

October 2018

SORPTION OF PALLADIUM BY SORBENTS OF VARIOUS TYPES FROM SULFURIC CHLORIDE SOLUTIONS

Abduzakhid ABDUSALOMOV

Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan, abduosalomov@mail.ru

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/cce>

Recommended Citation

ABDUSALOMOV, Abduzakhid (2018) "SORPTION OF PALLADIUM BY SORBENTS OF VARIOUS TYPES FROM SULFURIC CHLORIDE SOLUTIONS," *Chemistry and Chemical Engineering*: Vol. 2018 : No. 2 , Article 14.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/cce/vol2018/iss2/14>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in Chemistry and Chemical Engineering by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact brownman91@mail.ru.

SORPTION OF PALLADIUM BY SORBENTS OF VARIOUS TYPES FROM SULFURIC CHLORIDE SOLUTIONS

Abduzakhid ABDUSALOMOV ((abdusalomov@mail.ru)
 Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan

Sorption of palladium by sorption materials of various origin from concentrated sulfuric acid solutions has been studied. Elution of palladium from sorption materials was carried out with solutions of ammonia and hydrochloric acid. It is established that the palladium distribution coefficient decreases from 39833 to 38 ml/g in the sorbent series: Purolite D 4384 > Lewatite TP 214 > Lewatite TP 207 > Purolite A 170 > Purolite MN 202 TAA > Lewatite MP 62.

Keywords: ammonia solution, hydrochloric acid, green complex, weakly basic anionites.

СОРБЦИЯ ПАЛЛАДИЯ СОРБЕНТАМИ РАЗЛИЧНОГО ТИПА ИЗ СЕРНОКИСЛО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

Абдузахид АБДУСАЛОМОВ (abdusalomov@mail.ru)
 Ташкентский химико-технологический институт, Узбекистан

Изучена сорбция палладия сорбционными материалами различного происхождения из концентрированных сернокислых растворов. Элюирование палладия с сорбционных материалов проводили растворами аммиака и соляной кислоты. Установлено, что коэффициент распределения палладия уменьшается с 39833 до 38 мл/г в ряду сорбентов: Пьюролайт D 4384 > Леватит TP 214 > Леватит TP 207 > Пьюролайт A 170 > Пьюролайт MN 202 TAA > Леватит MP 62.

Ключевые слова: раствор аммиака, соляная кислота, зеленый комплекс, слабоосновные аниониты.

SULFAT KISLOTALI-XLORIDLI ERITMALARDAN PALLADIYNI TURLI XIL SORBENTLAR YORDAMIDA SORBSIYASI

Abduzaxid ABDUSALOMOV ((abdusalomov@mail.ru)
 Toshkent kimyo-texnologiya instituti, O'zbekistan

Konsentrlangan sulfat kislotali eritmalardan palladiyni turli xil sorpsion materiallar bilan sorpsiyasi o'rganilgan. Sorpsion materiallardan palladiyni ammiak va xlorid kislotasi eritmalari bilan elyuatsiyalangan. Palladiyning taqsimlanish koeffitsienti 39833 mg/g dan 38 gacha Purolite D 4384 > Lewatite TP 214 > Lewatite TP 207 > Purolite A 170 > Purolite MN 202 TAA > Lewatite MP 62 qatorida kamayishi aniqlangan.

Kalit so'zlar: ammiak eritmasi, hidroklorik kislota, yashil murakkab, demanzik anionit.

Введение

Медно-молибденовое месторождение Кальмакыр, даже среди подобных месторождений в мире, является одним из уникальных по своим масштабам, очень высокому содержанию рения и осмия-187 в молибденитах, резко повышенным количеством в качестве элементов-примесей золота, серебра, а также халькофильных элементов, приуроченных в основном к его главным рудным минералам – пириту, халькопириту и молибдениту. Почти все элементы-примеси, за частичным исключением золота, не представлены в виде собственных минеральных форм нахождения [1-3].

В последние годы во всем мире стабильно возрастает интерес к металлам платиновой группы, что обусловлено их широким использованием в различных промышленных отраслях – нефтеперерабатывающей, автомобильной, химической, электронной, химической, медицинской, ювелирной, оборонной, ядерной энергетике, космонавтике.

Классических месторождений платины (норильского типа или типа Стилутер, Риф Меренского) в Узбекистане нет. Но имеющиеся публикации свидетельствуют о том, что в месторождениях различных металлов и разной генетической принадлежности присутствуют платиноиды в количествах, представляющих интерес для попутного извлечения. Так, на Навоийском горно-металлургическом комбинате при аффинаже золота попутно извлекается палладий, а из

медно-молибденовых руд Алмалыкского горно-металлургического комбината – осмий [4, 5].

Весьма важным источником платиноидов являются медно-молибденовые месторождения Алмалыкского рудного поля [6]. Их особенностью является присутствие радиогенного изотопа осмия-187, в заметных концентрациях палладия, платины, иридия, рутения, родия. Повышенные содержания платиноидов в медно-молибденовых с золотом рудах Кальмакыра еще в 1966 г. установил С.Т. Бадалов. Установлен новый для Узбекистана минерал – теллурид палладия и платины – меренскиит– (Pd, Pt)Te₂. Минерал представлен ограниченным кристаллом в сростании с самородным золотом высокой пробыности. Ранее этот минерал был известен лишь в рудах платиноносных медно-никелевых месторождений. Алмалыкский меренскиит отличается отсутствием (либо крайне низким) содержанием висмута, в то время как висмут очень характерен для этого минерала из других месторождений [7].

На Алмалыкском горно-металлургическом комбинате реализованы две технологические схемы обжига собственного молибденового промпродукта с системой мокрого пылегазоулавливания. Обжиг промпродукта производится в трубчатой вращающейся печи в прямом режиме в присутствии технического кислорода. Система пылегазоулавливания представляет конденсационно-эжекторную установку. Образующиеся в этой системе растворы

выводятся из цикла и поступают на извлечение рения сорбционным способом с получением перената аммония и осмия отгонкой с получением металлического порошка. По второй схеме обжиг в трубчатой вращающейся печи проводится в противоточном режиме. В результате рений в виде высшего оксида, проходя с отходящими газами через загрузочную зону печи, восстанавливается молибденовым концентратом до низших валентностей и выделяется в пылях, которые перерабатываются с огарком. В системе мокрого пыле-газоулавливания концентрируются редкие металлы, поступившие с отходящими газами и пылями (не более 10 % от содержания в исходном полупродукте). Основная масса редких металлов остается в огарке и пылях. Использование кислорода при обжиге имеет недостаток, который проявляется интенсификацией паразитической реакции окисления серы до серного ангидрида. В результате в конденсате концентрация осмия и рения в 4-5 раз ниже, чем при обжиге полупродукта кислородом воздуха.

В ряде работ [8] было изучено поведение платиноидов при плавке медных и никелевых концентратов. В пыли пылевой камеры и электрофильтров переходит от 6,7 до 13,2 % каждого из платиноидов.

Таким образом, рениевое сырье Узбекистана отличается повышенной комплексностью с выявленной в последние годы значительной долей платиновых металлов. Технологические приемы попутного извлечения палладия при переработке медно-молибденового сырья отсутствуют.

Цель работы – разработка сорбционных процессов селективного извлечения и концентрирования палладия из серноокисло-хлоридных ренийсодержащих растворов.

Производственные серноокислые растворы промывной кислоты отличаются сложным солевым составом. Наряду с редкими элементами они содержат цветные металлы и железо, концентрация которых на три-четыре порядка выше концентрации редких металлов. Многостадийность технологических схем, а также периодический характер многих операций приводят к тому, что растворы длительное время находятся в обороте при температурах выше 60°C. При этом они имеют восстановительную среду, так как содержат ионы железа (II) и на отдельных операциях обрабатываются металлическим никелем, сернистым газом, сульфид- и хлоридсодержащими реагентами. Следовательно, в производстве, как правило, имеют дело с равновесными растворами, причем поведение редких металлов на последующих операциях их извлечения зависит от состава образующихся комплексов.

В серноокислых средах металлы платиновой группы образуют соединения, отличающиеся особыми химическими свойствами. Способ-

ность существовать в необычных степенях окисления, неустойчивость комплексных форм, их гидратация и полимеризация, легкость перехода металла из одной степени окисления в другую обуславливают сложность химических превращений и многообразие ионных форм, находящихся в равновесии в растворах серной кислоты, что в свою очередь определяет трудность изучения этих систем.

В технологической практике и при анализе промышленных объектов наиболее часто встречаются солянокислые, сульфатно-хлоридные реже сульфатные растворы платиновых металлов. Для извлечения из них металлов с последующим концентрированием обычно используют солянокислые растворы, а исходные формы комплексов различного состава переводят в хлорокомплексы.

Превращения осуществляют в жестких условиях, при высокой температуре в концентрированных растворах соляной кислоты [9, 10]. В связи с этим разработка процессов сорбционного извлечения платиновых металлов непосредственно из серноокислых и сульфатных растворов представляет безусловный интерес.

В гидрометаллургии металлов платиновой группы используются экстракционные, сорбционные, осадительные, мембранные методы и их комбинации. Методы осаждения не позволяют глубоко осадить благородные металлы достаточной чистоты за одну стадию. Кроме того, эти методы не обеспечивают разделения платиноидов.

Постоянный спрос на палладий может служить основанием для корректировки в сторону снижения уровня содержания металлов в сырье, переработка которого рентабельна. Вовлечение сырьевых источников такого рода, например, промывной серной кислоты, образующейся в системе мокрого пыле-газоулавливания при переработке медных и молибденово-медных сульфидных руд, предполагает разработку и совершенствование существующих гидрометаллургических процессов переработки, с использованием ионитов обладающих лучшими рабочими характеристиками.

Проведение исследований сорбционных характеристик ионитов различного типа применительно к сорбции микроколичеств палладия из ренийсодержащей промывной серной кислоты является актуальным.

Настоящая работа посвящена определению низкоосновных анионитов, импрегнатив, комплексообразующих ионитов, выпускаемых в промышленном масштабе, для селективного сорбционного извлечения палладия из растворов, в том числе, содержащих рений, и разработке сорбционного метода извлечения, концентрирования и отделения палладия в системе палладий - рений – серная кислота.

Объекты и методы исследования

Определения палладия в водных растворах. Количество методов для спектрофотометрического определения палладия велико. Наиболее применим метод, основанный на использовании соединений, образующихся при взаимодействии палладия (II) с галогенидами олова (хлоридом и бромидом).

Для практических целей чаще используют комплекс зеленого цвета, образующийся при взаимодействии палладия с хлоридом олова (II) при кислотности 1,5-2,1 М (смесь соляной и хлорной кислот). В отсутствие хлорид-иона растворы не окрашиваются (минимальная концентрация хлорид-иона 0,92 М, оптимальная концентрация перхлорат-иона 0,5 М). Определение палладия в этих условиях возможно в присутствии преобладающих количеств железа и кобальта и меньших или равных по сравнению с палладием количеств других платиновых металлов, а также золота и никеля.

Метод используют для определения палладия в сплавах титана. Обычно присутствующие в сплавах титана элементы не мешают определению палладия, кроме молибдена. Допустимое содержание молибдена 0,005 мг в 50 мл.

Зеленый комплекс палладия с хлоридом олова (II) рекомендуют использовать также для определения палладия и платины при их совместном присутствии.

Ход анализа следующий: в мерную колбу емкостью 25 мл с раствором палладия добавляют 10 мл 2,4 М HCl. Затем приливают 2 мл 0,5 М раствора хлорида олова в 1 М HCl. Смесь разбавляют водой до метки, выдерживают 30 мин. и измеряют оптическую плотность при длине волны $\lambda = 635$ нм.

Важен порядок сливания реагентов: к раствору палладия добавляют смесь кислот, затем раствор соли олова (II). Общий объем раствора, к которому добавляется раствор хлорида олова (II), должен быть 17 мл. При измерении оптической плотности в кювете толщиной слоя 1 см оптимальный интервал измеряемых концентраций палладия 8-32 мкг/мл [9].

Для определения концентрации серной кислоты в разбавленных растворах использовали потенциометр «Иономер универсальный ЭВ-74» со стеклянным (ЭСЛ-43-07) и вспомогательным (ЭВЛ-1МЗ.1) электродами.

Сорбцию палладия проводили в статических условиях. Предварительно ионит обрабатывали раствором, имеющим такое же значение кислотности, как и кислотность исходного раствора. Для проведения экспериментов по сорбции подготовленную навеску ионита при соотношении фаз ионита и раствора 1 : 1000 (г : мл) контактировали с раствором, содержащим 20 мг/л палладия, в течение суток на аппарате для встряхивания марки 6410 М (300 качаний в ми-

нуту). Значение pH раствора определяли с помощью pH – метра марки «Иономер универсальный ЭВ-74». После контакта проводили разделение фаз и анализ полученного раствора на палладий по методике, описанной выше, для солянокислых и смешанных сульфатно-хлоридных растворов. По уравнению материального баланса, с учетом данных по концентрациям палладия, в исходном растворе и растворе после сорбции рассчитывали содержание его в сорбенте.

Коэффициент распределения палладия в ионите K_d рассчитывали как отношение равновесной сорбционной емкости ионита к равновесной концентрации его в растворе.

$$K_d = \frac{CE}{C_{Pd}}$$

CE – равновесная сорбционная емкость,

C_{Pd} – равновесная концентрация палладия в растворе.

Сорбцию палладия проводили при комнатной температуре. Сорбент промывали дистиллированной водой на фильтре и просушивали на воздухе. Во всех случаях использовали свежеприготовленные растворы, полученные растворением точной навески $PdCl_2$ в кислоте соответствующей концентрации и металлического палладия в концентрированной азотной кислоте с последующим доведением кислотности.

Для приготовления растворов, содержащих палладий, использовали хлорид палладия (II) $PdCl_2$ с массовой долей палладия 60,2 % (ОАО «АУРАТ»).

В качестве сорбционных материалов использовали слабоосновные аниониты – Леватит МР 62 и Пюролайт А 170, слабоосновный катионит Леватит MonoPlus TP 207, композиционные аниониты – импрегнаты – Пюролайт D 4384 и Пюролайт MN 202 ТАА а также ионселективная смола Леватит MonoPlus TP 214.

При переработке отходящих газов медного или медно-молибденового производства образуются сернокислые растворы, содержащие хлорид-ионы. Сорбцию палладия проводили из раствора, моделирующего их состав, г/дм³: серная кислота – 100, хлорид-ионы – 2,0.

В сернокисло-хлоридных растворах палладий существует в виде устойчивого $[PdCl_4]^{2-}$ –иона, поэтому для его извлечения использовали аниониты и комплексообразующие иониты, в том числе сорбирующие рений в виде перренат-иона ReO_4^- .

Сорбцию рения и палладия из модельных сернокисло-хлоридных растворов различными ионитами осуществляли по вышеуказанной методике. По уравнению материального баланса с учетом данных по концентрациям металла (рения или палладия) в исходном растворе и растворе после сорбции рассчитывали сорбционную емкость (мг/г). Кроме того, определяли коэффициент распределения (мл/г) как отношение равновесной емкости сорбента (мг/г) к рав-

Таблица 1

Сорбция палладия из серноокисло-хлоридных растворов
Условия: $Pd_{исх.} - 24$ мг/л; соотношение фаз Т:Ж = 1:500

Сорбент	Емкость ионита по палладию, E^{Pd}		Коэффициент распределения K_d , мл/г	Степень сорбции, %
	мг/г	$\cdot 10^{-3}$ ммоль/г		
Леватит TP 207	12,0	112,8	39800	98,8
Леватит MP 62	1,35	12,7	62,8	11,2
Леватит TP 214	11,95	112,3	39800	98,8
Пьюролайт А 170	3,75	35,2	224,0	31,0
Пьюролайт MN 202	2,8	26,3	150,0	23,1
Пьюролайт D 4384	11,95	112,3	39800	98,8

Таблица 2

Десорбция палладия с сорбентов различного типа аммиачным раствором
Соотношение фаз Т:Ж = 1 : 60 (0,05 г : 3 мл). Концентрация аммиака $C_{NH_4OH} - 8$ %

Наименование ионита	Исходная емкость по палладию, мг/г	Остаточная емкость по палладию, мг/г	Концентрация палладия в растворе после десорбции, мг/л	Коэффициент распределения K_d , г/см ³	Степень десорбции, %
TP 207	11,95	11,94	<0,1	0,0084	0,05
MP 62	1,35	0,58	12,78	22,035	56,8
TP 214	11,95	11,36	9,90	0,87	4,97
А 170	3,75	3,33	7,00	2,102	11,2
ВП-14Кр	0,85	-1,18	33,75	-28,6	238,24
АН-105	8,35	6,75	26,64	3,95	19,2
MN 202 ТАА	2,8	2,73	1,17	0,43	2,51
D 4384 Aliquat 336	11,95	4,12	130,50	31,68	65,52

Таблица 3

Десорбция палладия с сорбентов различного типа раствором соляной кислоты
Условия: концентрация соляной кислоты - 4 моль/л, соотношение фаз Т:Ж = 1:60 (г:мл)

Сорбент	Остаточная емкость по палладию		Коэффициент распределения K_d , г/см ³	Степень десорбции, %
	мг/г	$\cdot 10^{-3}$ ммоль/г		
TP 207	3,6	33,6	39,0	70,1
MP 62	1,1	10,5	3,5	17,2
TP 214	11,9	112,2	0,0	0,0
А 170	3,5	32,9	1,2	6,6
MN 202 ТАА	1,5	14,2	14,3	46,3
D 4384 Aliquat 336	10,2	95,8	2,9	14,7

новесной концентрации металла в растворе после сорбции (мг/дм³).

Степень извлечения металла, выраженную в процентах, рассчитывали как долю извлеченного металла (по разности концентраций в исходном и равновесном растворах с учетом объема раствора) к исходному его содержанию в растворе.

Результаты и обсуждение

Данные по сорбции палладия из модельных серноокисло-хлоридных растворов, полученные в статических условиях, представлены в табл. 1. Концентрация палладия в модельном растворе была выбрана с учетом чувствительности фотоколориметрического метода анализа.

Как видно из табл. 1, коэффициент распределения палладия уменьшается с 39833 до 38 мл/г в ряду сорбентов: Пьюролайт D 4384 > Леватит TP 214 > Леватит TP 207 > Пьюролайт А 170 > Пьюролайт MN 202 ТАА > Леватит MP 62.

Исследование десорбции палладия и рения растворами различного состава

Десорбцию палладия изучали реагентным методом с использованием растворов аммиака

(8 %) и соляной кислоты. Выбор растворов аммиака в качестве элюента палладия обусловлен тем, что с ряда исследуемых сорбентов (табл. 2) требуется провести десорбцию рения.

Степень десорбции палладия аммиачным раствором с комплексобразующих ионитов Леватит не превысила 4,4 %, с импрегната Пьюролайт D 4384 она составила 65,5 %. При этом в последнем случае раствор был окрашен в светло-коричневый цвет, что может свидетельствовать о некотором вымывании экстрагента щелочным реагентом.

Результаты по десорбции палладия раствором соляной кислоты, широко используемым элюентом, представлены в табл. 3.

Элюирование палладия раствором соляной кислоты наиболее эффективно протекает с ионита Леватит TP 207. Степень десорбции за один контакт составила более 70 %.

Данные табл. 2 и 3 свидетельствуют о том, что использованные элюенты не пригодны для десорбции палладия с комплексобразующего ионита Леватит TP 214. Элюирование палладия с этого сорбента осуществляли раствором тио-мочевины (60 г/л) в соляной кислоте (1 моль/л).

Заклучение

Изучена сорбция палладия сорбционными материалами различного происхождения из концентрированных серноокислых растворов. Элюирование палладия с сорбционных материалов проводили растворами аммиака и соляной

кислоты. Установлено, что коэффициент распределения палладия уменьшается с 39833 до 38 мл/г в ряду сорбентов: Пьюролайт D 4384 > Леватит TP 214 > Леватит TP 207 > Пьюролайт А 170 > Пьюролайт MN 202 ТАА > Леватит MP 62.

REFERENCES

1. Badalov S.T. Tekhnologo-geokhimicheskiye osobennosti glavneyshikh rudnykh mineralov Almalyka [Technological and geochemical features of the main ore minerals of Almalyk]. *Gornyy vestnik Uzbekistana*, 2005, vol. 22, no. 3, pp. 9-13.
2. Badalov S.T. Geokhimiko-tehnologicheskkiye issledovaniya kak nauchno-prikladnoye napravleniye v obogashchenii i pererabotke poleznykh iskopayemykh [Geochemical and technological research as a scientific and applied direction in the enrichment and processing of minerals]. *Obogashcheniye rud*, 2004, no. 3, pp. 18-21.
3. Badalov S.T. *Geokhimicheskiye osobennosti rudoobrazuyushchikh system* [Geochemical features of ore-forming systems]. Tashkent, Fan Publ., 1991. 142 p.
4. Smirnova S.K., Kozlov V.V., Mansurov M.M., Shamayev O.T., Mikhaylova YU.V., Luzanovskiy A.G. Platinonosnost' mestorozhdeniy blagorodnykh metallov Uzbekistana [Platinum content of deposits of precious metals of Uzbekistan]. *Gornyy vestnik Uzbekistana*, 2005, vol. 22, no. 3, pp. 13-26.
5. Sanakulov K.S. Problemy i praktika kompleksnoy pererabotki medno-molibdenovykh rud na Almalykskom gorno-metallurgicheskom kombinat na sovremennom etape [Problems and practice of complex processing of copper-molybdenum ores at Almalyk mining and metallurgical combine at the present stage]. *Materialy respubl. nauchno-tehn. seminara "Problemy pererabotki mineral'nogo syr'ya Uzbekistana"* [Materials of the Republican scientific and technical seminar "Problems of processing of mineral raw materials of Uzbekistan"]. Tashkent, 2005, pp. 13-18.
6. Badalov S.T., Terekhovich S.L. K geokhimii elementov platinovoy gruppy v Almalykskom rudnom rayone [On the Geochemistry of platinum group elements in Almalyk ore region]. *DAN SSSR*, 1966, vol. 163, no. 6, pp. 14-16.
7. Kozlov V.V., Shamiyev O.T. Mineral'nyye formy nakhozheniya zolota i palladiya v kontsentratakh medno-molibdenovogo proizvodstva AGMK [Mineral forms of gold and palladium in concentrates of copper-molybdenum production of AGMK]. *Aktual'nyye problemy osvoeniya mestorozhdeniy poleznykh iskopayemykh* [Actual problems of development of mineral deposits]. Tashkent, 2001, pp. 110-111.
8. Rabcheva L.M., Morozov V.N., Bochkarev L.M. i dr. O povedenii platinoidov pri KFP nikelovykh kontsentratov [About the behavior of platinum group KFP Nickel concentrates]. *Tsvetnyye metally*, 1981, no. 12, pp. 54-55.
9. Ginzburg S.I., Yezerskaya N.A., Prokof'yeva I.V. i dr. *Analiticheskaya khimiya platinovykh metallov* [Analytical chemistry of platinum metals]. Moscow, Nauka, 1972. 616 p.
10. Buslayeva T.M., Simanova S.A. Sostoyaniye platinovykh metallov v solyanokislykh i khloridnykh vodnykh rastvorakh [State of platinum metals in hydrochloric acid and aqueous solutions]. *Koord. khim.*, 1999, vol. 25, no. 3, pp. 165-176.