УДК 669.232.3

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИРИДИЯ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЬЮ ТРИБУТИЛФОСФАТА И ХЛОРНОВАТИСТОЙ КИСЛОТЫ

Кузьмин В.И., Жидкова Т.И., Кузьмин Д.В.

Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск, e-mail: kuzmin@icct.ru

В настоящее время для вскрытия платиносодержащего сырья в основном используется процесс гидрохлорирования, в результате которого металлы платиновой группы переходят в раствор в виде комплексных хлоридов. На стадиях разделения нередко возникают проблемы с выделением иридия из-за чрезвычайной инертности его соединений. Широкий спектр исследований в этом направлении обусловлен разнообразием проблем, возникающих при переработке различного сырья металлов платиновой группы и недостаточной эффективностью известных технологических решений. В данной работе изучены особенности гетерогенного окисления иридия (III) в хлоридных растворах хлорноватистой кислотой в трибутилфосфате (ТБФ·НОСl) с одновременной экстракцией иридиевого продукта окисления. В процессе извлечения иридия одновременно из раствора удаляется избыток хлорид-иона в виде молекулярного хлора. Использование окислителя – растворов хлорноватистой кислоты и 80 % трибутилфосфата в гептане (ТБФ·НОСl) позволяет существенно повысить выход в системе хорошо экстрагируемой трибутилфосфатом комплексной кислоты иридия (IV) – $\text{H}[\text{IrCl}_5\text{H}_2\text{O}]$. По другому маршруту в этом процессе образуется устойчивая и плохо извлекаемая форма иридия (IV) – H_2IrCl_6 . В зависимости от условий проведения процесса доли этих форм изменяются. Повышение выхода моногидратного хлоридного соединения иридия позволяет значительно увеличить степень извлечения иридия из растворов, содержащих родий, рутений, платину и палладий.

Ключевые слова: экстракция, иридий, металлы платиновой группы, трибутилфосфат, хлорноватистая кислота

EXTRACTION OF IRIIDIUM FROM CHLORIDE SOLUTIONS WITH A MIXTURE OF TRIBUTYL PHOSPHATE AND HYPOCHLOROUS ACID

Kuzmin V.I., Zhidkova T.I., Kuzmin D.V.

Institute of Chemistry and Chemical Technology Siberian branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, e-mail: kuzmin@icct.ru

At present, the hydrochlorination process is mainly used to open platinum-containing raw materials, as a result of which the metals of the platinum group pass into the solution as complex chlorides. At the separation stages, there are often problems with the separation of iridium due to the extreme inertness of its compounds. A wide range of studies in this direction is due to the variety of problems that arise when processing various raw materials of platinum group metals and the insufficient efficiency of known technological solutions. The features of heterogeneous oxidation of iridium (III) in chloride solutions with hypochlorous acid in tributyl phosphate (TBP · HOCl) with simultaneous extraction of iridium oxidation product are studied. In the process of extracting iridium, an excess of the chloride ion in the form of molecular chlorine is simultaneously removed from the solution. The use of the TBP·HOCl oxidizer allows to substantially increase the yield in the system of the complexly acid-complexed iridium (IV) - $\text{H}[\text{IrCl}_5\text{H}_2\text{O}]$ acid extractable with tributyl phosphate. A different route in this process produces a stable and poorly recoverable form of iridium (IV) – H_2IrCl_6 . Depending on the conditions of the process, the shares of these forms change. An increase in the yield of the monohydrate chloride compound of iridium allows a significant increase in the recovery of iridium from solutions containing rhodium, ruthenium, platinum and palladium.

Keywords: extraction, iridium, platinum group metals, tributylphosphate, hypochlorous acid

В настоящее время для вскрытия платиносодержащего сырья в основном используется процесс гидрохлорирования, в результате которого металлы платиновой группы (МПГ) переходят в раствор в виде комплексных хлоридов. В процессе аффинажа МПГ, как правило, получают отдельно платино-палладиевый концентрат и концентрат, содержащий иридий, родий и рутений. На стадиях разделения МПГ нередко возникают проблемы с выделением иридия из-за чрезвычайной инертности его соединений. Применяемые схемы многостадийны, получение целевого продукта иридия происходит на последних стадиях,

что приводит к значительным потерям металла с вторичными растворами [1]. Изучены способы разделения Ir (IV), Rh (III) и Ru (III) из растворов хлористоводородной кислоты N-содержащими экстрагентами: n-октиланилином [2], Alamine336 в присутствии SnCl_2 и смесями Alamine336 – ТБФ [3].

Для решения задач селективной экстракции Ir (III, IV) из хлоридных растворов и разделения металлов платиновой группы исследованы различные фосфиноксиды, Суанех 921 и Суанех 923 с добавлением ТБФ в качестве модификатора. Широкий спектр исследований в этом направлении обуслов-

лен, как разнообразием проблем, возникающих при переработке различного сырья МПГ, так и недостаточной эффективностью известных технологических решений.

В работе [4] была установлена возможность селективного извлечения иридия трибутилфосфатом в виде комплексной кислоты иридия (IV) – $\text{H}[\text{IrCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. Вместе с тем при получении хлоридов иридия (IV) доля этой формы комплексов оказывается небольшой. Так, по данным экстракционно-хроматографических исследований, при $\text{C}_{\text{HCl}} = 8,0 \text{ М}$ содержание экстрагируемого соединения $[\text{IrCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ составляет лишь 0,2% от общего количества иридия и возрастает до 8,6% при $\text{C}_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ М}$. Для повышения доли экстрагируемых форм иридия авторы предложили проводить экстракцию из смешанных солянокислых-серноокислых растворов [4, 5].

В настоящей работе исследована экстракция хлорокомплексов иридия трибутилфосфатом в присутствии окислителя, способного значительно увеличить долю хорошо экстрагируемой комплексной кислоты $\text{H}[\text{IrCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. Это достигается гетерогенным окислением иридия в хлоридных растворах соединением хлорноватистой кислоты с трибутилфосфатом (ТБФ·НОСІ) с одновременной экстракцией иридиевого продукта окисления в органическую фазу.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных соединений металлов платиновой группы использовали: хлорокомплексные кислоты H_3IrCl_6 , H_2IrCl_6 , H_2PdCl_4 , H_2PtCl_6 и соли RhCl_3 , $\text{K}_2[\text{RuCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$.

С целью уменьшения содержания хлора, солянокислый раствор комплексных кислот МПГ с расчетным содержанием металла упаривали и разбавляли 0,1 М раствором азотной кислоты до прежнего объема. На этой стадии содержание соляной кислоты снижалось с 1 М до ~0,02 М.

«Окислительную» экстракцию иридия проводили контактированием водных растворов хлорида иридия с раствором НОСІ в 80% трибутилфосфате при равных объемах водной и органической фаз ($\text{O}:\text{B} = 1:1$).

Гетерогенный окислитель ТБФ·НОСІ получали продувкой хлора через эмульсию трибутилфосфата в водном растворе гидроксида натрия по реакции (1). Процесс протекает с хорошими выходами, если количество хлора несколько превышает количество гидроксида натрия от стехиометрии реакции (1). При этом без больших осложнений в органической фазе может быть достигнута концентрация хлорноватистой кислоты 1–1,5 моль/л. Получаемое соединение достаточно устойчиво и не разрушается при промывке водой. Величина коэффициентов распределения НОСІ для 80% ТБФ составляет около 33–35.

здесь и далее символы $_{(\text{в})}$ и $_{(\text{о})}$ обозначают принадлежность компонента к водной или органической фазам, соответственно.

Концентрации металлов в исходных растворах и в водных фазах после экстракции определяли фотокolorиметрическим и атомно-адсорбционным методами. Содержание металлов в органических фазах рассчитывали по разности между концентрациями в исходных растворах и в водных фазах после экстракции.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) записывали на регистрирующем спектрометре AvaSpec-2048L.

Результаты исследования и их обсуждение

Окислительно-восстановительные свойства системы «водный раствор – трибутилфосфат – хлорноватистая кислота» исследованы нами в работе [6]. Было установлено, что аддукт ТБФ·НОСІ достаточно устойчив и является сильным окислителем. При контактировании этого окислителя с водными растворами кислот окислительный потенциал гетерогенной системы возрастает с увеличением кислотности, достигая значений 1,5–1,53 В для нулевого значения рН раствора. Соответственно, для подкисленных растворов хлоридов иридия (III) в системе будут протекать два основных процесса, это окисление примесей соляной кислоты по реакции (2) и окисление иридия до степени окисления (+4).

Контактирование смесей соляной и азотной, а также соляной и серной кислот с исследуемым экстрагентом показывает, что в избытке НОСІ за 10–15 минут 98–99% соляной кислоты разлагается с выделением хлора. Получаемый по реакции (2) аддукт ТБФ·Cl₂ неустоек [6] и разлагается далее с выделением газообразного хлора.

Исходная комплексная кислота иридия (III) – H_3IrCl_6 слабо экстрагируется трибутилфосфатом. Однако после смешивания ее водного раствора НОСІ в ТБФ наблюдается значительное извлечение иридия в органическую фазу, достигающее в некоторых случаях 90%. На рис. 1 приведена зависимость величины коэффициентов распределения иридия от исходной концентрации НОСІ в органической фазе. В этом эксперименте использовали водный раствор H_3IrCl_6 в разбавленной азотной кислоте. Его готовили упаркой солянокислого раствора хлоридного комплекса иридия (для удаления избытка НСІ) и последующим разбавлением в 0,1 М азотной кислоты. Как видно из полученных данных, зависимость имеет S-образный характер. На начальном участке иридий экстрагируется слабо. Однако при добавлении в органическую фазу более 0,01 М НОСІ наблюдается значительный рост извлечения иридия с достижением коэффициентов

распределения до величин 2–2,5. Низкие коэффициенты распределения иридия при добавлении небольших количеств HOCl , очевидно, обусловлены окислением остатков HCl в водном растворе. После удаления хлорид-иона из раствора в системе начинает образовываться хорошо экстрагируемая форма иридия, что обуславливает значительный рост коэффициентов распределения металла. Такой формой не может быть продукт окисления иридия – H_2IrCl_6 , который, так же как и H_3IrCl_6 , слабо экстрагируется трибутилфосфатом.

Анализ электронных спектров поглощения органической и водной фаз показал, что при гетерогенном окислении иридия HOCl в системе образуется значительное количество моногидратного хлоридного комплекса иридия (IV) – $\text{H}[\text{IrCl}_5\text{H}_2\text{O}]$, который и обеспечивает хорошее извлечение иридия

в органическую фазу. Электронные спектры поглощения (ЭСП) исходного водного раствора, иридиевого экстракта для системы HOCl -ТБФ и для сравнения – экстракта для ТБФ без HOCl приведены на рис. 2. Как видно из приведенных данных, при экстракции хлоридных комплексов иридия (III) трибутилфосфатом без окислителя в ЭСП экстракта (рис. 1, спектр 2) регистрируются полосы с $\lambda_{\text{max}} = 420$ нм, подтверждающие извлечение комплексного аниона $[\text{IrCl}_6]^{3-}$. ЭСП экстрагируемых комплексов иридия, полученные при экстракции ТБФ- HOCl (рис. 1 спектр 3), характеризуются двумя полосами поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 450$ нм и $\lambda_{\text{max}} = 360$ нм, что позволяет говорить об образовании и извлечении в органическую фазу комплексной кислоты $\text{H}[\text{IrCl}_5\text{H}_2\text{O}]$, которая, как уже упоминалось выше, хорошо извлекается трибутилфосфатом.

Рис. 1. Влияние концентрации HOCl на извлечение иридия в системе ТБФ- HOCl $C_{\text{Ir}} = 0,008\text{M}$

Рис. 2. ЭСП водного исходного раствора комплексной кислоты H_2IrCl_6 (1) и органических фаз после экстракции иридия (III) раствором ТБФ (2), ТБФ- HOCl (3) в гептане

Рис. 3. ЭСП органических (а) и водных фаз (б) после экстракции иридия в системе ТБФ-НОСІ. Условия: $pH_{равн} = 0,3$ (1–1); $0,55$ (2–2); $1,07$ (3–3); $1,36$ (4–4); $\tau_{экстракции} = 10$ мин

При экстракции иридия смесями ТБФ·НОСІ наряду с хорошо экстрагируемыми соединениями $H[IrCl_5 \cdot H_2O]$ образуются слабо экстрагируемые комплексы $H_2[IrCl_6]$, которые в основном остаются в водном растворе. На рис. 3, а, приведен ЭСП органической фазы после экстракции в такой системе, а на рис. 3, б, – ЭСП водной фазы. Спектры водной и органической фаз значительно отличаются друг от друга и отвечают комплексным кислотам, соответственно $H[IrCl_5 \cdot H_2O]$ для экстракта и $H_2[IrCl_6]$ – для рафинага. Доли экстрагируемой и плохо экстрагируемой форм заметно изменяются в зависимости от условий эксперимента.

В целом полученные предварительные данные показали, что при гетерогенном взаимодействии растворов хлоридных комплексов иридия (III) с хлорноватистой кислотой в ТБФ может со значительным выходом образовываться хорошо экстрагируемая ТБФ комплексная кислота $H[IrCl_5 \cdot H_2O]$ по общей реакции (3).

Очевидно, что процесс протекает по более сложной схеме с окислением иридия в водной или органической фазах, учитывая обратимость межфазных процессов распределения всех участников реакции. Одной из главных задач, решение которой позволило бы оптимизировать процесс и обеспечить условия максимального извлечения иридия и отделения его от других металлов платиновой группы, является понимание механизма образования моногидрата хлоридного комплекса иридия (IV) – $H[IrCl_5 \cdot H_2O]$, с заменой одного аниона хлорид-иона на молекулу воды.

Для этого процесса можно выделить два основных маршрута его реализации. Первый – заключается в окислении иридия до четырехвалентного состояния на начальной стадии хлорноватистой кислотой (4) или хлором (5), также присутствующим в системе, с последующим окислением хлорид-иона внутренней координационной сферы комплекса и образованием моногидрата (6).

Во втором варианте сначала образуется моногидратный комплекс иридия (III) по реакции (7), который затем окисляется хлорноватистой кислотой (8). Избыток хлорид-иона удаляется из раствора также окислением $HOCl$ (9).

При оценке возможности протекания процесса по первому варианту учитывали, что реакции окисления хлоридов иридия (III) протекают достаточно легко. Лимитирующей стадией в этом случае может являться замещение хлорид-иона водой (6) в инертном комплексе иридия (IV). С учетом этого водные растворы, содержащие $IrCl_6^{2-}$, контактировали в течение различного времени с хлорноватистой кислотой в ТБФ (рис. 4). Из полученных данных

видно, что окислительная обработка гексахлоридных комплексов иридия (IV) органическим раствором ТБФ·НОСІ в течение 10 мин и 60 мин не приводит к заметному уменьшению содержания IrCl_6^{2-} и образованию моногидратов $[\text{IrCl}_5\text{H}_2\text{O}]^-$.

Низкая скорость реакции может быть обусловлена гетерофазным характером реакции и невысокими концентрациями реагирующих компонентов – с одной стороны, НОСІ в водной фазе, а с другой – иридия в органической. В этой связи реакцию реализовали в одной – органической фазе при высоких содержаниях как иридия, так и НОСІ. Для повышения концентрации

H_2IrCl_6 в органической фазе необходимое количество гидратированной твердой кислоты H_2IrCl_6 растворяли в 80 % ТБФ, затем к полученному раствору добавляли избыток НОСІ в ТБФ и следили за изменением ЭСП комплексов во времени. Однако, как и для водной фазы, в спектрах комплексов H_2IrCl_6 в органических растворах не наблюдалось в течение 1 часа заметных изменений.

Аналогичный эксперимент с комплексной кислотой иридия (III) – H_3IrCl_6 , показывает (рис. 5), что окисление этого соединения в органической фазе приводит к быстрому образованию моногидратной формы $\text{H}[\text{IrCl}_5\text{H}_2\text{O}]$.

Рис. 4. ЭСП водных фаз после контактирования растворов IrCl_6^{2-} с 0,04 моль/л раствором НОСІ в 80 % ТБФ: время контакта фаз, мин: 10 (1), 30 (2), 60 (3)

Рис. 5. Изменения ЭСП органической фазы при окислении комплексов H_3IrCl_6 хлорноватистой кислотой: 1 – 80 % ТБФ в гептане, $C_{\text{H}_3\text{IrCl}_6(\text{исх})} = 0,0017$ моль/л; 2 – 80 % ТБФ в гептане, $C_{\text{H}_3\text{IrCl}_6(\text{исх})} = 0,0017$ моль/л $C_{\text{НОСІ}(\text{исх})} = 0,015$ моль/л через 5 мин после добавления; 3–8 – условия системы (2) с последующими временными интервалами 10 мин

Таблица 1

Извлечение металлов платиновой группы (МПП) раствором хлорноватистой кислоты в 80 % ТБФ (п. 1) и 80 % раствором ТБФ (п. 2)

№ п/п	Экстрагент	% извлечения МПП				
		Ru	Rh	Pd	Ir	Pt
1	0,11 М раствор хлорноватистой кислоты в 80 % трибутилфосфате (разбавитель гептан)	<5	<5	10	90	<5
2	80 % трибутилфосфат (разбавитель гептан)	<5	<5	8	<5	<5

Таблица 2

Коэффициенты разделения иридий/МПП при обработке водных растворов хлоридов МПП раствором хлорноватистой кислоты в 80 % ТБФ (п. 1) и 80 % раствором ТБФ (п. 2) (разбавитель гептан)

№ п/п	Экстрагент	Коэффициенты разделения иридий/МПП ($D_{Ir}/D_{МПП}$)			
		Ir/Ru	Ir/Rh	Ir/Pd	Ir/Pt
1	0,11 М раствор хлорноватистой кислоты в 80 % трибутилфосфате	>170	>170	82	>170
2	80 % трибутилфосфат	~1	~1	<0,5	~1

При добавлении к раствору иридия HNO_3 интенсивность пиков ЭСП комплекса H_3IrCl_6 снижается почти на порядок в первые минуты (рис. 5). При этом одновременно появляются пики поглощения комплекса $\text{H}[\text{IrCl}_5\text{H}_2\text{O}]$. Основные изменения в системе наблюдаются в течение первых минут и далее в течение 60–80 мин доля комплекса $\text{H}[\text{IrCl}_5\text{H}_2\text{O}]$ возрастает еще приблизительно на 10 %.

Таким образом, выполненные эксперименты показывают, что в исследуемой системе хорошо экстрагируемый комплекс $\text{H}[\text{IrCl}_5\text{H}_2\text{O}]$ образуется в результате протекания процесса по второму варианту, когда на первой стадии образуется моногидрат иридия (III), а затем происходит окисление металла. Окисление иридия в начале процесса приводит к образованию кинетически устойчивой формы H_2IrCl_6 , что снижает глубину извлечения иридия в органическую фазу.

Исследуемая система представляет значительный практический интерес для решения проблем выделения иридия из технологических растворов и его очистки, так как другие металлы платиновой группы (Pt, Pd, Rh, Ru) экстрагируются ТБФ в присутствии хлорноватистой кислоты слабо и их основная часть остается в водном растворе при экстракции [7].

В табл. 1 представлены результаты некоторых исследований экстракции иридия, платины, палладия, родия и рутения растворами хлорноватистой кислоты в 80 % трибутилфосфате и для сравнения 80 % трибу-

тилфосфатом (растворитель – гептан) без окислителя. При использовании ТБФ· HNO_3 извлечение иридия за 1 контакт составляет 90 % (коэффициент распределения – 9). Для других МПП извлечение не превышает 5 % (коэффициент распределения менее 0,05), за исключением палладия, извлечение которого составляет 10 % (коэффициент распределения – 0,25).

Коэффициенты разделения для пар Ir/МПП ($\beta_{Ir/МПП}$) приведены в табл. 2. Можно видеть, что селективность извлечения иридия очень высока и величины $\beta_{Ir/МПП}$ составляют от 80 до более чем 170.

Реэкстракция иридия из органической фазы достигается обработкой экстрактов водой. За 1 контакт извлечение иридия в водную фазу составляет около 80 % при отношении $\text{O}:\text{B}=1:1$.

Учитывая практическую важность данной системы, значительный интерес представляет ее дальнейшее исследование, выявление особенностей механизма процесса, установлению влияния различных факторов на извлечение иридия.

Заключение

Изучена гетерофазная реакция хлоридных комплексов иридия (III) с органическим раствором хлорноватистой кислоты в трибутилфосфате. Показано, что при межфазном взаимодействии с большим выходом образуется моногидрат хлоридного комплекса иридия (IV) – $\text{H}[\text{IrCl}_5\text{H}_2\text{O}]$, который извлекается в органическую фазу с достаточно высокими коэффициентами

распределения и разделения относительно других металлов платиновой группы. В процессе экстракции одновременно из раствора удаляется избыток хлорид-иона в виде молекулярного хлора. Анализ электронных спектров поглощения растворов и данных межфазного распределения иридия позволяет заключить, что основным маршрутом гетерофазного процесса является замещение хлорид-иона на молекулу воды на первой стадии процесса и последующее окисление иридия до четырехвалентного состояния на завершающей. Это обеспечивает образование хорошо экстрагируемого трибутилфосфатом иридиевого комплекса.

Список литературы

1. Frank Kenneth Crundwell. Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals / Frank Kenneth Crundwell, Michael Moats, Venkoba Ramachandran. – UK: Elsevier, 2011. – 622 p.
2. Kokate S.J., Aher H.R., Kuchekar S.R. Resersed phase extraction chromatographic separation of iridium (III) using liquid anion exchanger // *Analytical Chemistry an Indian Journal*. – 2009. – vol. 8, no.4. – P. 575–579.
3. Sun P.P., Lee M.S. Separation of Ir(IV) and Rh(III) from mixed chloride solutions by solvent extraction // *Hydrometallurgy*. – 2011. – vol.105. no. 3–4. – P. 334–340.
4. Белоусов Е.А. О составе комплексов иридия (IV), экстрагирующихся из хлоридных растворов трибутилфосфатом / Е.А. Белоусов, Н.Н. Вольхин // *Известия вузов. Цветная металлургия*. – 1970. – № 5. – С. 72–78.
5. Москвин Л.Н. Экстракция иридия (IV) из солянокислых и солянокисло-сернокислых растворов / Л.Н. Москвин [и др.] // *Журнал неорганической химии*. – 1985. – Т. 30. – Вып. 1. – С. 170–175.
6. Кузьмин Д.В. Исследование окислительно-восстановительных свойств системы «водный раствор трибутилфосфат – хлорноватистая кислота» / Д.В. Кузьмин, В.И. Кузьмин, Г.Л. Пашков // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. – 2009. – № 3. – С. 232–240.
7. Пат. 2550460 Российская Федерация. С22В 11/00 С22В 3/38. Способ извлечения иридия (III) из хлоридных растворов / Жидкова Т.И., Кузьмин В.И., Кузьмин Д.В., Богданов В.И.; заявитель и патентообладатель Ин-т химии и хим. технологии СО РАН. – № 2014105077/02; заявл. 11.02.14; опубл. 10.05.15, Бюл. № 13.