

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ Pt (II, IV) И Rh (III) ПРИ СОВМЕСТНОМ ИЗВЛЕЧЕНИИ ИЗ ВЫДЕРЖАННЫХ ХЛОРИДНО- СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Мельников А.М., Апчитаева О.Б., Обвёрткин И.В.
Научный руководитель – доцент Кононова О.Н.

Сибирский федеральный университет

В последнее время важнейшим источником металлов платиновой группы (МПГ) является вторичное сырьё: отработанные автомобильные катализаторы и катализаторы химических производств, электронный лом 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 экологической безопасностью.

В настоящее время огромный интерес представляет извлечение платины и родия из хлоридно-сульфатных растворов, поскольку они считаются не менее эффективными при извлечении благородных металлов, чем хорошо описанные в литературе хлоридные среды. Выдержанные растворы отработанных катализаторов представляют огромный интерес, поскольку наиболее часто используются при извлечении платиновых металлов на производстве. В то же время они остаются малоизученными, поэтому исследование ионообменного равновесия платины и родия при совместном извлечении из выдержанных 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) и иодидом калия. Сорбцию осуществляли при температуре (20 ± 1) °С в статических условиях при соотношении твёрдой и жидкой фазы 1:100, молярном соотношении HCl и H₂SO₄ = 1:1 и концентрациям по кислотам, равным 0,01 моль/л. Время установления равновесия составляло 24 ч. В работе исследовали выдержанные в течение трёх месяцев растворы.

На основании электронных спектров поглощения и литературных данных было установлено, что в данных растворах преобладают аквахлоро- и гидроксохлорокомплексы платины и родия, такие как $[Pt(H_2O)_nCl_{6-n}]^{n-2}$, $[Pt(OH)_nCl_{6-n}]^{2-}$, $[Rh(OH)_nCl_{6-n}]^{3-}$, $[Rh(H_2O)_4Cl_2]^{n-3}$, где $n = 1 - 6$. Также было установлено, что в хлоридно-сульфатных средах не образуются сульфатные комплексы платиновых металлов.

По результатам, полученным на основе предварительного исследования сорбционного концентрирования платины и родия, для изучения были выбраны зарубежные аниониты Purolite A 500 и S 985, ранее не применяемые для извлечения МПГ, а также отечественный анионит АМ-2Б, успешно применяемый в сорбции золота. Эти ионообменники обладают наилучшими сорбционными характеристиками (степень извлечения Pt в присутствии Rh 80÷90%, а Rh в присутствии Pt в пределах 66÷79%). Для выдержанных хлоридных растворов эти параметры имеют схожие значения (87÷90% и 60÷80% соответственно). Для исследуемых систем факторы разделения платины и родия составляют 6,06, 5,04 и 6,13 для сорбентов Purolite A 500 и S 985 и АМ-2Б соответственно, что значительно выше, чем для свежеприготовленных (1,1÷2,1),

что может быть объяснено образованием трудносорбируемых и кинетически инертных комплексов платиновых металлов, то есть, так называемым, “старением растворов”. Поскольку факторы разделения значительно превышают единицу, это означает, что в данных растворах можно успешно разделить платину и родий.

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.

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

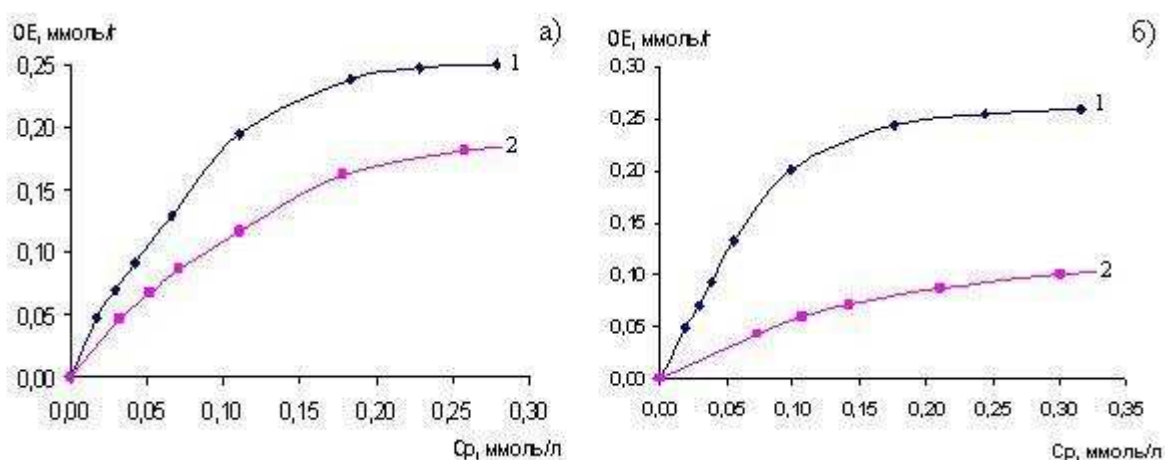


Рисунок 1 – Изотермы сорбции Pt в присутствии Rh (1) и Rh в присутствии Pt (2) из выдержанных хлоридных (а) и сульфатно-хлоридных (б) растворов ($C(\text{HCl})=C(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,01 \text{ M}$, $C(\text{Pt})=C(\text{Rh})=0,5 \text{ ммоль/л}$)

Для всех изученных систем были сняты изотермы (рис. 1) сорбции по методу молярных отношений сорбентов и растворов. По результатам эксперимента были рассчитаны 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.

Как видно из представленных данных, сорбционные параметры ионитов по отношению к платине в присутствии родия в хлоридно-сульфатных растворах соотносятся по своим значениям с хлоридными растворами, однако родий в данном случае сорбируется несколько хуже, чем в хлоридных средах.

На рис. 2 представлены зависимости скоростей протекания процесса концентрирования от времени. Эти зависимости для прочих ионитов носят аналогичный характер. Кроме того были рассчитаны основные кинетические параметры (коэффициенты диффузии и скорости процесса), которые представлены в табл. 1.

Как видно из полученных данных (рис. 2 и табл. 1) анионит Purolite S 985 обладает лучшими кинетическими свойствами при извлечении платины, чем при извлечении родия. Также из полученных данных следует, что в сульфатно-хлоридных

растворах исследуемые анионообменные смолы проявляют более высокие кинетические свойства по сравнению с хлоридными средами.

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. В то же время в случае сульфатно-хлоридных растворов скорости процесса сорбционного извлечения платиновых металлов выше, чем в случае хлоридных растворов.

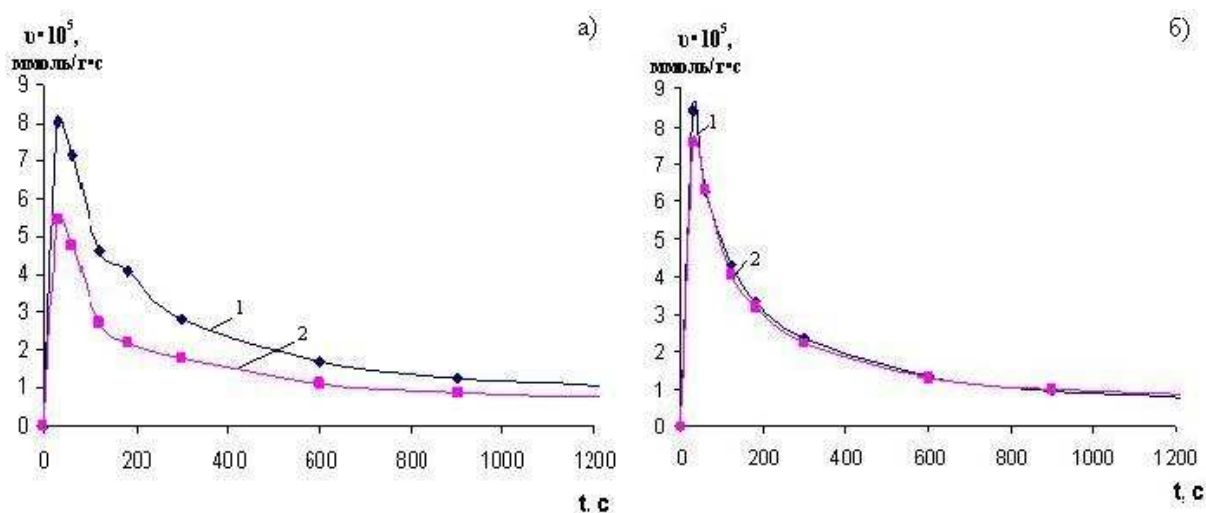


Рисунок 2 – Зависимости скоростей протекания процесса концентрирования Pt в присутствии Rh (1) и Rh в присутствии Pt (2) от времени для выдержанных хлоридных (а) и сульфатно-хлоридных (б) растворов ($C(\text{HCl})=C(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,01$ М; $C(\text{Pt})=C(\text{Rh})=0,25$ ммоль/л)

Таблица 1 – Основные кинетические параметры процесса сорбционного концентрирования Pt (II, IV) и Rh (III) при совместном присутствии из выдержанных хлоридных и хлоридно-сульфатные растворы

Марка ионита	МПП	Хлоридные растворы		Хлоридно-сульфатные растворы	
		$D \cdot 10^8$, см ² /с	$v \cdot 10^5$, ммоль/г·с	$D \cdot 10^8$, см ² /с	$v \cdot 10^5$, ммоль/г·с
S 985	Pt	2,77	1,63	5,48	2,28
	Rh	2,48	1,34	1,68	1,11
A 500	Pt	1,25	0,72	2,72	1,08
	Rh	1,16	0,54	1,50	0,81
AM-2Б	Pt	3,21	0,74	8,18	1,32
	Rh	3,03	0,59	3,21	0,78

На основании проведённого исследования установлено, что аниониты Purolite A 500 и S 985, а также AM-2Б извлекают платину (II, IV) и родий (III) при совместном присутствии из хлоридно-сульфатных систем не менее эффективно, чем из хлоридных, а скорости сорбционного концентрирования превышают аналогичные из хлоридных сред. Это позволяет рекомендовать данные аниониты к использованию в технологических схемах по извлечению МПП из сульфатно-хлоридных растворов отработанных платино-родиевых катализаторов.