

УДК 541.183:543.426

**СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И КИНЕТИКА СОРБЦИИ  
ПЛАТИНЫ (II, IV) И РОДИЯ (III) ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ  
ИЗ ХЛОРИДНЫХ И СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫХ  
РАСТВОРОВ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

**Мельников А.М., Борисова Т.В., Каширин Д.М., Кононцев С.Г.**

**Научный руководитель – доцент Кононова О.Н.**

*Сибирский Федеральный университет*

В последнее время важнейшим источником сырья платиновых металлов является вторичное сырье: отработанные автокатализаторы и катализаторы химических производств, электронный лом, шлаки и другие отходы. Низкие концентрации платиновых элементов в технологических растворах переработки некоторых видов минерального сырья обуславливают необходимость использования сорбционного метода. Ионообменники отличаются высокой эффективностью и хорошими кинетическими характеристиками.

Для того чтобы аниониты могли быть использованы в производственных целях, необходимо знание не только их сорбционных, но и кинетических свойств, поскольку достаточная скорость протекания ионообменных процессов позволит успешно внедрить разработанные методики в производство.

В настоящее время огромный интерес представляет извлечение платины и родия не только из хлоридных, но и из хлоридно-сульфатных растворов, поскольку они также считаются эффективными при извлечении благородных металлов. В то же время эти системы остаются малоизученными, поэтому исследование ионообменного равновесия и кинетики сорбционного концентрирования платины и родия при совместном присутствии из хлоридных и хлоридно-сульфатных растворов с помощью анионитов различной химической и физической структуры является актуальным.

Концентрации платины (II, IV) и родия (III) в контактирующих растворах составляли по 0,25 ммоль/л. Их определяли спектрофотометрическим методом с хлоридом олова (II). Сорбцию осуществляли при температуре  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$  в статических условиях при соотношении твёрдой и жидкой фазы 1:100, варьируя исходную кислотность растворов и молярное соотношение  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Время установления равновесия составляло 24 ч. В работе исследовали свежеприготовленные и выдержанные в течение трёх месяцев растворы.

Предварительно нами было исследовано сорбционное концентрирование платины на ионитах различной физической и химической структуры. По полученным результатам для хлоридных сред были выбраны аниониты Purolite A 500 и S 985, а также AM-2Б и AN-251, обладающие наилучшими сорбционными характеристиками (степень извлечения платины в присутствии родия  $87 \div 97\%$ , а родия в присутствии платины в пределах  $50 \div 82\%$ ). Для хлоридно-сульфатных сред были выбраны аниониты Purolite A 500 и S 985, а также AM-2Б. Однако из этих растворов платина и родий сорбируются хуже, чем из хлоридных (степень извлечения платины в присутствии родия составляет  $78 \div 92\%$ , а родия в присутствии платины  $47 \div 83\%$ ). Исключением является лишь комплексобразующий анионит Purolite S 985, степень извлечения которого для платины из хлоридно-сульфатных растворов несколько выше, чем из хлоридных, и достигает  $98\%$ . Для всех исследуемых систем факторы разделения Pt и Rh составляют  $1,2 \div 6,5$  для хлоридных свежеприготовленных растворов и  $1,1 \div 2,1$  для сульфатно-хлоридных свежеприготовленных растворов. С выдерживанием эти параметры увеличиваются для сульфатно-хлоридных сред ( $5,1 \div 6,1$ ) и уменьшаются для хлоридных ( $1,7 \div 2,4$ ).

Кинетику ионного обмена изучали методом “ограниченного объёма” с соответствующими критериями ( $F = f(t)$  и  $v = f(t)$ ). Кинетические эксперименты осуществляли при интенсивном перемешивании растворов, время контакта ионитов и растворов составляло 1, 2, 3, 5, 15, 30, 45 мин, 1, 3, 6 и 24 ч. Радиус зёрен анионитов составлял (0,5 ÷ 1,0) мм. По прошествии необходимого времени иониты и растворы быстро разделяли, после чего подвергали отдельному анализу жидкую и твёрдую фазы. Для интерпретации результатов использовали модели Бойда и Шмуклера.

Далее представлены результаты по сорбционному концентрированию и кинетике сорбции платины и родия при совместном присутствии для анионита Purolite S 985.

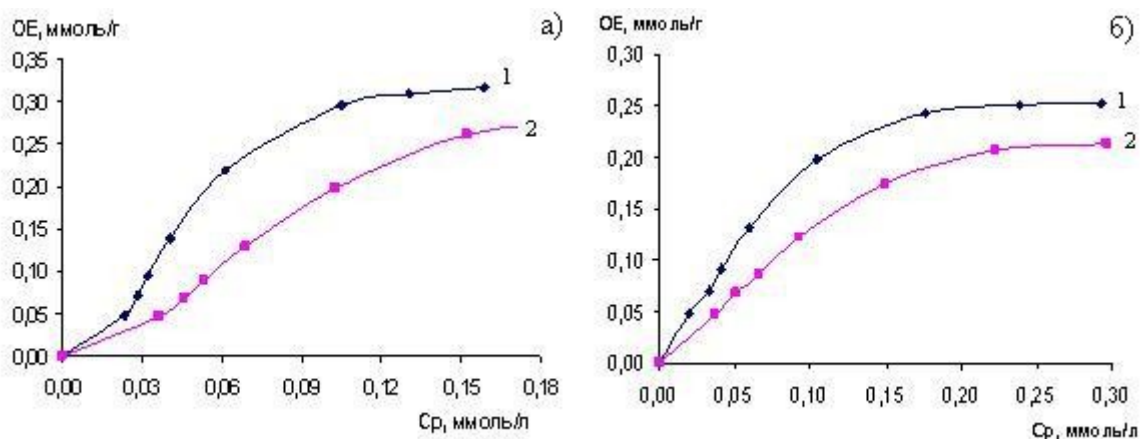


Рис. 1. Изотермы сорбции Pt в присутствии Rh (1) и Rh в присутствии Pt (2) из свежеприготовленных хлоридных (а) и сульфатно-хлоридных (б) растворов ( $C(\text{HCl})=C(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,01$  М,  $C(\text{Pt})=C(\text{Rh})=0,5$  ммоль/л)

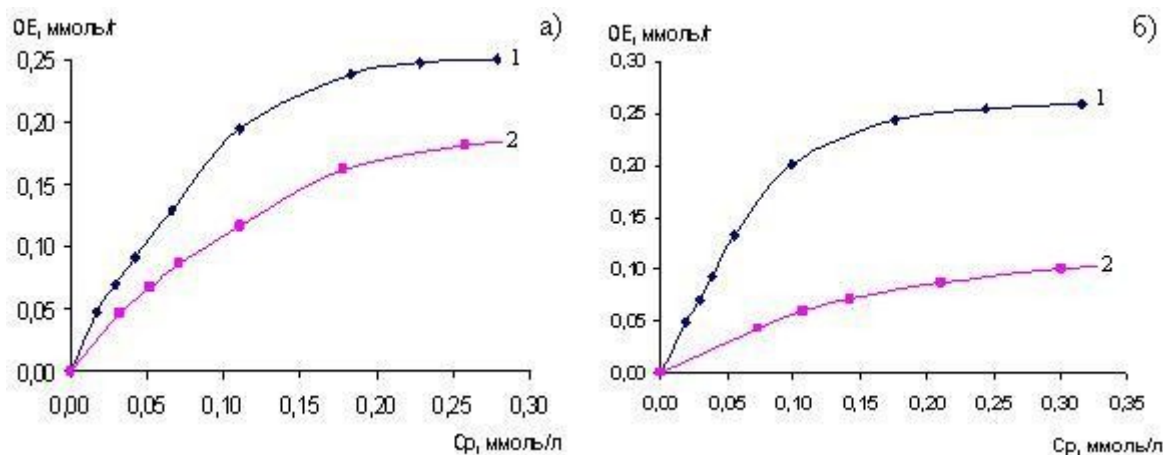


Рис. 2. Изотермы сорбции Pt в присутствии Rh (1) и Rh в присутствии Pt (2) из выдержанных хлоридных (а) и сульфатно-хлоридных (б) растворов ( $C(\text{HCl})=C(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,01$  М,  $C(\text{Pt})=C(\text{Rh})=0,5$  ммоль/л)

Для всех изученных систем были сняты изотермы (рис. 1 и 2) сорбции по методу молярных отношений сорбентов и растворов. По результатам эксперимента были рассчитаны коэффициенты распределения и коэффициенты разделения Rh (III) и Pt (II, IV) при совместном присутствии, а также значения максимальной обменной ёмкости и константы ионообменного равновесия.

В целом все исследуемые аниониты проявляют значительную селективность и высокое сродство к ионам платины (II, IV) и родия (III) при совместном присутствии, о чём свидетельствует выпуклый вид большинства изотерм.

При выдерживании наблюдается некоторое ухудшение сорбционных свойств анионита Purolite S 985, которое связано с образованием в растворе аква- и гидроксо-комплексов Pt и Rh.

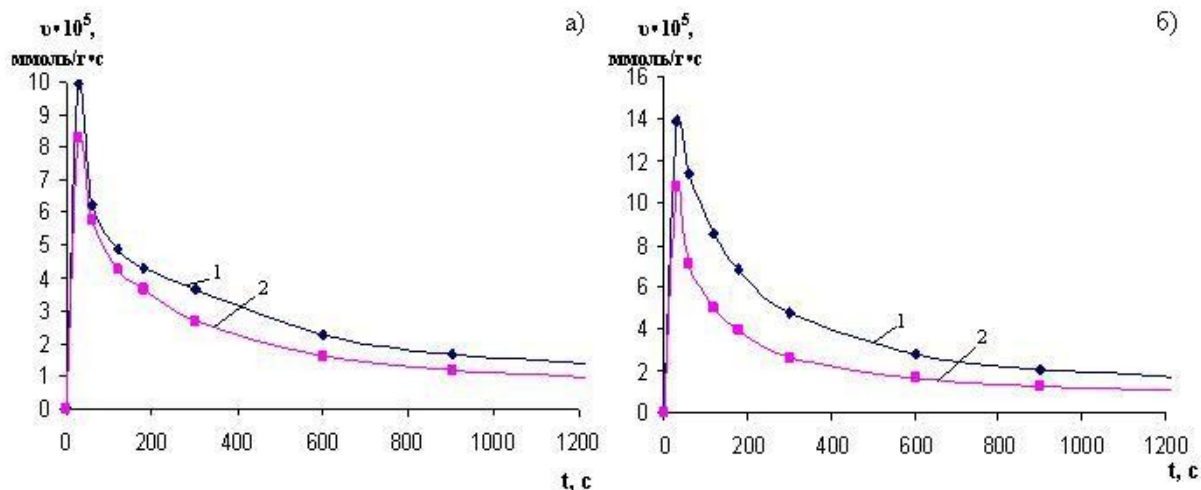


Рис. 3. Зависимости скоростей протекания процесса концентрирования Pt в присутствии Rh (1) и Rh в присутствии Pt (2) от времени для свежеприготовленных хлоридных (а) и сульфатно-хлоридных (б) растворов ( $C(\text{HCl})=C(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,01$  М;  $C(\text{Pt})=C(\text{Rh})=0,25$  ммоль/л)

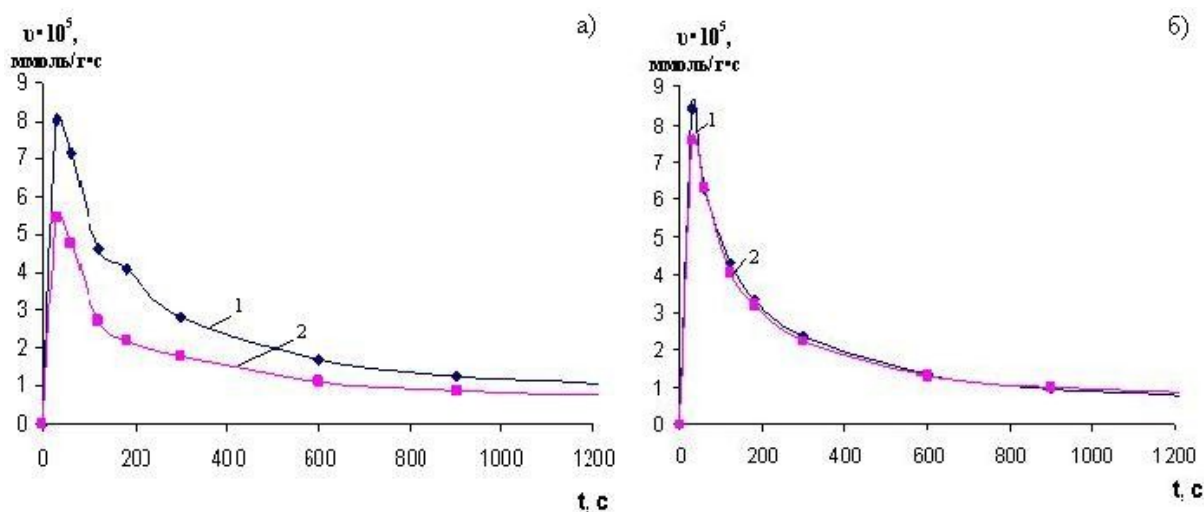


Рис. 4. Зависимости скоростей протекания процесса концентрирования Pt в присутствии Rh (1) и Rh в присутствии Pt (2) от времени для выдержанных хлоридных (а) и сульфатно-хлоридных (б) растворов ( $C(\text{HCl})=C(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,01$  М;  $C(\text{Pt})=C(\text{Rh})=0,25$  ммоль/л)

Как видно из полученных данных (рис. 3 и 4) анионит Purolite S 985 обладает лучшими кинетическими свойствами при извлечении платины, чем при извлечении родия. С выдерживанием растворов ухудшаются его кинетические свойства, что связано с образованием в растворе по мере “старения” кинетически инертных комплексов родия и платины. Механизм кинетики реакции обмена для данного анионита определяется взаимодиффузией ионов внутри зерна ионита (гелевая кинетика) как в случае хлорид-

ных растворов, так и в случае сульфатно-хлоридных растворов (рис. 5 и 6). Были рассчитаны основные кинетические параметры (коэффициенты диффузии, время полуобмена).

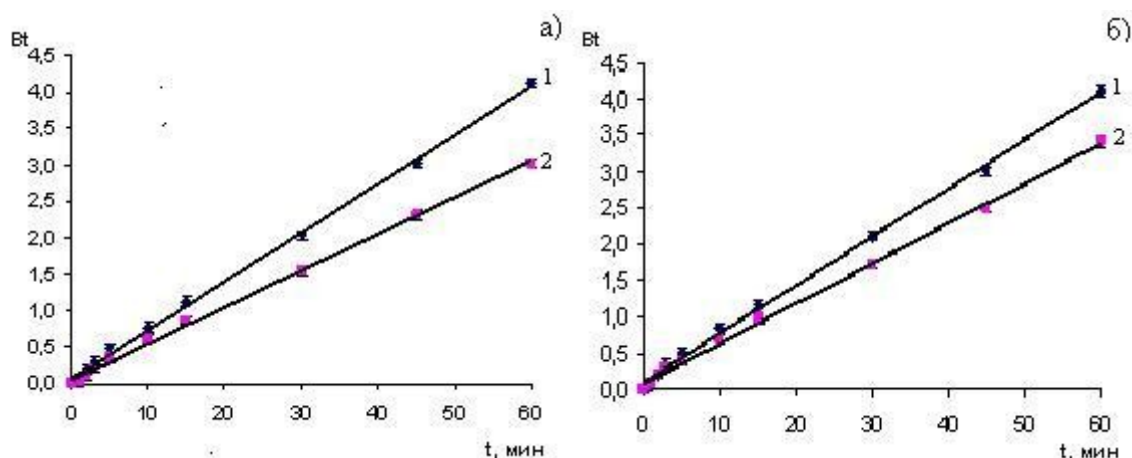


Рис. 5. Зависимость функции  $Bt$  от  $t$  согласно представлениям модели Бойда–Адамса для гелевой кинетики сорбции Pt в присутствии Rh и Rh в присутствии Pt из свежеприготовленных хлоридных (а) и сульфатно-хлоридных (б) растворов ( $C(\text{HCl})=C(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,01 \text{ M}$ ;  $C(\text{Pt})=C(\text{Rh})=0,25 \text{ ммоль/л}$ )

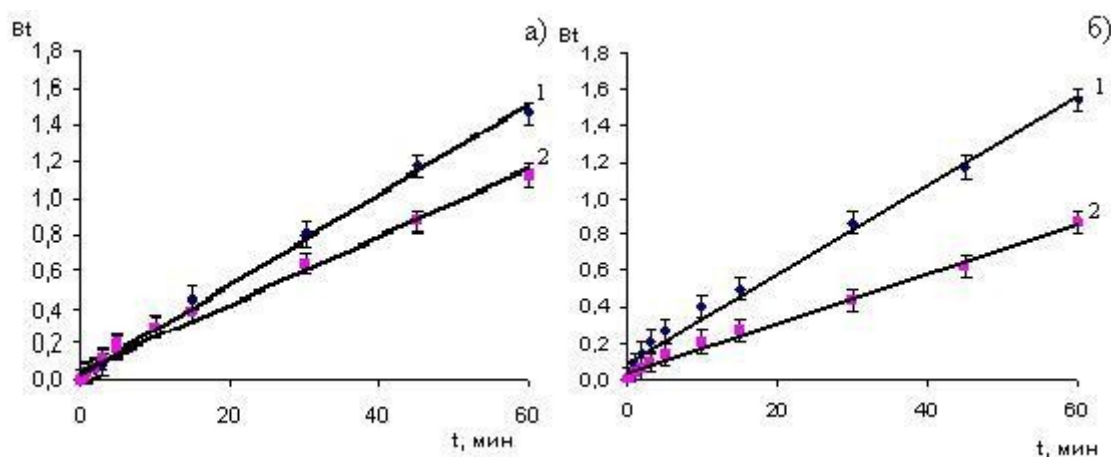


Рис. 6. Зависимость функции  $Bt$  от  $t$  согласно представлениям модели Бойда–Адамса для гелевой кинетики сорбции Pt в присутствии Rh и Rh в присутствии Pt из выдержанных хлоридных (а) и сульфатно-хлоридных (б) растворов ( $C(\text{HCl})=C(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,01 \text{ M}$ ;  $C(\text{Pt})=C(\text{Rh})=0,25 \text{ ммоль/л}$ )

Из полученных данных следует, что коэффициенты диффузии для выбранных анионитов имеют порядок  $10^{-8}$ , процесс сорбционного концентрирования протекает со скоростью порядка  $10^{-5}$  ммоль/г·с. Скорость процесса при извлечении платины несколько выше, чем при извлечении родия.

На основании проведённого исследования аниониты Purolite A 500 и S 985, а также AM-2Б и АН-251 можно рекомендовать для работы с хлоридными и сульфатно-хлоридными растворами отработанных платино-родиевых катализаторов.