

УДК 544.723: 546.26: 546.92

Извлечение комплексов платины из хлоридных растворов окисленными углеродными сорбентами

В. С. ГОЛОВИЗИН, Л. М. ЛЕВЧЕНКО

*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: Wlad2007INX@yandex.ru*

(Поступила 30.07.10; после доработки 28.06.11)

Аннотация

Проведено исследование сорбции хлорокомплексов платины из растворов окисленными углеродными сорбентами. С использованием методов ИК-спектроскопии, рН-метрии, титриметрии установлено влияние кислородсодержащих поверхностно-функциональных групп окисленных углеродных сорбентов на их сорбционную способность. Получены изотермы сорбции H_2PtCl_6 и H_2PtCl_4 . Установлено, что емкость сорбента по H_2PtCl_6 увеличилась в 2.4 раза.

Ключевые слова: извлечение металлов платиновой группы, поверхностно-функциональные группы, сорбция, растворы H_2PtCl_6 и H_2PtCl_4 , окисленные углеродные сорбенты

ВВЕДЕНИЕ

В связи с тем что объем потребления металлов платиновой группы (МПП) ежегодно возрастает, необходимо их повторное вовлечение в производство. Аффинаж платиновых металлов гидрометаллургическими методами предусматривает получение на различных стадиях технологического процесса больших количеств отработанных и промывных хлоридных растворов с содержанием МПП от 20 до 2000 мг/л. Извлечение МПП из аффинажных растворов осуществляется с применением сорбционных методов [1].

Углеродные сорбенты используются в различных технологических процессах для фильтрации газов и растворов, для изготовления катализаторов, в медицине. Кроме того, их используют для извлечения МПП из технологических растворов. В то же время, несмотря на большое количество работ по извлечению МПП из растворов углеродными сорбентами [2–6], точных данных, свидетельствующих о влиянии на этот процесс текстурных и химических свойств данных материалов, в литературе нет.

Модифицирование углеродных сорбентов позволяет направленно изменять их свойства. Один из способов модификации – процесс окисления. Ранее было показано, что при окислении активированных углей кислородом воздуха происходит увеличение сорбционной способности этих материалов [7, 8]. В этой связи интересно установить, изменение каких свойств и характеристик углеродного сорбента будет влиять на их поглотительную способность по отношению к МПП.

Цель настоящей работы – извлечение хлорокомплексов платины (II, IV) из хлоридных растворов окисленными углеродными сорбентами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе использовали углеродный материал марки “Техносорб” (УМ), полученный по методике, описанной в работе [9]. Средний размер частиц УМ составляет 0.7–1.5 мм. Аналогичным путем [10] получены образцы УМ-250, УМ-350, УМ-450, УМ-500, УМ-550 при температурах окисления 250, 350, 450, 500, 550 °С соответственно. Текстур-

ные характеристики определяли на автоматической волюмометрической адсорбционной установке ASAP 2400 (фирма Micromeritics, США) и анализаторе удельной поверхности "Сорбтометр-М".

Удельную поверхность $A_{БЭТ}$ и суммарный объем пор ΣV рассчитывали по данным изотерм адсорбции согласно [11, 12]. Статическую обменную емкость (СОЕ) определяли по раствору 0.1 М NaOH согласно ГОСТ 20255-74.

Поскольку в ходе окисления поверхность УМ возрастала, необходимо было установить причину роста СОЕ: увеличение поверхности, содержащей поверхностно-функциональные группы (ПФГ), или увеличение количества ПФГ на поверхности. Для этого СОЕ пересчитывали на 1 м^2 .

ИК-спектры исходного и окисленных образцов УМ записывали на Фурье ИК-спектрометре Scimitar FTS 2000 в диапазоне $400-4000 \text{ см}^{-1}$. Изменения рН водной вытяжки измеряли по методике, описанной в работе [13]. Количество ПФГ определяли титриметрическим методом [13-17].

Эксперименты по изучению процессов сорбции платины на окисленных углеродных сорбентах проводили в статических условиях при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Концентрацию растворов H_2PtCl_6 и H_2PtCl_4 варьировали от 10^{-4} до 10^{-2} моль/л. Соотношение компонентов УМ : раствор = 1 г : 50 мл. Концентрацию платины в исходных и конечных растворах определяли спектрофотометрически [18] с использованием SnCl_2 .

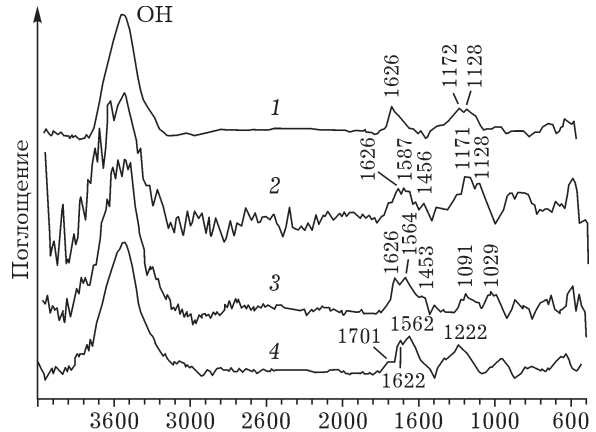


Рис. 1. ИК-спектры окисленных образцов УМ: 1 – исходный, 2 – УМ-250, 3 – УМ-350, 4 – УМ-450.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты текстурных и сорбционных характеристик окисленных образцов представлены в табл. 1. Видно, что окисление сорбента приводит к увеличению удельной поверхности и суммарного объема пор вследствие удаления менее плотной части углеродной матрицы и частичной газификации. Кроме того, объем свободных пор, определенный по декану, имеет максимальное значение при $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

При окислении изменяется и реакция среды водной вытяжки от рН 8.9 до рН 5.5 для образца, окисленного при $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Это указывает на изменение ионообменных свойств углеродного сорбента, что согласуется с дан-

ТАБЛИЦА 1

Текстурные и сорбционные характеристики образцов окисленных УМ

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$A_{БЭТ}, \text{ м}^2/\text{г}$ ($n = 8$)	$\Sigma V, \text{ см}^3/\text{г}$	рН	СОЕ, мг-экв/г (по 0.1 М NaOH)	СОЕ, мкг-экв/ м^2 (по 0.1 М NaOH)	-COOH, мг-экв/г	СЕ, мг/г ($C_{исх} = 0.02 \text{ М}$)	
							Pt(II)	Pt(IV)
УМ (исх.)	408±4	0.147	8.9±0.4	0.65±0.01	1.575±0.1	0.42±0.02	11.5±0.8	38.7±1.1
250	410±4	0.714	8.3±0.4	0.65±0.01	1.57±0.1	0.70±0.02	9.4±1.3	50.1±0.9
350	420±5	0.729	7.5±0.5	0.66±0.01	1.61±0.2	0.72±0.02	7.6±1.2	67.2±1.3
450	422±4	0.787	5.7±0.4	0.85±0.02	2.0±0.2	0.80±0.02	6.6±0.9	95.4±1.7
500	423±4	0.884	5.6±0.4	0.8±0.03	1.87±0.2	0.77±0.02	6.4±1.1	93.3±1.9
550	424±5	1.051	5.5±0.5	0.78±0.02	1.85±0.1	0.75±0.02	6.1±1.4	90.2±0.7

Примечание. ΣV – суммарный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$; $A_{БЭТ}$ – удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$; СОЕ – статическая обменная емкость по раствору 0.1 М NaOH, рассчитанная на удельную поверхность УМ, $\text{мкг}/\text{м}^2$; рН – кислотность водной вытяжки; СЕ – статическая емкость по Pt(II) и Pt(IV), мг/г.

ными [19], и состава ПФГ на поверхности окисленных образцов УМ.

При температуре 450 °С также наблюдается повышенное содержание карбоксильных групп, что отражается и на величине статической емкости, особенно для Pt (IV).

Исследование ИК-спектров окисленных УМ (рис. 1) показало, что в процессе окисления изменяются интенсивности полос колебаний кислородсодержащих групп. В ИК-спектре исходного УМ наблюдается полоса поглощения при 1626 см⁻¹, соответствующая колебаниям координированной карбоксильной группы -COOH. Для окисленных УМ помимо увеличения интенсивности данной полосы наблюдается рост интенсивности полос в области 1580–1560 и 1450–1460 см⁻¹, которые отнесены к колебаниям ионизированной группы -COO⁻. В ИК-спектрах образцов УМ-450 и исходного УМ полоса колебаний при 1450–1460 см⁻¹ исчезает, а полоса при 1580–1560 см⁻¹ становится более интенсивной, нежели полоса, отнесенная к колебаниям группы -COOH. При этом в ИК-спектре образца УМ-450 появляется полоса при 1701 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям -C=O. Следовательно, на поверхности УМ в процессе окисления увеличивается количество ионизированных карбоксильных групп.

В ИК-спектрах также наблюдаются полосы в области 1220–1110 см⁻¹, отнесенные к колебаниям группы -C-OH, где с увеличением температуры окисления образца УМ происходит смещение полос в более высокую область спектра. Так, полоса поглощения 1221 см⁻¹ становится наиболее интенсивной для образца УМ-450, что свидетельствует

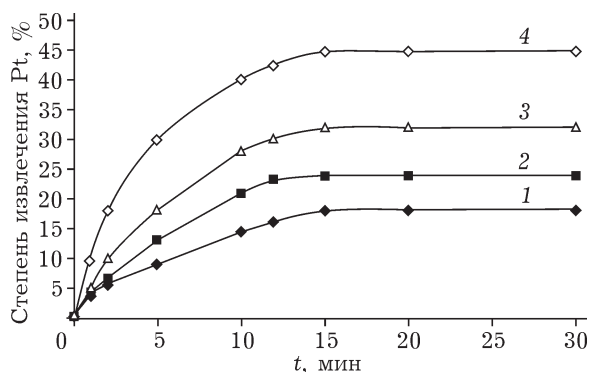


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции образцов УМ: 1 - УМ Pt(IV), 2 - УМ-250, 3 - УМ-350, 4 - УМ-450.

о возрастании количества гидроксильных групп на поверхности. Отнесение полос поглощения проведено в соответствии с методикой, описанной в работах [20, 21].

Отмечается зависимость величины СОЕ от количества карбоксильных групп на поверхности УМ. Из экспериментальных данных следует, что с увеличением числа карбоксильных групп на поверхности УМ возрастает сорбционная емкость по 0.1 М NaOH.

Характер кривых, полученных при извлечении платины из растворов 0.02 М H₂PtCl₆ (рис. 2), свидетельствует о высокой скорости сорбции: за 15 мин кривая выходит на плато, степень извлечения платины (IV) достигает при этом 44.7 % для образца УМ-450. Необходимо отметить, что при более низких концентрациях степень извлечения платины (IV) может достигать 99–98.9 %.

В то же время степень извлечения платины (II) из растворов 0.02 М H₂PtCl₄ на образцах УМ низкая и уменьшается с увеличением температуры окисления. Максимальное ее значение составляет 5.4 %.

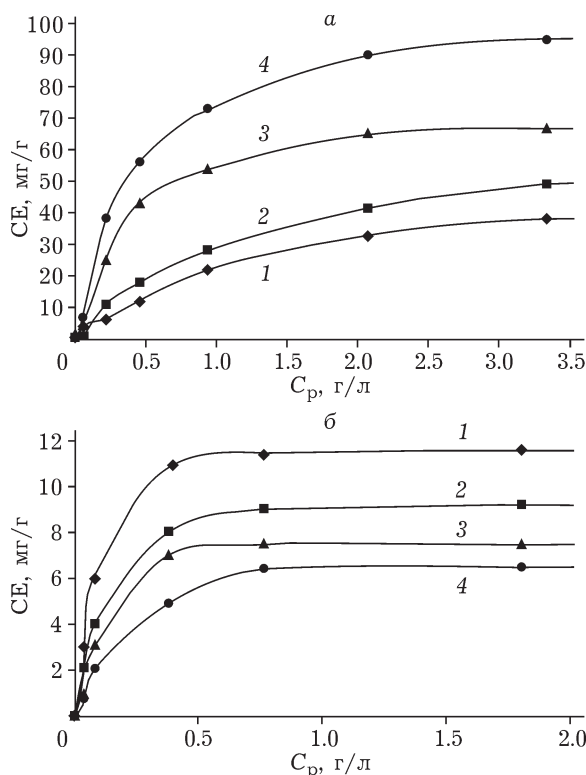


Рис. 3. Изотермы сорбции H₂PtCl₆ (а) и H₂PtCl₄ (б) образцами УМ: 1 - исходный, 2 - УМ-250, 3 - УМ-350, 4 - УМ-450.

На рис. 3 приведены изотермы сорбции платины (IV, II) из растворов H_2PtCl_6 и H_2PtCl_4 на образцах окисленных УМ. Видно, что изотермы имеют S-образный вид с очень коротким начальным участком. Такие изотермы характерны для случая, когда молекулы адсорбтива притягиваются или отталкиваются. Наиболее точно эти изотермы можно описать уравнением Фрейндлиха, которому соответствует полимолекулярная адсорбция из растворов на неоднородной поверхности [22]. Однако, согласно данным [23], в области высоких концентраций могут наблюдаться отклонения между экспериментальной и теоретической емкостью.

ВЫВОДЫ

1. Методом ИК-спектроскопии показано, что увеличение температуры окисления УМ приводит к изменению состава ПФГ, увеличению количества карбоксильных и гидроксильных групп.

2. Установлена зависимость статической емкости по Pt (IV) от количества карбоксильных групп на поверхности окисленных УМ. Статическая емкость по Pt (IV) из раствора H_2PtCl_6 на образце УМ-450 составила 95 мг/г, что в 2.4 раза выше статической емкости неокисленного образца. При концентрациях 10^{-4} М H_2PtCl_6 степень извлечения платины составляет 99.9 %. В этих условиях Pt(II) из раствора H_2PtCl_4 практически не извлекается, следовательно, образец УМ-450 избирателен по отношению к H_2PtCl_6 .

Очевидно, что образец УМ-450 имеет очень хорошие перспективы в качестве сорбента для извлечения H_2PtCl_6 из хлоридных растворов.

Авторы выражают благодарность проф. В. Б. Фенелову за критические замечания при обсуждении экспериментальных данных по текстурным особенностям углеродных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Пат. 2188247 РФ, 2002.
- 2 Тарковская И. А., Тихонова Л. П., Томашевская А. Н., Гоба В. Е., Сваровская И. П. // Укр. хим. журн. 1995. Т. 61, № 6. С. 93–98.
- 3 Тихонова Л. П., Сваровская И. П., Тарасенко Ю. А., Любчик С. Б., Фонсека И. // Методы и объекты хим. анализа. 2006. Т. 1, № 6. С. 61–66.
- 4 Prado-Burguete C., Linares-Solano A., Rodrigues-Reinoso F., Salinas-Martinez de Lecea C. // J. Catal. 1989. Vol. 115. P. 98–106.
- 5 Coloma F., Sepulveda-Escribano A., Fierro J. L. G., Rodrigues-Reinoso F. // *Lengmuir*. 1994. Vol. 10. P. 750–755.
- 6 Sepulveda-Escribano A., Coloma F., Rodrigues-Reinoso F. // *Appl. Catal. A: Gen.* 1998. Vol. 173. P. 247–257.
- 7 Головизин В. С., Левченко Л. М. // Сб. тез. докл. XIX Междунар. Черняевской конф. по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Ч. 2. Новосибирск, ИНХ СО РАН, 2010. С. 48.
- 8 Стражеско Д. Н., Тарковская И. А. // Адсорбция и адсорбенты. 1972. С. 7–17.
- 9 Фенелонов В. Б. Пористый углерод. Новосибирск: Изд-во Ин-та катализа СО РАН, 1995.
- 10 Левченко Л. М., Головизин В. С. // ЖСХ. 2010. Т. 51. Приложение. С. 92–95.
- 11 Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
- 12 IUPAC Manual of Symbols and Terminology. Appl. 2, Part 1 // *Pure Appl Chem*. 1972. Vol. 31. P. 578.
- 13 Кольшкн Д. А., Михайлова К. К. Активные угли. Свойства и методы испытаний. Л.: Химия, 1972.
- 14 Боэм Х. П. Катализ. Стереохимия и механизмы органических реакций. М.: Мир, 1968.
- 15 Voehm H. P. // *Adv. Catal. Related Subjects*. 1966. No. 16. P. 179–211.
- 16 Головизина Т. С., Левченко Л. М., Митькин В. Н., Шелудякова Л. А., Керженцева В. Е. // *Неорган. материалы*. 2010. Т. 46, № 5. С. 548–554.
- 17 Voehm H. P. // *Carbon*. 1994. Vol. 32, No. 5. P. 759–769.
- 18 Гинзбург С. И., Езерская Н. А., Прокофьева И. В., Федоренко Н. В., Шленская В. И., Бельский Н. К. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972.
- 19 Crosvel Aguilar, Rafael Garcia, Gabriela Soto-Garrido, Renan Arriagada // *Appl. Catal. B: Environ.* 2003. No. 46. P. 229–237.
- 20 Тарковская И. А. Окисленный уголь. Киев: Наук думка, 1981.
- 21 Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. С. 536.
- 22 Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. М.: Мир, 1986.
- 23 Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984. С. 214.