

Ф.І. Цюпко, М.М. Ларук, Й.Й. Ятчишин, М.С. Сенишин,
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра аналітичної хімії

ПІРОМЕТАЛУРГІЙНИЙ МЕТОД ВИЛУЧЕННЯ МЕТАЛІВ ПЛАТИНОВОЇ ГРУПИ З АВТОКАТАЛІЗАТОРІВ

© Цюпко Ф.І., Ларук М.М., Ятчишин Й.Й., Сенишин М.С., 2010

Досліджено процес пірометалургійного вилучення металів платинової групи з автомобільних каталізаторів. Для цього вивчено вплив природи металів-колекторів (Cu, Pb, Zn, Hg, Ga) та температури процесу на вихід металів платинової групи. Показана можливість використання рідких металів – галію та ртуті для низькотемпературного пірометалургійного вилучення платини, паладію і родію з відпрацьованого каталізатора. Встановлено економічну перевагу у використанні рідких металів галію та ртуті для вилучення металів платинової групи.

Ключові слова – нейтралізатори вихлопних газів автомобілів, пірометалургія, метали платинової групи, метал-колектор, афінаж.

The process of pirometallurgy exception of metals of platinum group is investigational from motor-car catalyts. For this purpose influence of nature of metals-collectors (Cu, Pb, Zn, Hg, Ga) and temperature of process is studied on the output of metals of platinum group. The shown possibility of the use of liquid metals – Gallium and Mercury is for the low temperature pirometallurgy exception of platinum, palladium and rhodium from an exhaust catalyts. The set economic advantage is in the use of liquid metals of Gallium and Mercury for the exception of metals of platinum group.

Keywords – neutralizators of exhaust-gass of cars, pyrometallurgy, metals of platinum group, metal-collector, affinage.

Впровадження технологічних процесів одержання нейтралізаторів вихлопних газів та їх утилізації вимагає розроблення методів вилучення металів платинової групи (МППГ) з відпрацьованих каталізаторів та відходів їх виробництва. Будова й властивості керамічного каталітичного блока дають змогу застосувати піро- або гідрометалургійний процес переробки цієї вторинної сировини [1, 2]. Пірометалургійний метод вилучення платинових металів (високотемпературна металоекстракція) зводиться до плавки суміші порошоків каталізатора та металу колектора (Pb, Cu, Ni, Zn, Fe, Ag та ін.) в присутності легкоплавких флюсів (бура, кріоліт, хлориди і сульфід кальцію і натрію тощо). Відомо [2], що у присутності сульфідної, оксидної і металеві фаз платинові метали концентруються у металевій. За вмісту 0,01—1,0 % платинового металу, він заміщає в кристалічній решітці сплаву атоми нікелю або міді, не утворюючи самостійних кристалічних структур. У такий спосіб отримують сплав, що містить 2–50 % платинових металів, які в подальшому вилучають відомими методами. Тобто здійснюється концентрування платинових металів і значно спрощується та прискорюється технологія переробки каталізаторів.

З відпрацьованих каталізаторів платину і паладій можна вилучати плавкою на мідний сплав [3]. Для шлакування тугоплавкого оксиду алюмінію в шихту вводять вапно і плавиковий шпат (CaF₂), а для утворення колекторної фази — порошок мідь. Плавку ведуть за температури 1500—1550 °С. Мідний сплав, в якому концентруються платинові метали, направляють в афінаж. Шлаки з невисоким вмістом благородних металів повертають на переробку.

Значні труднощі виникають під час переробки коміркових каталізаторів, що є вогнетривкими матеріалами, плавкими за температур понад 1500 °С (кордієрит, магнезит). Після попереднього розмелювання вони можуть перероблятися на свинцевий сплав за великих кількостей оборотних легкоплавких шлаків. Благородні метали при цьому концентруються у свинцевому сплаві. Подібний спосіб описаний в прикладі патенту [4]. У ньому огарок окислювального випалення анодного шламу, що містив шляхетні метали (%): Pd – 0,65; Pt – 0,16; Au – 0,04, в кількості 100 г змішали з 250 г гранульованого хлористого кальцію CaCl₂ (з температурою плавлення 772 °С), 20 г глету PbO і вуглецевим матеріалом (нафтовим коксом). Отриману суміш у графітовому тиглі нагрівали в муфельній печі до температури 950 °С і витримували за цієї температури протягом 30 хв. Після охолодження виділили металеву донну фазу свинцю масою 18,1 г із вмістом благородних металів (%): Pd – 3,31; Pt – 0,77; Au – 0,21. Ступінь вилучення благородних металів у свинці становив (%): Pd – 92; Pt – 87; Au – 95.

Істотною перевагою наведеного способу є низька температура процесу – 950 °С, проте вихід платини невисокий – 87 %. Значно ефективнішим є спосіб з використанням як металу-колектора заліза, що утворюється з Fe₂O₃ в процесі відновлювальної плавки. Для цього досліджували гравітаційний концентрат, отриманий під час збагачення на відцентровому сепараторі хвостів флотації норильських мідно-нікелевих сульфідних руд (з таким вмістом компонентів (%): платина – 0,57; паладій – 0,11; мідь – 0,5; нікель – 2,3; сірка – 21,0; залізо – 45,0; кремнезем (SiO₂) – 9,6; глинозем (Al₂O₃) – 3,5 [5]. Компоненти шихти перемішали, завантажили у графітовий тигель (для забезпечення надлишку відновника по відношенню до стехіометрії для повного відновлення оксидних складових заліза і металів платинової групи) і плавили в електропечі за температури 1200 °С. При цьому утворилися розташовані один над одним залізна, сульфідна і силікатна фази, а метали платинової групи фактично повністю сконцентрувалися у фероплатиновому сплаві (46 % Fe і 54 % Pt).

Подальше відділення платинових металів від заліза проводили випалюванням отриманого фероплатинового сплаву за температур 800–1000 °С в струмені кисню або за температур 1000–1100 °С – в струмені повітря. У результаті одержали чисту платину і її вилучення становило 98 %. Аналогічно вилучали платину навіть за мізерного її вмісту – 2–9 г/т.

Отже, з наведених прикладів можна зробити висновок про можливість промислового вилучення металів платинової групи з відпрацьованих автомобільних каталізаторів пірометалургійним методом.

Найважливішим елементом під час розроблення технологічного процесу пірометалургійного вилучення металів платинової групи (МППГ) є вибір металу-колектора. Одночасно нам необхідно було оцінити повноту вилучення, енергетичні та матеріальні затрати для кожного металу-колектора.

Тому ми провели порівняльні випробування пірометалургійних методів на зразках масою 0,1–0,5 кг, що містили 0,175 % МППГ. Пірометалургійне вилучення здійснювали двома методами – високо- та низькотемпературним (енергоощадним). Низькотемпературне вилучення широко застосовується для вилучення розсіяного золота ртуттю з гравітаційно збагачених руд. Діаграми стану подвійних металічних систем [6] вказують на можливість застосування ртуті, менш токсичного, рідкого металу галію для вилучення МППГ. Аналогічно як і ртуть під час контакту металів з нею утворюється амальгами, галій утворює галами.

Експериментальна частина

1. Високотемпературне пірометалургійне вилучення проводили відновлювальною плавкою суміші розмеленого каталізатора (порошок до 100 мкм) з порошком металу-колектора (свинець, мідь, цинк), подальшим розчиненням зливку у розведеній нітратній кислоті та афінажем платинових металів з розчину та нерозчинного залишку. Плавку проводили у циліндричній лабораторній печі, куди поміщали графітовий тигель об'ємом 1 л, заповнений до половини шихтою зі складом, наведеним у табл. 1.

2. Низькотемпературне пірометалургійне вилучення проводили з використанням рідких металів – ртуті та галію, які поміщали разом з порошком каталізатора у герметичний скляний реактор, обладнаний мішалкою та зворотним холодильником. Порошок каталізатора попередньо піддавали відновлювальному відпалу у газовому полум'ї або відновлювали водним розчином мурашиної кислоти для переведення оксиду паладію у металеву форму. Нагрівання реактора здійснювали за допомогою силіконової або пісочної бані. Склад шихти та умови пірометалургійного вилучення МПГ наведено у табл.1.

Таблиця 1

Склад шихти та умови пірометалургійного вилучення МПГ з автомобільних каталізаторів

№ з/п	Склад шихти, г			Умови термообробки шихти	
	Метал – колектор	Порошок каталізатора	Флюс	Ємність для шихти	Температура/тривалість
1	Порошок міді ПМС-1 – 50 г	500 г	Бура плавлена б/в – 100 г деревне вугілля – 10 г	Графітовий тигель	1100 °С/ 1 год
2	Свинцевий глет (PbO) – 55 г	500 г	Хлорид кальцію плавл. б/в – 1000г; деревне вугілля – 15 г	Графітовий тигель	950 °С/ 1 год.
3	Порошок цинку – 50 г	500	Хлорид цинку б/в – 100 г	Графітовий тигель	800 °С/ 1 год
4	Ртуть ($\rho=13,5 \text{ г/см}^3$ $t \text{ плавл.} = -39^\circ\text{C}$) – 10 г	100 г	-	Скляний реактор з мішалкою	200 °С/ 1 год
5	Галій ($\rho = 5,9 \text{ г/см}^3$ $t \text{ плавл.} = 30^\circ\text{C}$) – 10 г	100 г	-	Скляний реактор з мішалкою	200 °С/ 1 год

Отримані після термообробки зливки, амальгами та галами, що містили концентрат МПГ, піддавали афінажу, в результаті якого були відділені чисті МПГ, вихід яких наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Вплив природи металу-колектора на вихід металів платинової групи з відпрацьованих автомобільних каталізаторів

Метал – колектор	Вихід, % мас.			
	Pt	Pd	Rh	Сума МПГ
Мідь (Cu)	0,103	0,052	0,018	0,173
Свинець (Pb)	0,095	0,046	0,014	0,155
Цинк (Zn)	0,098	0,047	0,009	0,154
Ртуть (Hg)	0,092	0,052	0,006	0,150
Галій (Ga)	0,101	0,053	0,010	0,164

Висновки. У результаті проведених експериментів встановлено, що кожен з досліджуваних металів-колекторів має свої технологічні особливості, переваги та недоліки. Мідь, свинець та цинк дають одноцільні зливки на дні тигля, а рідкі метали утворюють краплі, злипання яких утруднене пилом каталізатора. Очевидно, це можна пояснити наявністю флюсів під час високотемпературних процесів. Для покращання злипання крапель рідких металів і відповідно їх відділення від суміші ми застосовували диспергування суміші після охолодження у хлороформі або чотиріхлористому вуглеці. На нашу думку, можливо експериментально вибрати ефективний замітник флюсів для низькотемпературних процесів. Це може бути або висококипляча рідина, або розплав суміші інертних солей.

З наведених у табл. 2 даних зрозуміло, що вихід МПГ за високотемпературного пірометалургійного вилучення зростає в ряду Zn<Pb<Cu. Це, очевидно, пов'язано зі зростанням

температури плавлення металів у цьому ряду і відповідно з прискоренням дифузії МПГ до металу-колектора. Використання рідких металів ртуті та галію для низькотемпературного пірометалургійного вилучення дає змогу значно знизити енергетичні затрати, проте цей метод ще вимагає подальшого доопрацювання для підвищення виходу МПГ.

1. *Переработка вторичного сырья, содержащего драгоценные металлы / Науч. ред. Ю.А. Карпов. – М.: Гиналмаззолото, 1996. – 290 с.* 2. *Металлургия благородных металлов: Учебник для вузов / И.Н. Масленицкий, Л.В. Чугаев, В.Ф. Борбат и др./ Под ред. Л.В. Чугаева. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Metallurgia, 1987. – 432 с.* 3. *Металлургия благородных металлов: Учебник для вузов / И.Н. Масленицкий, Л.В. Чугаев, В.Ф. Борбат и др./ Под ред. Л.В. Чугаева. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Metallurgia, 1987. – 432 с.* 4. *Патент Российской Федерации RU2110594. СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПОЛУПРОДУКТОВ / С.В. Дигонский; Н.А. Дубинин, Е.Д. Крацов. Акционерное общество открытого типа "Россинка Инкорпорейтед"/, 1997.02.21.* 5. *Патент Российской Федерации RU2224034. СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ / А.А. Маракушев, Ю.Б. Шаповалов, Т.А. Столярова. Институт экспериментальной минералогии РАН / 2002.06.07.* 6. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. – В 3 т. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1997 – 2000.*

УДК 539.232

П.Й. Шаповал¹, В.В. Кусьнеж², Й.Й. Ятчишин¹, Г.А. Ильчук²
Національний університет “Львівська політехніка”,
¹кафедра аналітичної хімії,
²кафедра фізики

ХІМІЧНЕ ОСАДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ CdS НА НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПІДКЛАДКАХ Si, CdTe

© Шаповал П.Й., Кусьнеж В.В., Ятчишин Й.Й., Ильчук Г.А., 2010

Хімічним поверхневим осадженням (ХПО) отримано тонкі покриття CdS із водних розчинів кадмій-вмісних солей на напівпровідникових підкладках Si, CdTe. Вивчено склад, морфологію поверхні та ступінь кристалічності отриманих покриттів.

The CdS thin coatings were obtained on Si, CdTe semiconductor substrates from aqueous solutions of cadmium-containing salts by chemical surface deposition (CSD). The composition, surface morphology and crystallinity degree of obtained coatings were studied.

Постановка проблеми. Кадмію сульфід (CdS) – важливий напівпровідник групи A^{II}B^{VI}, який завдяки низькій вартості і здатності утворювати тонкі плівкові покриття широко застосовується у технологіях виробництва сонячних елементів [1], світлодіодів для плоских телевізійних панелей [2], транзисторів для електронних вимикачів [3]. Робота багатьох з перелічених пристроїв ґрунтується на використанні гетеропереходу CdS/CdTe або CdS/Si. Їхні параметри та характеристики визначаються технологічними умовами виготовлення гетероструктури.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для нанесення тонких плівок CdS використовують методи випаровування у вакуумі [4], розпилення [5], молекулярно-променевої епітаксії [6], гальванотехніки [7] та ін. Останнім часом популярними стають хімічні методи отримання плівок CdS. Зокрема, метод хімічного поверхневого осадження (ХПО) вирізняється від інших можливістю отримувати покриття великих площ за низьких температур, мінімальним використанням реагентів з мінімальною кількістю відходів [8]. Структурні, хімічні і фізичні властивості плівок CdS залежать від вибраного способу осадження і поверхні, на яку проводять осадження. Наприклад,