

**С.І. АВИНА, І.І. ГОНЧАРОВ**, канд. техн. наук, **Н.Б. МАРКОВА, О.В. КОБЗЄВ**, канд. техн. наук, НТУ "ХПІ", м. Харків, Україна

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОСАДЖЕННЯ МЕТАЛІВ ПЛАТИНОВОЇ ГРУПИ З ПЛАТИНОВМІСНОГО ШЛАМУ ВИРОБНИЦТВА НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ**

В статті розглянуто та обґрунтовано можливість утилізації платиновмісного шламу азотнокислотного виробництва. Наведено кількісний склад шламу, зібраного з поверхні котла-утилізатора, що містить в собі метали платинової групи, та абсорбційної колони. Запропоновано осаджувач для вилучення металеві платини із шламів.

The possibility of the utilization of platinum containing wastes of nitric acid production is grounded. Quantitative contents of the wastes containing platinum group metals from the surface of boiler-utilizator and absorption column is given. In this article contents of wastes with platinum group metals and choose sedimentator for metal platinum obtaining are made.

В усіх індустріально розвинутих країнах світу нітратна промисловість, на сьогоднішній день, є однією із провідних галузей, яка невпинно розвивається та удосконалюється. Відомо, що в теперішній час 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, яка здійснюється за рахунок хімічної та механічної ерозії [2].

Осадження МПП починається на стінках контактного апарату безпосередньо під каталізаторними сітками, тобто в нижній його частині, там де утворюються ці втрати. Потім, їх осадження відбувається на зовнішній поверхні трубок котла-утилізатора, а також в газоходах і окиснювачі, теплообмінниках, абсорбційній колоні та сховищі нітратної кислоти. Кількість платиноїдів (рис. 1), які вилучають з апаратів є показником інтенсивності їх осадження з нітрозних газів.

Аналізуючи графічні дані рис.1, можна зробити висновок, що найбільша кількість металів платинової групи осаджується в котлі-утилізаторі, окиснювачі та абсорбційній колоні, тобто у тих місцях, які мають найбільшу поверхню і в середньому складає 0,04 г/т  $\text{HNO}_3$ , а найменша кількість їх 0,004 г/т  $\text{HNO}_3$  виявлена на сховищі нітратної кислоти.

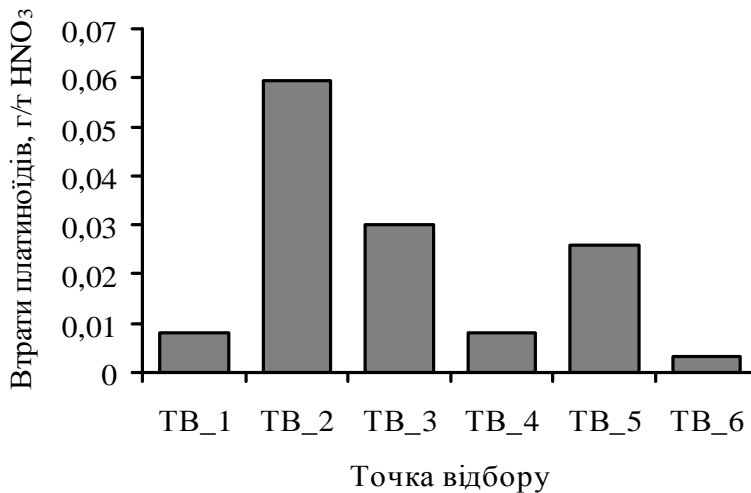


Рис. 1. Діаграма розподілу втрат платиноїдів по технологічній схемі виробництва нітратної кислоти:

ТВ\_1 – контактний апарат; ТВ\_2 – котел-утилізатор;  
ТВ\_3 – окиснювач; ТВ\_4 – підігрівач хвостових газів;  
ТВ\_5 – абсорбційна колона; ТВ\_6 – сховище нітратної кислоти.

Кількісний вміст платиноїдів у шламі, зібраного із котла-утилізатора, визначався нами атомно-абсорбційним методом та лазерною мас-спектрометрією [3].

Ці дані свідчать про те, що в шламі міститься (мас. %): 7,82 – платини; 1,56 – паладію, 0,09 – родію.

Для вилучення платиноїдів із шламу нами на основі проведених лабораторних досліджень пропонуються наступні стадії [4]:

- 1) випал сировини;
- 2) вилуговування в кислоті;
- 3) розчинення у суміші кислот;
- 4) осадження платини;
- 5) прожарювання осаду платиноїдів.

Основною стадією вилучення МПГ із зібраного платиновмісного шламу являється стадія осадження із концентрованого розчину, який був отриманий у суміші нітратної та хлоридної кислот.

На основі аналізу наукових джерел, а також методів, які використовує світова практика для відновлення платини, паладію і інших платиновмісних сполук та одержані нами експериментальні результати попередніх досліджень свідчать про те, що найбільш придатним для цієї стадії в якості осаджувача доцільно використовувати розчин солянокислого гідразину [5].

Реакція за якою відбувається відновлення металів платинової групи, протікає згідно рівняння:



де  $\text{M}_e$  – метали платинової групи.

На основі отриманих експериментальних даних побудовано графічні залежності (рис. 2) ступеня осадження металів платинової групи від часу та температури процесу.

Аналіз графічних даних показав, що підвищення температури процесу з 303 К до 363 К призводить до збільшення ступеня осадження платиноїдів, які містяться в шламі нітратного виробництва не менш як на 30 %.

Такий показник, в свою чергу, свідчить про те, що підвищені температури сприяють більш повному осадженню вихідних речовин за більш короткий проміжок часу.

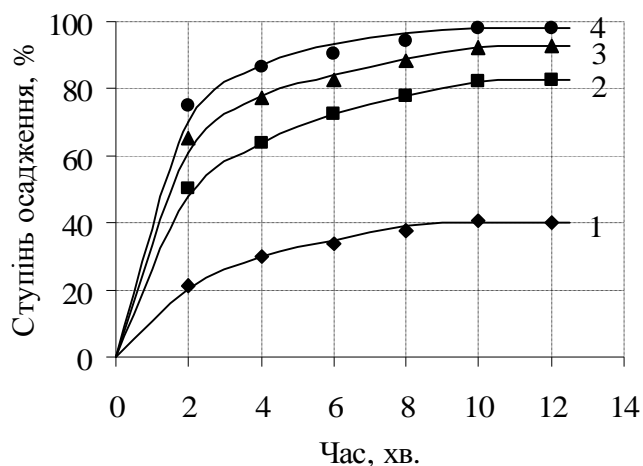


Рис. 2. Залежність ступеня осадження платиноїдів від часу при температурі:  
1 – 303 К; 2 – 323 К; 3 – 343 К; 4 – 363 К.

Це можна пояснити тим, що обмінна реакція осадження платиноїдів відповідно до хімічної реакції (1) спочатку проходить дуже швидко на протязі 4-х хвилин, тому після змішування вихідних реагентів швидкість досягнення хімічної рівноваги визначається швидкістю переходу молекул платиноїдів, що утворились, у тверду фазу, тому час проведення процесу осадження являється важливим технологічним показником, що впливає на повноту осадження одержаних металів платинової групи.

Як слідчить із рис. 2 протягом 10 хвилин можна досягти максимального ступеня осадження платиноїдів, який складає 99,6 % при даних умовах. Подальше збільшення часу не призводить до його підвищення [6].

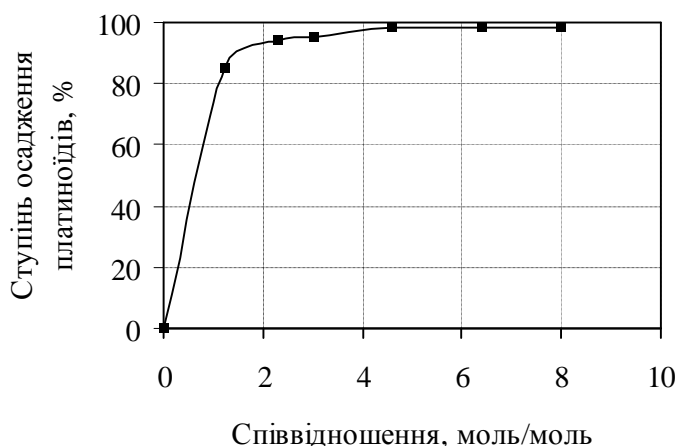


Рис. 3. Залежність ступеня осадження платиноїдів від співвідношення при часі 10 хвилин.

Залежність ступеня осадження платиноїдів від співвідношення моля солянокислого гідразину до молю платиноїдів наведено на рис. 3.

Аналізуючи графічні дані, можна зробити висновок, що підвищення співвідношення до значення, яке складає більше ніж 4,6 моль/моль практично не впливає на процес, тому його надмір являється технологічно недоцільним.

Також були проаналізовані кінетичні характеристики осадження платиноїдів шляхом оброблення експериментальних даних, які стосуються ступеня осадження металів платинової групи і встановлено, що швидкість описується кінетичним рівнянням першого порядку.

На основі температурної залежності константи швидкості процесу розрахована енергія активації, яка складає  $E = 13$  кДж/моль.

Таким чином, в ході проведених експериментів, встановлено, що ступінь осадження металів платинової групи із шламу азотнокислого виробництва розчином солянокислого гідразину складає 99,6 % при часі, який дорівнює 10 хвилин і в співвідношенні солянокислого гідразину до платиноїдів 4,6 моль/моль.

**Список літератури:** **1.** *Товажнянський Л.Л.* Технологія зв'язаного азоту. / [Л.Л. Товажнянський, О.Я. Лоюйко, Г.І. Гринь та ін.]; под. ред. О.Я. Лобойко. – Х.: НТУ "ХП", 2007. – 536 с. **2.** *Караваев М.М.* Каталитическое окисление аммиака / М.М. Караваев, А.П. Засорин, Н.Ф. Клещев. – 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 // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету. Технічні науки. – 2008. – С. 51 – 52. **4.** *Авіна С.І.* Вилучення платиноїдів із шламу у виробництві азотної кислоти / С.І. Авіна, О.Я. Лобойко, І.І. Гончаров: збірник статей III міжнародної науково-практичної конференції ["Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення"], (Алушта, 10-14 вересня 2007) / М-во охорони навколишнього середовища України та ін. – Х.: Райдер. – 2007. – С. 56 – 57. **5.** *Гинзбург С.И.* Аналитическая химия платиновых металлов / С.И. Гинзбург, Н.А. Езерская, И.В. Прокофьева. – М.: Наука, 1972. – 613 с. **6.** *Авіна С.І.* Переробка платиновмісного шламу виробництва неконцентрованої нітратної кислоти / С.І. Авіна, О.Я. Лобойко, І.В. Багрова: збірник тез IV Української науково-технічної конференції [« Сучасні проблеми технології неорганічних речовин»], (Дніпродзержинськ , 16-18 жовтня 2008) / М-во освіти і науки України. – Дніпродзержинськ: Дніпродзержинський державний технічний університет, 2008. – С. 167.

*Надійшла до редколегії 22.03.10*