Zastosowanie czwartorzędowych soli fosfoniowych jako ekstrahentów Ru(III) i Rh(III) z modelowych roztworów wodnych

Martyna RZELEWSKA*, Małgorzata JANISZEWSKA, Magdalena REGEL-ROSOCKA – Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2016, **70**, 9, 515–520

Wstęp

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie ekstrakcją reaktywną jonów platynowców (PGM – Platinum Group Metals) i metali szlachetnych ze źródeł wtórnych (np. zużyte katalizatory) z wodnych roztworów chlorkowych za pomocą faz organicznych zawierających różne ekstrahenty [1, 2]. Ceny platynowców na światowym rynku utrzymują się wciąż na wysokim poziomie, ze względu na wysoki popyt, energochłonny i kosztowny proces ich wydobycia oraz ubożejące zasoby naturalne [3].

Platynowce charakteryzują się wyjątkowymi właściwościami fizycznymi i chemicznymi, takimi jak: wysoka temperatura topnienia i wrzenia, duża odporność chemiczna oraz dobre właściwości katalityczne. Z tego względu mają szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym (Pt, Pd, Ir, Ru), samochodowym (Pt, Pd, Ru, Rh), elektrycznym i elektronicznym (Pt, Rh, Ru, Ir) oraz medycynie (Pt, Ru) i dentystyce (Pd, Pt, Ru). W tych obszarach zastosowań platynowców powstaje równocześnie bardzo dużo odpadów, zawierających PGM, które należy poddać recyklingowi [3].

Do tej pory w literaturze naukowej, w celu ekstrakcji rodu(III) i rutenu(III), zaproponowano następujące ekstrahenty: związki organofosforowe (np. Cyanex 921, Cyanex 923, Cyanex 471, Cyanex 272) [4÷6], siarczek diizopentylu [7], alifatyczne aminy trzeciorzędowe lub czwartorzędowe sole amoniowe [8, 9], fosforan tributylu [5], a także pochodne 4-pirydonu [10]. Bardzo obiecującymi ekstrahentami wobec Pd(II) i Pt(IV), pod względem kinetyki i wydajności ekstrakcji, okazały się (badane w zespole Autorów) fosfoniowe ciecze jonowe [11÷14]. Wstępne badania ekstrakcji Rh(III), Ru(III) i Pt(IV) za pomocą bromku triheksylo(tetradecylo)fosfoniowego udowodniły, że ta fosfoniowa sól czwartorzędowa jest bardzo skutecznym ekstrahentem Pt(IV), a ekstrakcja Rh(III) i Ru(III) różni się, w zależności od „świeżości" roztworów wodnych [2].

Celem przedstawionych badań jest zastosowanie wybranych fosfoniowych cieczy jonowych (IL) do ekstrakcji Ru(III) lub Rh(III). Badano wpływ czasu kontaktu faz wodnych i organicznych, stężenia HCl, a także stężenia ekstrahenta w fazie organicznej na ekstrakcję jonów Ru(III) i Rh(III) za pomocą faz organicznych zawierających wybrane fosfoniowe IL z kationem triheksylo(tetradecylo)fosfoniowym i różnymi anionami: chlorkiem (Cyphos IL 101), bromkiem (Cyphos IL 102), bis(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinianem (Cyphos IL 104) lub bis(trifluorometylosulfonylo)imidkiem (Cyphos IL 109).

Część eksperymentalna

Materiały

Jako ekstrahenty jonów Rh(III) i Ru(III) z roztworów wodnych zastosowano czwartorzędowe sole fosfoniowe z kationem triheksylo-(tetradecylo)fosfoniowym: chlorek (Cyphos IL 101), bromek (Cyphos IL 102), bis(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinian (Cyphos IL 104) oraz bis(trifluorometylosulfonylo)imidek (Cyphos IL 109), dostarczone przez Cytec Industries Inc., rozcieńczone toluenem. Jako fazy organiczne zastosowano roztwory indywidualnych ekstrahentów Cyphos IL 101, IL 102, IL 104 lub IL 109 o stężeniu 0,005 M. Fazy wodne (surówki) zawierały 0,0025 M Ru(III) lub Rh(III) w 0,1 lub 3 M HCl. Stosowano sole badanych metali w postaci chlorków (IMC Platinum Grup Chemicals oraz Sigma Aldrich). Badania były wykonywane przy użyciu świeżych roztworów, sporządzonych w dniu badań.

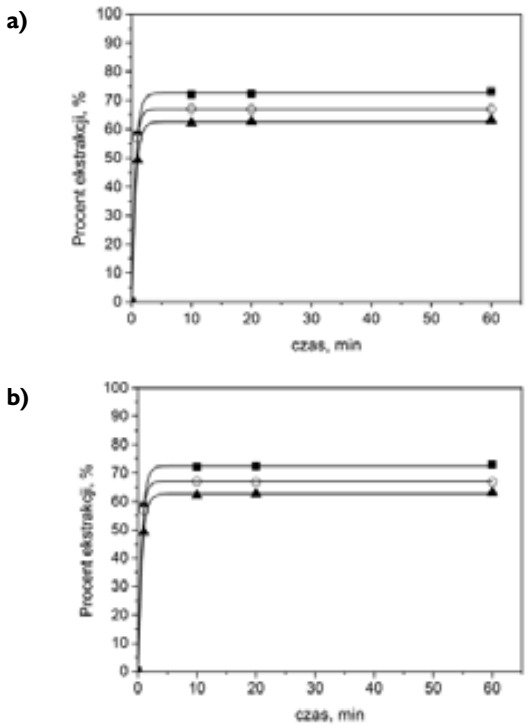
Przebieg ekstrakcji i reekstrakcji

Ekstrakcję prowadzono w rozdzielaczach o objętości 50 cm^3. Równe objętości faz (po 5 cm^3) wytrząsano przez 20 minut w temp. 20±2°C. Następnie pozostawiano fazy do rozdzielenia. Jony metali reekstrahowano z naładowanej fazy organicznej za pomocą 0,05 i 0,5 M NH_3, 5 M HCl lub 0,1 M tiomocznika w 0,5 M HCl. Zawartość jonów Rh(III) i Ru(III) w fazie wodnej przed ekstrakcją i po niej oraz w fazie wodnej po reekstrakcji oznaczano, za pomocą absorpcyjnej spektrometrii atomowej ASA (Hitachi Z-8200) przy długości fal 369,2 i 349,9 nm, odpowiednio dla Rh(III) i Ru(III).

Wyniki

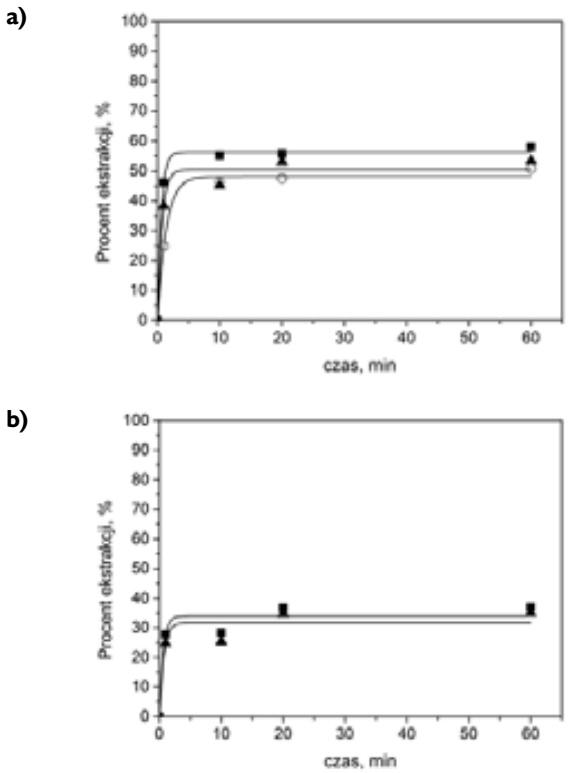
Wpływ czasu kontaktu faz i składu surówki na ekstrakcję Ru(III) i Rh(III)

Przeprowadzono badania wpływu czasu kontaktu faz na stan równowagi ekstrakcji Ru(III) i Rh(III). Stan równowagi ekstrakcji Ru(III) (Rys. 1) i Rh(III) (Rys. 2) ustala się szybko; po 5 minutach wytrząsania, zarówno z roztworu 0,1 M HCl jak i z 3 M HCl.



Rys. 1. Wpływ czasu kontaktu faz na ekstrakcję Ru(III) z roztworów: a) 0,1 M HCl; b) 3 M HCl za pomocą (■) IL 101, (○) IL 102 lub (▲) IL 104

*Autor do korespondencji:
Mgr inż. Martyna RZELEWSKA, e-mail: martyna.k.rzelewska@doctorate.put.poznan.pl



Rys. 2. Wpływ czasu kontaktu faz na ekstrakcję Rh(III) z roztworów: a) 0,1 M HCl; b) 3 M HCl za pomocą (■) IL 101, (○) IL 102 lub (▲) IL 104

Wydajność ekstrakcji Ru(III) jest o wiele większa niż Rh(III), przy czym najwyższą wydajność otrzymano podczas ekstrakcji Ru(III) z roztworu 3 M HCl do fazy organicznej zawierającej IL 101 (ok. 70%) (Rys. 1b). Ekstrakcja Ru(III) z 0,1 M HCl za pomocą IL 101, IL 102 lub IL 104 przebiega z niemal taką samą wydajnością (ok. 60%). Nie stwierdzono istotnego wpływu stężenia HCl w surówce na ekstrakcję Ru(III).

Rh(III) jest najlepiej ekstrahowany (55%) z roztworu 0,1 M HCl przez Cyphos IL 101 (Rys. 2a). Ze wzrostem stężenia HCl maleje ekstrakcja Rh(III) i już z 3 M roztworu HCl wynosi niecałe 40% zarówno za pomocą Cyphos IL 101, jak i 104 (Rys. 2b).

Tablica 1

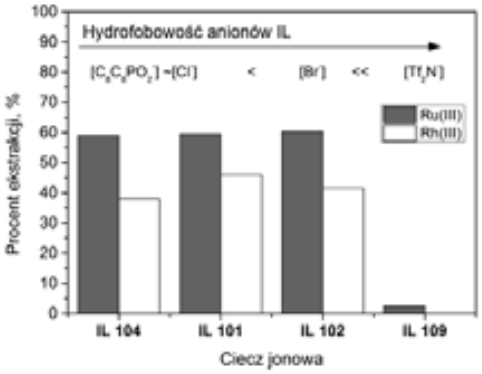
Początkowe szybkości ekstrakcji Ru(III) i Rh(III) z 0,005 M Cyphos IL 101 lub Cyphos IL 104 z roztworów wyjściowych różnych stężeń HCl

Wyjściowe stężenie HCl w surówce, M	Typ ekstrahenta	Ru(III) szybkość·10^5 mol/dm^3·s	Rh(III) szybkość·10^5 mol/dm^3·s
0,1	IL 101 IL 104	1,43 1,42	1,59 1,31
3	IL 101 IL 104	1,71 1,44	0,95 0,85

W Tablicy 1 przedstawiono wartości początkowych szybkości przenoszenia jonów metali do fazy zawierającej IL, które oszacowano na podstawie współczynnika nachylenia prostoliniowej zależności stężenia jonów metali w funkcji czasu na początku ekstrakcji (do 5 minut). Szybkości przenoszenia jonów Ru(III) i Rh(III) z roztworu 0,1 M HCl do fazy organicznej, zawierającej IL 101 lub IL 104 z roztworu 0,1 M HCl, są podobne i wynoszą ok. $1{,}5\cdot10^{-5}$ mol/dm^3·s. W przypadku, gdy fazę wyjściową stanowi roztwór 3 M HCl, szybkości transportu jonów Rh(III) są niemal dwukrotnie mniejsze niż Ru(III), co znajduje odzwierciedlenie także w dwukrotnie mniejszej wydajności ekstrakcji rodu(III).

Wpływ zastosowanej fosfoniowej cieczy jonowej na wydajność ekstrakcji Ru(III) i Rh(III)

Zastosowane fosfoniowe ciecze jonowe różnią się między sobą anionami, co wpływa na ich hydrofobowość. Autorzy pracy [15] stwierdzili, na podstawie badania rozpuszczalności w wodzie fosfoniowych cieczy jonowych, że hydrofobowość tych związków wzrasta w zależności od rodzaju anionu w następującym szeregu: Cyphos IL 104 ~ Cyphos IL 101 < Cyphos IL 102 << Cyphos IL 109.



Rys. 3. Wydajność ekstrakcji Ru(III) lub Rh(III) z 0,1 M roztworu HCl za pomocą czterech IL. Roztwór wyjściowy: $2{,}5\cdot10^{-3}$ M Ru(III) lub Rh(III) w 0,1 M HCl; faza organiczna: $5\cdot10^{-3}$ M IL w toluenie

Stwierdzono, że ekstrakcja Ru(III) za pomocą wszystkich IL jest bardziej skuteczna niż ekstrakcja Rh(III). Wydajność ekstrakcji Ru(III) utrzymuje się na stałym poziomie (ok. 60%), niezależnie od zastosowanej cieczy jonowej (oprócz IL 109). Najlepszym ekstrahentem jonów Rh(III) jest Cyphos IL 101 (45% ekstrakcji). Cyphos IL 109 jest najmniej skutecznym ekstrahentem zarówno Ru(III), jak i Rh(III). Zaobserwowaną zdolność do ekstrakcji Ru(III) i Rh(III) można powiązać z różną hydrofobowością IL determinowaną przez aniony (Rys. 3). Najbardziej hydrofobowy spośród stosowanych ekstrahentów – IL 109 – najtrudniej reaguje z hydrofilowymi hydratowanymi chlorokompleksami badanych jonów. Pozostałe fosfoniowe ciecze jonowe zdecydowanie łatwiej ulegają reakcji wymiany anionu cieczy jonowej (bardziej hydrofilowej niż IL 109) na anionowe chlorokompleksy badanych jonów.

Reekstrakcja Ru(III) i Rh(III) z naładowanych faz organicznych

W wyniku ekstrakcji jonów Ru(III) lub Rh(III) z surówek zawierających 0,1 M HCl, fazy organiczne zostały naładowane jonami metali. Zbadano wpływ różnych reekstrahentów (Tab. 2): 0,05 i 0,5 M NH_3, 5 M HCl oraz 0,1 M tiomocznika w 0,5 M HCl na reekstrakcję jonów Ru(III) lub Rh(III) z naładowanych faz organicznych zawierających Cyphos IL 101 lub IL 104 jako ekstrahenty.

Po ekstrakcji, w fazie organicznej znajdowało się ok. 100 mg/dm^3 jonów Rh(III). Najwyższy procent reekstrakcji uzyskano przy użyciu roztworu 0,5 M NH_3 jako reekstrahenta, i wynosił on ok. 20% z naładowanej fazy organicznej zawierającej IL 101 oraz ok. 40%, gdy ekstrahentem był IL 104. Maksymalne stężenie Rh(III) w fazie wodnej po reekstrakcji wynosiło 34 mg/dm^3. W przypadku reekstrakcji Rh(III) za pomocą 0,1 M tiomocznika w 0,5 M HCl stężenie Rh(III) w fazie wodnej po reekstrakcji było dwukrotnie mniejsze niż stężenie Rh(III) w fazie wodnej po reekstrakcji z 0,5 M roztworem amoniaku, natomiast gdy reekstrahentem był roztwór 5 M HCl, stężenie jonów Rh(III) w fazie wodnej było pięciokrotnie mniejsze od stężenia Rh(III) po reekstrakcji z 0,5 M roztworem amoniaku.

Po ekstrakcji Ru(III) stężenie jonów tego metalu w fazie organicznej wynosiło ok. 200 mg/dm^3. Roztwór amoniaku (0,05 i 0,5 M) okazał się nieskutecznym reekstrahentem; stężenie Ru(III) w fazie wodnej po reekstrakcji wynosiło maksymalnie 10 mg/dm^3 (niecałe 5% reekstrakcji). Najlepszym reekstrahentem Ru(III) okazał się roztwór 5 M HCl. Po reekstrakcji Ru(III) z naładowanej fazy organicznej zawierającej IL 101, stężenie

metalu w fazie wodnej wynosiło ok. 150 mg/dm^3, co odpowiada wydajności reekstrakcji równej ok. 70%. Równie skutecznym reekstrahentem Ru(III) jest 0,1 M tiomocznik w 0,5 M HCl. W fazie wodnej po reekstrakcji z fazy organicznej zawierającej IL 101 znajdowało się ok. 120 mg/dm^3, co odpowiada wydajności reekstrakcji równej ok. 60%.

Tablica 2

Procent reekstrakcji Ru(III) i Rh(III) z naładowanych faz organicznych zawierających Cyphos IL 101 lub IL 104

IL	$C^*_{(org)}$, mg/dm^3	Reekstrahent	$C_{(W)R}$, mg/dm^3	R, %
Rh(III)				
101	107,5±7,7	0,05 M NH_3	8,0±0,2	7,4
		0,5 M NH_3	24,7±0,2	23,0
		5 M HCl	5,8±0,1	5,4
		0,1 M tiomocznik w 0,5 M HCl	10,2±0,1	9,5
104	93,4±1,3	0,05 M NH_3	17,3±0,2	18,5
		0,5 M NH_3	34,3±1,1	37,8
		5 M HCl	7,1±0,4	7,6
		0,1 M tiomocznik w 0,5 M HCl	15,0±0,6	16,1
Ru(III)				
101	208,6±0,9	0,05 M NH_3	3,9±0,1	1,9
		0,5 M NH_3	6,7±0,1	3,2
		5 M HCl	151,0±1,5	72,4
		0,1 M tiomocznik w 0,5 M HCl	121,4±4,6	58,2
104	202,7±1,7	0,05 M NH_3	10,0±0,1	4,9
		0,5 M NH_3	8,9±0,1	4,4
		5 M HCl	143,1±1,3	70,6
		0,1 M tiomocznik w 0,5 M HCl	147,2±2,3	72,6

$C^*_{(org)}$ – stężenie metalu w fazie organicznej po ekstrakcji, $C_{(W)R}$ – stężenie metalu w fazie wodnej po reekstrakcji, R – procent reekstrakcji

Podsumowanie i wnioski

Z przeprowadzonych badań wynika, że najlepszym ekstrahentem jonów Ru(III) jest Cyphos IL 101. Wzrost stężenia HCl w roztworze wyjściowym pozytywnie wpływa na transport jonów Ru(III) do fazy organicznej; wydajność ekstrakcji rośnie (z 60 do 70%). Także początkowa szybkość ekstrakcji Ru(III) pozytywnie zmienia się ze wzrostem stężenia HCl w surówce (Tab. 1). Podobne rezultaty uzyskano dla cieczy jonowych IL 102 i IL 104. Wydajność ekstrakcji Rh(III) za pomocą badanych cieczy jonowych maksymalnie osiąga 45% (IL 101) z roztworu o niskiej zawartości HCl i maleje wraz ze wzrostem stężenia kwasu w surówce.

Cyphos IL 109 jest najmniej skutecznym ekstrahentem, zarówno Ru(III) jak i Rh(III), co wynika z dużej hydrofobowości anionu bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowego i trudności w reagowaniu z hydrofilowymi chlorokompleksami ekstrahowanych jonów.

Najlepszym reekstrahentem jonów Rh(III) okazał się roztwór 0,5 M amoniaku, zaś jonów Ru(III) 5 M HCl oraz 0,1 M roztwór tiomocznika w 0,05 M HCl.

Przedstawione wyniki będą stanowić podstawę do dalszych badań nad opracowaniem ekstrakcyjno-reekstrakcyjnego sposobu rozdzielania Ru(III) od Rh(III) z wodnych roztworów chlorkowych.

Podziękowania

Pracę sfinansowano w ramach grantu 03/32/DSMK/0614

Literatura

1. Regel-Rosocka M., Rzelewska M., Baczyńska M., Janus M., Wiśniewski M.: *Removal of Palladium(II) from aqueous chloride solutions with Cyphos phosphonium ionic liquids as metal ion carriers for liquid-liquid extraction and transport across polymer inclusion membranes.* Physicochem. Probl. Miner. Process. 2014, 51, 2, 621–631.
2. Rzelewska M., Baczyńska M., Regel-Rosocka M., Wiśniewski M.: *Trihexyl(tetradecyl)phosphonium bromide as extractant for Rh(III), Ru(III) and Pt(IV) from chloride solutions*. Chem. Pap. 2016, 70, 4, 454–460.
3. Godlewska-Żyłkiewicz B., Pyrzyńska K.: *Platynowce – zastosowanie i metody oznaczania. Malamut.* Warszawa 2012, 11–26.
4. Gupta B., Singh I.: *Extraction and separation of platinum, palladium and rhodium using Cyanex 923 and their recovery from real samples.* Hydrometallurgy 2013, 134–135, 11–18.
5. Kedari S., Coll M.T., Fortuny A., Góralska E., Sastre A.M.: *Liquid-liquid extraction of Ir, Ru and Rh from chloride solutions and their separation using different commercially available solvent extraction reagents*. Sep. Sci. Technol. 2005, 40, 1927–1946.
6. Mhaske A.A., Dhadke P.M.: *Extraction separation studies of Rh, Pt and Pd using Cyanex 921 in toluene- a possible application to recovery from spent catalysts.* Hydrometallurgy 2001, 61, 143–150.
7. Zhang C., Huang K., Yu P., Liu H.: *Ionic liquid based three-liquid-phase partitioning and one-step separation of Pt(IV), Pd(II) and Rh(III)*. Sep. Purif. Technol. 2013, 108, 166–173.
8. Góralska E., Coll M.T., Fortuny A., Kedari C.S., Sastre A.M.: *Studies on the selective separation of Ir(IV), Ru(III) and Rh(III) from chloride solutions using Alamine 336 in kerosene*. Solvent Extr. Ion Exch. 2007, 25, 65–77.
9. Panigrahi S., Dash T., Nathsarma K.C., Sarangi K.: *Extraction of ruthenium using both tertiary and quaternary amine from chloride media.* Sep. Sci. Technol. 2014, 49, 545–552.
10. Druskovic V., Vojkovic V., Antonic T.: *Extraction of ruthenium and its separation from rhodium and palladium with 4-pyridone derivatives*. Croatica Chem. Acta. 2005, 78, 4, 617–626.
11. Cieszyńska A., Regel-Rosocka M., Wiśniewski M.: *Extraction of palladium(II) ions from chloride solutions with phosphonium ionic liquid Cyphos IL101*. Pol. J. Chem. Technol. 2007, 9, 2, 99–101.
12. Cieszyńska A., Regel-Rosocka M., Wiśniewski M.: *Ekstrakcyjne metody wydzielania i rozdziału metali szlachetnych.* Przem. Chem. 2011, **90**, 8, 1579–1585.
13. Cieszyńska A., Wiśniewski M.: *Extraction of palladium(II) from chloride solutions with Cyphos®IL 101/toluene mixtures as novel extractant*. Sep. Purif. Technol. 2010, 73, 202–207.
14. Cieszyńska A., Wiśniewski M.: *Extractive recovery of palladium(II) from hydrochloric acid solutions with Cyphos IL 104*. Hydrometallurgy 2012, 113–114, 79–85.
15. Freire M.G., Carvalho P.J., Gardas R.L., Santos L.M.N.B.F., Marrucho I.M., Coutinho J.A.P.: *Solubility of water in tetradecyltrihexylphosphonium- based ionic liquids*. J. Chem. Eng. Data 2008, 53, 2378–2382.

Mgr inż. Martyna RZELEWSKA, Politechnika Poznańska, ukończyła studia I stopnia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie (2012), a w 2013 r. studia II stopnia na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej (PP). W latach 2012–2013 otrzymywała stypendium dla najlepszych studentów przyznawane przez Rektora PP. Obecnie jest studentką trzeciego roku studiów doktoranckich na Wydziale Technologii Chemicznej PP oraz beneficjentką stypendium dla najlepszych doktorantów przyznawanego przez Rektora PP. Obszarem jej zainteresowań naukowych są metody ekstrakcyjne i odzysk platynowców.

e-mail: martyna.k.rzelewska@doctorate.put.poznan.pl

Mgr inż. Małgorzata JANISZEWSKA, Politechnika Poznańska, ukończyła studia na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej (2015). W latach 2011–2015 otrzymywała stypendium dla najlepszych studentów przyznawane przez Rektora Politechniki Poznańskiej. Obszarem jej zainteresowań naukowych jest odzysk metali z zastosowaniem metod ekstrakcyjnych.

Dr hab. inż. Magdalena REGEL-ROSOCKA, Politechnika Poznańska, w 1999 roku ukończyła studia na Wydziale Technologii Chemicznej PP. W 2003 r. uzyskała stopień doktora nauk chemicznych, a w 2016 habilitację w dziedzinie nauk chemicznych w dyscyplinie technologia chemiczna. Obecnie jest adiunktem w Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej tej uczelni. Specjalność – technologia chemiczna organiczna, metody separacji jonów metali i związków organicznych.