента и экстрагента позволило выделить благородные металлы из модельных сбросных растворов. Анионообменный сорбент DIAION UBA 120 с функциональными группами триметиламмония и экстрагент триоктиламин, а также солянокислые растворы тиомочевины в качестве элюента и реэкстрагента дают возможность селективно отделять палладий, платину и золото от матричных компонентов и количественно извлекать их в отдельную фракцию. Предел обнаружения благородных металлов при комбинировании их сорбционного и экстракционного концентрирования и выделения с последующим определением методом МС-ИСП составляет 0,002–0,006 мг/л.

Благодарности

Статья подготовлена при поддержке инновационного центра «Сколково». Работы по экстракционному

Таблица 5. Результаты извлечения платиновых металлов и матричных компонентов при использовании экстрагента 0,05 М TOA в толуоле из водных растворов при различном солевом фоне

Раствор	Степень извлечения, %								
	Pd	Pt	Au	Cu	Ni	Fe	Pb	Se	Te
1 М HCl	100	100	100	1,5	0	56	90,7	5,7	4,8
1 М HCl + 200 г/л Cl ⁻	99,8	99,9	100	69,4	0	99,9	79,8	16,2	98,2

выделению благородных металлов выполнены по теме Государственного задания ГЕОХИ РАН.

Литература / References

1. Аналитическая химия металлов платиновой группы. Сб. обзорных статей. Сост. и ред.: Золотов Ю. А., Варшал Г. М., Иванов В. М.; изд. 2-е, стереотипное. М.: КомКнига, 2005. 592 с.
Analytical chemistry of platinum group metals. Ed. By Zolotov Yu. A., Varshal G. M., Ivanov V. M. Moscow, KomKniga Publ., 2005. 592 p.
2. Гребнева-Балюк О. Н., Кубракова И. В. Определение элементов платиновой группы в геологических объектах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой: возможности и ограничения. *Журнал аналитической химии.* 2020; 75(3): 195.
Grebneva-Baljuk O. N., Kubrakova I. V. Determination of platinum group elements in geological objects by inductively coupled plasma mass spectrometry: possibilities and limitations. *Journal of Analytical Chemistry.* 2020; 75(3): 195.
3. Ehrlich H. V., Buslaeva T. M., Maryutina T. A. Trends in Sorption Recovery of Platinum Metals: A Critical Survey. *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2017; 62(14): 1797–1818.
4. Miroshnichenko A. A. Sorption Recovery of Platinum Metals from Compound Solutions. *Procedia Engineering.* 2016; 152: 8–12.
5. Petrov G., Zotova I., Nikitina T., Fokina S. Sorption Recovery of Platinum Metals from Production Solutions of Sulfate-Chloride Leaching of Chromite Wastes. *Metals.* 2021; 11(4): ID 569.
6. Lee J., Kurniawan, Hong H., Chung K., Kim S. Separation of platinum, palladium and rhodium from aqueous solutions using ion exchange resin: A review. *Separation and Purification Technology.* 2020; 246(1): ID 116896.
7. Моходоева О. Б., Мясоедова Г. В., Кубракова И. В. Сорбционное концентрирование в комбинированных методах определения благородных металлов. *Журнал аналитической химии.* 2007; 62(7): 679–695.
Mokhodoeva O. B., Mjasoedova G. V., Kubrakova I. V. Sorption concentration in combined methods for the determination of precious metals. *Journal of Analytical Chemistry.* 2007; 62(7): 679–695.
8. Izatt R. M., Izatt S. R., Izatt N. E., Krakowiak K. E., Bruening R. L., Navarro L. Industrial applications of molecular recognition technology to separations of platinum group metals and selective removal of metal impurities from process streams. *Green Chem.* 2015; 17: 2236–2245.
9. Bernardis F. L., Grant R. A., Sherrington D. C. A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes. *React. Funct. Polym.* 2005; 65: 205–217.
10. Rajua B., Kumarb J. R., Leeb J. Y., Kwoncc H. S., Kantama M. L., Reddya B. R. Separation of platinum and rhodium from chloride solutions containing aluminum, magnesium and iron using solvent extraction and precipitation methods. *J. Hazard. Mater.* 2012; 227–228: 142–147.
11. Peng C. Yu., Teh-Hua Tsai T. H. Solvent extraction of palladium(II) from acidic chloride solutions using tri-octyl/decyl ammonium chloride (Aliquat 336). *Desalination and Water Treatment.* 2013; 52: 1101–1108.
12. Pasdar H., Saghavaz B. H., Fallah Z., Shahi M., Davallo M. Liquid-liquid extraction of palladium (II) in acids chloride solution using tri-n-octylamine. *ASRJETS.* 2017; 38(1): 258–264.
13. Jaree A., Khunphakdee N. Separation of concentrated platinum(IV) and rhodium(III) in acidic chloride solution via liquid-liquid extraction using tri-octylamine. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* 2011; 17: 243–247.
14. Sasaki Y., Morita K., Saeiki M., Hisamatsu S., Yoshizuka K. Precious metal extraction by N, N, N', N'-tetraoctyl-thiodiglycolamide and its comparison with N, N, N', N'-tetraoctyl-diglycolamide and methylimino-N, N'-dioctylacetamide. *Hydrometallurgy.* 2017; 169: 576–584.
15. Gupta B., Singh I. Extraction and separation of platinum, palladium and rhodium using Cyanex 923 and their recovery from real samples. *Hydrometallurgy.* 2013; 134–135: 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.01.001>
16. Cieszynska A., Wisniewski M. Selective extraction of palladium (II) from hydrochloric acid solutions with phosphonium extractants. *Separation and Purification Technology.* 2011; 80: 385–389.
17. Gupta B., Singh I., Mahandra H. Extraction and separation studies on Pt(IV), Ir(III) and Rh(III) using sulphur containing extractant. *Separation and Purification Technology.* 2014; 132: 102–109.
18. Huang Y., Tong Y., Wang C., Tang K., Yang Y. Solvent extraction of palladium (II) with newly synthesized asymmetric branched alkyl sulfoxides from hydrochloric acid. *RSC Adv.* 2015; 5(81): 66376.
19. Rane M. V., Venugopal V. Study on the extraction of palladium(II) and platinum(IV) using LIX 84I. *Hydrometallurgy.* 2006; 84(1–2): 54–59.
20. Wei W., Cho C-W., Kim S., Song M-H., Bediako J. K., Yun Y-S. Selective recovery of Au (III), Pt (IV) and Pd (II) from aqueous solution by liquid-liquid extraction using ionic liquid Aliquat-336. *Journal of Molecular Liquids.* 2016; 216: 18–24.
21. Nguyen V. T., Lee J., Chagnes A., Kim M., Jeong J., Cote G. Highly selective separation of individual platinum group metals (Pd, Pt, Rh) from acidic chloride media using phosphonium-based ionic liquid in aromatic diluent. *RSC Adv.* 2016; 6: 62717–62728. <https://doi.org/10.1039/C6RA09328K>
22. Mokhodoeva O. B., Shkinev V. M., Maksimova V. V., Dzheloda R. Kh. Recovery of platinum group metals using magnetic nanoparticles modified with ionic liquids. *Separation and Purification Technology.* 2020; 248: ID 117049. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117049>
23. Ito T., Oosugi H., Osawa N., Takahashi T., Kim S. Y. Extraction Behavior of a Novel Functionalized Ionic Liquid for Separation of Platinum Group Metals from Aqueous Nitric Acid Solution. *Analytical Science.* 2021; ID: 21P057. <https://doi.org/10.2116/analsci.21P057>
24. Mokhodoeva O., Rudik I., Shkinev V., Maryutina T. Countercurrent chromatography approach to palladium and platinum separation using aqueous biphasic system. *J. Chromatogr. A.* 2021; 1657: ID: 462581. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462581>
25. Belova V. V., Khol'kin A. I., Zhidkova T. I. Extraction of platinum-group metals from chloride solutions by salts of quaternary ammonium bases and binary extractants. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering.* 2007; 41: 743–751. <https://doi.org/10.1134/S004057950705051X>
26. Буслаева Т. М., Крылова Е. А., Волчкова Е. В., Громов С. П., Дмитриева С. Н., Сидоренко Н. И. Экстракция благородных металлов макроциклическими соединениями. II. Экстракция краун-соединениями. *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия.* 2009; 5: 28–36.
Buslaeva T. M., Krylova E. A., Volchkova E. V., Gromov S. P., Dmitrieva S. N., Sidorenko N. I. Extraction of precious metals by macrocyclic compounds. II. Extraction by crown compounds. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals.* 2009; 5: 28–36.

Статья получена 15.10.2022

Принята к публикации 9.11.2022