

УДК 661.566:66.097.3:669.2

С.І. Авіна, канд. техн. наук,
О.Я. Лобойко, д-р техн. наук, проф.,
Нац. тех. ун-т "ХПІ"

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ НА ВІДНОВЛЕННЯ МЕТАЛІВ ПЛАТИНОВОЇ ГРУПИ

С.І. Авіна, О.Я. Лобойко. **Вплив технологічних параметрів на відновлення металів платинової групи.** Розглянуто переробку платиновмісного шламу виробництва неконцентрованої нітратної кислоти. Наведено кількісний склад шламу, зібраного з котла-утилізатора агрегата УКЛ-7. Обґрунтовано вибір комплексного відновлювача металів платинової групи. Встановлено залежності ступеня відновлення платиноідів від технологічних параметрів процесу.

Ключові слова: відновлення, шлам, метали платинової групи, нітратна кислота, солянокислий гідразин.

С.И. Авина, А.Я. Лобойко. **Влияние технологических параметров на восстановление металлов платиновой группы.** Рассмотрена переработка платиносодержащего шлама производства неконцентрированной азотной кислоты. Приведен количественный состав шлама, собранного из котла-утилизатора агрегата УКЛ-7. Обоснован выбор комплексного восстановителя металлов платиновой группы. Установлены зависимости степени восстановления платиноидов от технологических параметров процесса.

Ключевые слова: восстановление, шлам, металлы платиновой группы, азотная кислота, солянокислый гидразин.

S.I. Avina, A.Ya. Loboiko. **Influence of technological parameters on the recovery of platinum group metals.** Recycling of platinum-containing sludge of regular nitric acid production is considered. The quantitative composition of the sludge collected from the recovery boiler UKL-7 is adduced. The choice of a complex reducer of platinum group metals is grounded. The dependences of the reduction value of platinum group metals on the technological parameters of the process are established.

Keywords: recovery, sludge, platinum group metals, nitric acid, muriatic hydrazine.

В усіх індустріально розвинутих країнах світу нітратна промисловість є однією із провідних галузей, яка невинно розвивається та удосконалюється. Відомо, що практично єдиним промисловим способом отримання нітратної кислоти є контактне окиснення аміаку киснем повітря з наступним поглинанням отриманих оксидів нітрогену водою [1]. В процесі каталітичного окиснення аміаку до оксиду нітрогену II використовують каталізаторні сітки на основі металів платинової групи (платина, паладій, родій). В цьому процесі виникають безповоротні втрати металів платинової групи (МПП), які утворюються внаслідок зміни поверхні платиноїдних сіток, що здійснюється за рахунок хімічної та механічної ерозії [2].

Відсутність в Україні ефективної технології переробки платиновмісної вторинної сировини зумовило вивезення її за кордон для утилізації. Одним із перспективних джерел отримання металів платинової групи можуть бути промислові відходи цих металів, серед них: лом сіток; відпрацьовані каталізатори (виробництва нітратної кислоти, очистки викидних газів від NO_x, тощо); поглинальні маси, які використовують для уловлювання металів платинової групи; відходи виробництва (шлами, шлаки).

Для дослідження вибрано платиновмісний шлам, який було вилучено із котла – утилізатора виробництва неконцентрованої нітратної кислоти під тиском 0,716 МПа.

Важливе значення має хімічний та фазовий склад шламу, загальні фізичні властивості, умови проведення каталітичного процесу окиснення аміаку (температура, пробіг сіток та ін.), які впливають на кількість та структуру платиновмісного шламу.

Склад шламу досліджувався на лазерному мас-спектрометрі ЕМАЛ-2 і рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М, встановлено, що в ньому міститься: 7,82 — платини; 1,56 — паладію, 0,09 % мас. — родію.

Проведений дериватографічний аналіз шламу на дериватографі F. Paulik, I. Paulik, L. Erdey фірми MOM (Угорщина) показав, що в межах від 283 до 1273 К відбуваються три процеси. Перший — ендотермічний, пов'язаний з видаленням фізично зв'язаної води із платиноїдного шламу нітратного виробництва. Цей процес починається при 373 К і закінчується при 443 К. Втрата ваги при цьому становить близько 3 %. Другий процес — екзотермічний. Починається при 613 К і практично закінчується при 693 К. При цьому має місце алотропний перехід $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та їх розклад. Це також підтверджується результатами рентгенографічного аналізу. Втрата ваги зразка шламу складає близько 1 %. Третій процес — ендотермічний, пов'язаний з розкладанням PdO до металевого паладію. Цей процес проходить в межах температур від 1093 до 1183 К і супроводжується втратою ваги близько 4 %.

Для вилучення платиноїдів із платиновмісного шламу виробництва нітратної кислоти пропонуються такі стадії [3]:

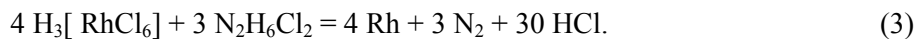
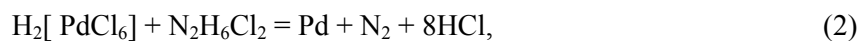
- магнітна сепарація;
- випал сировини;
- кислотне розчинення;
- розчинення у суміші кислот;
- комплексне відновлення платиноїдів;
- прожарювання осаду.

Після кислотного розчинення платиновмісного шламу 20 % хлоридною кислотою при співвідношенні T:P = 1:4, температурі 363 К і часі контактування 20 хв утворюється концентрований платиновмісний осад, що складається: Pt — 19,25; Pd — 5,08; Rh — 0,54; C — 1,76; Al — 16,4; Si — 25,85; Cr — 10,3; Ti — 3,74; Mg — 0,62; Fe — 10,46 % мас.

Розчинення МПГ проводили сумішню нітратної кислоти з концентрацією 76 % мас. та хлоридної кислоти з концентрацією 34 % мас. у співвідношенні 1:3. Встановлено, що при температурі 363 К, часі контактування 90 хв і при співвідношенні T:P = 1:5 ступінь розчинення платиноїдів складає 99,6 — 99,7 %. Елементний склад шламу після розчинення: Pt — 0,01; Pd — 0,01; Rh — 0,03; C — 2,36; Al — 33,14; Si — 46,47; Mg — 1,26; Fe — 15,46 % мас.

Стадія відновлення металів платинової групи із концентрованого розчину, який отримали на попередній стадії з платиновмісних шламів, є основною для технології рекуперації втрат платиноїдного каталізатора. Для цього доцільно використовувати такий відновлювач, який би досить повно дозволив їх відновити. Але проблема полягає в тому, щоб підібрати його з точки зору максимальної відповідності технологічним та екологічним вимогам.

Аналіз арсеналу реакцій, які використовує світова практика для відновлення платини, паладію і інших платиновмісних сполук, та одержані експериментальні результати досліджень свідчать про те, що найбільш придатним для цієї стадії є використання розчину солянокислого гідразину [4]. Реакції, за якими відбувається відновлення металів платинової групи, такі:



Відомо, що процес відновлення (осадження) платиноїдів за допомогою солянокислого гідразину вивчено недостатньо. Про можливість використання осаджувачем для платиноїдів солянокислого гідразину згадується в літературі без розгляду особливостей проведення технологічного процесу та його режимів.

Солянокислий гідразин розчиняється у воді в будь-яких співвідношеннях, що дозволяє заздалегідь готувати розчини з концентрацією від 5 до 25 % мас. і дозовано вводити до реакційної зони за допомогою найбільш простого об'ємного дозатора.

Процес відновлення платиноїдів за допомогою солянокислого гідразину вивчено недостатньо. Про можливість використання як відновлювача для платиноїдів солянокислого гідразину, згадується в літературі без розгляду особливостей проведення технологічного процесу та його режимів.

Кінетика процесу відновлення металів платинової групи вивчалася шляхом встановлення залежності ступеня відновлення платиноїдів від часу, співвідношення солянокислого гідразину до платиноїдів (Pt, Pd, Rh) та температури.

Експериментальні дані вивчення процесу відновлення платиноїдів

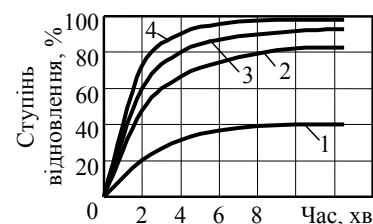
Час, с	Ступінь відновлення платиноїдів, %				
	Співвідношення солянокислого гідразину до платиноїдів, моль/моль				
	1,2	2,3	3,0	4,6	6,4
120	63,05	68,25	73,67	75,04	75,16
240	72,14	80,10	82,49	84,28	89,34
360	80,20	86,80	87,82	90,51	93,60
480	84,20	90,30	90,65	94,62	94,82
600	87,20	91,60	92,65	99,62	99,64
720	87,20	91,60	92,65	99,62	99,65

Як видно із таблиці, час відновлення металів платинової групи змінювався від 2 до 12 хв при співвідношенні солянокислого гідразину до платиноїдів від 1,2 до 6,4 моль/моль. Отримані дані свідчать про те, що ступінь відновлення платиноїдів збільшується залежно від часу реакції та збільшення співвідношення більше, ніж 4,6 моль/моль практично не впливає на процес, тому його підвищення є технологічно недоцільним.

При використанні співвідношення солянокислого гідразину до платиноїдів 1,2...3,0 моль/моль отримано дрібнодисперсний осад платинових металів, який дуже ускладнював фільтрацію розчину. Цей факт обґрунтовується тим, що частина отриманих конгломератів осаду мають розміри, що дорівнюють розмірам пор фільтрувального паперу даного стандарту ("біла стрічка"). Під час фільтрації такого роду дрібнодисперсних частинок осаду значну роль відіграють капілярні явища, які сприяють утриманню вологи в середині частинок за рахунок капілярних сил в порах і тим самим погіршується видалення вологи із осаду. Також встановлено, що цього можна уникнути, що підтверджується експериментальними даними, якщо використовувати співвідношення солянокислого гідразину до платиноїдів, яке становить 4,6 моль/моль. Здається, при такому співвідношенні процес фільтрації відбувається повільно, вода омиває частинки осаду, осад складається з укрупнених агломератів, що дає можливість не забивати пори фільтрувального паперу.

Для досягнення повноти відновлення платиноїдів найбільш оптимальним варіантом є здійснення процесу при рН 2...4, при цьому присутні в розчині хлориди кольорових металів та феруму не гідролізуються з випаданням в осад. Межі значень рН обумовлені тим, що при величині рН нижче, ніж 2, падає ступінь вилучення платинових металів із розчину, а при збільшенні більш ніж 4 відбувається погіршення фільтрування осаду за рахунок утворення гідроксиду феруму (III). Для підтримання рН процесу відновлення металів платинової групи використовували 25 % мас. водний розчин аміаку, для всіх експериментів він був однаковий і складав 2...3.

На основі отриманих експериментальних даних побудовано графічні залежності ступеня відновлення металів платинової групи від часу та температури процесу, при цьому співвідношення дорівнює 4,6 моль/моль, що відповідає 18 % розчину солянокислого гідразину (див. рисунок). Аналіз графічних даних показав, що підвищення температури процесу на 60 К призводить до збільшення ступеня відновлення платиноїдів, що містяться в осаді після випалу, та кислотного розчинення не менш як на 30 %.



Залежність ступеня відновлення платиноїдів від часу контактування при температурі 303 (1); 323 (2); 343 (3); 363 К (4)

Такий показник, в свою чергу, свідчить про те, що підвищені температури сприяють більш повному відновленню вихідних речовин за більш короткий проміжок часу. Це можна пояснити тим, що обмінна реакція утворення платиноїдів відповідно до хімічних реакцій (1)...(3) спочатку проходить дуже швидко, тому після змішування вихідних реагентів швидкість досягнення хімічної рівноваги визначається швидкістю переходу молекул платиноїдів, що утворились, у тверду фазу. Аналізуючи дані рисунка, можна зробити висновок, що, наприклад, протягом 10 хв можна досягти максимального ступеня відновлення платиноїдів, який складає 99,6 % за даних умов. Подальше збільшення часу не приводить до його підвищення.

Здійснення процесу відновлення металів платинової групи за умов оптимального технологічного режиму дало можливість отримати осад. Він був досліджений за допомогою рентгенофазового аналізу, що дозволило встановити, в яких сполуках перебувають метали платинової групи.

Результати мас-спектрального аналізу осаду показали, що після відновлення він містить в собі: Pt — 94,14; Pd — 5,26; Rh — 0,28; Al — 0,04; Si — 0,06; Cr — 0,07; Fe — 0,15 % мас.

Таким чином, в ході проведеного експерименту встановлено, що ступінь відновлення металів платинової групи розчином солянокислого гідразину становить 99,6 % при часі осадження 10 хвилин і в співвідношенні солянокислого гідразину до платиноїдів 4,6 моль/моль при температурі 358...363 К.

Література

1. Технологія зв'язаного азоту / Л.Л. Товажнянський, О.Я. Лобойко, Г.І. Гринь та ін.; під ред. О.Я. Лобойко. — Харків: НТУ "ХП", 2007. — 536 с.
2. Караваев, М.М. Каталитическое окисление аммиака / М.М. Караваев, А.П. Засорин, Н.Ф. Кleshchev. — М.: Химия, 1983. — 232 с.
3. Авіна, С.І. Утилізація шламу, що містить метали платинової групи / С.І. Авіна, О.Я. Лобойко, І.І. Гончаров // Зб. наук. пр. Дніпродзержин. держ. техн. ун-ту: Техн. науки. — Дніпродзержинськ, 2008. — С. 51 — 52.
4. Гинзбург, С.И. Аналитическая химия платиновых металлов / С.И. Гинзбург, Н.А. Езерская, И.В. Прокофьева. — М.: Наука, 1972. — 613 с.

References

1. Tovazhnianskyi, L.L. Tekhnolohiia zviazanoho azotu [Bound nitrogen technology] / L.L. Tovazhnianskyi, O.Ya Loboiko, H.I. Hryn and others; edited by O.Ya. Loboiko. — Kharkiv, 2007. — 536 p.
2. Karavaev M.M. Kataliticheskoe okislenie ammiaka [Catalytic oxidation of ammonia] / M.M. Karavaev, A.P. Zazorin, N.F. Kleshchev. — Moscow, 1983 — 232 p.
3. Avina, S.I. Utylizatsiia shlamu, shcho mistyt metaly platynovoi hrupy [Disposal of sludge containing metals of platinum group] / S.I. Avina, O.Ya. Loboiko, I.I. Honcharov // Zb. nauk. pr. Dniprodzerzhyn. derzh. tekhn. un-tu: Tekhn. nauky. [Coll. of sci. papers of Dneprodzerzhinsk State Tech. Univ. Technical science] — Dniprodzerzhynsk, 2008 — pp. 51 — 52.
4. Ginzburg S.I. Analiticheskaya khimiya platinovykh metallov [Analytical chemistry of platinum metals] / S.I. Ginzburg, N.A. Yezerskaya, I.V. Prokof'eva. — Moscow, 1972. — 613 p.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Одес. нац. політехн. ун-ту Кожухар В.Я.

Надійшла до редакції 7 жовтня 2013 р.