

Ф.І. Цюпко, М.М. Ларук, Й.Й. Ятчишин, В.М. Срібний
 Національний університет "Львівська політехніка",
 кафедра аналітичної хімії

ВДОСКОНАЛЕННЯ ГІДРОМЕТАЛУРГІЙНОГО МЕТОДУ ВИЛУЧЕННЯ МЕТАЛІВ ПЛАТИНОВОЇ ГРУПИ З ВІДПРАЦЬОВАНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

© Цюпко Ф.І., Ларук М.М., Ятчишин Й.Й., Срібний В.М., 2011

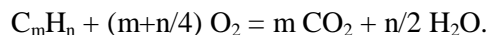
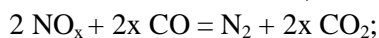
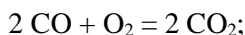
Досліджено та вдосконалено гідрометалургійне вилучення металів платинової групи з відпрацьованих каталізаторів, що ґрунтується на їх кислотній екстракції та подальшому афінажі.

Ключові слова: гідрометалургія, метали платинової групи, афінаж.

The process of hydrometallurgical exception of metals of platinum group from the used catalysts was investigational and improved. This method of exception is based on acid extraction and affinate metals of platinum group.

Key words: hydrometallurgy, metals of platinum group, affinage.

Основним забруднювачем повітря в містах є автомобільний транспорт. Для зменшення шкідливого впливу на довкілля автомобілі обладнують каталітичними нейтралізаторами, які призначені для очищення вихлопних газів від токсичних компонентів: чадного газу (CO), оксидів азоту (NO_x) та неспалених вуглеводнів (C_mH_n):



Під час експлуатації активність нейтралізаторів знижується за рахунок часткового руйнування тонкого каталітичного шару, який нанесений на поверхню керамічного носія, а також через закоксування та «отруювання» каталітичних центрів на основі металів платинової групи (МПП): – Pt, Pd, Rh. У відпрацьованих каталізаторах, як правило, міститься 1–3 г/кг МПП [1], які в розвинутих країнах вилучають гідрометалургійним [2] або пірометалургійним [3] методами для повторного використання. Сьогодні в Україні не налагоджено утилізації відпрацьованих автомобільних каталізаторів з метою одержання з них металів, які можуть бути повторно використані.

Тому метою роботи було вдосконалення гідрометалургійного методу вилучення МПП з відпрацьованих каталізаторів, який заснований на кислотній екстракції та афінажі цих дорожочинних металів.

Метали платинової групи нерівномірно розподілені в об'ємі керамічного носія каталізатора. Вони сконцентровані лише в тонкому (50 мкм) поверхневому шарі на основі γ-оксиду алюмінію, який нанесений на внутрішні канали (комірки) монолітного носія на основі кордієриту (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂). Тому для вивільнення МПП з мікропор і покращення процесу їх вилучення ми вважали доцільним попередньо розчинити γ-оксид алюмінію в кислих та лужних середовищах та оцінити ступінь його відмивання.

Для дослідів було взято три порції по 100 г розмеленого каталізатора. Ці наважки кип'ятили протягом 1 год у 20 %-х розчинах відповідно: хлоридної і фторидної кислот та гідроксиду натрію. Кількість реагентів у всіх випадках була однаковою – 0,75 моль. Після охолодження розчини профільтрували, а осаді промили водою. З кожного фільтрату відібрали по 1 мл розчину і визначили кількість відмитих солей алюмінію та інших домішок (табл. 1).

Осад двічі послідовно обробили під час кип'ятіння традиційним способом – «царською горілкою» (сумішшю кислот HCl і HNO₃ у співвідношенні 3:1) для розчинення платинових металів.

Одержані кислотні екстракти відфільтрували, випарили до "вологих солей", потім до залишку додали невелику кількість хлоридної кислоти і повторно випарили. Процедуру додавання кислоти і випаровування повторили кілька разів до припинення виділення бурих газів. Залишок розчинили в 30 мл 0,1 М НСІ, профільтрували, перенесли в колби місткістю 50 мл, довели 0,1 М хлоридною кислотою до мітки та визначили в них вміст платини і паладію методом амперометричного титрування [4] (табл. 2).

Таблиця 1

Визначення ступеня попереднього відмивання солей алюмінію та інших металів після оброблення 100 г каталізатора розчинами кислот та лугу

Показники	Реагенти		
	НСІ	HF	NaOH
Загальний об'єм відфільтрованого розчину, мл	400	460	1100
Об'єм відібраної проби, мл	1	1	1
Маса розчину до сушіння, г	1,0565	1,0578	1,0692
Маса залишку після сушіння, г	0,0663	0,0100	0,0192
Сухий залишок солей Al та ін. металів, %	8,9	0,95	1,8
Відмито солей Al та ін. металів, г	26	4,6	21

Таблиця 2

Вплив попереднього оброблення відпрацьованого каталізатора на вихід МПГ за гідрометалургійного методу вилучення

№ з/п	Попереднє оброблення	Параметр	
		Вміст Pt, мас. %	Вміст Pd, мас. %
1	НСІ	0,1259	0,0497
2	NaOH	0,1213	0,0459
3	HF	0,1198	0,0382
4	Без попереднього оброблення	0,1146	0,0364

Як видно з табл. 1 і 2, хлоридна кислота забезпечує максимально відмивання від оксиду алюмінію і підвищує вихід Pt і Pd. Крім того, встановлено, що одночасно з оксидом алюмінію відмиваються домішки заліза, свинцю та нікелю, які, очевидно, потрапляють в каталізатор під час його експлуатації та демонтажу. Проте найістотніша перевага попереднього промивання за допомогою розчину хлоридної кислоти полягає в тому, що «царська горілка» у разі вилучення МПГ вже не екстрагує ці небажані компоненти, а лише дороговітні метали. Це істотно зменшує об'єми кислот і тривалість екстракції, а також ліквідує спінювання екстракту під час його упарювання до «вологих солей».

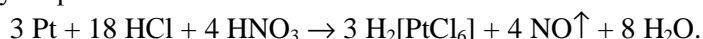
З врахуванням одержаних результатів було здійснено спробу подальшого вдосконалення гідрометалургійного методу вилучення МПГ з відпрацьованого автомобільного каталізатора з метою зниження частки нітратної кислоти в складі «царської горілки» майже до стехіометрично необхідної. Це дало б можливість ліквідувати стадію упарювання кислотного екстракту до «вологих солей» та знизити кількість викидів оксидів азоту.

Для дослідження такого варіанта було взято 5 наважок розмеленого каталізатора по 100 г, які в подальшому кип'ятили в 300 г 20 %-ї хлоридної кислоти протягом 1 год. Після відстоювання хлориднокислого розчину його відділили декантуванням. При цьому з маси каталізатора відмились заважаючі розчинні компоненти в кількості ~25 мас. % (в основному, хлорид алюмінію, а також солі заліза, свинцю і нікелю) (табл. 3).

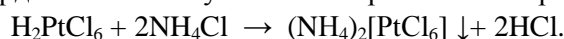
Середній вміст металів, розчинних в HCl у відпрацьованих автомобільних каталізаторах

Метал	Вміст у відпрацьованих каталізаторах, г/кг кат.	Джерело надходження елементу
Al	12,5	γ-оксид алюмінію – шар на поверхні керамічного носія
Pb	8,0	бензин, в якому є присадка тетраетил свинцю
Fe	1,76	корпус з нержавіючої сталі, в якому міститься каталізатор
Ni	0,17	

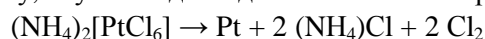
До пастоподібного відмитого залишку додали незначну кількість концентрованої азотної кислоти з розрахунку 0,5–1,0 мл на 100 г вихідного каталізатора, перемішали та нагріли на водяній бані при 80–95 °С протягом 1 год. Далі пасту помістили в сушильну шафу, де витримали 1 год при 250 °С. Таке нагрівання необхідне для завершення реакції кислот з платиновими металами та розкладання надлишку нітратної кислоти:



Після цього до охолодженої маси додали 500 мл 0,1 М хлоридної кислоти і кип'ятили одержану суміш із зворотним холодильником протягом 1 год. Хлориднокислий розчин МПГ відфільтрували, залишок тричі промили водою по 50 мл, об'єднані фільтрати упарили до об'єму 100 мл та осадили гексахлордіаміноплатину насиченим розчином хлориду амонію:



Відфільтрований осад разом з фільтрувальним папером помістили у доведений до постійної маси тигель, в якому прожарили гексахлордіаміноплатину протягом 1 год. в муфельній печі при 800 °С і одержали чисту платину, яку охолодили до кімнатної температури та зважили:



До фільтрату, який залишився після осадження платини, додали 10 мл 4 %-го спиртового розчину диметилглюксиму і після повного осадження сполуки паладію осад відфільтрували, прожарили при 800 °С в атмосфері водню і зважили. У табл. 4 наведені результати дослідження впливу умов проведення окремих стадій процесу на ступінь вилучення платини і паладію в % щодо кількостей, одержаних в п. 1 табл. 2.

Таблиця 4

Вихід металів платинової групи залежно від умов попередньої кислотної обробки відпрацьованих автомобільних каталізаторів

№ з/п	Об'єм азотної кислоти, мл	Температура бані, °С	Температура в печі, °С/ Час витримки, год	Ступінь вилучення, %	
				Pt	Pd
1	0,5	90	300/2	99,5	98,6
2	1,0	90	300/2	99,8	99,0
3	0,5	80	250/2	98,4	97,5
4	0,5	95	300/1	99,6	98,3
5	0,5	95	350/1	99,8	98,7

Як видно з одержаних даних, максимальний ступінь вилучення МПГ досягається в досліді № 2. Отже, нами встановлено оптимальні умови процесу вилучення, який відрізняється від відомих, невеликою витратою окиснювача – нітратної кислоти. Це покращує екологічні та економічні показники, тому що практично ліквідується виділення оксидів азоту та значно знижується кількість використаних кислот. Крім того вдосконалена методика вилучення істотно зменшує енергетичні затрати порівняно з «класичним» методом з кількаретовим обробленням каталізатора концентрованими розчинами суміші кислот, які потім необхідно упарювати до вологих солей, щоб позбутися азотної кислоти перед стадією відновлення МПГ.

Отже, переваги запропонованої методики полягають в тому, що звичну кількарзову кислотну екстракцію замінено на такі стадії:

- попереднє відмивання каталізатора від γ -оксиду алюмінію;
- проведення розчинення платини і паладію на поверхні керамічного носія лише «зволоженого» кислотами;
- прожарювання реакційної маси з метою видалення надлишку нітратної кислоти;
- подальше відмивання сполук МПГ з поверхні каталізатора розбавленою HCl.

Висновки: 1. Вивчено вплив попереднього відмивання каталізатора від γ -оксиду алюмінію на вихід металів платинової групи. 2. Вперше показана можливість значного зниження витрати нітратної кислоти (в 50–100 разів) при використанні стадій ощадного кислотного оброблення каталізатора та подальшого нагрівання до температури 250 °C. 3. Встановлена економічна перевага вдосконаленого методу гідрометалургійного вилучення металів платинової групи та покращення його екологічних показників.

1. Цюпко Ф.І., Срібний В.М., Ятчишин Ю.Й. Утилізація відпрацьованих автомобільних каталізаторів // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2003. – № 488: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 6–9. 2. Сенишин М.С., Цюпко Ф.І., Ларук М.М., Ятчишин Ю.Й. Вплив ступеня помолу відпрацьованих авто каталізаторів на вихід металів платинової групи // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2006. – № 553: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 31–35. 3. Цюпко Ф.І., Ларук М.М., Ятчишин Ю.Й., Сенишин М.С. Пірометалургійний метод вилучення металів платинової групи з автокаталізаторів // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2010. – № 677: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 3–6. 4. Ятчишин Ю.Й., Сенишин М.С., Цюпко Ф.І., Ларук М.М. Амперометричне визначення металів платинової групи у відпрацьованих автомобільних каталізаторах // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2009. – № 644: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 39–43.

УДК 539.232

П.Й. Шаповал¹, В.В. Кусьнеж², Ю.Й. Ятчишин¹, Г.А. Ільчук², Р.Р. Гумінілович¹
Національний університет “Львівська політехніка”,
¹кафедра аналітичної хімії,
²кафедра фізики

ТОНКІ ПЛІВКИ $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se}_2)$ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

© Шаповал П.Й., Кусьнеж В.В., Ятчишин Ю.Й., Ільчук Г.А., Гумінілович Р.Р., 2011

Методом хімічного осадження з водного розчину одержано тонкі плівки $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se}_2)$. Встановлено елементний склад, морфологію поверхні та оптичні властивості отриманих покриттів.

Ключові слова: тонкі плівки, $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se}_2)$, хімічне осадження.

The $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se}_2)$ thin films were obtained from aqueous solutions by chemical deposition. The composition, surface morphology and optical properties of obtained coatings were studied.

Key words: thin films, $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se}_2)$, chemical deposition.

Постановка проблеми. Багатокомпонентні напівпровідникові сполуки зі структурою халькопіриту $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ (A^{I} -Cu, Ag; B^{III} -Al, Ga, In; C^{VI} -S, Se, Te) привертають постійну увагу дослідників через великі потенційні можливості їх застосування як поглинаючого шару під час створення вискоелективних тонкоплівкових сонячних елементів [1]. Це зумовлено кількома