

УДК 541.13; 661.892/088.8

Н. В. ГРУШИНА, М. Н. ЕГОРОВА, Р. Ш. НИГМЕТОВА, Б. Ю. НОГЕРБЕКОВ

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ (IV) ИЗ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИД АЛЮМИНИЯ

Представлены данные электрохимического восстановления платины (IV), полученные методом вольтамперометрии с треугольной разверткой потенциала в хлоридно-хлорнокислых электролитах, содержащих хлорид алюминия. Показано, что процесс в данных условиях протекает последовательно в две стадии. Первая стадия является необратимой, вторая – обратимой.

При извлечении платины из катализаторов Pt/Al₂O₃ различными методами [1–5] получают кислые растворы с низкой концентрацией платины и высоким содержанием хлорида алюминия. При электрохимическом выделении платины из таких растворов неизбежное совместное выделение водорода может существенно осложнить процесс и полноту извлечения ее из растворов. Для оптимизации условий необходимы сведения о кинетике и потенциалах электровосстановления Pt (IV) на платиновом электроде из различных электролитов.

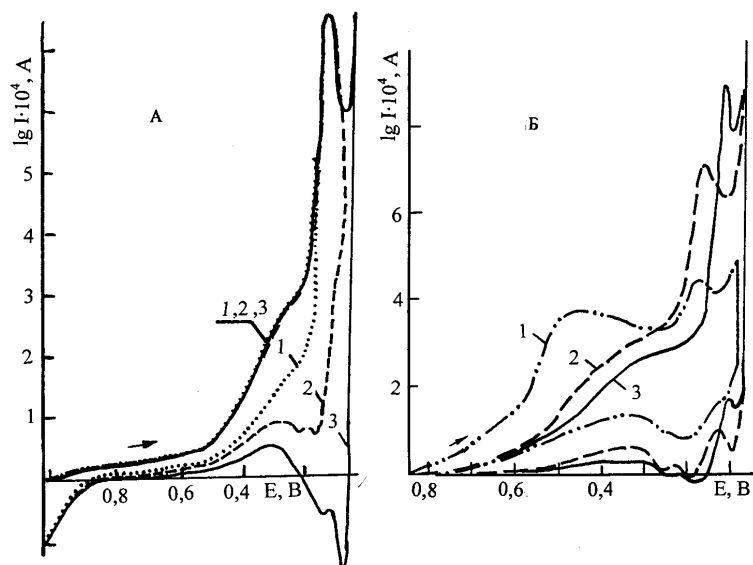
Вольтамперометрические исследования были проведены с использованием аппаратуры и методики [6], с изменением скорости развертки потенциала от 20 до 200 мВ·с⁻¹. Раствор содержал, моль·л⁻¹: 1·10⁻² – платинохлористоводородной кислоты, 0,1 – хлорида алюминия и 1,0 – хлорной кислоты при температуре 70 °С. Электрохимическое поведение платины (IV) сравнивалось с данными для растворов на фоне чистой хлорной кислоты и в присутствии избытка свободных ионов хлора [7]. Согласно обзорной информации [8, 9] в отсутствие избытка хло-

рид-ионов или малой их концентрации в сильноокислом растворе Pt(IV) присутствует главным образом в виде аквахлоридных комплексных ионов – [Pt(H₂O)₂Cl₄]⁰, а при высоком содержании соляной кислоты – в виде гексахлоридных анионов [PtCl₆]⁻².

Вольтамперограммы (рис. 1, А) имеют близко расположенные по потенциалам слабовыраженный пик тока I₁ восстановления Pt(IV) > Pt(II), пик тока I₂ электроосаждения Pt(II) > Pt⁰ и рост тока, отвечающий выделению молекулярного водорода. На анодной ветви вольтамперограмм имеются четкие пики окисления адсорбированного водорода (кривые 2, 3). Если поляризацию проводить до потенциалов полупика электроосаждения платины, то пики тока водорода не наблюдаются.

Зависимость потенциала пика тока I₁ от логарифма скорости развертки (рис. 2, прямая 2) имеет угловой коэффициент -200 мВ, что указывает на необратимость процесса. Потенциалы пика тока I₂ (рис. 2, прямая 2') не зависят от скорости развертки потенциала, что указывает на кинетику электроосаждения платины с диффузионным контролем.

Рис. 1. Вольтамперограммы электродных процессов на платине в растворах, содержащих, моль·л⁻¹: H₂PtCl₆ – 1·10⁻²; на фонах: А – 0,1 AlCl₃ + 1,0 HClO₄. Амплитуда поляризации электрода, В: 1 – 1,05; 2 – 1,0; 3 – 0,9; скорость развертки потенциала 20 мВ·с⁻¹; Б – 1 – 2,0 HClO₄; 2 – 0,1 HCl + 1,9 HClO₄; 3 – 1,0 HCl + 1,0 HClO₄; скорость развертки потенциала 50 мВ·с⁻¹



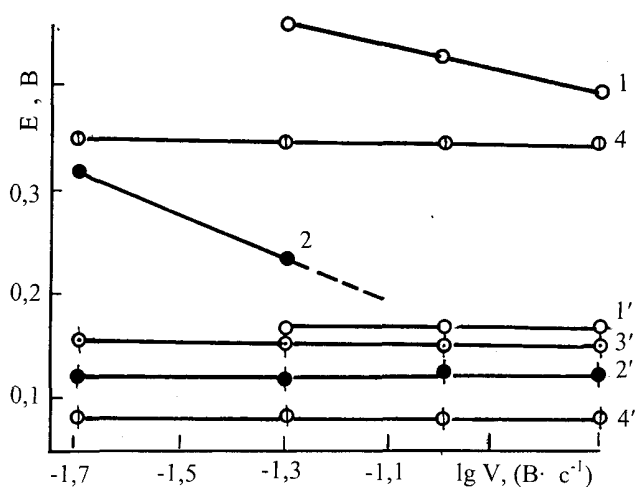


Рис. 2. Зависимость потенциалов пиков токов I_1 (1, 2, 4) и I_2 (1', 2', 3', 4') электровосстановления платины из $1 \cdot 10^{-2}$ моль·л $^{-1}$ раствора платинохлористоводородной кислоты от логарифма скорости развертки потенциала. Концентрация, моль·л $^{-1}$: 1, 1' - 2,0 HClO $_4$; 2, 2' - 0,1 AlCl $_3$ + 1,0 HClO $_4$; 3' - 0,1 HCl + 1,9 HClO $_4$; 4, 4' - 1,0 HCl + 1,0 HClO $_4$

Зависимость потенциала пика тока от логарифма скорости развертки потенциала для первой стадии электровосстановления аквахлоридных комплексов платины (IV) на фоне 2 моль·л $^{-1}$ HClO $_4$ (рис. 2, прямая 1) также указывает на необратимость процесса и характеризуется угловым коэффициентом -110 мВ.

Введение небольшого избытка свободных хлорид-ионов в хлорную кислоту существенно не влияет на ионное состояние платины в растворе [8, 9], однако потенциал тока восстановления I_1 резко сдвигается в катодном направлении (см. рис. 1, Б, кривая 2). Данное явление может быть обусловлено преимущественной адсорбцией ионов хлора на поверхности платинового электрода по сравнению с адсорбцией аквахлоридных комплексов Pt(IV). Восстановление гексахлоридных комплексов Pt(IV) наблюдается при еще большем сдвиге потенциала в катодном направлении (см. рис. 1, Б, кривая 3 и рис. 2, прямая 4). Под влиянием хлорида алюминия происходит более значительный сдвиг потенциала пика тока I_1 , чем это может быть обусловлено увеличением содержания свободных ионов хлора, вводимых с хорошо диссоциирующей солью. В результате при более катодных потенциалах токи I_1 в присутствии хлорида алюминия существенно выше, чем в других электролитах. Вероятно, акваионы алюминия воздействуют на строение двойного электрического слоя. При дальнейшем восстановлении платины до металла (токи I_2) отмечаются последователь-

ный сдвиг потенциала в катодную сторону и резкое возрастание токов при соответствующем росте концентрации свободных ионов хлора.

Аналогичная зависимость для электровосстановления гексахлоридных комплексов платины (см. рис. 2, прямые 4, 4') на фоне смеси 1,0 моль·л $^{-1}$ растворов хлорной и соляной кислот показывает постоянство потенциалов токов I_1, I_2 при изменении $\lg V$. При этом наблюдается значительный сдвиг в катодном направлении по сравнению с процессами на фоне хлорной кислоты. Следовательно, в случае как первой, так и второй стадий электровосстановления гексахлоридных комплексов платины процессы являются обратимыми, протекающими при менее положительных потенциалах.

Для раствора, содержащего хлорид алюминия, зависимости пиков токов I_1 и I_2 электровосстановления платины от корня квадратного из скорости развертки потенциала (рис. 3, прямые 4, 4') являются прямолинейными. Пики токов первой стадии значительно ниже, чем второй, что указывает на возможность прямого восстановления Pt(IV) до Pt 0 при потенциале пика тока I_2 . Сравнение величин пиков токов I_1 для растворов платинохлористоводородной кислоты на фоне 2 моль·л $^{-1}$ хлорной кислоты с данными для растворов, содержащих хлорид-ионы, показывает (рис. 3, прямые 1, 2, 3), что они увеличиваются незначительно, тогда как пики токов I_2 рез-

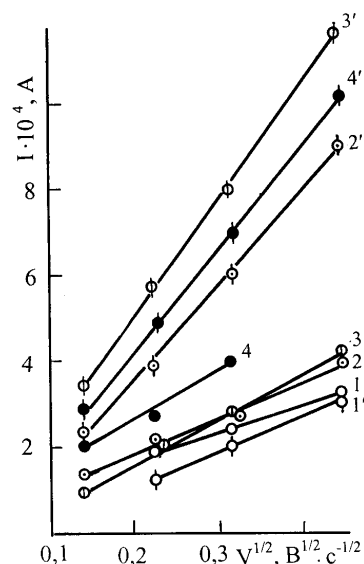


Рис. 3. Зависимость пиков токов I_1 (1, 2, 3, 4) и I_2 (1', 2', 3', 4') электровосстановления платины из $1 \cdot 10^{-2}$ моль·л $^{-1}$ раствора платинохлористоводородной кислоты от корня квадратного из скорости развертки потенциала. Концентрация, моль·л $^{-1}$: 1, 1' - 2,0 HClO $_4$; 2, 2' - 0,1 HCl + 1,9 HClO $_4$; 3, 3' - 1,0 HCl + 1,0 HClO $_4$; 4, 4' - 0,1 AlCl $_3$ + 1,0 HClO $_4$

ко возрастают с повышением концентрации ионов хлора в растворах (рис.3, 1', 2', 3').

Наблюдаемые величины токов I_2 являются суммарными и включают токи восстановления платины до металла и токи электровосстановления водорода. Доля тока восстановления платины по данным о выходах платины по току [10] составляет максимум 75% для хлоридных комплексов платины и достигает 80% в случае восстановления аквахлоридных ионов на фоне хлорной кислоты. Как видно по анодной ветви кривой 3 (см. рис. 1, А), выделение молекулярного водорода при развертке потенциала с амплитудой 1,05 В приводит к значительному включению водорода в катодный осадок. Наводораживание существенно ниже при конечном потенциале развертки в области спада тока I_2 , а при развертке до потенциала полупика I_2 пики окисления водорода не зарегистрированы.

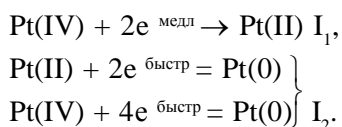
Значительное (в 2–4 раза) возрастание тока I_2 , связанное с наличием свободных ионов хлора, обусловлено ростом токов электроосаждения платины до металла, вклад совместного электровосстановления водорода в I_2 значительно ниже.

Токи электроосаждения платины значительно повышаются в присутствии хлорид-ионов в ряду электролитов:



Потенциалы пиков токов электроосаждения платины сдвигаются в катодном направлении при увеличении концентрации хлорид-ионов в растворах.

Процесс электровосстановления аквахлоридных комплексов платины (IV) из хлоридного алюминий-содержащего электролита на фоне 1 моль·л⁻¹ хлорной кислоты протекает последовательно:



Первая стадия восстановления Pt(IV) до Pt(II) характеризуется необратимостью и осложнена изменением строения двойного электрического слоя и состава приэлектродного слоя раствора, о чем свидетельствует высокий угловой коэффициент (-200 мВ) зависимости потенциала пика тока I_1 от логарифма скорости развертки. Вторая стадия отвечает быстрому восстановлению Pt(II) до металлической платины, а пик тока I_2 , вероятно, включает и прямое восстановление Pt(IV) до металла.

Электрохимическое концентрирование платины наиболее эффективно можно проводить в потенциостатических условиях или при регулируемом токе с контролируемым потенциалом $0,15 \pm 0,12$ В, соответствующим току от полупика до пика тока в алюминийсодержащем растворе, и $0,19 \pm 0,06$ В в случае хлоридно-хлорнокислых электролитов с различной концентрацией соляной кислоты. Возможно обратное использование отработанных электролитов в процессах извлечения платины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Меретуков М.А., Орлов А.М. *Металлургия благородных металлов*. М.: *Металлургия*, 1991. 416 с.
2. Ерофеев Б.В., Кутанов И.П., Ермоленко Е.Н., Белоусова Р.А. Об эффективности стадийного извлечения платины из алюмоплатинового катализатора // *Изв. АН БССР. Сер. хим. н.* 1981. № 3. С. 29-32.
3. Способ извлечения платины из отработанных катализаторов. РФ, П № 2103395, С 22В 11/00, 7/00, В 01J 23/96, з.9611866/02 от 18.09.96 // *БИ*. 1998. № 7.
4. Способ извлечения платины и палладия из отработанных катализаторов. Япония. П № 61-110731. Заявл. 05.11.84, № 59-233471, публ. 29.05.86. С 22В 11/04. Цит. по: *РЖМет*. 1987. 7 Г 294.
5. Letowski F.K., Distin P.A. Platinum and palladium recovery from spent catalysts by aluminium chloride leaching // *Recycle and Secondary Recovery Metals. Proc. Int. Symp. and Fall Extr. and Process. Met. Meet., Fort Lauderdale, Fla, Dec., 1-4, 1985 // Warendale, Pa, 1985, 735-745. Цит. по: РЖМет. 1987 7 Г 292.*
6. Егорова М.Н., Грушина Н.В. Электродные процессы на платине в растворах платинохлористоводородной кислоты на фоне 0,1 моль·л⁻¹ хлорной кислоты // *Изв. НАН РК. Сер. хим.* 2004. № 4. С.87-91.
7. Егорова М.Н., Грушина Н.В., Ногербеков Б.Ю. Электровосстановление Pt(IV) из хлоридно-хлорнокислых растворов // *Сб. докл. Международ. научно-практической конференции молодых ученых и специалистов. Алматы, 2003. С. 147-149.*
8. Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов. Л.: *Наука*, 1991. 248 с.
9. Буслеева Т.М., Симанова С.А. Состояние платиновых металлов в солянокислых и хлоридных водных растворах. Палладий, платина, родий, иридий // *Координационная химия*. 1999. Т.25, № 3. С.165-176.
10. Егорова М.Н., Грушина Н.В. Влияние хлорнокислых солей лития и натрия на электроосаждение платины // *Труды Первой международной конференции «Вопросы комплексной переработки сырья Казахстана»*. Алматы, 2003. С.236-239.

Резюме

Алюминий хлориды бар хлоридті хлоры электролитінде платинаның (IV) электро-химиялық тотықсыздануының вольтамперлік потенциалды үшбұрышты развертка әдісімен алынған мәліметтері берілген. Бірінші сатысы қайтымсыз, екіншісі – қайтымды.

*Институт органического катализа
и электрохимии им. Д. В. Сокольского МОН РК,
г. Алматы*

Поступила 10.02.2006 г.