

Научная статья
УДК 66.061.352:661.896
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.038

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РУТЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ АФФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРИБУТИЛФОСФАТА

**Александр Сергеевич Сибилев¹, Татьяна Николаевна Зайцева²,
Владимир Павлович Карманников³, Егор Алексеевич Рябухин⁴**

^{1, 2, 3}«ГК «Русредмет»», Санкт-Петербург, Россия

⁴«Уралинтех», Екатеринбург, Россия

¹asibilev@rusredmet.ru

²tzajceva@rusredmet.ru

³v.karmannikov@gmail.com

⁴e.ryabukhin@pm-ural.com

Аннотация

Исследована экстракция рутения из нитритного раствора при различной концентрации трибутилфосфата (ТБФ). Установлено, что неразбавленный ТБФ является эффективным экстрагентом для извлечения элемента из раствора. Показана возможность глубокой очистки экстракта рутения от примесных платиновых металлов с помощью промывки насыщенной органической фазы раствором нитрита натрия. Выявлено, что высокая степень реэкстракции рутения достигается при использовании раствора щелочи.

Ключевые слова:

рутений, экстракция, трибутилфосфат, реэкстракция

Благодарности:

авторы статьи выражают особую благодарность доктору технических наук, профессору М. С. Игумнову за научные консультации в области технологии переработки платиновых металлов.

Для цитирования:

Экстракционное извлечение рутения из растворов аффинажного производства с использованием трибутилфосфата / А. С. Сибилев [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 213–217. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.038

Original article

EXTRACTION OF RUTHENIUM FROM SOLUTIONS OF REFINING PRODUCTION USING TRIBUTYL PHOSPHATE

Aleksandr S. Sibilev¹, Tatyana N. Zaitseva², Vladimir P. Karmannikov³, Egor A. Ryabukhin⁴

^{1, 2, 3}"GK "Rusredmet", Saint Petersburg, Russia

⁴"Uralintech", Yekaterinburg, Russia

¹asibilev@rusredmet.ru

²tzajceva@rusredmet.ru

³v.karmannikov@gmail.com

⁴e.ryabukhin@pm-ural.com

Abstract

The extraction of ruthenium from the nitrite solution at different concentrations of tributyl phosphate (TBP) was investigated. It has been established that undiluted TBP is an effective extractant for extracting the element from solution. The possibility of deep purification of the ruthenium extract from impurity platinum metals by washing the saturated organic phase with a solution of sodium nitrite was showed. It was revealed that a high degree of ruthenium stripping is achieved using an alkali solution.

Keywords:

ruthenium, extraction, tributyl phosphate, reextraction

Acknowledgments:

the authors express peculiar gratitude to M. S. Igumnov, Dr. Sci. (Engineering), Professor, for scientific advice on platinum metal processing technology.

For citation:

Extraction of ruthenium from solutions of refining production using tributyl phosphate / A. S. Sibilev [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 213–217. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.038

Введение

В процессе аффинажного производства образуются маточные растворы различного состава, содержащие сравнительно небольшие количества металлов платиновой группы (МПГ). Для исключения потерь драгметаллов эти растворы необходимо подвергать операциям обезблагораживания, итогом которых зачастую является получение бедного коллективного концентрата платиновых металлов, который перерабатывается в существующем цикле производства либо отдельно.

Одним из перспективных направлений выделения, концентрирования и отделения рутения от прочих МПГ является жидкостная экстракция. К достоинствам данного метода можно отнести возможность переработки значительных потоков растворов, имеющих невысокую концентрацию элементов, и относительную простоту аппаратного оформления.

При исследовании экстракции рутения из растворов различного состава, основное внимание уделяется выбору экстрагента или экстракционной смеси. В большинстве случаев извлечение рутения проводят из хлоридных систем. Так, например, экстракция элемента смесями коммерчески доступных экстрагентов ТБФ-Alamine 336 и ТБФ-Cyanex 923 описана в источниках [1, 2]. Вопросам поиска новых органических соединений, предназначенных для выделения рутения из солянокислой среды, посвящены работы [3–5]. Исследование [6] демонстрирует возможность извлечения данного металла из нитритного раствора с использованием ТБФ.

Целью работы являлось исследование экстракции рутения из нитритного раствора, направленное на выбор оптимального состава экстракционной смеси, обеспечивающей наибольшее извлечение элемента в органическую фазу, и предусматривающее возможность очистки рутения от примесных по отношению к рутению МПГ.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлся нитритный раствор аффинажного производства, состав которого представлен в табл. 1.

Таблица 1

Состав исходного нитритного раствора

Содержание, г/л						pH	ρ , г/см ³
ΣМПГ	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt		
2,343	0,28	< 0,002	1,077	0,006	0,98	6,0	1,170

В качестве исходных реагентов для приготовления экстракционной смеси (ЭС) использовали экстрагент ТБФ (Китай) и разбавитель Isopar L — жидкий парафин фракции C₁₁-C₁₅ изомерного строения производства ExxonMobil Chemical (EC). Для операций подготовки экстрагента к работе, промывки экстракта и реэкстракции рутения применяли следующие реактивы: техническая HCl (36 %), NaOH, NaNO₂, Na₂CO₃ квалификации «ХЧ».

Перед проведением опытов по извлечению рутения экстрагент подготавливали к работе, осуществляя последовательные контакты ТБФ с раствором 100 г/л NaOH и раствором 200 г/л HCl.

Для определения возможности селективного извлечения рутения исследовали 4 экстракционные смеси, содержащие различное количество подготовленного ТБФ. Состав смесей представлен в табл. 2.

Таблица 2

Состав ЭС

Шифр	ρ , г/см ³		ТБФ, % об.	Isopar L, % об.
	расчетная	измеренная		
ЭС-1	0,977	0,955	100	0
ЭС-2	0,874	0,849	50	50
ЭС-3	0,833	0,810	30	70
ЭС-4	0,792	0,771	10	90

Для выбора экстракционной системы определяли емкость ЭС методом насыщения органической фазы. Экстракцию рутения проводили в делительной воронке объемом 0,25 л. Перемешивание осуществляли с помощью верхнеприводной мешалки при соотношении потоков органической и водной фаз (О : В), равном 1 : 1, времени контакта фаз 5 мин и температуре 20 ± 5 °С.

Возможность улучшения качества получаемого экстракта и увеличения глубины отделения рутения от других МПГ исследовали с помощью промывки насыщенной органической фазы растворами 200 г/л NaNO_2 и 5 г/л HCl . Процесс проводили в делительной воронке при $O : B = 10 : 1$, времени контакта фаз 5 мин и температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$.

Исследование реэкстракции рутения проводили, используя насыщенный промытый экстракт. Растворы 50 г/л Na_2CO_3 и 100 г/л NaOH применяли для извлечения рутения в водную фазу. Реэкстракцию проводили в делительной воронке при $O : B = 10 : 1$, времени контакта фаз 5 мин и температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$.

Перед определением содержания элементов органическую фазу разлагали в микроволновой системе Milestone UltraWAVE. Концентрацию МПГ определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Shimadzu ICPE-9000.

Количественные характеристики процесса экстракции — коэффициент распределения (D), коэффициент разделения (β) и степень извлечения (E) рассчитывали по уравнениям:

$$D = \frac{C_{\text{орг}}}{C_{\text{водн}}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{орг}}$ — равновесная концентрация элемента в органической фазе, г/л; $C_{\text{водн}}$ — равновесная концентрация элемента в водной фазе, г/л;

$$\beta = \frac{D_{\text{Ru}}}{D_{\text{ПМ}}}, \quad (2)$$

где D_{Ru} — коэффициент распределения рутения; $D_{\text{ПМ}}$ — коэффициент распределения примесного по отношению к рутению платинового металла;

$$E = \frac{D_{\text{Ru}}}{D_{\text{Ru}} + \frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{орг}}}} \cdot 100, \quad (3)$$

где $V_{\text{водн}}$ — объем водной фазы, мл; $V_{\text{орг}}$ — объем органической фазы, мл.

Эффективность очистки насыщенной органической фазы от примесных по отношению к рутению элементов оценивалась по степени очистки экстракта (φ):

$$\varphi = \frac{C''_{\text{орг}}}{C'_{\text{орг}}} \cdot 100, \quad (4)$$

где $C''_{\text{орг}}$ — равновесная концентрация элемента в органической фазе после промывки экстракта, г/л; $C'_{\text{орг}}$ — равновесная концентрация элемента в органической фазе до промывки, г/л.

Степень уноса рутения в процессе промывки в водную фазу (ε) вычисляли согласно формуле:

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{C''_{\text{орг}}}{C'_{\text{орг}}} \right) \cdot 100. \quad (5)$$

Выбор реэкстрагирующего раствора осуществляли на основании значения степени реэкстракции МПГ (R):

$$R = \left(1 - \frac{C_{\text{орг}}^b}{C_{\text{орг}}^a} \right) \cdot 100, \quad (6)$$

где $C_{\text{орг}}^b$ — равновесная концентрация элемента в органической фазе после реэкстракции, г/л; $C_{\text{орг}}^a$ — равновесная концентрация элемента в органической фазе до реэкстракции, г/л.

Результаты и обсуждение

После проведения исследований экстракции рутения методом насыщения органической фазы были получены значения емкости каждой из исследованных ЭС по рутению и сумме МПГ. На основании результатов анализов по формулам (1) — (3) рассчитаны количественные характеристики процесса экстракции. Полученные данные представлены в табл. 3.

Согласно представленным данным видно, что наибольшей емкостью как по сумме платиновых металлов, так и по рутению обладает неразбавленный 100 % ТБФ, при этом насыщенная органическая фаза содержит рутений и небольшое количество палладия (50–55 мг/л). Концентрация остальных МПГ в экстракте составляла менее 0,002 г/л, что говорит о высокой селективности выбранной экстракционной системы.

Таблица 3

Характеристики процесса экстракции

Шифр	Экстрагент	Емкость по Σ МПГ, г/л	Емкость по Ru, г/л	D			β		E, %
				Ru	Pt	Pd	Ru/Pt	Ru/Pd	
ЭС-1	100 % ТБФ	0,75	0,69	2,68	-	0,056	-	47,9	71,5
ЭС-2	50 % ТБФ	0,23	0,12	0,33	0,054	0,184	6,1	1,79	24,2
ЭС-3	30 % ТБФ	0,19	0,15	0,12	0,043	0,197	2,8	0,61	10,7
ЭС-4	10 % ТБФ	0,19	0,15	0,33	0,032	0,171	10,3	1,93	24,8

Наибольшая селективность отмечена в процессе извлечения рутения неразбавленным экстрагентом, в данных условиях коэффициент разделения пары Ru/Pd составил 47,9. При использовании ЭС-1 степень извлечения рутения за один контакт достигала 71,5 %, что в 2,5–3 раза выше значения, полученного при экстракции ЭС-2 и ЭС-4, и в 6,5 раз выше извлечения при использовании ЭС-3.

По результатам наиболее эффективным экстрагентом для выделения рутения из нитритного раствора является неразбавленный ТБФ. Дальнейшие опыты по исследованию промывки экстракта и реэкстракции органической фазы проводились только с системой «100 % ТБФ — нитритный раствор».

Согласно данным табл. 3 при экстракции рутения из нитритного раствора в экстракт переходят и другие МПГ. Для оценки возможности более глубокой очистки насыщенной органической фазы от примесных по отношению к рутению элементов исследовалась промывка экстракта растворами 200 г/л NaNO_2 и 5 г/л HCl . Для сравнения эффективности работы двух растворов и выбора наиболее подходящего на основании полученных результатов по уравнениям (4), (5) рассчитывались характеристики процесса очистки рутения. Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты очистки насыщенных экстрактов после промывки

Промывной раствор	О : В	Количество контактов	ϕ , %		ϵ , %
			от Pt	от Pd	
200 г/л NaNO_2	10 : 1	1	66,7	83,5	10,6
		2	80,5	97,8	21,4
5 г/л HCl	10 : 1	1	23,1	43,7	0,0
		2	23,1	51,7	1,74

Из данных табл. 4 видно, что в качестве промывного раствора наиболее эффективен раствор 200 г/л NaNO_2 , который уже за два контакта позволял получить экстракт, очищенный от платины и палладия на 80 и 98 % соответственно.

При сравнении влияния состава промывного раствора на степень уноса рутения в водную фазу отмечалось, что при двукратной солянокислой промывке его переход в отработанный промывной раствор минимален и не превышает 2 %, что в 12 раз ниже, чем при использовании раствора нитрита натрия.

Исследования реэкстракции рутения были направлены на выбор реэкстрагирующего раствора, который обеспечивал бы наибольшую полноту перехода элемента в водную фазу. В качестве реэкстрагирующих растворов использовались растворы 50 г/л Na_2CO_3 и 100 г/л NaOH . Извлечение рутения проводилось из экстрактов после промывки. На основании полученных данных по формуле (6) вычислялись степени реэкстракции рутения и основных примесных МПГ (платины и палладия). Результаты расчетов приведены в табл. 5.

Таблица 5

Характеристики процесса реэкстракции

Исходный экстракт	Реэкстрагирующий раствор	Количество контактов	R, %		
			Ru	Pt	Pd
После промывки раствором 200 г/л NaNO_2	50 г/л Na_2CO_3	1	2,08	-	-
		2	2,86	-	-
После промывки раствором 5 г/л HCl	100 г/л NaOH	1	6,7	12,2	4,76
		2	96,8	58,6	96,2

Из данных табл. 5 отмечается, что при карбонатной реэкстракции степень перехода рутения в водную фазу незначительна и за два контакта не превышает 3 %. Проведение двукратной щелочной реэкстракции позволяет извлечь в водную фазу более 95 % рутения и палладия, а также около 60 % платины.

Выводы

Показана принципиальная возможность выделения рутения экстракционным методом из маточного нитритного раствора с использованием ТБФ. Определено, что наиболее эффективным экстрагентом является неразбавленный ТБФ. При этом емкость экстрагента по Σ МПП достигает 0,75 г/л, по Ru — 0,69 г/л.

Промывка насыщенной органической фазы раствором 200 г/л NaNO_2 при $\text{O} : \text{B} = 10 : 1$ обеспечивает эффективную очистку экстракта рутения от примесных платиновых металлов. Степень очистки от палладия после двух последовательных контактов составляет 98 %, от платины — более 80 %.

В результате исследования реэкстракции МПП установлено, что после двукратного контакта раствора 100 г/л NaOH с промытым экстрактом при $\text{O} : \text{B} = 10 : 1$ удастся извлечь в водную фазу до 96,8 % рутения.

Список источников

1. Goralska E., Coll M. T., Fortuny A., Kedari C. S., Sastre A. M. Studies on selective separation of Ir(IV), Ru(III) and Rh(III) from chloride solutions using Alamine 336 in kerosene // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2006. Vol. 25 (1). P. 65–77.
2. Jae-Woo Ahn, Ki-Woong Lee Extraction and separation of ruthenium(III) from hydrochloric acid solution using TBP and Cyanex 923 // *J. Korean Inst. Resour. Recycl.* 2011. Vol. 20 (2). P. 60–66.
3. Рямова Л. М. Экстракция рутения(III) из солянокислых растворов азот- и серосодержащими экстрагентами: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Уфа, 2007. 23 с.
4. Malik P., Paiva A.P. Liquid-liquid extraction of ruthenium from chloride media by N,N'-dimethyl-N,N'-dicyclohexylmalonamide // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2011. Vol. 29 (2). P. 176–189.
5. Drušković V., Vojković V., Antonić T. Extraction of ruthenium and its separation from rhodium and palladium with 4-piridone derivatives // *Croat. Chem. Acta.* 2005. Vol. 78 (4). P. 617–626.
6. Temerov S., Plechkina S., Lebedeva N. Extraction of ruthenium from nitrite solutions // *The 21st International Solvent Extraction Conference (Miyazaki, Japan 11.05-09 2017)*. P. 76.

References

1. Goralska E., Coll M. T., Fortuny A., Kedari C. S., Sastre A. M. Studies on selective separation of Ir(IV), Ru(III) and Rh(III) from chloride solutions using Alamine 336 in kerosene. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 2006, Vol. 25, No. 1, pp. 65–77.
2. Jae-Woo Ahn, Ki-Woong Lee Extraction and separation of ruthenium(III) from hydrochloric acid solution using TBP and Cyanex 923. *J. Korean Inst. Resour. Recycl.*, 2011, Vol. 20, No. 2, pp. 60–66.
3. Riamova L. M. *Ekstraktsiia ruteniia(III) iz solianokislykh rastvorov azot- i serosoderzhashchimi ekstragentami: avtoref. dis. kan. khim. nauk* [Extraction of ruthenium(III) from hydrochloric acid solutions with nitrogen- and sulfur-containing extractants. PhD (Chemistry) abstr.]. Ufa, 2007, 23 p. (In Russ.).
4. Malik P., Paiva A. P. Liquid-liquid extraction of ruthenium from chloride media by N,N'-dimethyl-N,N'-dicyclohexylmalonamide. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 2011, Vol. 29, No. 2, pp. 176–189.
5. Drušković V., Vojković V., Antonić T. Extraction of ruthenium and its separation from rhodium and palladium with 4-piridone derivatives. *Croat. Chem. Acta*, 2005, Vol. 78, No. 4, pp. 617–626.
6. Temerov S., Plechkina S., Lebedeva N. Extraction of ruthenium from nitrite solutions. *The 21st International Solvent Extraction Conference (Miyazaki, Japan 11.05–09 2017)*, p. 76.

Информация об авторах

А. С. Сибилев — заместитель главного технолога;

Т. Н. Зайцева — старший инженер-технолог;

В. П. Карманников — кандидат технических наук, научный консультант;

Е. А. Рябухин — технолог участка гидрометаллургических процессов.

Information about the authors

A. S. Sibilev — Deputy Chief Technologist;

T. N. Zaitseva — Senior Process Engineer;

V. P. Karmannikov — PhD (Technology), Scientific Consultant;

E. A. Ryabukhin — Technologist of the Hydrometallurgical Processes Section.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.