

В.Ф. Варгалоук, В.А. Полонский, В.П. Федаш

Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАТИНЫ ИЗ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Досліджена можливість електролітичного виділення платини з відпрацьованих каталізаторів. Розроблені та випробувані конструкція електролізу і параметри його роботи в циклічному режимі.

Отработанные катализаторы являются важным источником получения таких драгметаллов (ДМ), как платина, палладий, родий. На переработку в качестве сырья поступают катализаторы химии, нефтехимии, автомобильные нейтрализаторы выхлопных газов, а также брак и отходы производства перечисленных материалов. Сырье перерабатывается при условии, что массовая доля ДМ составляет не менее 0,05 %.

Катализаторы представляют собой пористые керамические гранулы. Материал основы гранул состоит из оксида алюминия, силикатов или алюмосиликатов. В процессе изготовления основа пропитывается растворами, содержащими ДМ, сушится и обрабатывается водородом для образования металла. В зависимости от вида материала основы и его пористости распределение драгметалла на носителе может быть различным: поверхностным или объемным.

Отработанный катализатор АП-64, использованный в исследованиях, имеет объемную пропитку платиной, содержание платины в катализаторе – 0,573 %, причем ее распределение неравномерное. Результаты измерения электрического сопротивления показали, что распределение содержания платины у поверхности и в объеме гранул различно и колеблется в широком интервале (40–200 МОм).

В качестве керамической основы катализатора АП-64 используется низкотемпературная модификация оксида алюминия, которая достаточно быстро разрушается в кислой среде. Это приводит к резкому снижению степени извлечения ДМ в процессе переработки. Таким образом, обеспечение устойчивости основы гранул является первоочередной задачей.

Приемлемым для практического использования может считаться такой электрохимический способ переработки катализаторов, который обеспечит степень извлечения ДМ не ниже 98,5 % от их исходного содержания. Массовая доля ДМ в полученном катодном осадке должна быть не ниже 50 %.

Эта задача должна решаться путем исследования и выбора наиболее оптимальных параметров, которые могут влиять на степень извлечения ДМ из катализаторов: конструкции электролизера, материала применяемых электродов, ионного состава раствора, температурного и токового режимов.

По химическому составу основа гранул представляет собой γ модификацию оксида алюминия Al_2O_3 . Эта форма является низкотемпературной, сравнительно активной и нестойкой в кислой среде. Для ее стабилизации нами был применен обжиг катализатора при температуре 1220 °С в течении 3–5 минут.

Анализ литературных данных [1–3] и результатов проведенных нами исследований [4] показывает, что только при наличии сильных окислителей (таких как $NOCl$, Cl_2 и др.) возможен перевод ДМ в раствор. Таким образом, при проектиро-

вании электролизера основное внимание мы уделили процессу генерации на аноде активного хлора и оптимизации условий его подвода к поверхности платины, находящейся в порах носителя.

Следует отметить, что при электролизе на аноде возможно образование как хлора, так и кислорода. Полезной является реакция образования активного хлора, необходимого для растворения ДМ. Поэтому обычно в качестве материала анода используют либо окиснорутениевые либо графитовые электроды, на которых перенапряжение выделения хлора гораздо ниже, чем кислорода. В качестве анодного материала нами был выбран графит. Это обусловлено тем, что графит легко обрабатывается механически и устойчив при высоких температурах и токовых нагрузках, в то время как окиснорутениевый за счет слабой адгезии активной массы на титановой основе часто выходит из строя.

На катоде происходят процессы выделения водорода и восстановления ионов ДМ. В качестве катодного материала мы выбрали титан, перенапряжение выделения водорода на котором большое, в то время как перенапряжение выделения платины незначительно.

С целью создания оптимальной конструкции электролизера нами были проведены исследования в ячейках различного вида. За исходную характеристику различия в конструкции было принято горизонтальное и вертикальное расположение электродов друг относительно друга.

В конструкции, являющейся аналогом промышленной установки, имел место горизонтальный поток электролита от анода к катоду. В связи с наличием застойных зон, а также из-за сложности поддержания температурного режима и заданной скорости протока электролита от использования этой конструкции мы отказались. Очевидно, застойные зоны будут отсутствовать, либо их объем будет незначительным при вертикальном расположении электродов. Поэтому нами был сконструирован и изготовлен электролизер, схема которого представлена на рисунке.

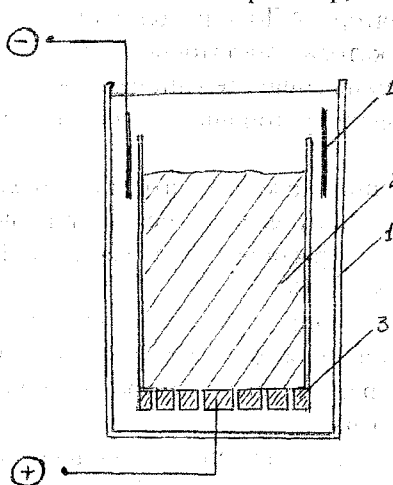


Рис. Схема электролизера вертикальной конструкции: 1 - электролизер, 2 - камера засыпки катализатора, 3 - перфорированный графитовый анод, 4 - кольцевой титановый катод

Кольцевой титановый катод (площадь $0,24 \text{ дм}^2$) в чехле из хлориновой ткани был одет на пластиковый цилиндр с донным перфорированным графитовым анодом (площадь $0,12 \text{ дм}^2$). В цилиндр поверх анода засыпалось $40,0 \text{ г}$ прокаленных гранул. Объем электролита - 130 мл . Катодная плотность тока составляла $0,8 \text{ А/дм}^2$, анодная - 2 А/дм^2 . Как показали эксперименты, такие плотности тока вполне достаточны для интенсивного проведения анодного процесса и позволяют получать качественный осадок платины на катоде.

При низких объемных плотностях тока концентрация ионов платины в растворе небольшая и на катоде образуется рыхлый порошкообразный осадок. Поэтому необходимо поддерживать объемную плотность тока на уровне $0,5-1,0 \text{ А/л}$. Это способствует более интенсивной прокачке раствора через насып-

ной объем катализатора, что, в свою очередь, позволяет отказаться от механического перемешивания.

Протекающие при электролизе процессы можно представить следующим образом: выделяющийся на графитовом аноде хлор, проходя через слой катализатора, находящегося в растворе соляной кислоты, окисляет платину, переводя ее в комплексные анионы $[PtCl_4]^{2-}$ и $[PtCl_6]^{2-}$. Перемещаясь с потоком раствора к верхней части электролизера, эти ионы попадают в катодную зону, где происходит их восстановление выделяющимся водородом до атомов металла с последующей кристаллизацией на катоде. Далее электролит опускается вниз и через перфорации анода подсасывается в камеру засыпки катализатора, где процесс повторяется. Очень важным является обеспечение оптимальной скорости циркуляции раствора, при которой растворение платины из катализатора и ее осаждение на катоде пройдут наиболее полно.

С целью определения возможности многократного использования электролита в процессе его длительной эксплуатации было проведено пять циклов электролиза в одном и том же растворе со свежими порциями катализатора. После каждого цикла электролиза отбирались пробы раствора и гранул для определения содержания платины. Анализы выполнялись по общепринятым методикам [5]. Убыль массы рабочего раствора компенсировалась введением части чистого электролита.

В таблице приведены данные, характеризующие эффективность процесса извлечения платины в первых пяти циклах электролиза.

Таблица

Содержание платины в гранулах и растворе после проведении циклов электролиза №1 – №5

№ цикла	Масса гранул до электролиза, г	Масса сухих гранул после электролиза, г	Массовая доля платины в гранулах, %	Остаточная масса платины в гранулах, г	Степень извлечения платины, %	Содержание платины в растворе, %
1	40,0	33,4	0,0077	0,0026	98,87	0,0063
2	40,0	35,8	0,0024	0,0009	99,61	0,0022
3	40,0	36,6	0,0024	0,0009	99,61	0,0018
4	40,0	35,9	0,0730	0,0262	88,60	0,0085
5	40,0	36,8	0,0150	0,0055	97,60	0,0091

Требуемый уровень степени извлечения (98,5 %) достигается в течение первых трех циклов. Для сохранения столь высокой эффективности процесса извлечения платины электрохимическим способом в последующих циклах требуется либо замена рабочего раствора, либо его регенерация.

Анализ катодного осадка показал наличие в нем 87,15 % платины, что намного превышает нижний допустимый предел (50 %).

Библиографические ссылки

1. Ямпольский А.М. Электролитическое осаждение благородных и редких металлов / А.М.Ямпольский – Л., 1977 – 86 с.
2. Хотянович С.И. Электроосаждение металлов платиновой группы / С.И. Хотянович. – Вильнюс, 1976 – 136 с.
3. Каданер Л.И. Электроосаждение металлов платиновой группы / Л. И. Каданер, Т.В.Слюсарская, Е.В.Чумак // Итоги науки и техники. Электрохимия. – М., 1984. – Т. 21, № 5 – С. 176-227.

4. Варгалюк В.Ф. Исследование электрохимического поведения платины в водных и диметилформамидных растворах / В.Ф.Варгалюк, В.А.Полонский, Н.В. Кондратюк // Вісник Дніпропетр. ун-ту. – Хімія. – 2003. – Вип.9. – С.8–12
5. Гинзбург С.И. Аналитическая химия платиновых металлов / С.И.Гинзбург, Н.А.Езерская, И.В.Прокофьева – М., 1972 – 602 с.

Надійшла до редколегії 12.01.09

УДК 544.6

В. Ф. Варгалюк, Е. А. Плясовська

Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ФОРМУВАННЯ $\text{Sn}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ ОКСИДНОЇ ПЛІВКИ НА ОЛОВІ

Здійснено електрохімічне формування змішаного $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ оксидного шару на поверхні олова шляхом введення в лужний електроліт для анодної обробки олова титанвмісної добавки. Досліджені захисні властивості отриманих плівок, відзначено їх суттєве покращення у порівнянні з покриттями, сформованими в лужних розчинах без добавок. Запропонований метод для керування співвідношенням кисневих сполук титану та стануму в оксидній плівці за допомогою різних режимів електролізу.

Завдяки тому, що останнім часом тонкошарові плівки оксидів неблагородних металів широко використовуються як каталізатори та фотокаталізатори в багатьох галузях промисловості (синтез неорганічних речовин, екотехнології [2] тощо), зростає зацікавленість у нових методах їх формування, які б дозволяли керувати властивостями та складом таких плівок.

Фотокаталізатори та газочутливі сенсори на основі оксидів стануму та титану формують здебільшого золь-гель методом [8; 9], при цьому утворюються наночастинки складу $\text{Sn}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ із структурою рутилу. Електрохімічне отримання оксидних шарів змішаного складу, які містять TiO_2 , здійснюється, як правило, на поверхні титанових сплавів [7].

До основи нашого дослідження була поставлена задача розробки електрохімічного методу формування змішаного $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ оксидного шару на поверхні олова та регулювання його властивостей шляхом змінення складу електроліту і режиму електролізу.

Задача вирішувалась введенням у лужний електроліт титанвмісної добавки. Досліджуваний інтервал концентрацій лугу складав від 0,1 до 1,0 М, а титанвмісної добавки в перерахунку на титан – від 10^{-3} до 10^{-4} М. Використання КОН замість натрієвого лугу дозволило збільшити розчинність добавки. Досліджувалися два режими анодного окислення олова – одно- та двохступеневий. Стосовно розчинів КОН, які не містять добавок, вказаний метод описаний в [2].

Присутність Титану в отриманих оксидних плівках виявлялася спектрофотометричним методом: попередньо окиснену в тих чи інших умовах олов'яну пластину площею 20 см^2 вносили до 2н розчину сульфатної кислоти до повного розчинення поверхневого шару і проводили спектрофотометричні вимірювання за методикою [6].

Як видно з потенціодинамічних кривих (рис.1) додання до електроліту титанвмісної речовини не змінює загальної форми і, Е-кривої, однак максимум анодного