

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України  
Національний технічний університет  
"Харківський політехнічний інститут"

**АВІНА СВІТЛАНА ІВАНІВНА**



УДК 661.566: 66.097.3:669.2

**ВТРАТИ ПЛАТИНОЇДНОГО КАТАЛІЗАТОРА ТА ЇХ  
УТИЛІЗАЦІЯ У ТЕХНОЛОГІЇ НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ**

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків – 2012

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України, м. Харків

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор  
**Лобойко Олексій Якович,**  
Національний технічний університет  
“Харківський політехнічний інститут”,  
завідувач кафедри хімічної технології  
неорганічних речовин, каталізу та  
екології

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор  
**Тошинський Володимир Ілліч,**  
Національний технічний університет  
“Харківський політехнічний інститут”,  
завідувач кафедри автоматизації  
хіміко - технологічних систем та екологічного  
моніторингу

кандидат технічних наук, доцент  
**Шестозуб Анатолій Борисович,**  
Дніпродзержинський державний  
технічний університет,  
доцент кафедри хімічної технології  
неорганічних речовин

Захист відбудеться “ 31 ” травня 2012 р. о 15<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” за адресою 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий “ \_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2012 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Обсяги використання металів платинової групи в усьому світі збільшуються з кожним роком, а середній приріст їх видобутку не зростає. Ці метали використовують як каталізatori для різноманітних технологічних процесів, в тому числі у виробництві нітратної кислоти для окиснення аміаку.

В теперішній час як каталізatori окиснення аміаку у виробництві нітратної кислоти під тиском 0,716 МПа використовують різні сплави металів платинової групи. Платиноїдний каталізатор у процесі окиснення аміаку беззворотно втрачає деяку кількість металів платинової групи, при цьому з часом знижуються його експлуатаційні властивості. Втрати платиноїдів коливається від 0,12 до 0,16 г/т  $\text{HNO}_3$ . Враховуючи те, що виробництво нітратної кислоти в Україні є багатотоннажним, щорічні безповоротні втрати можуть становити 640 кг.

Відомі технології утилізації платиновмісних шламів виробництва нітратної кислоти є енергоресурсозатратними та складними. Тому науково-практичне завдання щодо зменшення безповоротних втрат металів платинової групи та розроблення технології їх вилучення із шламів нітратного виробництва є актуальною і визначила напрямок дисертаційної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ «ХПІ» і пов'язана з виконанням науково-дослідних робіт за планами Міністерства освіти і науки України: «Теоретичні основи, кінетика, механізм окислювальних і відновлювальних процесів за участю платинових та полівалентних металів» (ДР № 0106U001498), «Дослідження процесів кислотоутворення під впливом кавітаційного ефекту та знешкодження викидів в технології азотної кислоти на каталізаторах з металевим носієм» (ДР № 0106U001501), при виконанні яких здобувач проводив дослідження за окремими напрямками.

**Мета і задачі дослідження.** Метою роботи є вдосконалення технології утилізації металів платинової групи із платиновмісних шламів виробництва нітратної кислоти та визначення впливу технологічних параметрів на втрати платиноїдного каталізатора в процесі окиснення аміаку на в'язаних сітках.

Для досягнення поставленої мети вирішені наступні задачі:

- дослідити процес окиснення аміаку на платиноїдному каталізаторі під тиском 0,716 МПа і встановити кінетичні закономірності цього процесу;
- визначити механізм втрат платиноїдного каталізатора та вивести кінетичне рівняння цих втрат;
- провести кількісне оцінювання природи та обсягу втрат платиноїдного каталізатора за технологічною лінією агрегату УКЛ-7;
- визначити хімічний та структурний склад платиновмісного шламу нітратнокислотного виробництва і вивчити вплив технологічних параметрів (температури, тривалості) на процес випалу шламу;

- експериментально встановити закономірності процесу кислотного розчинення платиновмісного шламу та вилучення металів платинової групи із концентрованих платиновмісних розчинів;

- вивчити кінетичні закономірності процесу відновлення металів платинової групи із концентрованих платиновмісних розчинів та визначити його технологічні параметри;

- запропонувати технологію вилучення платиноїдів із шламів.

*Об'єкт дослідження* – технологічні процеси окиснення аміаку та одержання металів платинової групи зі шламів виробництва нітратної кислоти.

*Предмет дослідження* – хіміко-технологічні параметри окиснення аміаку киснем повітря під тиском 0,716 МПа, випалу, кислотного розчинення, вилучення платиноїдів із шламів та їх відновлення із концентрованих платиновмісних розчинів.

**Методи дослідження.** Для вирішення встановлених завдань використовували комплекс сучасних методів теоретичних та експериментальних досліджень. Для визначення хімічного складу сировини і готового продукту застосовували фізико-хімічні методи досліджень (атомно-адсорбційний, рентгеноструктурний, рентгенофлуоресцентний, лазерної й атомної мас-спектрометрії та інших). Концентрацію речовин у розчинах визначали з використанням комплексонометрії та атомно-адсорбційної спектрометрії. Аналіз хімічного та фазового складу платиновмісного шламу виконували на атомно-адсорбційному, лазерному мас-спектрометрі ЕМАЛ-2 і на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М. Диференційний термічний аналіз шламу проводили на дериватографі F. Paulik, I. Paulik, L. Erdey фірми MOM (Угорщина). Для дослідження мікроструктури та адгезії поверхні платиноїдного каталізатора використовували скануючий растровий електронний мікроскоп японської фірми "JEOL" – JSM-6390LV. Обробка експериментальних даних проводилася методами математичної статистики. Експериментальні результати отриманні на базі кафедр: технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, фізики металів та напівпровідників НТУ "ХП", Інституту монокристалів НАН України, м. Харків, Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут», м. Харків.

#### **Наукова новизна одержаних результатів:**

1. Визначено параметри процесу окиснення аміаку під тиском 0,716 МПа на в'язаному платиноїдному каталізаторі, отримано кінетичні залежності для визначення максимального виходу оксиду нітрогену (II) та підтверджено зовнішньодифузійний механізм перебігу реакцій.

2. Вперше проведено дослідження закономірностей щодо втрат платиноїдного каталізатора на в'язаних сітках, наведено їх механізм, який включає каталітичну ерозію, вплив легкоплавких домішок, механічні втрати та запропоновано кінетичне рівняння, що дозволяє розрахувати оптимальні умови експлуатації каталізаторів.

3. Визначено особливості утворення та розподілу платиновмісного шламу в технологічному потоці виробництва нітратної кислоти. Встановлено, що

максимальний його вміст в котлі-утилізаторі за рахунок великої поверхні контакту та теплообмінних процесів.

4. Обґрунтовано стадії вилучення платини, паладію та родію із шламів нітратнокислотного виробництва з проміжним випалом та кислотним розчиненням і одержано оптимальні технологічні параметри. Запропоновано здійснювати відновлення платини, паладію і родію розчином солянокислого гідразину, визначено кінетичні характеристики цього процесу.

5. Виявлені закономірності та кількісні залежності склали основу для створення технологічного процесу утилізації платиновмісного шламу виробництва нітратної кислоти.

6. Вперше запропоновано метод реставрації частково відпрацьованого платиноїдного каталізатора для відновлення його активності та повторного використання в процесі окиснення аміаку.

**Практичне значення одержаних результатів** для хімічної технології полягає у використанні платиновмісного шламу як вторинної техногенної сировини для технології зв'язаного азоту. Запропонована принципова перспективна технологічна схема вилучення металів платинової групи із платиновмісних шламів виробництва нітратної кислоти, що призводить до зменшення беззворотних втрат платиноїдів у виробництві  $\text{HNO}_3$ .

Технічна новизна запропонованого способу випалу платиновмісного шламу підтверджена патентом України № 33382, а комплексного відновлення (осадження) металів платинової групи патентом України № 36306.

Результати досліджень впроваджені ВАТ "Севєродонецьке об'єднання АЗОТ" (м. Севєродонецьк) як основа проектування технології вилучення металів платинової групи з платиновмісних шламів виробництва нітратної кислоти.

Результати роботи впроваджено в навчальний процес підготовки спеціалістів і магістрів за спеціальністю «Хімічна технологія неорганічних речовин» під час проведення лабораторного практикуму на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ "ХП".

**Особистий внесок здобувача.** Усі положення дисертації, що виносяться на захист, отримані здобувачем особисто. Серед них: експериментальні дослідження процесу окиснення аміаку на платиноїдному каталізаторі під тиском 0,716 МПа; встановлення впливу ерозії та механізму втрат платиноїдних сіток; дослідження впливу технологічних параметрів на втрати каталізатора та виведення кінетичного рівняння цих втрат, експериментальні дослідження щодо впливу температури і тривалості на процес випалу платиновмісного шламу, кислотне розчинення та вилучення металів платинової групи із платиновмісних розчинів. Здобувачем також експериментально вивчено вплив технологічних параметрів на процес відновлення платиноїдів і встановлені оптимальні умови. Проведено експериментальні дослідження процесу нанесення платинового покриття на поверхню частково відпрацьованого платиноїдного каталізатора, а також окиснення аміаку на ньому. Сумісно з керівником розроблено технологічну схему вилучення металів платинової групи з платиновмісного шламу нітратнокислотного

виробництва. За участю наукового керівника сформульовані висновки та рекомендації роботи.

**Апробація результатів роботи.** Основні положення та результати дисертаційної роботи були повідомлені та обговорені на: Міжнародній конференції "Dynamika naukowych badan - 2007" (м. Пшемисл, Польща, 2007 р.); III Міжнародній науково-практичній конференції "Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення" (м. Алушта, 2007 р.); II Міжнародній науково-практичній конференції "Perspektywiczne opracowania nauki i techniki - 2007" (м. Пшемисл, Польща, 2007 р.); IV Українській науково-технічній конференції "Сучасні проблеми технології неорганічних речовин" (м. Дніпродзержинськ, 2008 р.); IV Російській конференції за участю країн СНД "Научные основы приготовления и технологии катализаторов" та V Російській конференції за участю країн СНД "Проблемы дезактивации катализаторов" (м. Новосибірськ, Росія, 2008 р.); Міжнародній науково-технічній конференції "Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии" (м. Мінськ, Беларусь, 2008 р.), Міжнародній науково-технічній конференції "Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій" (м. Харків, 2010 р.), VII Міжнародній науково-практичній конференції "Dny vedy - 2011" (м. Прага, Чехія, 2011 р.).

У повному обсязі результати роботи було розглянуто на наукових семінарах кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ «ХП» (2004 – 2011 рр.).

**Публікації.** За темою дисертаційної роботи опубліковано 18 праць, серед яких 8 статей у фахових виданнях України, 2 патенти України на корисну модель.

**Структура дисертації.** Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, 7 додатків. Повний обсяг дисертації становить 145 сторінок, із них: 33 рисунка за текстом, 30 таблиць за текстом, 6 таблиць на 9 окремих сторінках; 138 найменувань використаних науково-технічних джерел на 15 сторінках; 7 додатків на 10 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, висвітлено наукове та практичне значення отриманих результатів. Поставлено мету і визначено напрямки її досягнення, надано загальну характеристику роботи.

**Перший розділ** присвячений аналізу сучасної науково-технічної літератури з питань існуючих методів утилізації металів платинової групи із різноманітних шламів виробництва нітратної кислоти, а також методи зниження втрат платиноїдного каталізатора.

Проаналізовано фізико-хімічні властивості металів платинової групи і їх використання в хімічній промисловості. Наведено каталітичні властивості каталізаторів на основі платиноїдів, в тому числі для процесу окиснення аміаку

у виробництві нітратної кислоти. Розглянуто сучасні методи зниження беззворотних втрат платинових каталізаторів.

Наведено різноманітні способи вилучення платиноїдів із вторинної сировини, в тому числі із платиновмісних шламів виробництва нітратної кислоти, але ці способи мають недоліки, а саме: високі енерговитрати, тривалий час проведення процесу розчинення платиноїдів в розчиннику, низький ступінь вилучення цих металів, багатостадійність процесів, використання дорогих реагентів та інше. Проаналізовано методи відновлення платини із концентрованих платиновмісних технологічних розчинів.

Таким чином, дослідження щодо вилучення металів платинової групи із платиновмісного шламу виробництва нітратної кислоти повинно базуватися на комплексному впливі багатьох технологічних параметрів процесу термічної підготовки платиновмісного шламу до процесу кислотного розчинення, визначити оптимальні умови проведення цієї стадії та стадії розчинення, вивчити процес відновлення платиноїдів та кінетику цього процесу.

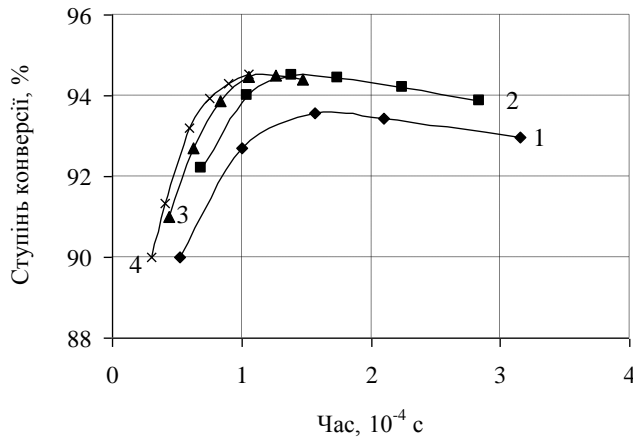
**У другому розділі** наведено основні методи та методики фізико-хімічних досліджень каталізатора та платиновмісного шламу виробництва нітратної кислоти.

Наведено схему лабораторної установки, розроблену кафедрою хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ "ХПІ" та методику окиснення аміаку на в'язаному платиноїдному каталізаторі під тиском 0,716 МПа. Також наведена лабораторна установка та розроблена методика вилучення металів платинової групи із шламу виробництва нітратної кислоти. Якісний та кількісний аналіз елементного складу в'язаних платиноїдних сіток здійснювали за допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу, атомно-абсорбційним методом та скануючим растровим електронним мікроскопом. Визначення складу платиновмісного шламу проводилися за методикою дослідження із залученням методів диференційно-термічного, атомно-абсорбційного, рентгенофазового, хімічного та лазерного мас-спектрометричного.

**У третьому розділі** досліджено каталітичне окиснення аміаку повітрям на платиноїдному каталізаторі під тиском 0,716 МПа, розглянуто ерозію та механізм втрат сіток, виведено кінетичне рівняння втрат платиноїдного каталізатора та проаналізовано промислові джерела шламів, що містять метали платинової групи.

В кінетичних дослідженнях визначався ступінь окиснення аміаку до оксид нітрогену (II) під постійним тиском  $P = 0,716$  МПа на в'язаному платиноїдному каталізаторі (95 % – Pt, 5 % – Rh) з концентрацією аміаку 10,0 – 10,8 % об. залежно від: температури, К: 1023 – 1173 – 1203; лінійної швидкості газового потоку, м/с: 1 – 3 – 5 – 7; кількості сіток, шт.: 4 – 6 – 8 – 10 – 12 – 14; часу контактування,  $\tau \cdot 10^4$  с: 0,5 – 1,0 – 1,5 – 2,0.

На рис. 1 наведено залежність ступеня конверсії аміаку від часу контактування та лінійної швидкості газу при температурі 1173 К. Отримані експериментальні дані свідчать про те, що при зміні часу контактування



**Рис. 1.** Залежність ступеня конверсії аміаку від часу контактування при температурі 1173 К:  
1 – 1 м/с, 2 – 3 м/с, 3 – 5 м/с, 4 – 7 м/с.

перетворення аміаку до NO. Залежність втрат платиноїдів  $\beta_{\text{лаб}}$  від температури та лінійної швидкості аміачно-повітряної суміші наведено у табл. 1.

аміачно-повітряної суміші з каталізатором вихід оксиду нітрогену проходить через максимум. Найвищому ступеню конверсії відповідає оптимальний час контактування, що перебуває в межах  $1,0-1,5 \cdot 10^{-4}$  с.

Для прогнозування величини втрат платиноїдів проведені дослідження на експериментальній установці з окиснення аміаку на в'язаних сітках під постійним тиском  $P = 0,716$  МПа. Втрати платиноїдів досліджувались при технологічних параметрах, що забезпечували максимальний ступінь

Таблиця 1

**Втрати платиноїдного каталізатора**

T, К	$V_{\text{АПС(н.у.)}}$ , л/хв.	$U_{\text{л}}$ , м/с	Кіл-ть сіток, шт.	$\alpha$ , %об.	$m_{\text{кат до конверсії}}$ , г	$m_{\text{кат після конверсії}}$ , г	$G_{\text{HNO}_3}$ , кг	$\beta_{\text{лаб}}$ , мг/кг $\text{HNO}_3$
1090	9,5	1	3	92,9 - 93,2	2,7634	2,7632	12,9	0,015
1090	28,3	3	9	93,0 - 93,3	7,5713	7,5703	38,6	0,023
1090	47,2	5	12	92,9 - 93,4	12,2349	12,2323	64,3	0,034
1090	66,0	7	20	93,0 - 93,5	19,2487	19,2441	90,0	0,044
1120	9,2	1	3	92,9 - 93,4	2,7632	2,7628	12,5	0,031
1120	27,5	3	9	92,9 - 93,4	7,5703	7,5685	37,6	0,042
1120	45,9	5	12	93,2 - 93,6	12,2323	12,2281	62,6	0,06
1120	64,2	7	20	93,5 - 93,8	19,2441	19,2367	87,6	0,076
1150	8,9	1	3	93,6 - 94,0	2,7628	2,7622	12,2	0,049
1150	26,8	3	9	93,7 - 94,2	7,5685	7,5657	36,6	0,068
1150	44,7	5	12	93,8 - 94,4	12,2281	12,2215	61,0	0,098
1150	62,4	7	20	93,9 - 94,4	19,2367	19,2249	85,1	0,123
1180	8,7	1	3	94,0 - 94,4	2,7622	2,7616	11,8	0,053
1180	26,2	3	9	94,0 - 94,5	7,5657	7,5613	35,7	0,128
1180	43,6	5	12	94,1 - 94,6	12,2215	12,2115	59,4	0,173
1180	61,2	7	20	94,2 - 94,6	19,2249	19,2071	83,5	0,223

Експериментальні дані табл. 1 свідчать про те, що при температурі процесу 1090 К і часі контактування  $\tau = 1,5 \cdot 10^{-4}$  с втрати платиноїдного



каталізатора для швидкості 5 м/с - дорівнюють 0,034 г/т  $\text{HNO}_3$ . При подальшому збільшенні температури для одного і того ж часу контактування, втрати платиноїдного каталізатора при лінійній швидкості аміачно-повітряної суміші 5 м/с становлять 0,098 г/т  $\text{HNO}_3$  і якщо температуру підвищити до 1180 К, то при цьому втрати збільшуються до 0,173 г/т  $\text{HNO}_3$ .

На підставі одержаних даних з впливу основних технологічних параметрів на втрати платиноїдів у процесі окиснення аміаку виведено залежність, яка має наступний вигляд

$$\beta_{\text{заг}} = A \cdot 10^{-3} \cdot K_p \cdot M \cdot G_{\text{HNO}_3} \cdot \gamma \cdot \text{Re}^{0,68} \cdot \text{Pr}^{0,43} \cdot S, \quad (1)$$

де  $\beta_{\text{заг}}$  – втрати платини, г/т  $i_{\text{NO}_3}$ ;  $A$  – константа;  $M$  – молекулярна маса платиноїдного

сплаву,  $M = \sum_{i=1}^3 M_i \cdot \tilde{N}_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ ; 1 – Pt, 2 – Pd, 3 – Rh;

$C_i$  – концентрація відповідного металу в сплаві, д.о.;  $K_p$  – константа рівноваги реакції:  $\text{Pt} + \text{O}_2 = \text{PtO}_2$  за температури окиснення;  $G_{\text{NH}_3}$  – кількість аміаку, що необхідна для утворення 1 т

$\text{HNO}_3$ , кг/т;  $\gamma$  – співвідношення  $\left[ \frac{\text{O}_2}{\text{NH}_3} \right]$ ;

$\text{Re}$  – критерій Рейнольдса;  $\text{Pr}$  – критерій Прандтля;  $S$  – геометрична поверхня 1 м<sup>2</sup> сітки, м<sup>2</sup>/м<sup>2</sup> сітки.

В таблиці 2 наведено втрати платиноїдів у промислових реакторах окиснення аміаку, що працюють під тиском 0,716 МПа та розрахункові значення за залежністю (1).

Таблиця 2

### Загальні втрати платиноїдів

T, К	$G_{\text{NH}_3}$ , кг $\text{NH}_3$ /т $\text{HNO}_3$	$\gamma$	$U_{\text{л}}$ , м/с	$\beta^{\text{пром}}$	$\beta^{\text{розр}}$
1161	289	2,1	6,7	0,172	0,162
1161	287	2,0	5,1	0,136	0,142
1163	287	1,95	4,4	0,130	0,121
1163	290	2,1	5,0	0,156	0,149
1167	287	1,95	6,2	0,170	0,182
1167	292	1,9	5,2	0,155	0,151
1167	285	1,95	4,4	0,128	0,123
1173	287	1,95	6,4	0,195	0,184
1173	292	1,9	7,2	0,215	0,210
1178	285	1,9	6,0	0,182	0,179
1181	290	1,95	6,6	0,205	0,210

Із аналізу даних таблиці 2 видно, що втрати платиноїдів збільшуються з підвищенням температури, концентрації кисню, навантаження аміачно-

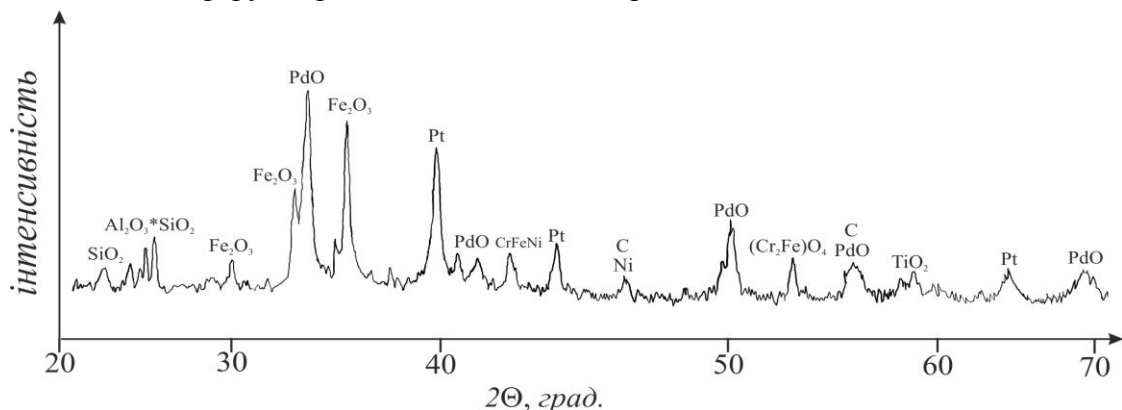
повітряної суміші на каталізатор та лінійної швидкості газового потоку. Проведений розрахунок цих промислових установок показав, що розрахункові втрати платиноїдів практично збігаються з фактичними даними їх втрат. Це вказує на достовірність передумов закладених при виведенні рівняння. Таким чином, отримане кінетичне рівняння, яке дозволяє розраховувати промислові умови експлуатації платиноїдного каталізатора та його втрати.

Проаналізовано розподіл платиновмісного шламу за технологічною схемою виробництва нітратної кислоти та встановлено, що найбільша його кількість осаджується в котлі-утилізаторі, окиснювачі та абсорбційній колоні, яка в середньому для кожної стадії становить 0,035 г/т  $\text{HNO}_3$ , а найменша його кількість 0,004 г/т  $\text{HNO}_3$  виявлена в сховищі нітратної кислоти. Це свідчить про те, що найбільша кількість платиноїдів, що втрачається, сорбується там, де існує велика внутрішня поверхня апаратів і за рахунок теплових процесів.

У четвертому розділі наведено результати фізико-хімічних досліджень платиновмісного шламу виробництва нітратної кислоти, експериментальних досліджень випалу шламу, кислотного розчинення домішок із нього, розчинення та відновлення металів платинової групи.

Важливе значення має хімічний та фазовий склад шламу, загальні фізичні властивості, умови проведення каталітичного процесу окиснення аміаку (температура, пробіг сіток та інше), які впливають на кількість та структуру платиновмісного шламу.

Для дослідження вибрано платиновмісний шлам, який було вилучено із котла – утилізатора виробництва нітратної кислоти. Фракційний склад шламу показав, що більша його частина має розмір частинок < 0,1 мм і становить 81,6 % мас. Встановлено, що в платиновмісному шламі міститься % мас.: 7,82 – платини; 1,56 – паладію, 0,09 – родію. В той же час, рентгенофазовий аналіз (рис. 2) показав, що платина перебуває в металевому стані, а паладій у вигляді оксиду. Усі методи дослідження показали, що шлам складається з таких елементів, як ферум, хром, платина, паладій, родій, титан, силіцій та інше.



**Рис. 2.** Рентгенограма зразка шламу із котла-утилізатора

Проведений дериватографічний аналіз шламу показав, що відбуваються три процеси: ендотермічний, пов'язаний з видаленням фізично зв'язаної води; екзотермічний, при якому має місце алотропний перехід  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  та їх розкладання і ендотермічний, який проходить в межах температур від 1093 до

1183 К і пов'язаний з розкладанням PdO до металевого паладію, випалюванням карбону.

Відомо, що в платиновмісному шламі міститься значна кількість феромагнітного заліза, яке заважає вилученню металів платинової групи (МПГ), тому необхідно в першу чергу відокремити цю фракцію на основі магнітної сепарації. Після цієї операції шлам містить такі компоненти (табл.3).

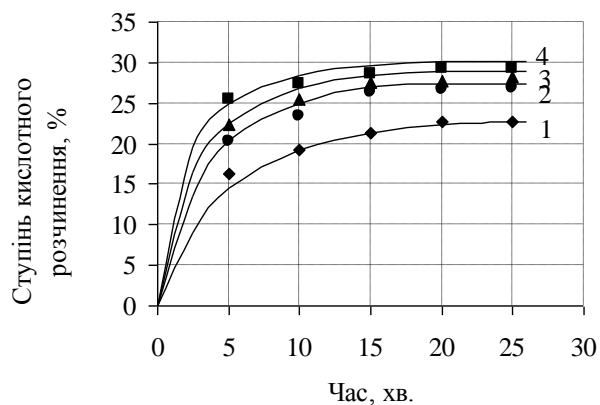
Таблиця 3

**Елементний склад шламу**

Основні компоненти	Початковий шлам	Після магнітної сепарації	Після випалу
Pt	7,82	10,46	13,48
Pd	1,56	2,08	3,56
Rh	0,09	0,12	0,28
C	4,02	5,36	1,23
Na	1,33	1,78	1,97
Mg	0,29	0,39	0,43
Al	8,57	11,43	11,58
Si	13,24	17,65	18,1
K	0,66	0,88	0,97
Ca	0,4	0,53	0,64
Ti	2,21	2,95	3,27
Cr	8,51	11,35	12,25
Mn	0,6	0,8	0,95
Fe	42,79	23,32	25,91
Ni	3,35	4,47	4,7
Cu	0,63	0,84	0,93

Вплив температурного фактора на процес випалу платиновмісного шламу, який досліджувався в температурному інтервалі від 1023 до 1273 К показав, що з підвищенням температури випал прискорюється і завершується при температурі 1173 К. Було також встановлено, що в інтервалі 1123-1173 К та тривалості випалу 1 год. втрати ваги шламу становлять 9 %. Вага шламу зменшується за рахунок випаровування води, згоряння карбону, а також відбувається процес розкладання PdO. Досліджено що зі збільшенням тривалості процесу випалу шламу, втрата ваги карбону зростає, а при часі 60 хвилин практично вже не відбувається і становить 1,23 %.

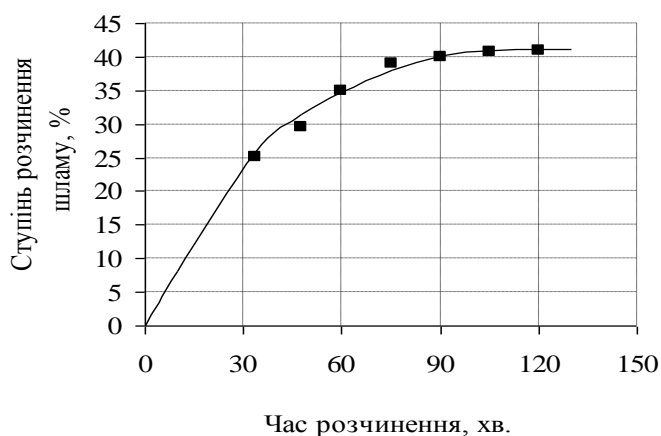
Експериментальні дослідження процесу кислотного розчинення таких домішок, як Fe, Ni, Mn, Zn, Cu, Ca та інших присутніх в платиновмісному шламі, проводили при температурі 360-363 К. Залежність ступеня розчинення випаленого шламу від часу кислотного розчинення при температурі 363 К наведена на рис. 3.



**Рис. 3.** Залежність ступеня розчинення випаленого шламу хлоридною кислотою від часу при  $N=80$  об/хв.,  $T = 363\text{K}$ : 1 – 10 % HCl; 2 – 20 % HCl; 3 – 28 % HCl; 4 – 34 % HCl.

Також були проведені дослідження стосовно залежності ступеня кислотного розчинення платиновмісного шламу 20 % хлоридною кислотою від співвідношення Т:Р при температурі 363 К і часі контактування 20 хвилин. Після кислотного розчинення утворюється концентрований платиновмісний осад, що складається, % мас.: Pt – 19,25; Pd – 5,08; Rh – 0,54; С – 1,76; Al – 16,4; Si – 25,85; Cr – 10,3; Ti – 3,74; Mg – 0,62; Fe – 10,46.

Залежність ступеня розчинення шламу (попередньо випаленого і розчиненого у хлоридній кислоті) від тривалості перебування в розчиннику, який складається із нітратної кислоти з концентрацією 76 % мас. та хлоридної кислоти з концентрацією 34 % мас. у співвідношенні 1:3, наведено на рис. 4.

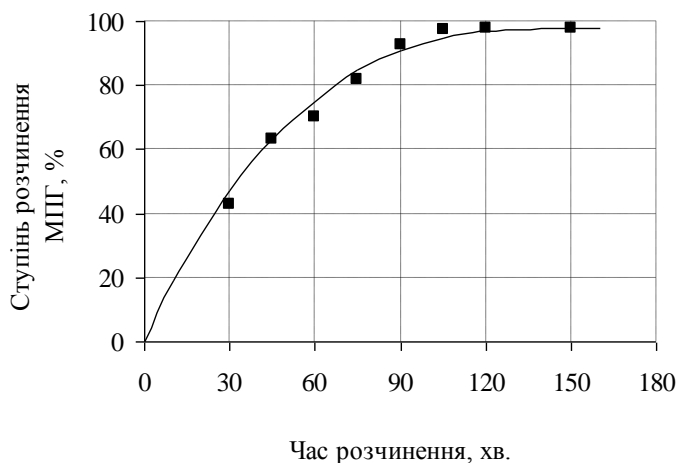


**Рис. 4.** Залежність ступеня розчинення шламу в суміші нітратної та хлоридної кислот від часу при  $T:P=1:5$ ,  $T=363\text{ K}$ ,  $N=80$  об/хв.

Отримані експериментальні дані, що описують залежність ступеня розчинення металів платинової групи при температурі процесу 363 К від часу контактування наведено на рис. 5. Встановлено, що при зміні часу розчинення шламу в суміші кислот від 30 до 90 хвилин ступінь розчинення збільшується практично у три рази, а максимальна становить 99,5 % і досягається за 120 хв., тоді як при подальшому збільшенні часу вона суттєво не змінюється.

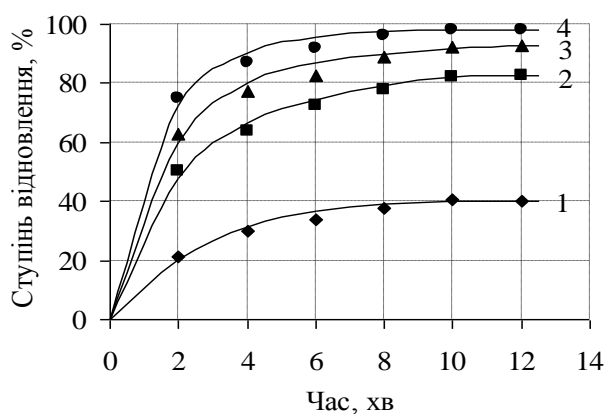
Ці дані свідчать про те, що при збільшенні концентрації HCl з 10 до 20 % мас. зростає і ступінь кислотного розчинення. Це можливо пояснити тим, що практично всі присутні домішки в шламі розчинні в розбавленій хлоридній кислоті. Результати дослідів показали, що із збільшенням співвідношення твердої фази до рідкої (Т:Р) помітно зростає ступінь кислотного розчинення і досягає максимуму (28 %) при  $T:P = 1:4$ . Подальше збільшення співвідношення Т:Р не дає помітних результатів.

Як видно із графіка ступінь розчинення шламу становить близько 40 % при часі розчинення 90 хвилин. При подальшому збільшенні часу ступінь розчинення осаду суттєво не зростає і в середньому становить 40,8 %. Для того, щоб з'ясувати такий низький ступінь розчинення шламу, виконано дослідження фазового складу осаду та встановлено наявність таких сполук: SiC, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>Si, CaMgSiO<sub>4</sub> та інших, які важкорозчинні у суміші нітратної та хлоридної кислот.



**Рис. 5.** Залежність ступеня розчинення платиноїдів в суміші нітратної та хлоридної кислот від часу при температурі 363 К, Т:Р=1:5, N=80 об/хв.

Комплексне відновлення платини, паладію та родію здійснювалось за допомогою розчину солянокислого гідразину в інтервалі співвідношення солянокислого гідразину до платиноїдів від 1,2 до 6,4 моль/моль. Експериментально встановлено, що оптимальним є співвідношення 4,6 моль/моль, при якому досягається максимальне значення ступеня відновлення (99,6 %) і подальше його підвищення практично не впливає на процес відновлення. На основі експериментальних даних побудовано графічні залежності (рис. 6) ступеня відновлення металів платинової групи розчином солянокислого гідразину в співвідношенні його до платиноїдів 4,6 моль/моль від часу та температури процесу.



**Рис. 6.** Залежність ступеня відновлення платиноїдів від часу при температурі: 1 – 303 К; 2 – 323 К; 3 – 343 К; 4 – 363 К.

платиноїдів, який становить 99,6 % за даних умов. Досліджено кінетичні характеристики відновлення платиноїдів шляхом оброблення експериментальних даних, які стосуються ступеня відновлення металів платинової групи і встановлено, що швидкість відновлення описується кінетичним рівнянням першого порядку. На основі температурної залежності

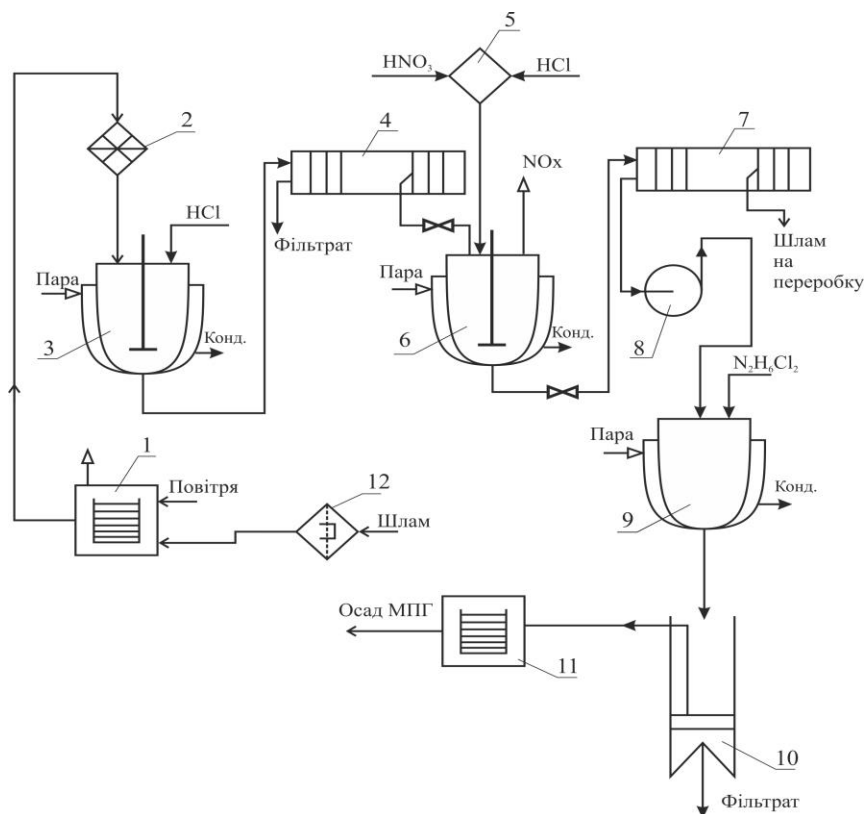
Досліджено залежність ступеня розчинення МПГ у розчиннику від співвідношення Т:Р при температурі 363 К і часі контактування 90 хвилин. Доведено, що оптимальне співвідношення лежить в межах Т:Р=1:4,5-5. Зафіксовано, що при підвищенні співвідношення більш ніж 5, ступінь розчинення платиноїдів практично не підвищується внаслідок збільшення концентрації хлоридів кольорових металів та феруму в розчині, що обумовлює зменшення доступу іонів розчинника до поверхні шламу.

Показано, що підвищення температури процесу від 303 К до 363 К призводить до збільшення ступеня відновлення не менш як на 30 %. Такий показник, в свою чергу, свідчить про те, що підвищення температури сприяє більш повному відновленню вихідних речовин за більш короткий проміжок часу. Дослідження впливу температури на процес відновлення солянокислим гідразином дозволило встановити, що протягом 10 хв. досягається максимальний ступінь відновлення

константи швидкості процесу розрахована енергія активації, яка становить  $E = 29$  кДж/моль і свідчить про те, що процес перебігає в перехідній області.

У п'ятому розділі наведено технологію утилізації платиновмісного шламу виробництва нітратної кислоти, а також рекомендації щодо використання отриманих платиноїдів.

Проведені дослідження впливу технологічних параметрів на ступінь вилучення металів платинової групи дозволили розробити принципіальну технологічну схему, яка наведена на рис. 7.



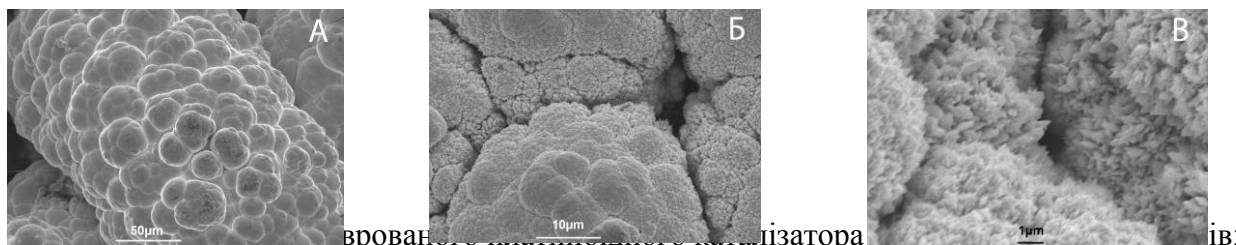
**Рис. 7.** Принципова технологічна схема

1 – муфельна піч; 2 – лінійно-індукційний диспергатор; 3 – реактор кислотного розчинення; 4,7 – фільтр-прес; 5 – змішувач; 6 – реактор розчинення; 3 – насос; 9 – реактор-осаджувач; 10 – нутч-фільтр; 11 – термошафа; 12 – магнітний сепаратор.

Платиновмісний шлам попередньо подається на електромагніт для відокремлення феромагнітного заліза. Після цього він потрапляє на випал до муфельної печі 1, де процес проводять при температурі 1123 – 1173 К протягом 1 години. Випалений шлам подається на лінійно-індукційного диспергатора типу ЛІД – 1 для помелу. Час помелу коливається в межах 0,5-1,5 годин з отриманням часток менш ніж 0,1 мм. Потім шлам піддають кислотному розчиненню хлоридною кислотою з концентрацією 20 % мас. в реакторі 3, який обігрівается водяною парою протягом 20 – 30 хвилин. Відокремлення осаду від концентрату здійснюють у камерних фільтр-пресах 4. Отриманий концентрат, який містить в розчинному стані нікель, хром, титан та інше, в подальшому направляють на переробку, а осад на стадію розчинення. Процес розчинення платиноїдів проводять за допомогою розчинника, який складається

із нітратної кислоти з концентрацією 76 % мас. та хлоридної кислоти з концентрацією 34 % мас. у співвідношенні 1:3, який подають із змішувача 5 в реактор розчинення 6, який обігрівается водяною парою. Час розчинення становить дві години. Гази, які утворюються в процесі розчинення металів платинової групи, що містять  $\text{NO}_x$ , направляють в абсорбери для їх подальшого знешкодження. Відокремлення платиновмісного концентрату від нерозчинного осаду здійснюють у камерному фільтр-пресі 7. Відходи, які утворюються після стадії розчинення та проходження фільтр-пресу у вигляді алюмосилікатного осаду, направляють на подальшу переробку. Отриманий платиновмісний фільтрат відцентрованим насосом 8 подають на стадію відновлення, що проводиться у реакторі 9 при температурі 353 – 363 К протягом 8 – 12 хвилин за допомогою розчину солянокислого гідразину. Реактор обігрівается водяною парою. Одержаний таким чином осад металів платинової групи відокремлюється від фільтрату на нутч-фільтрі 10 і направляється для висушування в термошафу 11.

Як практичне застосування рекомендовано застосовувати отриману платину для нанесення (реставрації) частково відпрацьованого платиноїдного каталізатора окиснення аміаку. Експериментально встановлена можливість нанесення шару платини на частково відпрацьований каталізатор з використанням фосфатного електроліту. Встановлено, що при густині струму  $0,5 \text{ А/дм}^2$  за 180 хвилин електролізу при температурі 333 К отримано покриття товщиною 19 - 20 мкм. Реставрована платиноїдна сітка має рівномірну, суцільну, розвинену поверхню (рис.8а).



б - збільшення в 2500 разів; в - збільшення в 10000 разів

Дослідження мікроструктури реставрованого платиноїдного каталізатора показало, що в процесі реставрації на поверхні каталізатора утворюються глобулярні кристаліти з мікроголчастою структурою (рис. 8 б,в). При реставрації платиноїдного каталізатора різко збільшується його істинна поверхня, що може призвести до підвищення ступеня конверсії порівняно з новим стандартним каталізатором.

Дослідження активності нового та реставрованого платиноїдного каталізатора було виконано на стандартній лабораторній установці під тиском 0,716 МПа. Експериментальні дослідження впливу температури на процес окиснення аміаку показали, що ступінь конверсії реставрованого каталізатора зростає із збільшенням температури, проходить через максимум, який відповідає температурі 1170 К і складає 94,7%. Подальше збільшення температури практично не впливає на підвищення ступеня перетворення аміаку.

На підставі проведеного економічного розрахунку ефективності використання технології вилучення металів платинової групи із шламу виробництва нітратної кислоти

встановлено, що прибуток складає 473 тис. грн. на рік за рахунок переробки металів платинової групи, що підтверджує економічну ефективність упровадження розробленої технології в практику і її конкурентоздатність.

У додатках наведені результати досліджень щодо процесу окиснення аміаку та кислотного розчинення платиновмісного шламу, акти впровадження наукових розробок у ВАТ «Севродонецького об'єднання Азот» (м. Севродонецьк) та у навчальний процес НТУ «ХП».

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено науково-практичне завдання стосовно удосконалення технології утилізації металів платинової групи із платиновмісних шламів та визначення впливу технологічних параметрів на втрати каталізатора у виробництві нітратної кислоти під тиском 0,716 МПа. За результатами досліджень зроблено висновки:

1. Встановлена залежність часу контактування в процесі окиснення аміаку на в'язаних платиноїдних сітках від лінійної швидкості газового потоку і температури, при яких отримується максимальний вихід оксиду нітрогену (II). Доведено, що при збільшенні швидкості аміачно-повітряної суміші з 1 до 7 м/с при часі контактування  $1,5 \cdot 10^{-4}$  с підвищується вихід оксиду нітрогену (II) з 93,5 % до 94,5 % об.

2. Розглянуто механізм втрат платиноїдного каталізатора, який включає каталітичну ерозію, вплив пилу та легкоплавких домішок у процесі конверсії аміаку. Досліджено вплив технологічних параметрів на втрати платиноїдів та запропоновано кінетичне рівняння, що дозволяє оптимізувати промислові умови експлуатації платиноїдних каталізаторів.

3 Здійснено аналіз промислових даних експлуатації агрегатів нітратної кислоти під тиском 0,716 МПа, встановлено технологічні умови втрат платиноїдів за рахунок механічної та хімічної ерозії в об'ємі каталізатора та визначено їх розподіл в технологічній схемі.

4. Встановлено хімічний і кількісний склад платиновмісного шламу і доведено, що в ньому платина перебуває в металевому стані, а паладій у вигляді PdO та запропоновано тривалість і температурний інтервал випалу шламу для розкриття платиноїдів.

5. На основі кінетичних залежностей процесу розчинення домішок шламу встановлено технологічні параметри кислотного розчинення в хлоридній кислоті. Також встановлено, що розчин хлоридної та нітратної кислот в співвідношенні 3:1 при тривалості процесу від 30 до 90 хвилин ступінь розчинення металів платинової групи становить близько 99,5 % при температурі 360-370 К.

6. Визначено технологічні параметри відновлення металів платинової групи розчином солянокислого гідразину, при яких ступінь відновлення



становить 99,0-99,6 %. Досліджено кінетичні характеристики відновлення платиноїдів та запропоновано кінетичне рівняння першого порядку. Визначено константу швидкості та енергію активації – 29 кДж/моль.

7. На основі результатів теоретичних та експериментальних досліджень запропоновано принципову технологічну схему вилучення металів платинової групи із шламів виробництва нітратної кислоти. Очікуваний економічний ефект при цьому складає 473 тис. грн./рік.

8. Запропоновано наносити шар платини, що вилучена із шламу, на частково відпрацьований платиноїдний каталізатор електрохімічним методом. Встановлено, що в процесі окиснення аміаку киснем повітря на реставрованому платиноїдному каталізаторі під тиском 0,716 МПа оптимальна температура процесу становить 1170 К, час контактування  $0,96 - 1,02 \cdot 10^{-4}$  с, максимальне значення ступеня конверсії аміаку 94,7 % об.

9. Результати роботи надано ВАТ „Сєверодонецьке об'єднання АЗОТ” (м. Сєверодонецьк) для застосування під час вдосконалення існуючих та проектування нових технологій вилучення металів платинової групи із шламів виробництва нітратної кислоти, а також впроваджено у навчальний процес студентів за спеціальністю 091602 – „Хімічна технологія неорганічних речовин” НТУ „ХП”.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Авина С.И. Анализ потребления платины за последние три десятилетия / С.И. Авина, И.И. Гончаров, И.В. Лыскова // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХП”. – 2006. – № 12. – С. 94-97.

Здобувачем проаналізовано потребу в платині за період з 1970 року по 2002 рік.

2. Авина С.И. Исследование шламов содержащих металлы платиновой группы / С.И. Авина, И.И. Гончаров, Л.Н. Бондаренко // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХП”. – 2007. – № 9. – С. 70-73.

Здобувачем встановлено фізико-хімічні властивості шламу виробництва  $\text{HNO}_3$ .

3. Авина С.И. Анализ потерь платины в производстве неконцентрированной азотной кислоты / С.И. Авина, И.И. Гончаров, Л.Н. Бондаренко, О.И. Плуганова // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХП”. – 2008. – № 10. – С. 13-16.

Здобувач проаналізувала втрати платиноїдів по технологічній лінії УКЛ - 7.

4. Авина С.И. Утилизация шламу, що містить метали платинової групи / С.И. Авина, О.Я. Лобойко, І.И. Гончаров // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету. Технічні науки – Дніпродзержинськ: ДДТУ. – 2008. – С.51 - 52 .

Здобувачем отримані кінетичні залежності кислотного розчинення, розчинення металів платинової групи від основних технологічних параметрів.

5. Авіна С.І. Окиснення аміаку на реставрованому платиноїдному каталізаторі / О.Я. Лобойко, С.І. Авіна, Г.І. Гринь, Багрова І.В. // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: Новая идеология. – 2010. – № 2. – С. 102 - 104.

За участю здобувача виконано дослідження щодо процесу окиснення аміаку на реставрованому платиноїдному каталізаторі.

6. Авіна С.І. Дослідження процесу осадження металів платинової групи з платиновмісного шламу виробництва нітратної кислоти / С.І. Авіна, І.І. Гончаров, Н.Б. Маркова, О.В. Кобзєв // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2010. – №.13. – С. 3-7.

Здобувачем досліджено процес осадження (відновлення) платиноїдів розчином солянокислого гідразину.

7. Авіна С.І. Реакція окиснення аміаку. Втрати платиноїдного каталізатора / А.С. Савенков, С.І. Авіна // Хімічна промисловість України. – Київ: ДІА. – 2010. – № 5. – С. 7-10.

Здобувачем на основі обробки промислових даних роботи агрегату УКЛ - 7 виведено рівняння втрат платиноїдного каталізатора.

8. Авіна С.І. Дослідження окиснення аміаку на платиноїдному каталізаторі / С.І. Авіна, А.С. Савенков, Г.В. Микиша // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2011. – № 12. – С. 145-149.

Здобувачем виконано комплексні дослідження окиснення аміаку киснем повітря під тиском 0,716 МПа на платиноїдному каталізаторі.

9 Пат. 33982 Україна, МПК<sup>7</sup> С 22 В 11/00. Спосіб вилучення металів платинової групи зі шламів /Авіна С.І., Гончаров І.І., Лобойко О.Я., Гринь Г.І., Козуб П.А.; заявник і патентовласник Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”. – № u 2008 00234; заявл. 04.01.08; опубл. 25.06.08, Бюл. № 12.

Здобувач експериментально розробила спосіб вилучення металів платинової групи із платиновмісних шламів.

10. Пат. 36306 Україна, МПК<sup>7</sup> С 22 В 11/00. Спосіб вилучення металів платинової групи із платиновмісних концентратів / Авіна С.І., Гончаров І.І., Лобойко О.Я., Гринь Г.І., Козуб П.А. Бондаренко Л.М., Кравченко В.В., Пономарьов В.О.; заявник і патентовласник Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”. – № u 2008 04772; заявл. 14.04.08; опубл. 27.10.08, Бюл. № 20.

Здобувач розробила технологічні умови вилучення металів платинової групи із платиновмісних концентратів.

11. Авіна С.І. Исследование платиносодержащих шламов / С.И. Авина, И.И. Гончаров, Л.Н. Бондаренко // Dynamika naukowych badan – 2007: Materialy miedzynarodowej konferencji, Przemysl, 15 – 31 lipca 2007 roku. – Przemysl: Nauka i studia, 2007. – Т.10. – С. 59-61.

Здобувачем проведені комплексні дослідження складу платиновмісного шламу виробництва нітратної кислоти.

12. Авіна С.І. Вилучення платиноїдів із шламу у виробництві азотної кислоти / С.І. Авіна, О.Я. Лобойко, І.І. Гончаров // Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення: Збірник наукових статей III міжнародної науково-практичної конференції, Алушта, 10 – 14 вересня 2007 р. – Харків: Райдер, 2007. – С. 56-57.

Здобувачем запропонована технологічна схема вилучення металів платинової групи із шламів нітратнокислотного виробництва.

13. Авина С.И. Исследование процесса выщелачивания примесей из платиносодержащих шламов азотного производства / С.И. Авина, И.И. Гончаров, Л.Н. Бондаренко // Perspektywiczne opracowania nauki i techniki – 2007: Materiały II międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji, Przemysł, 16 – 30 listopada 2007 roku. – Przemysł: Nauka i studia, 2007. – Т. 13. – С. 55 -57.

Здобувачем досліджено процес кислотного розчинення різноманітних розчинних домішок із платиновмісного шламу в хлоридній кислоті.

14. Авіна С.І. Переробка платиновмісного шламу виробництва неконцентрованої нітратної кислоти / С.І. Авіна, О.Я. Лобойко, І.В. Багрова // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин: IV Українська науково-технічна конференція з технології неорганічних речовин, 14 – 16 жовтня 2008 р.: Збірник матеріалів. – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2008. – С. 167.

Здобувачем визначені основні стадії та технологічні параметри вилучення платиноїдів із платиновмісного шламу.

15. Авина С.И. Комплексная переработка шламов производства азотной кислоты / С.И. Авина, А.Я. Лобойко // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: международная научно-техническая конференция, Минск, 19 – 20 ноября 2008 г. – Минск: БГТУ, 2008. – Ч. 1. – С. 127-128.

Здобувачем запропоновано спосіб переробки платиновмісного шламу та використання отриманої платини для реставрації катализатора окиснення аміаку.

16. Авина С.И. Способ регенерации платиноидных катализаторов / С.И. Авина, А.Я. Лобойко, И.И. Гончаров, Г.В. Микиша // Научные основы приготовления и технологии катализаторов и Проблемы дезактивации катализаторов: IV и V Российские конференции с участием стран СНГ, Новосибирск, 4 – 9 сентября 2008 г., Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2008. – Т. 2. – С. 132.

Здобувачем відпрацьовано процес платинування платиноїдного катализатора.

17. Авіна С.І. Реставрація частково відпрацьованого платиноїдного катализатора окиснення аміаку / С.І. Авіна, І.І. Гончаров, Г.В. Микиша, О.В. Кобзев // Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій: Міжнародна науково-технічна конференція, Харків, 27 – 28 травня 2010 р.: тези доповідей. – Харків: НТУ «ХП», 2010. – С. 112-113.

Здобувачем розглянуто морфологію реставрованого платиноїдного каталізатора.

18. Авіна С.І. Механізм втрат платиноїдного каталізатора / С.І. Авіна, Є.В. Лимарева // Dny vedy – 2011: Materialy VII mezinarodni vedecko – prakticka conference, Praha, 27 brezen – 05 dubna 2011 roku. – Praha: Publishing House "Education and Science"s.r.o., 2011. – Di1.19. – S. 80-81.

Здобувачем вивчено вплив каталітичної та механічної ерозії на втрати платиноїдного каталізатора виробництва нітратної кислоти.

*Здобувач висловлює подяку проф. Савенкову А.С. за певні консультації по окремим розділам дисертації та за допомогу в організації експериментальних досліджень.*

## АНОТАЦІЇ

**Авіна С.І. Втрати платиноїдного каталізатора та їх утилізація у технології нітратної кислоти. – На правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 - технологія неорганічних речовин. - Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» Міністерство освіти та науки, молоді і спорту України, Харків, 2012.

Дисертація присвячена вилученню платиноїдів із промислових шламів виробництва нітратної кислоти.

У дисертації проведені експериментальні дослідження щодо процесу окиснення аміаку на в'язаному платиноїдному каталізаторі під тиском 0,716 МПа, встановлено вплив ерозії та механізм втрат платиноїдних сіток, досліджено вплив технологічних параметрів на втрати каталізатора і на їх основі виведене кінетичне рівняння цих втрат, а також наведено розподілення беззворотних втрат платиноїдного каталізатора по технологічній лінії агрегату виробництва нітратної кислоти (УКЛ-7).

Визначено фізико-хімічний склад платиновмісного шламу виробництва нітратної кислоти. Вивчено вплив технологічних параметрів (температури, часу контактування, концентрації, співвідношення Т:Р) на процеси випалу платиновмісного шламу, кислотного розчинення різноманітних домішок, вилучення металів платинової групи зі шламу та відновлення платиноїдів.

Запропоновано принципову технологічну схему вилучення платиноїдів із шламів виробництва нітратної кислоти та застосування платини для реставрації частково відпрацьованого платиноїдного каталізатора електрохімічним методом. Розраховано економічні показники запропонованої технології.

Результати досліджень передані для використання ВАТ "Сєверодонецьке об'єднання АЗОТ" і можуть бути покладені в основу проектування технології вилучення металів платинової групи з платиновмісних шламів виробництва нітратної кислоти.

**Ключові слова:** технологія, нітратна кислота, утилізація, платиноїди, каталізатор, шлам.

**Авина С.И. Потери платиноидного катализатора и их утилизация в технологии азотной кислоты. – На правах рукописи.**

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» Министерство образования и науки, молодежи и спорта Украины, Харьков, 2012.

Диссертация посвящена извлечению платиноидов из промышленных шламов производства азотной кислоты

В диссертации проведены экспериментальные исследования процесса окисления аммиака на вязаном платиноидном катализаторе под давлением 0,716 МПа, установлено влияние эрозии и механизм потерь платиноидных сеток, исследовано влияние технологических параметров на потери катализатора и на их основе выведено кинетическое уравнение этих потерь, а также приведено распределение безвозвратных потерь платиноидного катализатора по технологической линии агрегата производства азотной кислоты (УКЛ-7).

Определено физико-химический состав платиносодержащего шлама производства азотной кислоты, который содержит % масс.: платины – 7,82, палладия – 1,56 и родия – 0,09. Изучено влияние технологических параметров (температуры, времени контактирования, концентрации, соотношения Т:Ж) на процесс обжига платиносодержащего шлама, кислотного растворения различных примесей, извлечение металлов платиновой группы из шлама и процесса восстановления платиноидов.

Исследование процесса обжига шлама, содержащего металлы платиновой группы, свидетельствует о том, что при температуре 1123 К и продолжительности процесса 90 минут потери массы составляют 9 % масс. Также изучено процесс кислотного растворения различных примесей в соляной кислоте и установлено, что степень кислотного растворения шлама составляет 25-28 % масс. при использовании HCl с концентрацией 20 % масс., температуре 363 К, соотношении Т:Ж=1:5 при времени контактирования 20 минут.

Определено, что при изменении времени контактирования обогащенного платиноидами сырья раствором соляной и азотной кислот в соотношении 3:1 при длительности процесса от 30 до 90 минут степень растворения металлов платиновой группы увеличивается примерно в три раза, а максимальный выход достигается при 120 минутах и составляет 99,5 % при температуре процесса 360-370 К и Т:Ж=1:5.

Установлено, что степени восстановления металлов платиновой группы можно достичь 99,6 % используя в качестве восстановителя раствор солянокислого гидразина при соотношении 4,6 моль платиноидов / моль гидразина и времени восстановления 10 минут.

Предложено наносить слой платины, которую извлекли из шлама производства азотной кислоты, на частично отработанный платиноидный

катализатор электрохимическим методом. Установлено, что в процессе окисления аммиака под давлением 0,716 МПа на реставрированном платиноидном катализаторе оптимальная температура процесса составляет 1170 К, время контактирования  $0,96 - 1,02 \cdot 10^{-4}$  с, степень конверсии аммиака при этом составляет 94,7% об.

Предложена принципиальная технологическая схема и основное оборудование для извлечения платиноидов из шламов производства азотной кислоты. Рассчитаны экономические показатели предложенной технологии. Результаты исследований, переданные для использования в ОАО "Северодонецком объединение АЗОТ", которые могут быть положены в основу проектирования технологии извлечения металлов платиновой группы из платиносодержащих шламов нитратного производства.

**Ключевые слова:** технология, азотная кислота, утилизация, платиноиды, катализатор, шлам.

**Avina S.I. Loss platinoid catalyst and their recycling in technology of nitric acid. – On rights of manuscript.**

The thesis for a candidate's degree of technical science by specialty 05.17.01 – technology of inorganic substances. – National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute» Ministry of Education, Science, Youth and Sports of Ukraine, Kharkov, 2012.

The thesis is devoted to extraction of platinoids from industrial slimes of nitric acid production.

In the dissertation, experimental studies of the oxidation of ammonia knitting platinoid catalyst under pressure 0.716 MPa, determined the effect of erosion and loss mechanism platinoid nets, the influence of process parameters on the loss of the catalyst and based on the kinetic equation is derived for these losses, as well as the distributions of the deadweight losses platinoid catalyst for the production line assembly production of nitric acid (UKL-7).

Defined physical and chemical composition of platinum containing slimes production of nitric acid. The influence of process parameters (temperature, contact time, concentration, ratio of solid: liquid) are studied on the process of platinum containing slimes with different admixtures, extraction of platinum group metals from slimes and process reduction of platinoids are regarded.

A basic process flow of the sludge extract platinum nitric acid production and use of platinum black for the restoration of partially spent catalyst platinoid electrochemical method. The economic indicators of the offered technology are expected. Results of researches passed for the use the Close Joint Stock Company "Severodonetsk Azot Association" (Severodonetsk) which can be the technologies of extraction of platinum group metals fixed in basis of planning from platinum slimes of nitrate production.

**Key words:** technology, nitric acid, recycling, platinoids, catalyst, slime

