

В.П. Федаш, Н.В. Стец

Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара

РАЗРАБОТКА СПОСОБА СТАБИЛИЗАЦИИ КЕРАМИЧЕСКОЙ ОСНОВЫ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ДРАГМЕТАЛЛОВ

З метою досягнення оптимальних параметрів електролітичного виділення платини з відпрацьованих катализаторів розроблено спосіб стабілізації керамічної основи.

Проблема извлечения металлов из отходов никогда не теряет актуальности [1]. Особенно это касается получения драгметаллов из вторичного сырья – отработанных деталей и материалов. Одним из наиболее перспективных методов извлечения металлов является электрохимический, поскольку он позволяет эксплуатировать рабочий раствор в циклическом режиме, тем самым резко уменьшая отходы производства (в 10–50 раз).

Однако при использовании электрохимического способа извлечения металлов платиновой группы (МПГ) из отработанных катализаторов [2] применяется горячий (80–90 °С) и достаточно концентрированный (10–20 %) раствор соляной кислоты. В таких условиях керамическая основа катализаторов с оксидноалюминиевым наполнителем начинает интенсивно растворяться и быстро теряет механическую прочность. Это приводит к разрушению гранул катализатора до состояния мелкодисперсной суспензии и делает невозможным извлечение МПГ электролизом. Снижение температуры раствора или концентрации кислоты приемлемо только в случае катализаторов, содержащих более активный металл, например, палладий.

С целью обеспечения возможности использования указанного способа извлечения МПГ применительно к оксидноалюминиевым платиновым катализаторам нами были опробованы различные приемы стабилизации керамической основы (физические и химические). Использовался отработанный катализатор марки АП-64. Он представляет собой смесь гранул и их фрагментов цилиндрической формы диаметром 2÷3 мм и длиной 2÷10 мм. Цвет от светло- до темно-серого.

О характере распределения металла в гранулах можно судить по их электрическому сопротивлению. Измерения, проведенные многофункциональным прибором DT9208A показали, что между торцами цилиндров величина электрического сопротивления находится в пределах:

светлые гранулы	–	> 200 МОм
серые гранулы	–	150÷200 МОм
темные гранулы	–	40÷80 МОм

Как видно, содержание металла в гранулах колеблется в широком диапазоне.

Проверка на устойчивость керамической основы гранул к действию горячего раствора (80 °С) соляной кислоты дала следующие результаты:

10 % HCl – через 3,5 часа начинается механическое разрушение гранул; через 5–6 часов они полностью теряют форму, превращаясь в однородную массу;

- 2,5 % HCl – механическое разрушение гранул отмечается через 5 часов; переход в бесформенную массу завершается через 6–7 часов;
- 1 % HCl – гранулы через 12 часов прогревания сохраняют свою форму, однако под воздействием даже небольших механических нагрузок легко деформируются;
- 25 % NaCl – гранулы через 12 часов прогрева полностью сохраняют свои механические свойства.

После завершения таких обработок был проведен анализ растворов на содержание в них ионов алюминия и железа по методикам, изложенным в [3]. Оказалось, что содержание хлоридов алюминия и железа (продуктов растворения керамической основы) в растворах прямо пропорционально исходной кислотности.

По валовому содержанию ионов Al^{3+} и Fe^{3+} мы смогли определить скорость химического растворения алюмосиликатов. Полученные зависимости представлены на рис.1 и рис.2. Обе они значительно отличаются от соответствующих теоретических функций, что обусловлено с одной стороны пористостью материала, а с другой – его неоднородностью (часть керамики блокирована платиной).

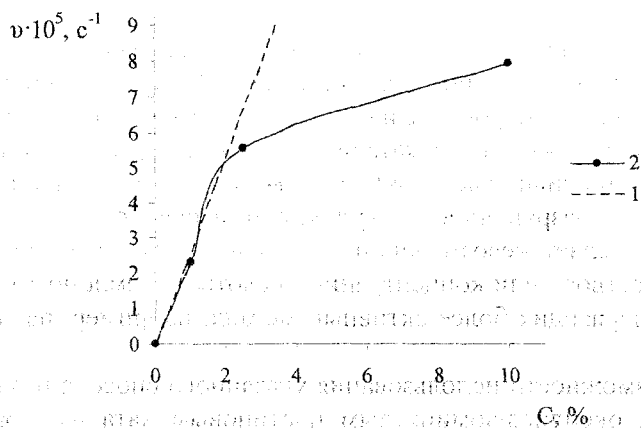


Рис.1. Зависимость скорости растворения керамической основы катализатора от концентрации соляной кислоты (80 °С): 1 – теоретическая (реакция первого порядка); 2 – экспериментальная для катализатора АП-64

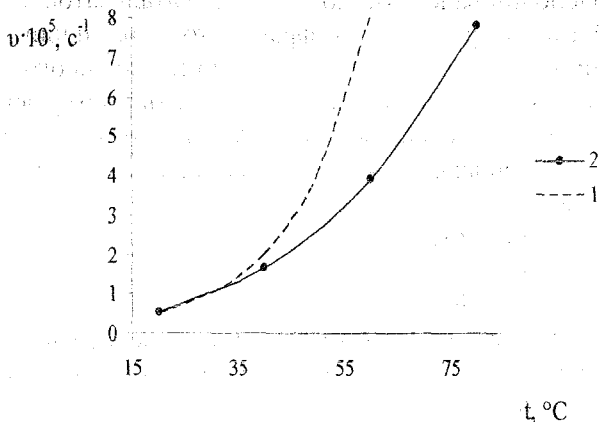


Рис.2. Зависимость скорости растворения керамической основы катализатора от температуры в 10 % HCl: 1 – теоретическая ($\gamma = 2$); 2 – экспериментальная для катализатора АП-64

Тем не менее, сама по себе скорость растворения основы является параметром, позволяющим объективно оценивать эффективность разрабатываемых способов стабилизации керамики, что и было нами использовано в дальнейших исследованиях.

Мы опробовали три принципиально разных способа воздействия на алюмосиликат.

Солевая пассивация

Суть данной операции состоит в следующем. Исходный катализатор погружают в насыщенный раствор NaCl . После завершения газовой выделения из пор и заполнения всего объема катализатора рассолом, его извлекают и помещают в ванну промывки. Экспозиция продукта в горячей (80°C) воде длится 30–40 секунд. Далее катализатор помещают в рабочий раствор соляной кислоты. Под действием HCl происходит высаливание кристаллов NaCl во всех внутренних порах. Такое блокирование поверхности алюмосиликата индифферентными кристаллами NaCl обеспечивает его защиту от взаимодействия с кислотой. При этом наружный слой, в котором размещена платиновая чернь, остается доступным для хлора. В результате обработанный таким способом продукт приобрел достаточную химическую и механическую прочность, однако при осуществлении технологического цикла электрохимического извлечения платины выход не превышал 80 %.

Более точный подбор времени промывки гранул в воде может повысить выход платины, однако при этом не исключается шламообразование из-за разрушения верхнего слоя гранул, постепенно освобождающегося в электролизере от платины. Кроме того, анализ распределения платины по объему гранул указывает на ее присутствие и во внутренних слоях, которые блокирует соль. Таким образом, здесь ожидаемый выход платины, очевидно, не достигнет даже 90 %.

Химическая пассивация

В данном случае мы воспользовались тем обстоятельством, что реакция химического растворения основы является обратимой. Поэтому для её подавления в рабочий раствор в исходном состоянии требуется поместить необходимое количество продукта реакции. В нашем объекте таким продуктом является хлорид алюминия:

Результат: переход от концентрированной соляной кислоты к смеси $\text{HCl} + \text{AlCl}_3$ в виде рабочего раствора позволил обеспечить сохранность гранул катализатора в течение всего технологического цикла их электрохимической обработки. Степень извлечения платины составила 80 %.

Для практической реализации последнего метода необходимо с одной стороны более точно определить оптимальный состав смеси $\text{HCl} + \text{AlCl}_3$, а с другой – обеспечить благоприятное протекание катодного процесса. Следует отметить, что последующее опробование такого раствора в циклическом режиме дало отрицательные результаты. Раствор постепенно становился вязким, требовалось все большее время для обеспечения извлечения платины и при этом все сильнее разрушались гранулы. Это обстоятельство делает невозможным использование метода химической пассивации в циклическом режиме.

Обжиг

Высокотемпературный обжиг катализатора проводился при 1200°C , достаточной для перехода непрочной γ -формы оксида алюминия в высокопрочную α -форму [4]. Обжиг длился 2 часа. Потеря массы в виде летучих фракций составила 1,5 %.

Результат. Обожженный продукт приобрел необходимую химическую и механическую прочность. Даже его кипячение в 20 % HCl не вызывает какого-нибудь заметного разрушения керамики.

Степень извлечения платины составила 94÷96 %. Переход от обжига в воздушной среде к обжигу в инертной атмосфере может повысить выход платины до показателя порядка 99 %.

Микроскопический анализ среза гранул после воздействия на них высокой температуры (более 1200 °C) показал, что при длительном обжиге (более одного часа) происходит срастание кристаллов оксида алюминия. Это блокирует часть каналов доступа реагента к платине, расположенной внутри катализатора.

Варьирование времени экспозиции образцов в печи, при температуре выше 1200 °C позволило установить оптимальный режим их термообработки. Поскольку процесс перекристаллизации после достижения образцом температуры перехода 1200 °C осуществляется в течение нескольких секунд, лимитирующим фактором в данной технологической операции является распространение тепла от стенок печи вглубь насыпи катализатора.

В отличие от ранее проводимого двухчасового обжига при 1200 °C, рекомендуется использовать минимальное время выдержки гранул: при температуре 1220 °C 3–5 минут.

Анализ эффективности различных способов стабилизации алюмосиликатной основы катализаторов типа АП-64 позволил остановиться на его высокотемпературном обжиге.

Библиографические ссылки

1. Ситтиг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов / М.Ситтиг – М., 1985 – 408 с.
2. Пат. 2198947 Россия МПК⁷ С 22 В 11/00, 3/04, 7/00 Способ извлечения благородных металлов – №2000123379/02 Заявл.12.09.2000; Опубл. 20.02.2003 //Бюл.№2.
3. Пршибил Р. Аналитическое применение этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений / Р. Пршибил. – М., 1975 – 531 с.
4. Рипан Р. Неорганическая химия / Р.Рипан, И.Четяну. – М., 1972. – Т.1. – 560 с.

Надійшла до редколегії 12.01.09

УДК 546.92

Г.В. Бондаренко, О.О. Чернушенко, Л.А. Задорожня

Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара

КОМПЛЕКСИ ПЛАТИНИ (II) З СУЛЬФУРВІСНИМИ АМІНОКИСЛОТАМИ (обзорна стаття)

Дано узагальнення літературних джерел по комплексним сполукам платини (II) з сульфурвісними амінокислотами.

На протязі практично всього розвитку координаційної хімії увагу дослідників привертають сполуки типових комплексоутворювачів – Платини (II) і Паладію (II) [1; 2]. На їхній основі розробляються і вдосконалюються загальні теоретичні положення, такі, як закономірність будови і властивості комплексів, взаємний вплив