

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

4 (68)

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2019 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2019

Е. Е. ЕРГОЖИН, Т. К. ЧАЛОВ, Е. А. МЕЛЬНИКОВ

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»,
Алматы, Республика Казахстан

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Аннотация. В обзорной статье рассмотрено сорбционное извлечение ионов палладия синтетическими ионитами различной природы. Показаны и определены оптимальные условия концентрирования. Построены изотермы сорбции из индивидуальных и многокомпонентных растворов. Показано, что рассмотренные сорбенты обладают хорошими емкостными характеристиками и их можно использовать для накопления больших количеств ионов благородных металлов.

Ключевые слова: синтез, иониты, сорбция, палладий.

В процессе аффинажа металлов платиновой группы (МПП) образуются большие объемы отработанных растворов, содержащих МПП, в том числе платину и палладий в количестве до нескольких сотен мг/л. Для извлечения МПП из таких растворов обычно используют методы осаждения их в виде малорастворимых соединений, цементации или электролиза. При этом далеко не всегда достигается глубокое извлечение МПП из растворов и, кроме того, образуются твердые продукты с их низким содержанием, дальнейшая переработка которых с целью выделения целевых компонентов вызывает существенные затруднения. Представлялось, что лучшие результаты при извлечении МПП из отработанных аффинажных растворов может обеспечить применение методов ионного обмена, тем более, что имеется большое число публикаций, в которых доказана высокая избирательность некоторых ионитов к МПП. Тем не менее, в настоящее время при проведении аффинажа МПП ионный обмен применяется достаточно редко. Связано это, с одной стороны, с тем, что подавляющее большинство работ, в которых рассматривается сорбция МПП, направлено на выполнение аналитических задач (концентрирование МПП и их последующее аналитическое определение) и выполнено при использовании экспериментальных образцов ионитов, а работы, посвященные применению ионного обмена для решения технологических проблем, выполнены, в основном, с использованием промышленных конденсационных ионитов, не проявляющих выраженную селективность к МПП и уступающих по эксплуатационным свойствам полимеризационным ионитам. Имеются определенные проблемы и с выбором ионитов для извлечения платины и палладия из растворов, получаемых при переработке отработанных катализаторов в нефтехимической промышленности по технологии, основанной на выщелачивании ценных компонентов путем гидрохлорирования.

Между тем, благодаря прогрессу в области синтеза ионообменных материалов, в настоящее время потребителям стали доступными промышленные полимеризационные ионообменные смолы с разнообразными функциональными группами. Есть основание надеяться, что, благодаря применению некоторых из таких ионитов окажется возможным решить задачи глубокого доизвлечения МИГ из отработанных аффинажных растворов и извлечения платины и палладия из дезактивированных катализаторов нефтехимии [1].

В работе представлен обзор по сорбционному извлечению ионов палладия.

Разработан метод определения палладия (II) с использованием сополимера малеинового ангидрид-стирола, модифицированного 1-аминофенол-2-гидрокси-4-сульфокислотой и формальдегидом. Новый полимерный сорбент идентифицирован методом ИК-спектроскопии. Устойчивость к температуре сорбента исследована термогравиметрическим методом. Исследована сорбция и десорбция полученного сорбента с ионом палладия (II) и определены оптимальные условия концентрирования. Сорбционно-фотометрическая методика включает сорбционное концентрирование палладия (II) буферным раствором (рН 4), десорбцию раствором HCl (при котором степень десорбции достигает 98 %). Методика использована для определения палладия в стандартной магматической горной породе МО-3 [2].

Авторами [3] исследовано влияние степени сульфэтилирования полиаминостирола на сорбцию хлоридных комплексов платины (IV), палладия (II) и золота (III) из индивидуальных и многокомпонентных растворов в присутствии ионов меди (II), кобальта (II), никеля (II), цинка (II), кадмия (II) и серебра (I). Из полученных данных сделан вывод, что степень сульфэтилирования полиаминостирола в значительной мере влияет на извлечение хлоридных комплексов ионов платины (IV). При увеличении степени модифицирования сорбция данных ионов металлов заметно уменьшается. Для хлоридных комплексов ионов палладия (II) и золота (III) аналогичной закономерности не обнаружено. Изучены регенерационные свойства сорбентов. Выявлено, что лучшим регенерантом является солянокислый раствор тиомочевины, при использовании которого степень десорбции ионов благородных металлов максимальна.

Для извлечения серебра (I), платины (IV) и палладия (II) из разбавленных водных систем предложен полисилоксан с привитыми группами рубеоановодородной кислоты. Сорбент впервые синтезирован с применением современной золь-гель-технологии и характеризуется высокой степенью модифицирования поверхности; концентрация привитых дитиооксамидных групп достигает 0,90 ммоль/г. Построены изотермы сорбции серебра (I), платины (IV) и палладия (II) из индивидуальных растворов. Проведена математическая обработка полученных кривых уравнениями моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха-Петерсона, Ленгмюра-Фрейндлиха и Тота, в результате чего определены значения обменной емкости модифи-

цированного полисилоксана. Показано, что сорбент обладает хорошими емкостными характеристиками и его можно использовать для накопления больших количеств ионов благородных металлов [4].

В работе [5] обоснован метод прививки дитиакраун-эфира и его линейного аналога к поверхности кремнезема, предусматривающий предварительный синтез кремнийорганического производного. Подчеркнута важность стадии ацилирования в процессе прививки. Она необходима для предотвращения сорбции комплексных анионов платиновых металлов по анионообменному механизму, вероятность которого растет за счет протонирования спейсера в кислой среде. Изучено взаимодействие ионов палладия (II) с привитыми лигандами в солянокислых средах. Макроциклический эффект не вносит заметного вклада в связывание ионов палладия (II), и для создания сорбентов для молекулярного распознавания ионов платиновых металлов предпочтительно использовать линейные лиганды.

Для извлечения палладия (II) из раствора на фоне сопутствующих компонентов авторами [6] предложен полисилоксан, модифицированный группами рубеановодородной кислоты (ДТОАП). Сорбент синтезирован впервые в Институте органического синтеза УрО РАН с использованием «золь-гель»-технологии. Сорбцию палладия (II) проводили в условиях конкурентного процесса в присутствии 9 возможных сопутствующих ионов металлов. В интервале pH от 1,0 до 4,0 палладий (II) в статических условиях количественно и селективно извлекается на ДТОАП из раствора, содержащего ионы переходных металлов, в том числе платины (IV). Для полного извлечения палладия (II) в фазу сорбента необходимо 30 мин. Показано, что сорбция палладия (II) имеет обратимый характер, количественная десорбция иона металла с поверхности сорбента возможна с применением 1 %-го раствора тиомочевины в 1 М соляной кислоте. При сорбции в динамических условиях достигнуто отделение палладия (II) от платины (IV) и сопутствующих ионов неблагородных металлов. Установлено, что ДТОАП количественно извлекает до 0,2 ммоль/г палладия (II). Разработана методика атомно-абсорбционного определения палладия (II) с предварительным концентрированием на модифицированном полисилоксане, которая апробирована при анализе модельных и промышленных растворов с высоким солевым фоном.

Изучено влияние степени замещения сульфэтилированного хитозана, сшитого глутаровым альдегидом, на сорбцию хлоридных комплексов Pd (II) из растворов сложного состава в присутствии Pt (IV), Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II), Zn (II). Установлено, что сорбция ионов неблагородных металлов в условиях эксперимента при pH 0,5-5,0 практически полностью подавляется. Наиболее значительное мешающее влияние на сорбцию Pd (II) оказывает Pt (IV). На основании расчета коэффициентов селективности K_{Pd/Pt} показано, что с увеличением степени замещения хитозана от 0,3 до 0,5 возрастает селективность сорбции Pd (II) по сравнению с ионами Pt (IV). Получены интегральные кинетические кривые сорбции Pd (II), проведена мате-

матическая обработка полученных зависимостей моделями диффузионной и химической кинетики. Установлено, что равновесие в системе раствор хлорида палладия (II)-сорбент достигается в течение 40 мин контакта фаз. Показано, что количественная десорбция Pd и Pt с поверхности сорбентов достигается в динамических условиях при использовании $3,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ раствора хлороводородной кислоты [7].

В работе [8] авторами изучена сорбция Pd (II), Ag (I) и Cu (II) из азотнокислых растворов кремнеземами, химически модифицированными γ -аминопропилтриэтоксисиланом. На основании исследования твердых фаз методами ИК- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, термогравиметрии высказано предположение, что при сорбции палладия из азотнокислых растворов имеют место следующие процессы: координация ионов палладия к атомам азота функциональной группы, взаимодействие ионов палладия с кремнеземной матрицей, а также образование полиядерных комплексов. В качестве десорбента палладия предложено использовать 5 %-ный раствор тиомочевины в 0,1 М HCl. Определено, что время установления постоянных значений сорбции в статических условиях составляет, мин: для Ag (I) – 10, для Cu (II) – 20, Pd (II) – 30. Ряд сорбируемости ионов в одинаковых условиях из 2 М HNO₃ следующий: A Ag (I) > A Pd (II) >> A Cu (II). При этом из растворов с концентрацией HNO₃ < 1 М ионы серебра не сорбируются, что создает предпосылки для их разделения.

Исследованы [9] сорбция и десорбция ионов серебра и палладия из водных растворов на углеродных нанотрубках, синтезированных при различных условиях методом осаждения из газовой фазы (CVD) и окислительно функционализированных последующей обработкой. Показано, что значительное различие в сорбционной емкости образцов, окисленных при одинаковых условиях (HNO₃ конц., T = 120 °C), обусловлено изменением условий синтеза (температуры и типа катализатора). Изучены основные характеристики сорбента и показано его преимущество в сравнении с активированным углем и другими сорбентами. Исследованы изотермы сорбции Ag⁺ и Pd²⁺ в зависимости от различных параметров, найдены оптимальные условия концентрирования элементов в динамическом режиме. Последующий анализ концентрата в элюированном растворе осуществляли методом атомно-абсорбционной спектрометрии с атомизацией в пламени (ААС), а в твердой фазе, извлеченной из колонки, – методом атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым разрядом (АЭС). Продемонстрированы высокая степень концентрирования (200–600) и полнота извлечения (выше 95 %) исследованных элементов. Полученные в этих условиях пределы определения (ПО) Ag⁺ и Pd²⁺ при X_{конц} = 300 методом АЭС – $5 \cdot 10^{-8}$ и $1 \cdot 10^{-7}$ % масс.; ААС – 0,3 и 0,8 нг/мл соответственно, что на два порядка лучше, чем при прямом определении. Правильность определения подтверждена методом «введено - найдено», а также сравнением результатов обоих методов.

Авторы [10] установили закономерности сорбции Pt (IV) и Pd (II) из сульфатно-хлоридных растворов на новом органоминеральном сорбенте, полученном нанесением полианилина на поверхность углерод-минерального материала. Показано, что емкость сорбента по платиновым металлам не снижается в присутствии ионов Cu (II). Присутствие хлорид-, сульфат-, оксалат-ионов в растворе в концентрациях, в 10-50 раз превышающих концентрацию платинового металла, снижает его сорбцию на 15-30 %. Модифицированный сорбент применялся для извлечения ионов Pd (II) из раствора отработанного гомогенного медно-палладиевого катализатора процесса промышленного получения ацетальдегида. В растворе катализатора определено содержание основных компонентов – Pd (II), Cu (II), хлоридов, сульфатов и оксалат-ионов. Степень извлечения палладия за одну стадию составила $95,3 \pm 0,3$ %.

В [11] изучены свойства сорбентов на основе силикагеля, модифицированного азогидразонными (формазановыми) группами по отношению к ионам благородных металлов. Описано получение сорбентов с размером частиц около 6 мкм. Установлены основные количественные характеристики эффективности извлечения ионов благородных металлов. Определены оптимальные условия сорбции металлов и показано, что полученные сорбенты наиболее эффективно извлекают золото и палладий.

В [12] авторами выполнены экспериментальные исследования сорбции хлоридных комплексов золота и палладия гуминовыми кислотами, выделенными из торфа. Установлено, что гуминовые кислоты способны восстанавливать золото с образованием наночастиц на поверхности. Взаимодействие гуминовых кислот с растворами палладия останавливается на стадии сорбции. Показано, что вероятность восстановления ионов благородных металлов определяется соотношением окислительно-восстановительных потенциалов реагирующих веществ.

Таким образом, сорбционная технология по извлечению палладия представляет собой один из эффективных методов предварительной и глубокой очистки от растворенных веществ сточных вод предприятий различных отраслей промышленности. Преимуществами данного метода являются возможность поглощения веществ из многокомпонентных смесей и высокая степень извлечения.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Абовский Н.Д. Сорбция палладия (II), платины (II) и платины (IV) из хлоридных растворов на ионитах с различными функциональными группами: Автореф. дис. ... к. х. н.: 05.17.02. – Санкт-Петербург, 2008. – 20 с.

[2] Абилова У.М., Гашимова Э.Н., Чырагов Ф.М. Определение палладия (II) в магматической горной породе после концентрирования хелатообразующим сорбентом // Отходы, причины их образования и перспективы использования. – Краснодар, 26-27 марта 2019 г. – С. 167-169.

[3] Марчук А.А., Алифханова Л.М., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К. Влияния степени сульфозилирования полиаминоспирола на селективность сорбции ионов благородных металлов // Актуальные проблемы развития естественных наук. – Екатеринбург, 2018. – С. 94-98.

[4] Неудачина Л.К., Холмогорова А.С., Пузырев И.С., Галиева З.Р. Обменная емкость ионитов на основе полисилоксанов, модифицированных дитиооксамидными группами, по отношению к серебру (I), платине (IV) и палладию (II) // Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92, № 11. – С. 1779-1785.

[5] Буслаева Т.М., Боднар Н.М., Громов С.П., Копылова Е.В., Лисичкин Г.В., Эрлих Г.В. Роль макроциклического эффекта в комплексообразовании палладия (II) с лигандами, закрепленными на твердом носителе // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2018. – № 7. – С. 1190-1195.

[6] Холмогорова А.С., Неудачина Л.К., Галиева З.Р., Шакирова Е.А., Пузырев И.С. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение палладия (II) в водных растворах с применением дитиооксамидированного полисилоксана // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2018. – Т. 84, № 3. – С. 5-13.

[7] Капитанова Е.И., Ибрагимов А.А., Петрова Ю.С., Пестов А.В., Неудачина Л.К. Влияние степени сульфозилирования хитозана на сорбцию хлоридных комплексов палладия (II) из растворов сложного состава // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91, № 2. – С. 249-256.

[8] Волчкова Е.В., Борягина И.В., Буслаева Т.М., Аблицов А.А., Боднар Н.М., Эрлих Г.В. Сорбция палладия (II) из азотнокислых растворов кремнеземом, модифицированным аминогруппами // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2016. – № 3. – С. 12-19.

[9] Гражулене С.С., Телегин Г.Ф., Золотарева Н.И., Редькин А.Н. Определение серебра и палладия методами атомной спектроскопии после сорбционного концентрирования на углеродных нанотрубках // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т. 81, № 8. – С. 5-10.

[10] Адеева Л.Н., Диденко Т.А., Помыткина Е.Н., Вакунова М.С., Борбат В.Ф. Сорбционное извлечение Pd (II) из раствора отработанного гомогенного медно-палладиевого катализатора модифицированным углеродминеральным сорбентом // Цветные металлы. – 2014. – № 5(857). – С. 30-33.

[11] Коншина Д.Н., Коншин В.В., Дженлода Р.Х., Шкинев В.М., Данилова Т.В., Карандашев В.К. Получение и исследование свойств силикагелей с ковалентно иммобилизованными азогидразонными (формазановыми) группами для извлечения благородных металлов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14, № 3. – С. 485-493.

[12] Радомская В.И., Носкова Л.П., Павлова Л.М. Взаимодействие хлоридных комплексов золота и палладия с гуминовыми кислотами // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2014. – № 8 (91). – С. 62-68.

REFERENCES

[1] Abovskij N.D. Sorbcija palladija(II), platiny(II) i platiny(IV) iz hlорidnyh rastvorov na ionitah s razlichnymi funkcional'nymi gruppami: Avtoreferat dis. ... k. h. n.: 05.17.02. Sankt-Peterburg, 2008. 20 p.

[2] Abilova U.M., Gashimova Je.N., Chyragov F.M. Opredelenie palladija (II) v magmaticheskoj gornoj porode posle koncentrirovaniya helatobrazujushhim sorbentom // Othody, prichiny ih obrazovaniya i perspektivy ispol'zovaniya. Krasnodar, 26-27 marta 2019. P. 167-169.

[3] Marchuk A.A., Alifhanova L.M., Petrova Ju.S., Neudachina L.K. Vlijaniya stepeni sul'fojetilirovaniya poliaminostirola na selektivnost' sorbcii ionov blagorodnyh metallov // Aktual'nye problemy razvitiya estestvennyh nauk. Ekaterinburg, 2018. P. 94-98.

[4] Neudachina L.K., Holmogorova A.S., Puzyrev I.S., Galieva Z.R. Obmennaja emkost' ionitov na osnove polisiloksanov, modifitsirovannyh ditiоoksamidnymi gruppami, po otnosheniju k serebru (I), platine (IV) i palladiju (II) // Zhurnal fizicheskoy himii. 2018. Vol. 92, N 11. P. 1779-1785.

[5] Buslaeva T.M., Bodnar' N.M., Gromov S.P., Kopylova E.V., Lisichkin G.V., Jerlich G.V. Rol' makrociklicheskogo jeffekta v kompleksoobrazovanii palladija (II) s ligandami, zakreplennymi na tverdom nositele // Izvestija Akademii nauk. Serija himicheskaja. 2018. N 7. P. 1190-1195.

[6] Holmogorova A.S., Neudachina L.K., Galieva Z.R., Shakirova E.A., Puzyrev I.S. Sorbционно-атомно-абсорбционное определение палладия (II) в водных растворах с применением дитиооксамидированного полисилоксана // Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov. 2018. Vol. 84, N 3. P. 5-13.

[7] Kapitanova E.I., Ibragimova A.A., Petrova Ju.S., Pestov A.V., Neudachina L.K. Vlijanie stepeni sul'fojetilirovanija hitozana na sorbciju hloridnyh kompleksov palladija (II) iz rastvorov slozhnogo sostava // Zhurnal prikladnoj himii. 2018. Vol. 91, N 2. P. 249-256.

[8] Volchkova E.V., Borjagina I.V., Buslaeva T.M., Ablicov A.A., Bodnar' N.M., Jerlih G.V. Sorbcija palladija (II) iz azotnokislyh rastvorov kremnezemom, modifitsirovannym aminogruppami // Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Cvetnaja metallurgija. 2016. N 3. P. 12-19.

[9] Grazhulene S.S., Telegin G.F., Zolotareva N.I., Red'kin A.N. Opredelenie srebra i palladija metodami atomnoj spektrometrii posle sorbionnogo koncentririvanija na uglerodnyh nanotrubkah // Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov. 2015. Vol. 81, N 8. P. 5-10.

[10] Adeeva L.N., Didenko T.A., Pomytkina E.N., Vakunova M.S., Borbat V.F. Sorbionnoe izvlechenie Pd (II) iz rastvora otrabotannogo gomogennogo medno-palladievogo katalizatora modifitsirovannym uglerodmineral'nym sorbentom // Cvetnye metally. 2014. N 5(857). P. 30-33.

[11] Konshina D.N., Konshin V.V., Dzheloda R.H., Shkinev V.M., Danilova T.V., Karandashev V.K. Poluchenie i issledovanie svojstv silikagelej s kovalentno immobilizovannymi azogidrazonnymi (formazanovymi) gruppami dlja izvlechenija blagorodnyh metallov // Sorbionnye i hromatograficheskie processy. 2014. Vol. 14, N 3. P. 485-493.

[12] Radomskaja V.I., Noskova L.P., Pavlova L.M. Vzaimodejstvie hloridnyh kompleksov zolota i palladija s guminovymi kislotami // Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta. 2014. N 8(91). P. 62-68.

Резюме

Е. Е. Ергожин, Т. К. Чалов, Е. А. Мельников

ӘРТҮРЛІ ОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАР НЕГІЗІНДЕ ПАЛЛАДИЙДІ СОРБЦИЯЛЫҚ БӨЛІП АЛУ

Шолу мақаласында палладий иондарын әр түрлі табиғаттағы синтетикалық иониттермен бөліп алу қарастырылған.

Түйін сөздер: синтез, иониттер, сорбция, палладий.

Summary

E. E. Ergozhin, T. K. Chalov, Ye. A. Melnikov

SORPTION EXTRACTION OF PALLADIUM BASED ON VARIOUS ORGANIC COMPOUNDS

In a review article, sorption extraction of palladium ions by synthetic ionites of various nature is considered. The optimal concentration conditions are shown and determined. Sorption isotherms are constructed from individual and multicomponent solutions. It was shown that the considered sorbents have good capacitive characteristics and can be used to accumulate large quantities of noble metal ions.

Key words: synthesis, ion exchangers, sorption, palladium.