



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233 893

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 02 06 83
(21) (PV 3963-83)

(51) Int. Cl.³ B 01 J 20/26;
C 01 G 55/00

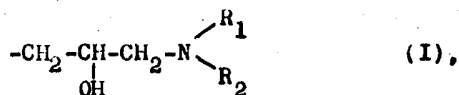
(40) Zveřejněno 13 08 84
(45) Vydáno 01 04 87

(75)

Autor vynálezu ŠVEC FRANTIŠEK ing. CSc., HŘEBEČ,
KÁLALOVÁ ELIŠKA doc. ing. CSc.,
KÁLAL JAROSLAV prof. ing. DrSc., PRAHA

(54) Sorbent pro separace platinových kovů z jejich směsí

Předmětem vynálezu je sorbent pro separace platinových kovů z jejich směsí, vyznačený tím, že obsahuje funkční skupiny obecného vzorce I



kde R_1 a R_2 značí různý nebo stejný alkyl s jedním až čtyřmi atomy uhlíku, navázané na uhlovodíkový polymerní řetězec methakrylátového typu. Způsob použití sorbentu pro separace platinových kovů spočívá v tom, že se směsný roztok solí platinových kovů při pH nižším než 1 upraveném roztokem kyseliny chlorovodíkové ponechá protékat sloupcem sorbentu se skupinami obecného vzorce I a po skončení sorpční periody se separují jednotlivé kovy zastoupené ve směsi postupnou elucí kyselinou dusičnou a chlorovodíkovou o koncentraci rostoucí až k 7 mol/l.

Vynález se týká sorbentu pro separace platinových kovů z jejich směsí tak, aby se získaly individuální chemické substance s co nejvyšší čistotou. Platinové kovy se v přírodě nacházejí zpravidla ve směsích; z nichž jednotlivé elementy je nutné separovat. Často se jedná o koncentráty odpadající při jiných výroбах, například při získávání zlata, nebo zbytky po zpracování použitých katalyzátorů atp. Celý problém separace jednotlivých kovů ze skupiny platiny navzájem je prastarý a souvisí s objevením unikátních vlastností těchto kovů. Proto také byla vynalezena celá řada různých metod sloužících k vzájemnému oddělování platinových kovů. Mezi novější patří například metoda popsaná v patentu jihoafrické republiky 72 05,489 a 75 02,093 spočívající v zahřívání směsi na teplotu přes 1300°C v proudu kyslíku, přičemž méně ušlechtilé kovy odtěkají a platinové se změní na oxidy a tavenina se smísí s hydroxidem sodným. Po vychladnutí se využije rozdílné rozpustnosti obsažených solí platinových kovů k jejich dělení. Jiná cesta, vhodná k dělení platiny a palladia spočívá v selektivní precipitaci komplexu platiny po smísení roztoku s peroxidem vodíku a roztokem amoniaku a je popsána v patentu jihoafrické republiky 72 5,490. Další možnost skýtá selektivní extrakce, když se nejprve kovové ionty s pomocí vyšších terciárních či kvarterních aminů převedou do s vodou nemisitelného rozpouštědla a z něho se extrakcí zředěnou kyselinou chloristou získá platina, extrakcí koncentrovaným roztokem pak palladium. Je možné též nejprve roztokem thiomočoviny extrahovat palladium a poté roztokem chloristanu nebo thiokyanátu platinu. Tyto cesty popisuje DOS 2 302 150. Dále je možné rozdělit směs platinových kovů též elektrolyzou v alkalickém prostředí při teplotě kolem 80°C jak popisuje DOS 2 731 698. Využívá se přitom postupné katodické redukce a anodické oxidační elektrolyzy při

postupném potenciálovém gradientu.

233 893

V poslední době se rovněž na poli dělení platinových kovů uplatňují polymerní sorbenty. Tak například britský patent č. 1 517 607 popisuje sorbent, jehož základní aktivní složku tvoří N-vinylmethylnpyrazol, vhodný pro platinové kovy. Dybczinsky (J. Radioanal. Chem. 1974, 262) popisuje rozdělovací koeficienty iridia, rhodia, platiny a palladia na silně bazickém anexu Dowex 1. Po sorpci lze diferencovanou elucí provést dělení. Djakonova (Ž. Prikl. Chim. (Leningrad) 1972, 45, 342) popisuje dělení směsí platinových kovů na vláknech, na nichž jsou zakotveny složité ligandy obsahující aminoskupiny.

Každá z uvedených metod má určité přednosti i nevýhody vůči ostatním. Tak například metody extrakční vyžadují mnohdy energeticky velmi náročné způsoby úpravy vstupní suroviny jindy použití rozpouštědel a méně běžných substancí. Při elektrolyze se rovněž spotřebovává mnoho energie. Výhodnější je tedy použití sorbentů. Primární předností je, že pracují při teplotě prostředí, nevyžadují zvláštní látky a průtok lze realizovat samospádem. Výše uvedené způsoby používající pryskyřice mají však rovněž některá omezení. Tak u Dowex 1 je na závadu zejména omezená stabilita kvarterní báze a náročné převádění použité pryskyřice do potřebného cyklu při regeneraci. V druhém případě pak složitý ligand omezuje reálnou možnost velkoobjemového využití. Obě nevýhody však překonává sorbent pro separaci platinových kovů z jejich směsí podle tohoto vynálezu. Předmětem vynálezu je sorbent pro separaci platinových kovů z jejich směsí, vyznačený tím, že obsahuje funkční skupiny obecného vzorce I



kde R_1 a R_2 značí různý nebo stejný alkyl s jedním až čtyřmi atomy uhlíku, navázané na uhlovodíkový polymerní řetězec methakrylátového typu. Způsob použití sorbentu pro separaci platinových kovů spočívá v tom, že se směsný roz-

tok solí platinových kovů při pH nižším než 1 upraveném roztokem kyseliny chlorovodíkové ponechá protékat sloupcem sorbentu se skupinami obecného vzorce I a po skončení sorpční periody se separují jednotlivé kovy zastoupené ve směsi postupnou elucí kyselinou dusičnou a chlorovodíkovou o koncentraci rostoucí až k 7 mol/l.

Z hlediska účinnosti separačního procesu je mimořádně důležité geometrické seskupení atomů kyslíku a dusíku ve funkční skupině I, která umožňuje vznik komplexů platinových kovů, navázaných na polymerní matici, tedy sorpci, avšak vzniklé sloučeniny jsou přitom nestejně stabilní a lze je tedy postupně desorbovat. Získají se tak roztoky obsahující pouze jediný z kovů obsažených v původní směsi. Elucí se sorbent současně regeneruje a může být opětovně použit v dalším cyklu. Předností sorbentu je rovněž velmi snadná výroba podle čs.a.o. 162 535 smísením dialkylaminu s kopolymerem obsahujícím epoxidové skupiny vyrobeném například podle čs.a.o. 175 112 a zahřátím směsi na teplotu 80 °C a vypráním nezreagovaného aminu vodou. Tyto operace lze snadno realizovat, neboť nevyžadují speciální zařízení, přičemž poslední z nich lze provést již v aparatuře v níž bude prováděno dělení. Vzhledem k jednoduchosti provedení dělení směsí platinových kovů, lze celý postup snadno automatizovat a při paralelním uspořádání několika kolon a odpovídajícím fázování i kontinualizovat.

Důležitým faktorem je složení roztoku, který se nechává vtékat při sorpční periodě do sloupce. Hlavní důraz je kladen na hodnotu pH, která nemá překročit jednotku, neboť jinak roztok obsahuje i komplexy jiných typů, u nichž je sorpce buď malá, nebo desorpce obtížná až nemožná a obojí vede k významným ztrátám cenných kovů. K potřebně nízké hodnotě se pH upraví roztokem kyseliny chlorovodíkové, protože v jiném případě by nebylo možné získat potřebné chlorokomplexy. Do sloupce se nechá vtéci tolik směsného roztoku, aby byla kapacita sloupce optimálně využita, což znamená méně než činí skutečná experimentálně ověřená kapacita, aby se předešlo průniku nesorbovaných kovů a jejich ztrátám. Desorpce jako hlavní dělicí proces se realizuje elucí kyselinou dusičnou o koncentraci 0,1 - 1 mol/l a posléze kyselinou chlorovodíkovou až do koncentrace 7 mol/l. Jednotlivé kovy se tímto způsobem převedou opět do roztoku, odkud je lze v pevné formě získat běžnými způsoby. Funkci

sorbentu i způsob jeho použití ilustrují následující příklady,

Příklad 1

Do kolony o světlosti 9 mm byl vsypán 1 g sorbentu získaného reakcí kopolymeru glycidylmethakrylát-ethylendimethakrylát s diethylaminem obsahující 2,3 mmol/g funkčních skupin 2-hydroxy-3-(N,N diethylamino)propylových. Výška sloupce činila 55 mm. Sloupcem bylo prolito 3 ml roztoku obsahujícího platinové kovy v koncentraci 1,65 mmol/l rhodia Rh, 0,37 mmol/l platiny Pt a 3,54 mmol/l palladia Pd. Přitom se v sorbentu zachytilo 3,51 mg Rh, 1,14 mg Pt a 5,9 mg Pd. Eluce Rh byla pak provedena 225 ml 0,1 mol/l HNO_3 , eluce Pt 150 ml 0,5 mol/l HNO_3 a poté 150 ml 1 mol/l HNO_3 a konečně eluce Pd 200 ml 5 mol/l HCl . Ve všech případech byl kov z kolony získán kvantitativně ve vysoké čistotě.

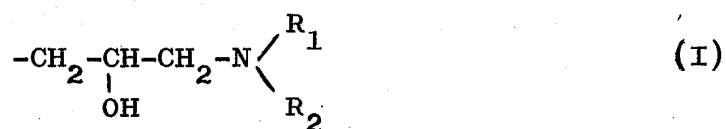
Příklad 2

Stejná kolona a sorbent jako v případě 1 byla prolita 30 ml roztoku jež obsahoval platinové kovy v koncentraci 0,58 mmol/l rhodia Rh, 0,60 mmol/l platiny Pt a 0,47 mmol/l palladia Pd. Přitom se zachytilo 1,16 mg Rh, 4,48 mg Pt a 2,08 mg Pd. Eluce Rh byla pak provedena 200 ml 0,1 mol/l HNO_3 , Pt 250 ml 0,5 mol/l a Pd 200 ml 5 mol/l HCl a 25 ml 7 mol/l HCl . Eluce všech kovů byla opět kvantitativní.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

233 893

1. Sorbent pro separace platinových kovů z jejich směsí, vyznačený tím, že obsahuje funkční skupiny obecného vzorce I



kde R_1 a R_2 značí různý nebo stejný alkyl s jedním až čtyřmi atomy uhlíku, navázané na uhlovodíkový polymerní řetězec methakrylátového typu.