RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **228551**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **415085**

(22) Data zgłoszenia: **03.12.2015**

(51) Int.Cl.
C01G 55/00 (2006.01)
C22B 3/16 (2006.01)

(54) **Sposób rozdziału platyny i palladu z kwaśnych roztworów chlorkowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
05.06.2017 BUP 12/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.04.2018 WUP 04/18

(73) Uprawniony z patentu:
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
MAGDALENA LUTY-BŁOCHO, Mogilany, PL
MAREK WOJNICKI, Kraków, PL
KRZYSZTOF FITZNER, Kraków, PL
KAROLINA CHAT, Koniecpol, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Patrycja Rosół

PL 228551 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób rozdziału platyny i palladu z kwaśnych roztworów chlorkowych, przeznaczony do odzysku tych metali w procesach recyklingu oraz w procesach hydrometalurgicznych.

Metale należące do grupy platynowców są od wielu lat stosowane w wielu gałęziach przemysłu, zwłaszcza w przemyśle motoryzacyjnym do produkcji katalizatorów. W katalizatorach wykorzystuje się głównie takie metale jak platyna, pallad i rod. Są one również stosowane jako surowiec do wyrobów jubilerskich.

Platynowce pozyskuje się m.in. z rud metali szlachetnych. Naturalne złoża palladu oraz platyny występują w skałach magmowych i towarzyszą rudom miedzi, niklu i siarczku żelaza. Ilość pozyskiwanych metali zależy od rodzaju złoża oraz sposobu jego przetwarzania. Ponadto, z uwagi na coraz większe zapotrzebowanie na te metale oraz ich malejące zasoby naturalne, platynowce są odzyskiwane z surowców wtórnych.

Najwięcej metali szlachetnych odzyskuje się w procesie recyklingu różnego rodzaju zużytych elementów, przede wszystkim katalizatorów samochodowych. Platynowce występują również w szlamach anodowych powstających w procesie elektrolitycznego oczyszczania miedzi, gdzie są oddzielane od złota i srebra z wykorzystaniem zaawansowanych procesów hydrometalurgicznych. Przetwarzanie odpadów nie tylko pozwala na odzyskanie cennych surowców metalicznych, ale również zapobiega wprowadzaniu toksycznych jonów metali do środowiska naturalnego.

Odzysk platyny, palladu, rodu i irydu najczęściej odbywa się poprzez redukcję, ekstrakcję lub na drodze elektrolitycznego osadzania metali. Materiały odpadowe (np. złom elektroniczny) zawierające cenne metale poddawane są wstępnej obróbce mechanicznej, w wyniku czego następuje fizyczne rozdzielenie poszczególnych komponentów złomu na metale, plastik, itp. Następnie metalowe elementy ługuje się w stężonych kwasach, najczęściej kwasie solnym lub mieszaninie kwasu solnego i azotowego (V) tzw. wodzie królewskiej. W wyniku tego procesu uzyskuje się kwaśne roztwory chlorkowe zawierające jony metali szlachetnych o bardzo małych stężeniach, które poddaje się dalszej przeróbce, celem ich rozdziału.

Z opisu patentowego PL 192985 B1 znany jest sposób rozdziału palladu, platyny i rodu z roztworów chlorkowych tych metali polegający na tym, że do roztworu chlorkowego dodaje się ekstrahenta platyny, korzystnie w postaci 50% roztworu trójbutylofosforanu w nafcie, z dodatkiem dwumetyloglioksymu, w ilości zapewniającej jego 5–10% nadmiar w stosunku do zawartości Pd w przerabianym roztworze. Następnie całość miesza się intensywnie w temperaturze otoczenia przez 15–30 minut, po czym filtruje, a otrzymany osad Pd przemywa się HCI i ponownie filtruje. Uzyskane filtraty łączy się ze sobą i rozdziela je na fazę organiczną zawierającą Pt i fazę wodną zawierającą Rh. Z kolei fazę wodną kontroluje się analitycznie na zawartość Pt i jeżeli faza ta zawiera jeszcze Pt, to poddaje się ją powtórnie działaniu ekstrahenta platyny. Jeżeli zaś faza wodna nie zawiera Pt, to wydziela się z niej Rh znanymi metodami, korzystnie na drodze redukcji, natomiast z fazy organicznej wydziela się znanymi metodami Pt, korzystnie na drodze redukcji alkalicznym roztworem związków hydrazyny, po czym w fazie organicznej uzupełnia się zawartość ekstrahenta platyny i dwumetyloglioksymu i zawraca się ją do procesu odzysku Pd, Pt i Rh z roztworu chlorkowego.

Znany jest również z opisu patentowego PL 213058 B1, sposób rozdziału palladu (II) od platyny (IV) lub żelaza (III) z roztworu kwasu solnego o stężeniu 0,05–5 M, polegający na tym, że do ekstrakcji stosuje się mieszaninę o stosunku objętościowym od 99 : 1 do 1 : 99% obj. toluenu do chlorku triheksylotetradecylofosfoniowego lub bis(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinianu triheksylo(tetradecylo)fosfoniowego, korzystnie w ilości od 70:30 do 20:80. Następnie przeprowadza się reekstrakcję palladu (II) z mieszaniny toluenu i chlorku triheksylotetradecylofosfoniowego lub bis(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinianu triheksylo(tetradecylo)fosfoniowego za pomocą wodnego roztworu amoniaku o stężeniach w zakresie 0,05–2 M.

Inna, znana z amerykańskiego opisu patentowego US2875040 A metoda rozdziału palladu od pozostałych metali z grupy platynowców, w szczególności platyny, rodu i irydu, polega w pierwszej kolejności na wytrąceniu osadu palladu w postaci PdI_2, w kwaśnym roztworze zawierającym mocne kwasy, korzystnie kwas solny, kwas azotowy lub mieszaninę kwasu chlorowodorowego i kwasu siarkowego, w obecności dwutlenku siarki w ilości około 0,3 g/dm^3, a następnie wytrąceniu związków jodu z pozostałymi platynowcami.

Największy problem znany z praktyki przemysłowej stanowi rozdziału chlorkowych jonów platyny (IV) od chlorkowych jonów palladu (II) na drodze chemicznej redukcji. Jest to spowodowane podobnymi właściwościami fizykochemicznymi tych metali, co uniemożliwia ich skuteczną separację.

Przykładowo, znany jest z sposób odzysku metali szlachetnych stosowany w KGHM Polska Miedź S.A., gdzie platynowce towarzyszą miedzi w procesach pirometalurgicznych i hydrometalurgicznych do momentu elektrorafinacji miedzi. Miedź anodowa ulega roztworzeniu, a następnie osadzeniu na katodach, natomiast metale szlachetne w czasie roztwarzania anod przechodzą do osadu, gdzie są zbierane i przewożone na Oddział Metali Szlachetnych. Tam w pierwszej kolejności odzyskuje się srebro i złoto. Następnie do podgrzanego do 80°C roztworu popłuczyn, otrzymanych po strąceniu piasku złota o pH około 2,5 dodaje się mrówczan sodu, w wyniku czego zachodzi redukcja zawartych w roztworze jonów palladu(II) i platyny(IV). W końcowym etapie roztwór filtruje się, a pozostały osad palladowo-platynowy suszy się i przekazuje do sprzedaży. Natomiast popłuczyny są przesyłane do wydziałowej oczyszczalni ścieków. Uzyskany osad palladowo-platynowy zawiera mieszaninę palladu i platyny, które nie zostały rozdzielone.

Z opisu patentowego PL176954 B1 znany jest sposób otrzymywania palladu i platyny z roztworów, w szczególności powstających w procesie przerobu szlamu anodowego z elektrorafinacji srebra. Sposób polega na tym, że proces wydzielania platyny przez wytrącanie chloroplatynianu amonowego przy użyciu chlorku amonowego prowadzi się w trzech etapach. W I etapie chloroplatynian amonowy wytrąca się bezpośrednio z kwaśnego roztworu zawierającego platynę i pallad, stosując minimum 1 g NH_4Cl na każdy gram platyny. Wytrącony chloroplatynian amonowy redukuje się, korzystnie siarczanem hydrazyny w środowisku alkalicznym i otrzymuje platynę surową, którą następnie roztwarza się w mieszaninie kwasów HCl i HNO_3 sporządzonej w proporcji 3:1 do 10:1. Tak uzyskany roztwór, po rozcieńczeniu wodą i usunięciu z niego osadu kieruje się do II etapu procesu, w którym wytrącanie chloroplatynianu amonowego, jego redukcję i roztwarzanie w mieszaninie kwasów prowadzi się jak poprzednio. Roztwór z II etapu zawierający platynę odparowuje się do sucha, pozostałość roztwarza się w wodzie i po odfiltrowaniu kieruje do III etapu, w którym po wytrąceniu chloroplatynianu amonowego, a następnie jego redukcji uzyskuje się metaliczną platynę o czystości minimum 99,9%. Natomiast pallad odzyskuje się z roztworu uzyskanego w I etapie wydzielania platyny po wytrąceniu chloroplatynianu amonowego, przy czym roztwór ten alkalizuje się wodorotlenkiem amonowym i po oddzieleniu osadu wodorotlenków roztwór zadaje się kwasem solnym wytrącając chlorek dwuaminopalladu (II), który następnie redukuje się do metalicznego Pd o czystości minimum 99,9%.

Znane ze stanu techniki sposoby rozdziału platyny i palladu z kwaśnych roztworów chlorkowych wykorzystują toksyczne rozpuszczalniki i roztwory reekstrahujące, a procesy związane z rozdziałem metali są długotrwałe i kosztowne.

Celem niniejszego wynalazku jest opracowanie sposobu, który nie wykazuje ww. niedogodności.

Sposób rozdziału platyny i palladu z kwaśnych roztworów chlorkowych, polegający na wytrąceniu z mieszaniny zawierającej chlorkowe jony palladu Pd (II) i platyny Pt (IV) osadu metalicznego palladu, a następnie z pozostałego filtratu wytrącenie metalicznej platyny, według wynalazku charakteryzuje się tym, że do roztworu chlorkowego zawierającego 1–2000 mg Pt (IV) w 1 dm^3 oraz 1–1000 mg Pd (II) w 1 dm^3 dodaje się kwas L-askorbinowy i/lub kwas D-askorbinowy, przy czym stosunek molowy Pd (II) do kwasu L-askorbinowego i/lub kwasu D-askorbinowego wynosi od 1 : 1 do 1 : 3,5. Składniki miesza się w warunkach pH > 2, a uzyskany osad metalicznego palladu odfiltrowuje się, przemywa wodą i suszy. Z pozostałego filtratu wytrąca się osad metalicznej platyny na drodze chemicznej redukcji w temperaturze 15–100°C przez okres do 7 dni, korzystnie przy użyciu kwasu L-askorbinowego i/lub kwasu D-askorbinowego jako reduktora. Stosunek molowy Pt (IV) do kwasu L-askorbinowego i/lub kwasu D-askorbinowego wynosi 1:2 – 1:100. Następnie roztwór chłodzi się, odfiltrowuje osad, przemywa wodą i suszy.

Korzystnie do roztworu chlorkowego zawierającego jony palladu Pd (II) i platyny Pt (IV) dodaje się sole chloranowe (VII) do uzyskania siły jonowej roztworu co najmniej 0,01 mol/dm^3.

Sposób rozdziału platyny i palladu z kwaśnych roztworów chlorkowych, według wynalazku, wykorzystuje do selektywnego rozdziału różnice w kinetyce redukcji jonów tych metali za pomocą kwasu askorbinowego. Rozwiązanie jest proste i szybkie, nie wymaga użycia drogich odczynników, a stosowane są nieszkodliwe dla środowiska.

Produktami etapowej redukcji jonów Pd (II) i Pt (IV) są metaliczny pallad oraz metaliczna platyna o wysokiej czystości w postaci proszku, który nadaje się do przetopu. Natomiast kwas askorbinowy utleniany jest do nietoksycznego kwasu dehydroaskorbinowego.

Przedmiot wynalazku przedstawiono poniżej w przykładach jego realizacji.

P r z y k ł a d 1

Do 0,004 dm^3 roztworu zawierającego równe objętości jonów chlorkowych Pt (IV) oraz Pd (II), w którym stężenie platyny wynosiło 80 mg w 1 dm^3, a palladu 40 mg w 1 dm^3, dodano 0,002 dm^3 kwasu L-askorbinowego jako reduktora, przy czym stosunek molowy Pd do kwasu L-askorbinowego wynosił 1: 2 oraz $NaClO_4$ do uzyskania siły jonowej roztworu 0,2 mol/dm^3.

Roztwór mieszano przez kilkanaście sekund w warunkach pH > 2 do całkowitego przereagowania jonów Pd (II) z reduktorem.

W wyniku następującej reakcji:

$$Pd(II) + kwas\ L - askorbinowy \rightarrow Pd(0) + kwas\ dehydroaskorbinowy$$

uzyskano czarny osad metalicznego palladu Pd(0) o czystości powyżej 95%, który odfiltrowano, przemyto wodą destylowaną i wysuszono.

Pozostały po odfiltrowaniu palladu roztwór, zawierający jony Pt (IV) zmieszano z kwasem L-askorbinowym w stosunku molowym 1 : 2 i utrzymywano w temperaturze 90°C pod przykryciem przez 4 minuty w celu całkowitego zredukowania jonów platyny, zgodnie z reakcjami:

$$Pt(IV) + kwas\ L - askorbinowy \rightarrow Pt(II) + kwas\ dehydroaskorbinowy$$

$$Pt(II) + kwas\ L - askorbinowy \rightarrow Pt(0) + kwas\ dehydroaskorbinowy$$

Następnie roztwór schłodzono, przefiltrowano, przepłukano wodą destylowaną i wysuszono. W wyniku reakcji redukcji jonów platyny za pomocą kwasu L-askorbinowego otrzymano czarny proszek metalicznej platyny Pt (0) o czystości powyżej 95%.

P r z y k ł a d 2

Do 0,004 dm^3 roztworu zawierającego równe objętości jonów chlorkowych Pt (IV) oraz Pd (II), w którym stężenie platyny wynosiło 80 mg w 1 dm^3, a palladu 40 mg w 1 dm^3, dodano 0,002 dm^3 kwasu D-askorbinowego jako reduktora, przy czym stosunek molowy Pd do kwasu D-askorbinowego wynosił 1: 3 oraz $NaClC_4$ do uzyskania siły jonowej roztworu 0,2 mol/dm^3.

Roztwór mieszano przez kilkanaście sekund w warunkach pH > 2, do całkowitego przereagowania jonów Pd (II) z reduktorem.

W wyniku następującej reakcji:

$$Pd(II) + kwas\ D - askorbinowy \rightarrow Pd(0) + kwas\ dehydroaskorbinowy$$

uzyskano czarny osad metalicznego palladu o czystości powyżej 95%, który odfiltrowano, przemyto wodą destylowaną i wysuszono.

Pozostały po odfiltrowaniu palladu roztwór zawierający jony Pt (IV) zmieszano z kwasem D-askorbinowym w stosunku molowym 1 : 2 i utrzymywano w temperaturze 90°C pod przykryciem przez 4 minuty w celu całkowitego zredukowania jonów platyny, zgodnie z reakcjami:

$$Pt(IV) + kwas\ D - askorbinowy \rightarrow Pt(II) + kwas\ dehydroaskorbinowy$$

$$Pt(II) + kwas\ D - askorbinowy \rightarrow Pt(0) + kwas\ dehydroaskorbinowy$$

Następnie roztwór schłodzono, przefiltrowano, przepłukano wodą destylowaną i wysuszono. W wyniku reakcji redukcji jonów platyny za pomocą kwasu D-askorbinowego otrzymano czarny proszek metalicznej platyny o czystości powyżej 95%.

P r z y k ł a d 3

Do 0,004 dm^3 roztworu zawierającego równe objętości jonów chlorkowych Pt (IV) oraz Pd (II), w którym stężenie platyny wynosiło 80 mg w 1 dm^3, a palladu 40 mg w 1 dm^3, dodano 0,002 dm^3 reduktor w postaci roztworu kwasu L-askorbinowego i kwasu D-askorbinowego, zmieszanych w proporcji molowej 1 : 1 oraz $NaClC_4$ do uzyskania siły jonowej roztworu 0, 2 mol/dm^3. Stosunek molowy Pd do reduktora wynosił 1:1.

Roztwór mieszano przez kilkanaście sekund w warunkach pH > 2, do całkowitego przereagowania jonów Pd (II) z reduktorem.

W wyniku następującej reakcji:

$$Pd(II) + (kwas\ L - askorbinowy + kwas\ D - askorbinowy) \rightarrow Pd(0) + kwas\ dehydroaskorbinowy$$

uzyskano czarny osad metalicznego palladu Pd(0) o czystości powyżej 95%, który odfiltrowano, przemyto wodą destylowaną i wysuszono.

Do pozostałego po odfiltrowaniu palladu roztworu zawierającego jony Pt (IV) dodano reduktor w postaci roztworu kwasu L-askorbinowego i kwasu D-askorbinowego zmieszanych w proporcji molowej 1:1. Stosunek molowy Pt do reduktora wynosił 1 : 2. Roztwór utrzymywano w temperaturze 20°C pod przykryciem przez 6 dni w celu całkowitego zredukowania jonów platyny, zgodnie z reakcjami:

Pt(IV) + (kwas L – askorbinowy + kwas D – askorbinowy)→ Pt(II) + kwas dehydroaskorbinowy

Pt(//) + (kwas L – askorbinowy + kwas D – askorbinowy) → Pt(0) + kwas dehydroaskorbinowy

Następnie roztwór schłodzono, przefiltrowano, przepłukano wodą destylowaną i wysuszono. W wyniku reakcji redukcji jonów platyny za pomocą roztworu kwasu L-askorbinowego i kwasu D-askorbinowego, zmieszanych w proporcji molowej 1 : 1, otrzymano czarny proszek metalicznej platyny o czystości powyżej 95%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób rozdziału platyny i palladu z kwaśnych roztworów chlorkowych, polegający na wytrąceniu z mieszaniny zawierającej chlorkowe jony palladu Pd (II) i platyny Pt (IV) osadu metalicznego palladu, a następnie z pozostałego filtratu wytrącenie metalicznej platyny, **znamienny tym**, że do roztworu chlorkowego zawierającego 1–2000 mg Pt (IV) w 1 dm^3 oraz 1–1000 mg Pd (II) w 1 dm^3 dodaje się kwas L-askorbinowy i/lub kwas D-askorbinowy, przy czym stosunek molowy Pd (II) do kwasu L-askorbinowego i/lub kwasu D-askorbinowego wynosi od 1 : 1 do 1 : 3,5 i miesza składniki w warunkach pH > 2, a uzyskany osad metalicznego palladu odfiltrowuje się, przemywa wodą i suszy, natomiast z pozostałego filtratu wytrąca się osad metalicznej platyny na drodze chemicznej redukcji w temperaturze 15–100°C przez okres do 7 dni, korzystnie przy użyciu kwasu L-askorbinowego i/lub kwasu D-askorbinowego jako reduktora, przy czym stosunek molowy Pt (IV) do kwasu L-askorbinowego i/lub kwasu D-askorbinowego wynosi 1:2–1 : 100, a następnie roztwór chłodzi się, odfiltrowuje osad, przemywa wodą i suszy.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do roztworu chlorkowego zawierającego jony palladu Pd (II) i platyny Pt (IV) dodaje się sole chloranowe (VII) do uzyskania siły jonowej roztworu co najmniej 0,01 mol/dm^3.

Departament Wydawnictw UPRP
Cena 2,46 zł (w tym 23% VAT)