

УДК 661.183: 669.23

Выбор сорбента для селективного извлечения палладия из электролитов аффинажа серебра

А. Б. ЛЕБЕДЬ, О. Ю. МАКОВСКАЯ, В. И. СКОРОХОДОВ, С. С. НАБОЙЧЕНКО, Г. И. МАЛЬЦЕВ

ОАО “Уралэлектромедь”,
ул. Ленина, 1, Верхняя Пышма 624091 (Россия)
E-mail: tgi@elem.ru

(Поступила 24.02.11)

Аннотация

Исследованы процессы селективной сорбции и десорбции комплексных соединений палладия из азотнокислых растворов серебра на различных по природе ионитах. Для очистки растворов электролитов от палладия в аффинаже серебра рекомендован анионит ВП-1П.

Ключевые слова: палладий, серебро, ионит, электролит, сорбция, десорбция

ВВЕДЕНИЕ

При производстве аффинированного золота и серебра образуются растворы выщелачивания золотосеребряного сплава (ЗСС) следующего состава, г/дм³: HNO₃ 5–10, NH₄⁺ 3–4, Ag 150–190, Cu 5–7, Pd 0.4–0.6, Pt 0.04–0.06, Te 0.03–0.06. Как следствие, возникает необходимость селективной сорбционной очистки данных растворов от металлов платиновой группы (МПГ), в том числе палладия, перед электроэкстракцией серебра [1, 2]. При этом сорбенты должны быть избирательными к МПГ в присутствии макрокомпонентов серебра и меди, обладать химической и механической устойчивостью в агрессивных средах, легко десорбировать палладий и платину.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом выполненных исследований служили катиониты КУ-2, КБ-2, КФП-12; высокоосновные аниониты АВ-(17,29), АМП, ВП-1АП; низкоосновные аниониты АН-(18,20,21,22,511,61,31); амфолиты АНКБ-(1,2,35,50); винилпиридиновые аниониты ВП-1П, СН-3, АН-61 (табл. 1). Сорбционное вы-

деление макропримеси палладия из модельных растворов проводили в статических условиях до установления состояния равновесия в системе. Модельные растворы имели следующий состав, г/дм³: Pd 0.53, HNO₃ 6–500.

Исследованные сорбенты характеризуются структурой функциональных групп, а также величиной полной обменной емкости. Критериями взаимодействия сорбента с ионами палладия служат следующие параметры: статическая обменная емкость по палладию (СОE_{Pd}), коэффициент распределения ионов палладия между раствором и сорбентом K_p (табл. 1), десорбция палладия водой, в том числе статическая обменная емкость по азотной кислоте СОE_{кис} и концентрация металла в элюате (табл. 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [3–7], что в нитратных растворах палладий и платина образуют комплексы с зарядом от +2 до –2: [Me(H₂O)₄]²⁺, [Me(H₂O)₃NO₃]⁺, [Me(H₂O)₃OH]⁺, [Me(H₂O)₂(OH)₂]⁰, [Me(H₂O)₂NO₃OH]⁰, [Me(H₂O)(OH)₃][–], [Me(H₂O)(NO₃)₃][–] и др. Не исключено комплексообразование МПГ с ионами NO₂[–], NO[–] и NH₃, обладаю-

ТАБЛИЦА 1

Показатели сорбции ионов палладия (II) при различных концентрациях азотной кислоты (0.15/1.5/3 моль/дм³ соответственно)

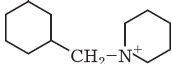
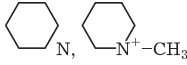
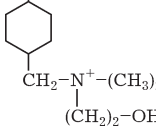
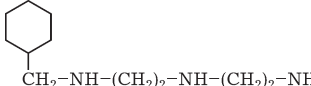
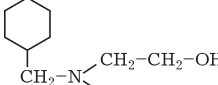
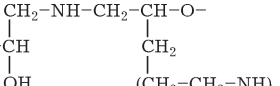
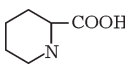

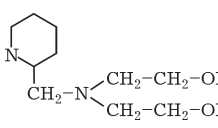
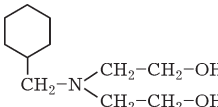
Иониты	Структура функциональных групп	ПОЕ _{HNO₃} , ммоль/г	Показатели сорбции	
			СОЕ _{Pd} , ммоль/г	K _p
КУ-2×8	-SO ₃ H	2.164	0.7/0.005/<0.01	140.6/0.44/-
КБ-2×7П	-COOH	5.512	1.4/<0.01/<0.01	83.6/0.84/-
КФП-12	-PO(OH) ₂	3.505	0.67/0.03/<0.01	52.4/1.46/-
АВ-17	(H ₃ C) ₃ N-	0.829	0.53/0.29/0.32	149/129/124
АМП	-CH-CH ₂ - 	0.728	0.074/0.13/0.15	23.6/50.5/58.9
ВП-1АП		1.15	0.38/0.37/0.39	150/156/153
АВ-29	-CH-CH ₂ - 	1.125	0.14/0.08/0.085	31/15.5/16.5
АН-18	-CH ₂ -N(CH ₃) ₂	2.151	0.35/0.12/0.02	39.8/11.3/1.5
АН-20	-CH ₂ -NH ₂	1.875	0.51/0.31/0.1	88.3/38.6/9.4
АН-21	-CH ₂ -NH-(CH ₂) ₆ -NH ₂	1.593	0.22/0.06/0.014	33.1/7.3/1.5 ×
АН-22	-CH ₂ -NH-(CH ₂) ₂ -NH ₂	1.707	0.32/0.46/0.4	48.6/84.1/57.5
АН-511		3.664	1.02/0.85/0.72	86.4/66.1/45.9
АН-61		2.89	0.83/0.35/0.17	119/30.5/11.7
АН-31		6.03	2.34/1.5/1.81	148.6/76.3/74
АНКБ-1	-N-CH ₂ -COOH	5.265	1.09/1.04/0.65	64.9/69.8/54.35
АНКБ-2		4.688	1.59/1.55/1.12	157.6/371.6/262.9
АНКБ-35	R-N(CH ₂ -COOH) ₂	2.603	0.99/0.74/0.5	218.1/161.3/132.1
АНКБ-50	R-N(CH ₂ -COOH) ₂	1.05	0.53/0.37/0.24	841.6/596.5/226.8
ВП-1П		2.224	0.73/0.67/0.63	151.6/139.5/99.1
СН-3		3.764	1.53/1.25/1.27	273.4/176.3/146.9
АН-61		2.89	0.83/0.35/0.17	119.1/30.5/11.7

ТАБЛИЦА 2

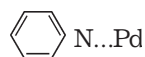
Водная отмывка ионитов из растворов с концентрацией азотной кислоты 0.15/1.5/3 моль/дм³

Иониты	Показатели десорбции		Иониты	Показатели десорбции	
	СОЕ _{HNO₃} , ммоль/г	Pd, мг/дм ³		СОЕ _{HNO₃} , ммоль/г	Pd, мг/дм ³
КУ-2×8	0.04/0.24/0.64	<0.01/<0.01/<0.01	АН-511	0.59/1.59/2.7	0.83/0.71/0.92
КБ-2×7П	0.28/1.69/3.42		АН-61	0.47/1.27/2.46	<0.01/0.22/0.46
КФП-12	0.21/1.58/3.11	<0.01/<0.01/0.093	АН-31	1.27/2.69/2.81	0.05/<0.01/<0.01
АВ-17	0.17/1.39/3.25	26.45/47.4/53.99	АНКБ-1	1.46/2.68/3.78	0.19/<0.01/<0.01
АМП	0.15/1.34/2.53	153.3/68.95/122.3	АНКБ-2	0.88/2.83/4.85	0.82/<0.01/<0.01
ВП-1аП	0.4/23/4.14	3.37/14/13.8	АНКБ-35	0.46/2.36/4.22	0.69/0.24/<0.01
АВ-29	0.17/1.34/2.82	0.14/0.08/0.084	АНКБ-50	0.47/1.81/2.68	0.045/0.053/<0.01
АН-18	0.21/1.9/3.71	0.56/3.68/9.31	ВП-1П	0.6/248.5/4.06	1.78/1.52/1.18
АН-20	0.36/0.98/1.59	0.15/0.16/0.06	СН-3	1.28/20.5/5.1	1.23/0.29/0.09
АН-21	0.3/1.22/2.45	0.85/2.71/3.52	АН-61	0.47/1.27/2.46	<0.01/0.22/0.46
АН-22	0.37/0.76/1.92	0.045/0.028/0.062			

щими высоким *транс*-влиянием [8–10] и способными участвовать в процессах замещения и обмена лигандами, например, $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Me}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2]^+$, $[\text{Me}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]^0$, $[\text{Me}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2]\text{NO}_2$, где Me = Pd, Pt [11].

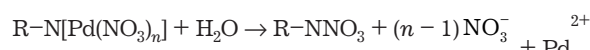
Катиониты количественно сорбируют ($\text{СОЕ}_{\text{Pd}} = 0.7\text{--}1.4$ ммоль/г, $K_p = 52.4\text{--}140.6$) положительно заряженные или нейтральные комплексы палладия из слабокислых разбавленных электролитов ($\text{pH} \geq 3$, $[\text{NO}_3^-] \leq 120$ г-ион/дм³), что подтверждается данными по десорбции катионов палладия водой, когда максимальная концентрация металла в элюате не превышает 0.093 мг/дм³ для фосфорнокислого катионита КФП-12.

Высокоосновные аниониты сорбируют палладий во всем изученном интервале концентраций азотной кислоты. Пиридинсодержащие сорбенты обладают большей емкостью по металлу и образуют ковалентную связь:



Максимальная емкость выявлена для сорбентов, содержащих пиридиновый азот и другие гетероатомы. Макрокомпоненты (серебро, медь) в кислых средах не способны к координационному взаимодействию с функциональными группами анионитов, что позволяет селективно извлекать палладий из высокоминерализованных растворов. Высокая степень десорбции палладия, уменьшающаяся от АМП к ВП-1П, указывает на малую устойчивость

нитратных комплексов металла, разрушающихся при снижении концентрации азотной кислоты в процессе водной отмывки:



Установлено, что анионит АВ-17 поглощает комплексные анионы палладия (II) в широкой области концентраций азотной кислоты с максимумом в интервале 1–3 М HNO₃ (рис. 1). При большей кислотности усиливается конкурентное влияние нитрат-иона за связывание ионогенных групп сорбента и снижаются показатели процесса сорбции СОЕ_{Pd} и K_p .

Результаты ИК-спектроскопических исследований подтвердили наличие нитратных комплексов, в том числе ненасыщенных, в фазе ионита без образования ковалентных связей с функциональными группами АВ-17, а также их деструкции с формированием низкоосновных аминогрупп и дегидратацией.

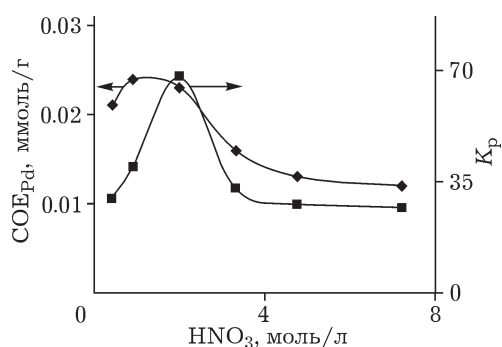


Рис. 1. Зависимость показателей сорбции ионов палладия (II) от концентрации азотной кислоты.

ТАБЛИЦА 4

Изменение состава фазы ВП-1П в зависимости от сорбируемости Pd(II)

СОЕ _{Pd} , ммоль/г	Удельный объем ионита, см ³	СОЕ _{HNO₃} , ммоль/г	Емкость ионита, ммоль/г	
			по воде	суммарная
0.672	~2.8	0.894	48.071	49.637
0.621	~2.8	1.426	48.662	50.710
0.290	~2.8	2.906	49.540	52.740
0.120	~2.9	4.606	49.070	53.797
0.065	~3.0	6.360	49.955	56.379
0.032	~3.0	6.533	55.522	62.087

ра ионитового комплекса содержит меньшее количество азотсодержащих анионов по сравнению с сорбентами с алифатическим азотом.

Спектральный анализ образцов СН-3, содержащих помимо пиридина аминспиртовые группы, выявил образование хелатных комплексов палладия с пиридиновым и алифатическим азотом. Азотсодержащие анионы, гидроксильные ионы и молекулы воды могут входить как во внутреннюю сферу образующегося ионного комплекса, так и во внешнюю, для компенсации положительного заряда.

Характер взаимодействия ионов палладия (II) с ионитами не изменяется в растворах нитрата аммония с небольшой добавкой 0.03 М HNO₃, что свидетельствует о второстепенной роли макрокатиона в равновесном растворе (рис. 2). Сорбируемость ионов палладия (II) оп-

ределяется строением функциональных групп сорбентов и концентрацией нитрат-ионов.

ВЫВОДЫ

1. Исследование сорбции палладия на катионитах и высокоосновных анионитах выявило наличие в азотнокислых растворах малоустойчивых нитратных комплексов металла. В слабокислых растворах ионы [Pd(H₂O)₄]²⁺, [Pd(H₂O)₃NO₃]⁺ количественно сорбируются на катионитах. При возрастании концентрации азотной кислоты увеличивается доля анионных комплексов Pd(NO₃)_n, достигая максимума в интервале концентраций 1–3 М HNO₃, что повышает сорбируемость палладия на высокоосновных анионитах.

2. Среди низкоосновных анионитов наибольшей емкостью по ионам палладия в широком интервале концентраций HNO₃ обладают полифункциональные АН-22, АН-511, АН-31, содержащие этилендиаминовый фрагмент и образующие прочный хелатный комплекс.

3. За счет реализации связи металла с катионообменной группировкой и азотом амфотерные иониты образуют хелатные комплексы с ионами палладия, прочность которых увеличивается в следующем ряду: АНКБ-1 < АНКБ-35 < АНКБ-50.

4. Для ионитов, синтезированных на основе винилпиридина, прослеживается зависимость между емкостью сорбентов по ионам палладия и их способностью к комплексообразованию в следующем ряду: СН-3 > ВП-1П > ВП-1АП > АМП.

5. Сорбенты, содержащие алифатический и пиридиновый азот с неподеленной парой элек-

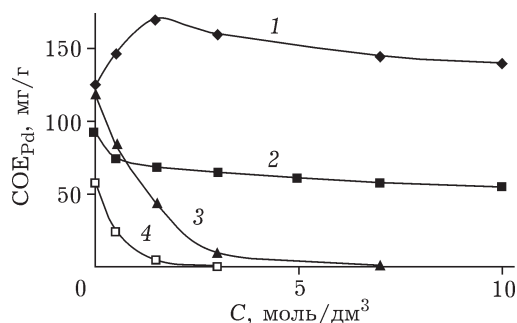


Рис. 2. Зависимость поглощения ионов палладия (II) от концентрации нитрата аммония: 1 – АН-31, 2 – АНКБ-35, 3 – КУ-2, 4 – КВ-2.

тронов, помимо ионного обмена способны удерживать палладий за счет образования комплексов. В кислых растворах с концентрацией HNO_3 не менее 3 моль/л для сорбентов с монофункциональными группами сорбируемость палладия по обоим механизмам значительно снижается по сравнению с хелатными сорбентами. Последние можно использовать для избирательного поглощения ионов палладия (II) и отделения их от сопутствующих элементов, в частности меди и серебра, не способных к комплексообразованию в кислых средах.

6. Винилпиридиновый анионит ВП-1П, обладающий максимальной емкостью по палладию и химической устойчивостью в кислых средах среди всех исследованных сорбентов, рекомендован для использования в процессе кондиционирования электролита для электроэкстракции серебра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Плеханов К. А., Лебедь А. Б., Набойченко С. С., Скопин Д. Ю. // Цв. металлы. 1999. № 5. С. 27–29.
- 2 Пат. 2100484 РФ, 1998.
- 3 Анпилогова Г. Р., Кондратьева Е. В., Афзалетдинова Н. Г. // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41, № 3. С. 429–434.
- 4 Шорохов Н. А., Вашман А. А., Самсонов В. Е. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27, № 12. С. 3137–3140.
- 5 Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреев Л. А. Химические свойства неорганических веществ: учеб. пособие для вузов. 2-е изд. М.: Химия, 1997. 480 с.
- 6 Порошки цветных металлов. Справочное издание / под ред. С. С. Набойченко. М.: Металлургия, 1997. 542 с.
- 7 Скороходов В. И., Волкова Н. А., Горяева О. Ю., Рычков Д. М. // Сб. инф. материалов 2-й Междунар. конф. “Благородные и редкие металлы”. Донецк, 1997. ч. I. С. 149.
- 8 Чугаев Л. А. Химия комплексных соединений. Статьи, 1907–1927. / под ред. Н. М. Жаворонкова, Ю. Н. Соловьева. Л.: Наука, 1979. 486 с.
- 9 Гринберг А. А. Физическая химия комплексных соединений. Избранные труды. Л.: Наука, 1972. 435 с.
- 10 Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений: учеб. пособие для вузов. М.: Высш. шк., 1985. 455 с.
- 11 Краюхин С. А. Разработка технологии селективного выделения палладия и платины из аммонийных сред: Дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2002. 126 с.