



УКРАЇНА

(19) UA (11) 63045 (13) U
(51) МПК
G01N 33/20 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ЕКСТРАКЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ ПАЛАДІЮ(II) В ПРИСУТНОСТІ РОДІЮ, РУТЕНІЮ ТА КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

1

2

(21) u201102383

(22) 28.02.2011

(24) 26.09.2011

(46) 26.09.2011, Бюл.№ 18, 2011 р.

(72) СИМОНОВА ТАМАРА МИКОЛАЇВНА, ДУБРОВИНА ВАЛЕНТИНА ОЛЕКСАНДРІВНА

(73) ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(57) Спосіб екстракційного вилучення паладію(II) в присутності родію, рутенію та кольорових металів,

що включає екстракцію його хлоридного комплексу, який **відрізняється** тим, що екстракцію здійснюють при $c(H^+)=0,25$ моль/дм³, $c(Cl^-)=2,5 \cdot 10^{-3}$ -2,3 моль/дм³, у присутності сульфату амонію при його концентрації 1,5-2,9 моль/дм³, при співвідношенні водної і органічної фаз 3:1, а як екстрагент використовують 40 %-ий розчин поліетиленгліколю.

Корисна модель належить до способу екстракції паладію (II) з сульфатно-хлоридних розчинів та може бути використана для екстракційного вилучення його з технологічних розчинів, а також в аналітичних цілях.

Для вилучення паладію (II) застосовують екстракцію його хлоридного комплексу трибутилфосфатом [1], біс-ацилірованим діетилтриаміном в толуолі [2], дібутилсульфоксидом в керосині [3], трин-октиламіном [4].

Найбільш близьким за технічною сутністю і результатом, який досягається, до запропонованого є метод вилучення паладію (II), який включає екстракцію його хлоридного комплексу трибутилфосфатом [1]. Метод ґрунтується на утворенні при $c(H^+)=4$ та $c(Cl^-)=0,01-0,1$ моль/дм³ хлоридного комплексу паладію (II), екстракції комплексу трибутилфосфатом з сульфатно-хлоридних розчинів. Недоліком методу є використання дорогого та токсичного екстрагенту, агресивної кислоти середі.

В основу корисної моделі поставлена задача створення способу вилучення паладію (II), в якому

за рахунок виключення токсичного екстрагенту трибутилфосфату, агресивної кислоти середі розширюється діапазон концентрацій хлорид-іонів, спрощується процес, поліпшуються умови праці, підвищується економічність методу.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі вилучення паладію (II), який включає екстракцію його хлоридного комплексу, згідно з корисною моделлю, екстракцію здійснюють при $c(H^+)=0,25$ моль/дм³, $c(Cl^-)=2,5 \cdot 10^{-3}$ -2,3 моль/дм³, у присутності сульфату амонію при його концентрації 1,5-2,9 моль/дм³, при співвідношенні водної і органічної фаз 3:1, а як екстрагент використовують 40 %-вий розчин поліетиленгліколю.

Хлоридний комплекс паладію (II) екстрагується водорозчинними екстрагентами на 5-95 % (табл. 1). Як екстрагент для розробки методики вилучення паладію (II) обраний поліетиленгліколь ПЕГ-115, за допомогою якого можливе кількісне вилучення паладію (II).

Таблиця 1

Екстракція паладію (II) водорозчинними екстрагентами в присутності висолювача сульфату амонію
($c(H^+)=0,25$, $c(Cl^-)=0,25$, $c(Pd(II))=0,6 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³)

Екстрагент	R, %
Ізопропиловий спирт	5
Етиловий спирт	35
Поліетиленгліколь ПЕГ-115	95

(13) U
(11) 63045
(19) UA

Приклади конкретного виконання.

Приклад 1.

В ділильну воронку вміщують 6,5 см³ насиченого розчину сульфату амонію, 0,22 см³ концентрованого розчину H₂SO₄, розчин, який містить 1 мг паладію(II), 0,74 см³ 5М розчину NaCl, доводять об'єм дистильованою водою до 15 см³ та добре перемішують. Потім додають 5 см³ 40 % водного розчину поліетиленгліколю та екстрагують протягом 1 хв.

Приклад 2.

Подібно до прикладу 1, але замість 6,5 см³ додають 4; 5,3; 6,6; 9,3; 10 см³ насиченого розчину сульфату амонію. Результати досліджень залежності розділення фаз від концентрації сульфату амонію в водній фазі подані в табл. 2.

Швидке та чітке розділення фаз спостерігається при концентрації сульфату амонію 1,5-2,9 моль/дм³. Верхня концентраційна межа обумовлена розчинністю сульфату амонію у воді. При концентрації сульфату амонію менше 1,5 моль/дм³ розділення фаз не спостерігається.

Таблиця 2

Вплив концентрації сульфату амонію в водній фазі на розділення фаз

Концентрація (NH ₄) ₂ SO ₄ , моль/дм ³	0,9	1,2	1,5	2,1	2,3	2,9
Розділення фаз	Розділення немає	Розділення немає	Розділення добре	Розділення добре	Розділення добре	Розділення добре

Результати досліджень вибору оптимальних умов розшарування водної та органічної фаз у залежності від їх об'ємного співвідношення подані в табл. 3. Видно, що оптимальним є співвідношення 3:1, при якому об'єм органічної фази відповідає

об'єму екстрагенту, що вводиться. При співвідношенні фаз менше 3:1 об'єм органічної фази більше об'єму екстрагенту, що вводиться. При співвідношенні фаз більше 3:1 об'єм органічної фази менше об'єму екстрагенту, що вводиться.

Таблиця 3

Вплив об'ємного співвідношення водної та органічної фаз на їх розділення

V _{водн.} / V _{орг}	4,4:1	3,3:1	3,0:1	2,6:1	2,2:1	1,8:1
Розділення фаз	Розділення фаз швидке. V _{орг} < V _{екстр}	Розділення фаз швидке. V _{орг} < V _{екстр}	Розділення фаз швидке. V _{орг} = V _{екстр}	Розділення фаз швидке. V _{орг} > V _{екстр}	Розділення фаз швидке. V _{орг} > V _{екстр}	Розділення фаз повільне. V _{орг} > V _{екстр}

Результати досліджень впливу концентрації поліетиленгліколю на ступінь вилучення паладію(II) в оптимальних умовах подані в табл. 4.

Верхня концентраційна межа обумовлена розчинністю поліетиленгліколю у воді.

Таблиця 4

Вплив концентрації екстрагенту на ступінь вилучення паладію (II)

W (ПЕГ), %	10	20	30	40	50
R, %	84	90	90	95	95

Встановлено, що для досягнення екстракційної рівноваги достатньо 0,5 хв. (табл. 5).

Таблиця 5

Залежність ступеня вилучення паладію (II) від часу екстракції

Час контакту фаз, хв.	0,25	0,5	1	2	5
R, %	89	94	95	95	95

Приклад 3.

В ділильну воронку вміщують 10 см³ насиченого розчину сульфату амонію, 0,1 см³ концентрованого розчину сірчаної кислоти, розчин, що містить

1 мг паладію (II), 0,74 см³ 5М розчину NaCl, доводять об'єм дистильованою водою до 15 см³ та добре перемішують. Потім додають 5 см³ 40 % водного розчину поліетиленгліколю та екстрагують

протягом 1 хв. Після розділення фаз нижній водний шар відділяють. Органічну фазу вміщують у колбу місткістю 25 см³, водну фазу промивають 2 см³ поліетиленгліколю, який приєднують до органічної фази, потім доводять об'єм дистильованою водою до позначки. Вміст паладію (II) в рівноважних фазах системи визначають спектрофотометричним методом згідно з методикою [5].

Приклад 4.

Подібно до прикладу 3, але замість 0,74 см³ 5 М розчину додають 0,12; 0,24; 0,47; 0,95; 1,9; 2,8; см³ 0,01 М, 0,37; 0,47; 0,57 см³ 0,1 М; 0,18; 0,28 см³ 1 М; 3,74; 7 см³ 5 М розчину NaCl. Залежність ступеня вилучення паладію (II) від концентрації хлорид-іонів у водній фазі подана в табл. 6.

Таблиця 6

Залежність ступеня вилучення паладію (II) від концентрації хлорид-іонів у водній фазі ($c(\text{Pd(II)})=6,3 \cdot 10^{-4}$, $c(\text{H}^+)=0,25$ моль/дм³)

$c(\text{Cl}^-)$, моль/дм ³	R, %	$c(\text{Cl}^-)$, моль/дм ³	R, %
-	4	$2,5 \cdot 10^{-3}$	92
$8 \cdot 10^{-5}$	13	$3,8 \cdot 10^{-3}$	94
$1,6 \cdot 10^{-4}$	15	$2,5 \cdot 10^{-3}$	95
$3,2 \cdot 10^{-4}$	22	$1,2 \cdot 10^{-2}$	95
$6,3 \cdot 10^{-4}$	31	$1,9 \cdot 10^{-2}$	95
$1,3 \cdot 10^{-3}$	54	0,25	95
$1,9 \cdot 10^{-3}$	73	1,3	95
		2,3	95

При використанні як екстрагенту поліетиленгліколю практично повне вилучення паладію(II) (R=92-95 %) спостерігається в широкому інтервалі концентрацій хлорид-іонів ($c(\text{Cl}^-)=2,5 \cdot 10^{-3}$ -2,3 моль/дм³) на відміну від прототипу ($c(\text{Cl}^-)=0,01$ -0,1 моль/дм³).

Приклад 5.

В ділільну воронку вміщують 10 см³ насиченого розчину сульфату амонію, 0,1 см³ концентрованого розчину сірчаної кислоти, розчин, що містить 1 мг паладію(II), 0,74 см³ 5 М розчину NaCl, доводять об'єм дистильованою водою до 15 см³ та добре перемішують. Потім додають 5 см³ 40 % водного розчину поліетиленгліколю та екстрагують протягом 1 хв. Після розділення фаз нижній водний шар відділяють. Органічну фазу вміщують у

колбу місткістю 25 см³, водну фазу промивають 2 см³ поліетиленгліколю, який приєднують до органічної фази, потім доводять об'єм дистильованою водою до позначки. Вміст паладію (II) визначають спектрофотометричним методом згідно з методикою [5].

Приклад 6.

Подібно до прикладу 3, але замість 0,1 см³ додають 0,22; 0,50; 0,86; 1,72; 2,6; 3,4 см³ розчину концентрованої сірчаної кислоти; 1,5; 0,6; 0,3; 0,15 см 0,5 М розчину сірчаної кислоти. Залежність ступеня вилучення паладію (II) від кислотності водної фази подана в табл. 7. Оптимальний інтервал концентрації $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ вилучення паладію (II) становить 0,02-1 моль/дм³.

Таблиця 7

Залежність ступеня вилучення паладію (II) від кислотності водної фази ($c(\text{Pd(II)})=6,3 \cdot 10^{-4}$, $c(\text{Cl}^-)=0,25$ моль/дм³)

$c(\text{H}_2\text{SO}_4)$, моль/дм ³	$5 \cdot 10^{-3}$	0,01	0,02	0,05	0,1	0,25	0,6	1	2	3	4
R, %	81	91	94	95	95	95	94	94	84	75	67

При використанні як екстрагенту поліетиленгліколю ступінь вилучення паладію (II) при $c(\text{H}^+)=0,25$ моль/дм³ практично не змінюється при встановленні кислотності водної фази HNO_3 та HCl (R=95-96%). При використанні трибутилфосфату, який запропонований у прототипі, вилучення паладію (II) в оптимальних умовах зменшується від 99 до 69 % при заміні H_2SO_4 на HCl .

В оптимальних умовах вилучення паладію (II) Pt(IV), Au(III), Ir(IV) екстрагуються на 95-96%, Ru(IV) – 10 %, Rh(III) < 1 %, Zn(II), Fe(III) - 0,9 %, Ni(II) - 1,6 %, Cu(II) – 2 %, Co(II), Al(III) – 1 %.

Таким чином, запропонований спосіб дозволяє виключити застосування дорогого та токсичного екстрагенту, агресивної кислоти серед, кількісно вилучати паладій (II) в широкому інтервалі концентрацій хлорид-іонів, при цьому поліпшуються умови праці, спрощується процес, підвищується економічність методу за рахунок використання дешевого екстрагенту. Спосіб може бути використаний для вилучення, концентрування, відділення паладію (II) від родію, рутенію, кольорових металів та в аналітичних цілях.

Джерела інформації:

1. Москвин Л. Н., Григорьева Г. Л., Симанова В. М. Экстракция платины (IV) и палладия (II) трибутилфосфатом из смешанных солянокислосерноокислых растворов // Докл. АН СССР. - 1981. - Т.257, № 5. - С. 1183. [прототип]

2. Хасамутдинов Р. А., Бондарева С. О., Муринов Ю. И., Байкова И. П. Экстракция палладия (II), платины (II) и платины (IV) из солянокислых растворов бис-ацилированным диэтилентриамином // Журн. неорг. химии. - 2008. - Т. 53, № 3. - С. 512-519.

3. Lee J. Y., Raji B., Kumar B. N., Kumar J. R., Park H. K., Reddy B. R. Solvent extraction separation

and recovery of palladium and platinum from chloride leach liquors of spent automobile catalyst // Separation and Purification Technology. - 2010. - V. 2, № 2. - P. 213-218.

4. Мазурова А. А., Гиндин Л. М. Экстракция палладия солянокислым три-н-октиламином // Журн. неорг. химии. - 1965. - Т.10, № 2. - С. 489-496.

5. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / З. Марченко, М. Бальцежак; Пер. с польс. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. - 711 с.