

УДК 623.459 : 54-16

Утилизация отравляющих веществ и полупродуктов их синтеза: получение на их основе ионообменных материалов для гидрометаллургии

М. А. Сокальский, Л. И. Сокальская, А. В. Татарников

МИХАИЛ АБРАМОВИЧ СОКАЛЬСКИЙ — кандидат химических наук, начальник аналитической лаборатории ГУП «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии» (ГУП ГосНИИОХТ). Область научных интересов: аналитическое сопровождение программы уничтожения химического оружия.

ЛЮДМИЛА ИВАНОВНА СОКАЛЬСКАЯ — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии» (ГУП ВНИИХТ). Область научных интересов: синтез экстрагентов и сорбентов.

АЛЕКСЕЙ ВИКТОРОВИЧ ТАТАРНИКОВ — старший научный сотрудник ГУП ВНИИХТ. Область научных интересов: сорбционные и экстракционные процессы.

111024 Москва, шоссе Энтузиастов, д. 23, ГУП ГосНИИОХТ, тел. (095)273-87-15, факс (095)273-22-18.

Введение

В соответствии с требованиями Конвенции по уничтожению химического оружия Россия обязалась к середине 2002 года уничтожить 20% (8 тыс. т) своих запасов отравляющих веществ. Для выполнения этих обязательств требуются огромные финансовые средства. Любой альтернативный подход к решению поставленной задачи, обеспечивающий снижение затрат, является желательным и должен быть внимательно рассмотрен.

США осуществляют программу уничтожения химического оружия (30 тыс. т) более 30 лет. При этом в 1985 г. стоимость программы была оценена в 1,7 млрд. долларов, в 1993 г. она уже составила 7,9 млрд. долларов, а в 1995 г. — 12 млрд. долларов.

Для уничтожения отравляющих веществ США используют в промышленном масштабе метод прямого сжигания, который имеет ряд недостатков. Во-первых, это затратный метод. Во-вторых, при термическом окислении вместо одного токсичного соединения появляется целый ряд других токсичных соединений (фураны и диоксины). В настоящее время применение этой базовой технологии вызывает определенную озабоченность общественности и Конгресса США. Государственный закон США PL 102-484 рекомендует при оценке альтернативных методов обращать особое внимание на обеспечение безопасности работ и решение экологических проблем.

Целью наших исследований являлась разработка способов утилизации отравляющих веществ путем их детоксикации с последующим использованием продуктов превращения в качестве исходных реагентов для получения сорбционных и экстракционных ионообменных материалов для процессов гидрометаллургии. При этом мы исходили из тех предпосылок, что отравляющие вещества, в состав которых входят фосфор-, азот- и серо-содержащие функциональные группы, характерные для самых эффективных комплексообразователей, в случае наличия в них, например, галогена при замещении его на алкильные, алкоксильные, аминные и другие группы теряют токсичность и таким путем могут быть переведе-

ны в безопасные соединения, обладающие экстрагируемыми и сорбируемыми свойствами.

На базе отравляющих веществ как источника сырья нами были синтезированы различные ионообменные материалы, которые показали достаточно высокие эксплуатационные свойства. Разработанные процессы синтеза могут служить основой для новых малоотходных и безопасных технологий утилизации отравляющих веществ с целью получения из них материалов для гидрометаллургии.

Для решения задач утилизации отравляющих веществ особо важное значение имеет аналитическое обеспечение работ.

Остаточные количества отравляющих веществ в получаемых продуктах измеряли методом газовой хроматографии с различными способами детектирования (масс-спектрометрическим, пламенно-фотометрическим, атомно-эмиссионным и пламенно-ионизационным). Минимально определяемая концентрация находится на уровне 100 ppb. Кислые примеси определяли методом капиллярного электрофореза.

Синтез экстрагентов

На основе сернистого иприта. Сернистый иприт может быть использован для синтеза экстрагентов для металлов платиновой группы. Применяемые в настоящее время осадительные схемы производства платиновых металлов обладают целым рядом технологических недостатков, которые приводят к большим материальным расходам на аффинаж. Переход на ионообменные и экстракционные методы разделения позволяет сократить расходы примерно на 50%. Диалкилсульфиды, применяемые на всех известных зарубежных фирмах для разделения платины и палладия, в России не производят. Вполне реальной представляется возможность использования запасов сернистого иприта для получения соединений, сходных по свойствам с диалкилсульфидами, — бис(2-алкоксиэтил)сульфидов $(ROCH_2CH_2)_2S$. Продукты селективного окисления этих

сульфидов смогут пополнить класс серосодержащих реагентов, таких, как замещенные сульфоксиды и сульфоны, которые весьма перспективны для экстракции ниобия и тантала, вольфрама и молибдена из солянокислых растворов, для разделения нитратов платины и палладия.

Иприт (β, β' -дихлордиэтилсульфид) как химический реагент имеет два реакционных центра: относительно подвижный атом хлора, способный замещаться на различные функциональные группы, и атом серы, вступающий в реакции окисления, алкилирования и др.

Нами разработан двухстадийный способ получения бис(2-алкоксиэтил)сульфидов, включающий стадию гидролиза иприта с последующей этерификацией спиртом в присутствии катализатора — *п*-толуолсульфо-кислоты. Удалось найти оптимальные условия, позволяющие проводить гидролиз иприта с выходом β, β' -дигидроксидиэтилсульфида до 70%. Этерификацию осуществляли кипячением реагентов (соотношение сульфид:спирт = 1:5) в растворе ксилола в присутствии *п*-толуолсульфокислоты. Выход этерифицированных сульфидов при использовании бутанола и спиртов C_8 — C_{10} составил соответственно 74 и 65% [1].

На основе этих сульфидов получен ряд продуктов, обладающих экстрагирующей способностью. Путем окисления полученных из иприта бис(2-алкоксиэтил)сульфидов 30%-ным раствором пероксида водорода в среде метанол—уксусная кислота синтезированы замещенные сульфоны (режим окисления: 0—5 °С в течение 3 ч, затем при 20—25 °С в течение 8 ч).

Бис(2-алкоксиэтил)сульфоксиды получали обработкой бис(2-алкоксиэтил)сульфидов 0,5 М водным раствором периодата натрия. После очистки перекристаллизацией из спирта выход продукта составил 80—90%.

Метилсульфатные соли бис(2-алкоксиэтил)метилсульфония были синтезированы по реакции бис(2-алкоксиэтил)сульфидов с диметилсульфатом в эфирном растворе при 20 °С; продолжительность реакции 4 сут. Выход продукта 85%.

β, β' -Дитиобутилдиэтилсульфид синтезировали взаимодействием иприта с натриевой солью бутилмеркаптана. Реакцию проводили в растворе кипящего этилового спирта в течение 1 ч.

Для получения аминсульфидов проведена реакция сернистого иприта с двукратным избытком дибутиламина [2, 3].

Получаемый дегидрохлорированием иприта дивинилсульфид дает возможность синтезировать новые ранее неизвестные полиденатные ионообменные смолы.

На основе азотистого иприта. Предприятия цветной металлургии России до недавнего времени широко использовали в качестве экстрагента триалкил(C_7 — C_9)амин производства ПО «Алмаз». В настоящее время его производство остановлено, и необходимый амин закупает в Китае. Проблема синтеза этого экстрагента может быть решена на базе запасов азотистого иприта. Из ранее опубликованных работ [4, 5] известно, что третичные амины могут быть получены из β -хлорэтил-аминов, аналогом которых является азотистый иприт.

Проведенные нами исследования по изучению влияния добавки межфазного катализатора — бромида тетрабутиламмония на ход реакции трис(2-хлорэтил)-амина с изоктанолом показали, что избыток липофильных четвертичных аммониевых соединений в реакционной

массе способствует протеканию таких побочных реакций, как элиминирование хлороводорода и гидролиз исходного иприта. В случае трис(2-хлор-этил)амина этот эффект наиболее заметен; в меньшей степени он проявляется в реакции алкилирования *N*-алкил-бис(2-хлорэтил)аминов и практически отсутствует для *N,N*-диалкил-2-хлорэтиламинов.

Выполненные исследования позволили подобрать оптимальные условия для проведения реакций этого типа и существенно увеличить выход целевых продуктов. Процесс получения высших третичных алкоксиэтиламинов из иприта может быть реализован в промышленном масштабе [6].

На основе фосфорорганических отравляющих веществ. Как известно, триалкилфосфиноксиды широко применяются для экстракционного извлечения олова, мышьяка, скандия, урана, актиноидов и разделения РЗЭ, ниобия и тантала.

Фосфиноксид разнорадикальный был единственным из класса оксидов третичных фосфинов, который получали в СССР в промышленном масштабе иодидным методом. В настоящее время производство его прекращено. Ведущие фирмы Японии, Канады и США выпускают триоктилфосфиноксид и его аналоги — продукт, включающий разные радикалы нормального строения C_6 — C_8 (Суапех 923), стерически загруженный оксид, в котором два линейных радикала C_8 заменены на разветвленные 2,4,4-триметилпентиль-ные радикалы (Суапех 925), и др.

На основе дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты (прекурсора зарина, зомана и VX) с использованием магнийорганических реагентов получен новый ряд фосфорсодержащих экстрагентов — метилдиалкилфосфиноксиды (алкил C_7 — C_9). Выход продуктов составляет 62—88%. Разработан технологический регламент для проведения синтеза метилдиалкилфосфиноксидов в промышленном масштабе [7].

Синтез полимерных материалов

Фосфорсодержащие мономеры и полимеры. Для получения новых фосфорсодержащих сорбентов нами синтезированы фосфорилированные мономеры на основе прекурсоров фосфорорганических отравляющих веществ.

Для синтеза этих мономеров использовали полученный нами *о*-изобутилметилхлорфосфонат, моделирующий структуру зарина и зомана, и продукт гидролиза зарина и зомана — изобутиловый эфир метилфосфоной кислоты, в качестве второго реагента был выбран глицидилметакрилат. Реакцию проводили согласно описанной в [8—10] методике в различных растворителях как с использованием катализаторов (трихлорид алюминия в эфире, тетрахлорид титана в ацетоне), так и без них. В присутствии $AlCl_3$ выход мономеров повышается до 93,5%. В результате были получены фосфорсодержащие мономеры, способные к полимеризации по двойной связи.

Процесс полимеризации фосфорсодержащих мономеров проводили по разработанной нами методике на поверхности гранул стирол-дивинилбензолного сополимера, при этом осуществлялась гранулярная сополимеризация мономеров со стиролом и дивинилбензолом и блочная сополимеризация мономеров с дивинилбензо-

лом. Содержание фосфора в получаемых полимерах составляет 3,8—8,2%.

Импрегнаты. Для выделения металлов из концентрированных растворов экстракционная смесь должна содержать не менее 40—50% (масс.) комплексобразователя. В этих условиях значимыми становятся потери экстрагента с водной фазой как за счет физического уноса органической фазы, так и вследствие растворимости экстрагента. Одним из наиболее эффективных способов снижения потерь экстрагента является использование импрегнатов на твердых природных и полимерных носителях [11].

В качестве носителя нами исследованы различные сополимеры стирола и дивинилбензола. Были синтезированы импрегнаты на основе продуктов утилизации сернистого иприта, дигексилсульфида, трис(2-алкоксиэтил)аминов и эфиров метилфосфоновой кислоты с содержанием 30—40% (масс.) экстрагента в полимерной матрице.

Модифицированные смолы. Наиболее простой метод получения S,N-содержащих смол может быть основан на прямом взаимодействии выпускаемых промышленностью смол с ипритами. Например, смола АМ-7Т [12], получаемая аминированием триэтилететраминол сополимера нитрила акриловой кислоты с дивинилбензолом, содержит аминные группировки, способные реагировать с ипритом по С—Cl-связи.

Роль матрицы в процессе модифицирования была изучена на примере модифицирования пористых промышленных смол ХМС и АМ-7Т специально синтезированным модельным соединением — (β , β' -диэтил-аминоэтил)дисульфидом.

Для изучения условий модифицирования ионообменных смол аналогами зарина в качестве модельного соединения нами был использован дихлорангидрид метилфосфоновой кислоты. В качестве объектов фосфорилирования были выбраны комплексобразующие иониты на полистирольной и винилпиридиновой основе, содержащие гидроксильные группы [12]. Определены оптимальные условия получения фосфорилированных сорбентов (растворитель, температура, время реакции и др.) и исследованы их свойства.

Синтезированные ионообменные материалы в реакциях комплексобразования с солями металлов

Скандий. Исследована сорбция скандия фосфорилированными полимерами из азотнокислого раствора, содержащего (в г/л) 0,02 Sc, 30 HNO₃, 400 NaNO₃ (продолжительность сорбции 3 ч). Смолами, полученными сополимеризацией фосфорилированных мономеров со стиролом и дивинилбензолом, практически не удается извлечь скандий из азотнокислых растворов. Это свидетельствует о том, что в процессе полимеризации образуются стерически недоступные для комплексобразования «защитные» фосфорсодержащие группы. В то же время сорбент ГМА-4 — продукт полимеризации фосфорилированного мономера на поверхности сополимера, имеющий фосфорсодержащие группы аналогичного строения, извлекает более 98% скандия вследствие доступности комплексобразующих центров. Для этого сорбента характерна высокая скорость поглощения скандия из азотнокислых растворов, причем при многократном использовании

ГМА-4 сохраняются высокие емкость (160 мг Sc/г сорбента) и степень концентрирования. Отметим, что нефосфорилированный полимер ГМА не сорбирует скандий.

Экстракционная способность дигексиламида пинаколинового эфира метилфосфоновой кислоты изучена на примере экстракции скандия из азотнокислого раствора, содержащего (в г/л) 0,5 Sc, 30 HNO₃, 400 NaNO₃. В работе был использован 0,5 М раствор экстрагента в толуоле. Экстракцию проводили при соотношении органической и водной фаз 1:1. Реэкстракцию осуществляли 10%-ным раствором карбоната натрия.

Коэффициент распределения скандия D_{Sc} составил 12,2, что значительно выше, чем для известного экстрагента — диизооктилметилфосфоната (ДиОМФ) (1,1). Это объясняется влиянием амидной группы у атома фосфора, которая по своим донорным свойствам ближе к связи P—C, чем к P—O—C-связи. Циклические испытания показали, что D_{Sc} незначительно изменился после десяти циклов и составил 10,6; это свидетельствует об устойчивости связи P—N-связи к гидролизу.

Экстракционную способность нейтральных и кислых фосфорсодержащих мономеров изучали на примере экстракции скандия из растворов, содержащих (в г/л) 0,05—0,5 Sc, 30 HNO₃, 400 NaNO₃. В работе использовали 0,5 М растворы мономеров в толуоле или 0,2 М растворы в хлороформе. Показано, что по значению D_{Sc} (100—250) исследуемые образцы фосфонатов значительно превосходят ДиОМФ. Кислый фосфорсодержащий мономер имеет более высокое значение D_{Sc} (500), однако, как было обнаружено в экспериментах, этот продукт склонен к полимеризации, которая возрастает с увеличением концентрации скандия в растворе.

Цирконий. Известно, что фосфорнокислые экстрагенты типа ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) обладают низким D_{Zr} , так что эти экстрагенты непригодны для полного извлечения циркония.

Нами исследованы экстракционные свойства линейных низкосшитых полимеров, полученных блочной сополимеризацией дивинилбензола с глицидилметакрилатом, фосфорилированным дихлор-ангидридом метилфосфиновой кислоты. Полимеры после гидролиза содержали группы CH₂OP(O)(CH₃)OH. В качестве экстрагентов полимеры использовались в виде 0,2 М раствора в хлороформе. Цирконий извлекался из солянокислого раствора, содержащего 20 г/л KCl.

Изучение изотерм экстракции показало, что синтезированные полимеры имеют D_{Zr} в 2—8 раз выше, чем Д2ЭГФК. Недостатком этих продуктов является малая растворимость в инертных растворителях.

Тантал и ниобий. Изучена возможность экстракционного разделения тантала и ниобия бис[2-алк(C₈-C₉)-оксиэтил]сульфоксидом (25%-ный раствор в керосине с 15% добавкой децилового спирта) из фторид-сернокислых растворов, в которых металлы находятся в виде анионов от TaF₆⁻ до TaF₉⁴⁻, NbF₄²⁻ и NbF₆⁻.

Для изученных вариантов водных систем установлена преимущественная экстракция тантала по сравнению с ниобием. В области концентраций серной кислоты ниже 250—300 г/л коэффициент распределения D_{Nb} остается < 1, что создает условия для эффективного разделения металлов. Так, для раствора, содержащего (в г/л) 300 H₂SO₄ и 15 HF, D_{Ta} составляет 5,1, а D_{Nb} — 0,35, $\beta_{Ta/Nb}$ = 14,5. Найдены условия, позволяющие повысить β

Ta/Nb в 2—3 раза. В процессе разделения тантала и ниобия получены два реэкстракта: первый содержит (г/л) 6,2 Та и 0,06 Nb, а второй — 16,5 Nb и 0,3 Та.

Таким образом, предварительные исследования показывают, что бис(2-алкоксиэтил)сульфоксид обладает высокой экстракционной способностью и может считаться весьма перспективным для практического использования.

Рений. Три(2-этилгексилоксиэтил)амин (ТЭГЭА), синтезированный из азотистого иприта, и его соли в отличие от триоктиламина хорошо растворимы в предельных углеводородах и в керосине, что позволяет исключить добавку высших спиртов для их растворения. В работе использовался 0,1 М раствор ТЭГЭА в керосине.

Для определения устойчивости алкилоксиэтильной группировки амина к гидролизу было изучено изменение степени извлечения рения из серноокислых растворов в циклах экстракции-реэкстракции. Экстракцию с помощью ТЭГЭА проводили из раствора, содержащего (в г/л) 0,50 Re и 30 H_2SO_4 , в течение 80—90 с (оптимальный режим). Реэкстракцию осуществляли смесью 10%-ного раствора NH_4OH с 5%-ным раствором $(NH_4)_2SO_4$. Степень извлечения рения составила 99,27% и практически не изменилась после 40 циклов экстракции-реэкстракции (99,12%).

Показано, что высокая экстракционная способность ТЭГЭА сохраняется в интервале концентраций серной кислоты 30—300 г/л, однако величина D_{Re} снижается с 120 до 73 с увеличением концентрации H_2SO_4 от 30 до 100 г/л; дальнейшее повышение концентрации кислоты практически не оказывает влияния на D_{Re} . Экстракцию можно считать эффективной уже при D_{Re} свыше 5—10. Экстракционная емкость 0,1 М раствора ТЭГЭА по рению достаточно высока и составляет 17,1 г/л, что обеспечивает концентрирование рения на стадии экстракции.

Селективность ТЭГЭА как экстрагента проверяли на примере извлечения железа из серноокислых растворов (~1 г/л). Установлено, что ТЭГЭА практически не экстрагирует железо, коэффициенты распределения железа не превышают 0,06 и 0,1 при концентрации серной кислоты 100 и 30 г/л, соответственно.

С целью изучения влияния железа и меди (сопутствующие платине примеси) проводили экстракцию 0,5 М раствором ТЭГЭА в керосине из солянокислых растворов (3,0—350 г/л HCl), содержащих 1,0 г/л Fe (или Cu). Коэффициенты распределения D_{Fe} и D_{Cu} в случае экстрагентов ТЭГЭА и триоктиламина увеличиваются с повышением концентрации соляной кислоты от 0,1 до 8—9 моль/л. Наиболее эффективная очистка платины от железа и меди достигается в области концентраций 0,1—1,0 М HCl: коэффициенты распределения D_{Fe} и D_{Cu} составляют 0,01—0,39 и 0,026—0,127, соответственно. Низкие значения коэффициентов распределения указывают на возможность реэкстракции железа и меди из раствора ТЭГЭА водой и, следовательно, на возможность проведения очистки платины на стадии реэкстракции.

При экстракции из солянокислых растворов (0,5 М HCl) с использованием третичных аминов $D_{Fe}^{3+} > 1$. Для ТЭГЭА это значение соответствует таковому при экстракции вторичными аминами из 1,2 М HCl. Реэкстракция железа из ТЭГЭА проходит значительно легче, несмотря на то, что коэффициенты D_{Fe} при концентрациях HCl 6—8 М для этих экстрагентов имеют достаточно близкие значения.

Отметим, что максимальное значение коэффициента распределения меди для ТЭГЭА в четыре раза ниже, чем в случае триоктиламина. Медь в исследуемых системах часто проявляет себя аналогично палладию. Это подтверждает факт более высокой селективности ТЭГЭА.

На основании проведенных исследований ТЭГЭА может быть рекомендован для промышленного использования в качестве экстрагента [6].

Платина и палладий. Высокая избирательная способность ТЭГЭА была выявлена при экстракции металлов платиновой группы из солянокислых растворов [6]. Так, экстракция платины и палладия из 5,5 М HCl 0,6 М раствором ТЭГЭА в перхлорэтилене или в керосине показала, что экстрагент обладает высокой селективностью по отношению к платине: коэффициент разделения $\beta_{Pt/Pd}$ составил 43,3.

В случае доизвлечения платины из раствора с концентрацией ниже 0,2 г/л D_{Pt} начинает уменьшаться, а D_{Pd} — увеличиваться, и при содержании платины ниже 0,01 г/л преимущественно извлекается палладий. Как показала последовательная двухстадийная отмывка экстрактов от палладия, с уменьшением содержания этого металла в промываемом экстракте $\beta_{Pt/Pd}$ снижается от 40 до 20 и не зависит от содержания палладия в исходном экстракте.

Извлечение платины из раствора, содержащего (в г/л) 8,65 Pt, 5,3 Pd, 1,36 Fe в 3,4 М HCl, проводили методом трехступенчатой противоточной экстракции с использованием 0,4 М раствора ТЭГЭА в керосине с последующей противоточной отмывкой экстракта от палладия соляной кислотой. При соотношении концентраций Pd/Pt в исходном водном растворе, равном 61,3%, экстракт содержал Pd/Pt = 4,0%; коэффициент разделения $\beta_{Pd/Pt}$ составил на первой ступени экстракции (по ходу органической фазы) 38, на второй и третьей ступенях — 20.

Промывку экстракта проводили по противоточной четырехступенчатой схеме 9 М HCl при соотношении органической и водной фаз 1:0,8; исходный экстракт содержал 32,8 г/л Pt и 1,3 г/л Pd. Концентрация палладия в экстракте после первых двух ступеней уменьшилась в ~8 раз (с 1300 до 170 мг/л). Относительное содержание Pd/Pt в экстракте после четырех ступеней промывки снизилось с 4 до 0,6%; выход платины составил 90%.

На основании проведенных исследований разработана технология, обеспечивающая эффективное разделение платины и палладия в аффинажном производстве металлов платиновой группы с помощью ТЭГЭА.

Другим экстрагентом для платины и палладия может служить получаемый из иприта бис(2-алкоксиэтил)сульфид. Была проведена сравнительная экстракция палладия и платины с использованием экстрагента на основе иприта и дигексилсульфида, применяемого в настоящее время для экстракции этих металлов. Металлы экстрагировали из раствора, содержащего 10,14 г/л Pt и 4,3 г/л Pd, с помощью 37%-ных растворов экстрагентов в перхлорэтилене. Оба экстрагента показали одинаковые результаты: содержание платины в рафинате составляло менее 0,5 мг/л, а концентрация палладия в экстракте — 21 г/л, т.е. D_{Pd} более $4 \cdot 10^4$, а $\beta_{Pd/Pt}$ свыше $2 \cdot 10^4$.

Таким образом, бис(2-алкоксиэтил)сульфид можно успешно применять в технологических процессах вместо традиционно используемого дигексилсульфида.

В лабораторных условиях проведена также сравнительная экстракция платины и палладия из концентрированных солянокислых растворов Приокского завода цветных металлов (ПЗЦМ) и растворов фирмы «Лонро» (ЮАР) импрегнатами дигексилсульфида и полученного из иприта бис(2-бутоксипропил)сульфида (38% экстрагента в стирол-дивинил-бензолном сополимере).

Эксперименты проводили в статических условиях при постоянном перемешивании фаз, состоящих из твердых гранул импрегната и водного металлосодержащего раствора. Через раствор постоянно пропускали хлор (для создания окислительно-восстановительного потенциала 600—1000 мВ).

Установлено, что палладий полностью экстрагируется за один контакт фаз, причем основная масса экстрагируется за 6—8 ч, а практически полное извлечение достигается за 18—24 ч. Полученные результаты характерны как для жидких диалкилсульфидов, так и для их импрегнатов с различным строением полимерной матрицы. Последнее указывает на определяющую роль не диффузии в твердом носителе, а скорости химической реакции.

При составе исходного раствора (в г/л) 24,7 Pt, 30,75 Pd, 60,0 Cu и 180 HCl в рафинате после экстракции импрегнатом с бис(2-бутоксипропил)сульфидом в течение 8 ч содержалось 24,2 г/л Pt и 0,7 мг/л Pd, а в импрегнате — 90 г/кг Pd и только 1,6 г/кг Pt. Это позволяет получать из рафината чистую платину (Pt/Pd = 99,99%), а реэкстракцией из импрегната — чистый палладий (Pd/Pt = 99%). Импрегнат с дигексилсульфидом при суммарной емкости по платиновым металлам 91 г/кг содержит 2,5 г/кг платины и 88,5 г/кг палладия.

Изменение концентрации соляной кислоты (2—7 М) в растворе не оказывает существенного влияния на процесс разделения платины и палладия на импрегнатах.

Таким образом, экстракция импрегнатами на основе органических сульфидов имеет хорошие перспективы при работе с концентрированными растворами благородных металлов.

Родий. Одной из наиболее сложных задач в аффинном производстве металлов платиновой группы является доизвлечение родия из отработанных растворов до концентраций в стоках менее 1 мг/л. Из-за высокой стоимости родия проблема его полного извлечения особенно актуальна. Для этих целей хорошо зарекомендовали себя азотсодержащие смолы типа АМ-7Т, включающие триэтилентетраминовые группы [12]. Однако десорбция родия из этих анионитов практически невозможна, поэтому насыщенные родием смолы направляют на сжигание. К тому же практически все технологии аффинажа металлов платиновой группы основаны на использовании солянокислых растворов. Содержащий пиридиновый азот и группу SH полиамфолит ВПТ [12] хорошо сорбирует родий из азотнокислых растворов, а из солянокислых — лишь частично.

В нашей работе были исследованы свойства смол АМ-7Т/И и ВПГ/И, полученных путем модификации ипритом промышленными смолами АМ-7Т и ВПГ. При этом проводился сравнительный анализ полученных результатов с данными для промышленных смол [12].

Исходный раствор в 6 М HCl содержал (в г/л) 0,029 Rh, 30 Cu, 5 Fe. Сорбцию проводили в статических условиях при температуре 20 и 80 °С, продолжительность процесса 4 часа.

Наилучшие результаты показала смола АМ-7Т/И, которая в отличие от амфолита ВПТ при нагревании раствора до 80 °С обеспечивает практически полное извлечение родия (коэффициент распределения более 100), что при работе в динамическом режиме позволяет снизить остаточное содержание родия в растворе до 1 мг/л. Десорбция родия из этого ионита осуществлялась тиомочевинной.

Цирконий и гафний. При получении циркония методом дробной кристаллизации комплексных фторидов Zr и Hf образуется большой объем маточных растворов, содержащих 0,5—5 г/л Zr, до 8% Hf в Zr, до 60 г/л KCl и примесь HCl. Известно, что из растворов, содержащих хлорид кальция, цирконий и гафний могут быть извлечены фосфорсодержащими катионитами с группами =P(O)(OH) и —P(O)(OH)₂. Эти смолы также эффективно извлекают цирконий и гафний из азотнокислых растворов и могут применяться для доизвлечения этих металлов, особенно дорогостоящего гафния, из технологических растворов после их разделения трибутилфосфатом.

Нами были изучены сорбционные свойства катионитов ФАД и Ф-ВПНГ, полученных фосфорилированием промышленных смол АД-1 и ВПГН [12] метилхлорфосфонатом с последующим гидролизом групп P—Cl, и катионита ГМА-7к, синтезированного путем фосфорилирования глицидилметакрилата метилдихлорфосфонатом в присутствии AlCl₃ с последующим гидролизом групп P—Cl.

Показано, что ГМА-7к имеет низкие комплексообразующие свойства из-за малой стерической доступности фосфорнокислых групп. Сорбцию циркония и гафния проводили из индивидуальных растворов, содержащих 20 г/л KCl (растворы Zr содержали также 0,06 М HCl) в статических условиях при 20 °С. Сорбционные характеристики амфолитов ФАД и Ф-ВПНГ практически совпадают. Эти сорбенты могут применяться для доизвлечения циркония и гафния.

Заключение

Проведенный синтез ряда экстрагентов на основе сернистого и азотистого ипритов, фосфорорганических отравляющих веществ, их прекурсоров и продуктов превращения и изучение их свойств показали, что отравляющие вещества могут быть использованы в качестве сырья для создания новых эффективных экстрагентов.

Модификация полимерных матриц и промышленных смол позволяет получить новые материалы для экстракционной техники — импрегнаты и иониты для извлечения ряда металлов из их растворов.

Высокие комплексообразующие свойства новых материалов для процессов сорбции и экстракции скандия, циркония и гафния, ниобия и тантала, родия, металлов платиновой группы открывают возможность их использования в гидрометаллургии. Некоторые из синтезированных комплексообразующих реагентов на основе отравляющих веществ по своим эксплуатаци-

онным характеристикам в ряде случаев превосходят материалы, применяемые в промышленности.

* * *

Работа финансировалась США, ЕС, Японией и осуществлялась по контракту с МНТЦ (проект № 106-106В).

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент РФ № 2056120, 1994.
2. Кретов А.Е. Ж. Русского физико-химического общества. Сер. химическая, 1929, т. 61, вып. 9, с. 2345—2384.
3. Helfrich O.B., Reid E.E. J. Am. Chem. Soc., 1920, v. 42, p. 1208.
4. Jarrousse M.J. Bull. Soc. Chim. Fr., 1956, p. 92.
5. Makosza M. Roczn. chem., 1968, v. 42, № 5, p. 817.
6. Татарников А.В., Сокальская Л.И. Тез. докл. XI Рос. конф. по экстракции. М.: изд. РАН, 1998, с. 88.
7. Патент РФ № 1777331, 1992.
8. Тужиков О.И., Хохлова Т.В. В сб.: Функциональные органические соединения и полимеры. Волгоград. 1978, с. 56.
9. Хардин А.П., Тужиков О.И., Вьюнов К.А. и др. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, № 5, с. 1031—1035.
10. Хардин А.П., Тужиков О.И., Вьюнов К.А. и др. Там же, 1984, т. 54, № 5, с. 1156—1160.
11. Якшин В.В., Вилкова О.М., Царенко Н.А. Тез. докл. X конф. по экстракции. М.: изд. РАН, 1994, с. 174.
12. Ионообменные материалы для процессов гидрометаллургии, очистки сточных вод и водоподготовки. Справ. Изд. 4-е. Под ред. Б.Н. Ласкорина. М.: ВНИИХТ, 1989, 149 с.