RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **234892**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **409376**

(22) Data zgłoszenia: **05.09.2014**

(51) Int.Cl.
C22B 11/00 (2006.01)
C01G 55/00 (2006.01)
C08K 5/05 (2006.01)
C22B 9/02 (2006.01)

(54) **Sposób rozdziału platyny i palladu z roztworów wodnych zawierających jony chlorkowe**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
14.03.2016 BUP 06/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.04.2020 WUP 04/20

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

(72) Twórca(y) wynalazku:
PRZEMYSŁAW KWOLEK, Markowa, PL
MAREK WOJNICKI, Gnojnik, PL
MAGDALENA LUTY-BŁOCHO, Mogilany, PL

PL 234892 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób rozdziału platyny i palladu z roztworów wodnych zawierających jony chlorkowe, znajdujący zastosowanie w recyklingu tych metali, jak również w procesach hydrometalurgicznych w sytuacji zaistnienia konieczności ich rozdziału.

Tego typu roztwory przykładowo powstają w trakcie procesu odzysku złota, platyny i palladu ze szlamów anodowych, powstających w technologii elektrorafinacji miedzi. W KGHM Polska Miedź SA prowadzi się kilkuetapowy proces, w którym ze szlamów usuwa się domieszki metali nieszlachetnych, a następnie przeprowadza się do roztworu platynowce oraz złoto. Złoto selektywnie oddzielane jest od roztworu w wyniku reakcji redukcji przy użyciu pirosiarczanu sodowego, po czym nieselektywnie strąca się platynę oraz pallad w formie metalicznej przy użyciu mrówczanu sodu.

Wśród wielu stosowanych metod odzysku metali szlachetnych, w szczególności platyny i palladu, dominują metody hydrometalurgiczne, opierające się głównie na operacjach ługowania i strącania tych metali. Ich selektywna separacja może się odbywać między innymi metodami redukcji jonów metali, wytracania soli metali, sorpcji na wymieniaczach jonowych, adsorpcji na różnego rodzaju sorbentach.

Znany z opisu patentowego PL 201400 B1 sposób wydzielania złota i platynowców z surowców o różnych zawartościach tych metali polega na tym, że materiał wsadowy roztwarza się w mieszaninie HCl i utleniaczy i do otrzymanego roztworu, zawierającego chlorkowe kompleksy złota, platyny, palladu i rodu dodaje się znanego selektywnego ekstrahenta złota. Następnie rozdziela się fazy na ekstrakt bogaty w złoto i rafinat bogaty w platynowce. Po rozdzieleniu tych faz z ekstraktu redukuje się Au, a do rafinatu dodaje się chlorku amonu, otrzymując chloroplatynian amonu, z którego, po odfiltrowaniu go od roztworu, znanymi sposobami otrzymuje się platynę. Z kolei z roztworu otrzymanego po odfiltrowaniu chloroplatynianu amonu wytrąca się osad wodorotlenków głównie rodu. Z pozostałego roztworu zawierającego pallad, wydziela się pallad, natomiast z osadów wodorotlenków uzyskuje się rod. Wynalazek charakteryzuje się tym, że z powstających na wszystkich etapach rozdziału i rafinacji metali odpadowych roztworów porafinacyjnych i poredukcyjnych, zawierających metale szlachetne o stężeniu łącznie poniżej 5 g/dm^3, wydziela się metale szlachetne na drodze sorpcji na jonicie, korzystnie na anionicie w formie polistyrenu usieciowanego grupami tiomocznikowymi. Następnie nasycony metalami szlachetnymi jonit spala się, a pozostałość po spaleniu jonitu, stanowią bogaty koncentrat metali szlachetnych, zawraca się do etapu roztwarzania surowca.

W opisie patentowym PL 143512 B1 ujawniono sposób odzysku platyny ze zużytych katalizatorów, zawierających platynę osadzoną na nośniku glinokrzemianowym. Proces ten polega na tym, że najpierw materiał katalizatora ługuje się w temperaturze 95–130°C roztworem kwasu siarkowego o stężeniu 30–60%, zawierającym korzystnie dodatek metalicznego glinu i oddziela gęstwę od kwaśnego roztworu siarczanu glinu. Następnie, po przemyciu, gęstwę ługuje się w temperaturze 90–110°C 10–30% roztworem wodorotlenku sodu korzystnie z dodatkiem reduktora organicznego i od alkalicznego roztworu krzemianu sodu oddziela się osad zawierający platynę, który następnie dokładnie przemywa się uzyskując koncentrat o zawartości do 50% platyny w przeliczeniu na suchą substancję.

Znany jest również z opisu patentowego PL 199584 B1 sposób odzysku metali z grup platynowców ze zużytych katalizatorów nośnikowych, w którym katalizator poddaje się obróbce termicznej, a następnie metal aktywny utlenia się w fazie gazowej lub ciekłej w formę chlorkową, którą ekstrahuje się z katalizatora zakwaszonym roztworem chlorku glinu lub wapnia. Nośnik odmywa się roztworem ekstrakcyjnym, a chlorek metalu w nim znajdujący się poddaje się redukcji do czystego metalu, przy czym przerób katalizatorów zawierających platynę i pallad prowadzi się oddzielnie.

Z artykułu Chen S., Xu R., Huang H., Yi F., Zhou X., Zeng H., “Reduction-adsorption behawior of Platinum ions on activated carbon fibers”, J. Mater. Sci, 2007, 42, 9572–9581 znany jest proces usuwania z roztworów wodnych jonów chlorkowych platyny (IV) przy użyciu aktywowanych włókien węglowych. W badaniach zastosowano włókna węglowe aktywowane parą wodną, kwasem fosforowym oraz chlorkiem cynku. Wyniki badań wykazały że aktywowane włókna węglowe mogą znaleźć zastosowanie w procesach usuwania jonów Pt (IV) z roztworów wodnych. Wydajność tego procesu może przekraczać 200 mg/g. Wykazano, że około 75% zaadsorbowanych jonów Pt (IV) zostaje zredukowana do metalu, a pozostałe 25% występuje w postaci Pt (II) lub Pt (IV).

Znany jest również z publikacji S. A. Simanova, A. V. Shukarev, A. A. Lysenko, S. F. Grebennikov, O. V. Astashkina pt. “Adsorption of palladium, platinum, and gold chloride complexes by carbon fibers with various structures”, Fibre Chemistry, 2008, 40, 365–375 mechanizm adsorpcji i redukcji chlorkowych jonów kompleksowych palladu (II) na powierzchni węgla, gdzie część kompleksu chlorkowego

palladu jest adsorbowana w postaci $PdCl_2$/C, natomiast znacząca część ulega redukcji tworząc materiał kompozytowy Pd/C. Adsorpcja $PdCl_2$ na węglu obejmuje cały obszar węgla, natomiast redukcja następuje głównie na powierzchni zewnętrznej węgla.

Sposób rozdziału platyny i palladu z roztworów wodnych zawierających jony chlorkowe, według wynalazku, polega na tym, że do roztworu wodnego, zawierającego jony chlorkowe oraz jony Pt (IV) i Pd (II) wprowadza się alkohol, zawierający od 1 do 4 atomów węgla, w ilości zapewniającej co najmniej dwukrotny nadmiar względem stężenia jonów Pt (IV), a następnie mieszaninę poddaje się reakcji fotochemicznej, polegającej na jej naświetlaniu promieniowaniem o długości fali z zakresu 190–900 nm, po czym roztwór poddaje się filtracji otrzymując metaliczną platynę oraz przesącz, zawierający jony palladu (II).

Jako alkohol stosuje się metanol.

Chlorkowe kompleksy Pt (IV) oraz Pd (II), znajdujące się w wodnych roztworach, pochłaniają światło z zakresu UV-Vis i ulegają wzbudzeniu, co powoduje wzrost ich reaktywności chemicznej.

P r z y k ł a d

Roztwór o pH = 3, zawierający jony $PtCl_6^{2-}$ o stężeniu 5 x 10^{-4} mol/l oraz jony $PdCl_4^{2-}$ o stężeniu 5 x 10^{-4} mol/l, jony Cl^- o stężeniu 1 x 10^{-3} mol/l oraz metanol o stężeniu 10%, naświetlano matrycą diodową emitującą promieniowanie o długości fali 375 ± 5 nm przy gęstości strumienia światła wynoszącej 517 mW/cm^2. W układzie zachodzi następująca reakcja chemiczna:

$$PtCl_6^{2-} + CH_3OH + 3H_2O + \underset{k}{\overset{hv}{\rightarrow}} Pt^0 + 6HCl + HCOOH + 2OH^-$$

Następnie po upływie 60 minut roztwór poddano filtracji, w wyniku której uzyskano fazę metaliczną, stanowiącą platynę oraz przesącz, zawierający jony kompleksowe palladu (II).

Analizy spektrofotometryczne wykazały brak kompleksu chlorkowego platyny (IV) w przesączu, a także brak zmiany stężenia kompleksu chlorkowego palladu (II), co potwierdza selektywny rozdział tych dwóch metali.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób rozdziału platyny i palladu z roztworów wodnych zawierających jony chlorkowe, **znamienny tym**, że do roztworu wodnego, zawierającego jony chlorkowe oraz jony Pt (IV) i Pd (II) wprowadza się alkohol, zawierający od 1 do 4 atomów węgla, w ilości zapewniającej co najmniej dwukrotny nadmiar względem stężenia jonów Pt (IV), a następnie mieszaninę poddaje się reakcji fotochemicznej, polegającej na jej naświetlaniu promieniowaniem o długości fali z zakresu 190–900 nm, po czym roztwór poddaje się filtracji otrzymując metaliczną platynę oraz przesącz, zawierający jony palladu (II).
2. Sposób rozdziału platyny i palladu, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alkohol stosuje się metanol.