

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Стан екологічної безпеки в нафтогазовидобувній галузі та напрямки запобігання появи екстремальних ситуацій / [Л.Є. Шкіца, Т.М. Яцишин]// Прикарпатський вісник НТШ. – 2009. - №4(8). – с.149-153.
2. Мислюк М.А. Промивання свердловин. Відробка доліт.т.2 / М.А. Мислюк, І.Й. Рибчич, Р.С. Яремійчук – Київ: «Інтерпрес ЛТД», 2004. – 372с.
3. Яворский Б.М. Справочник по физике: 2-е изд./Б.М. Яворский, А.А., Детлаф – Москва: Наука: Главная редакция физико-математической литературы, 1985. – 512с.
4. О скорости испарения жидкости с ее свободной поверхности и с поверхности нагрева/ [И.И. Марков, А.А.Хашченко, О.В.Вечер] // Вестник СевКавГТУ. – 2002. - №6. – с.
5. Сучасна оцінка розрахункового випаровування з водної поверхні дніпровських водосховищ з метою його врахування при розробці режимів роботи ГЕС/ [А.І. Шерешевський, Л.К.Синицька] // Наук. праці УкрНДГМІ. – 2006. – Вип.255– с.213-228.

УДК 661.566: 66.097.3:669.054.8

Авіна С.І., Лобойко О.Я. (Україна, Харків)

ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ ПЛАТИНОВІСНОГО ШЛАМУ ВИРОБНИЦТВА НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ

В усіх індустріально розвинутих країнах світу нітратна промисловість, на сьогоднішній день, є однією із провідних галузей, яка невинно 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 табличні дані (див. табл 1) бачимо, що паладієві сітки, які встановлено в контактному апараті та фільтр зі скловолокон, що встановлено в окиснювачі, вловлюють до 60-70 % від загальних втрат на платиноїдних сітках. Вміст платиноїдів в шламі з контактного апарату та котла-утилізатору дорівнює 20-25 %.

Таблиця 1 – Баланс металів платинової групи по стадіях виробництва нітратної кислоти під тиском 0,716 МПа

Взагалі		Розподіл за апаратами	
Стаття	%	Стаття	%
Втрати платиноїдного каталізатора дорівнюють 0,14г на 1 т нітратної кислоти	100	Вловлююча паладієва сітка	45-60
		Шлам з контактного апарата, котла-утилізатора, газоходів	20-25
		Фільтр з окиснювача	12-14
		Абсорбційна колона	6-8
		Склад продукційної кислоти	3,5
Втрати з вихлопними газами	4,5		
Разом	00	Разом	100

В якості об'єкта досліджень нами використовувався зразок шламу з котла-утилізатора виробництва нітратної кислоти під тиском 0,716 МПа. Час роботи платиноїдних сіток складав 3000 год. Кількісний вміст платиноїдів у шламі, зібраного із котла-утилізатора, визначався нами атомно-абсорбційним методом та лазерною мас-спектрометриєю [3]. Ці дані свідчать про те, що в шламі міститься (мас. %): 7,82 – платини; 1,34 – паладію, 0,12 – родію.

Рентгенофазовий аналіз платиновмісного шламу (рис. 1) показав, що платина знаходиться в металевому стані, а паладій у вигляді оксиду.

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

- 1) магнітна сепарація;
- 2) випал сировини;
- 3) вилуговування в кислоті;
- 4) розчинення у суміші кислот;

- 5) комплексне осадження платиноїдів;
- 6) прожарювання осаду.

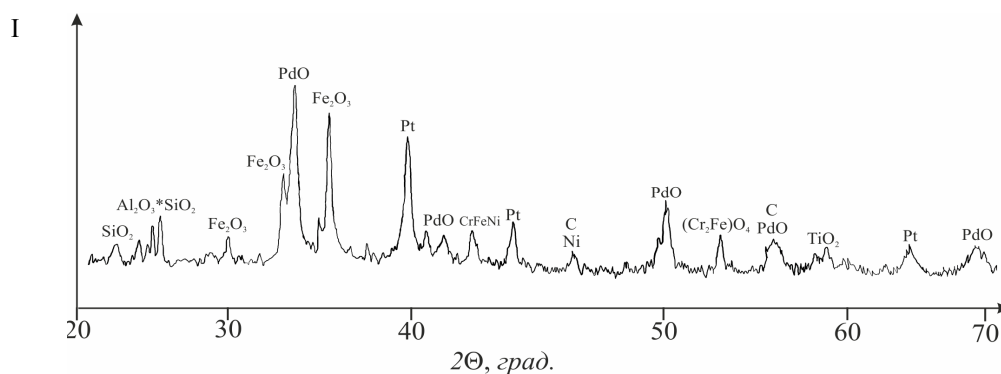


Рис.1 Рентгенограма зразка шламу із котла-утилізатора

В процесі дослідження шламу із котла-утилізатора виробництва нітратної кислоти нами було встановлено, що в ньому крім металів платинової групи міститься фаза Вуглецю, яка на стадії вилуговування платиноїдів може сприяти піноутворенню та, в свою чергу, заважає проведенню більш повного вилучення розчинних домішок, які не відносяться до металів платинової групи, що містяться в шламі.

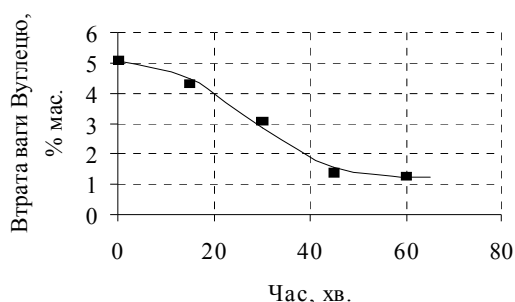


Рис. 2. Вплив тривалості процесу випалу на втрату ваги Вуглецю при температурі 1123 К

Для вирішення цієї проблеми нами пропонується проводити випал платиновмісного шламу, що призводить до вилучення Вуглецю і в той же час до розкладання оксиду паладію, що також полегшує процес розчинення безпосередньо паладію.

Результати досліджень які приведені на рис. 2 показують, що зі збільшенням тривалості процесу випалу втрата ваги Вуглецю зростає та при часі 60 хвилин практично вже не відбувається і складає 1,34 % мас.

Нами був також проведений рентгенофазовий аналіз (рис. 3) випаленого зразка платиновмісного шламу виробництва нітратної кислоти, який свідчить про те, що при випалюванні розкладається оксид паладію і випалюється вуглець. Також було встановлено, що в процесі випалу відбувається "вскриття" платиноїдів, що поліпшує процес вилучення металів платинової групи.

Для розчинення металів платинової групи нами використовувалась суміш хлоридної та нітратної кислот. Хімізм взаємодії металів платинової групи, які містяться у шламі, з сумішшю хлоридної та нітратної кислот можливо описати наступними реакціями:



Реакції з іншими металами платинової групи протікають аналогічно до сумарних реакцій 1 – 2 з утворенням таких з'єднань як: $\text{H}_3 [\text{RhCl}_6]$, $\text{H}_3 [\text{RuCl}_6]$ та інші.

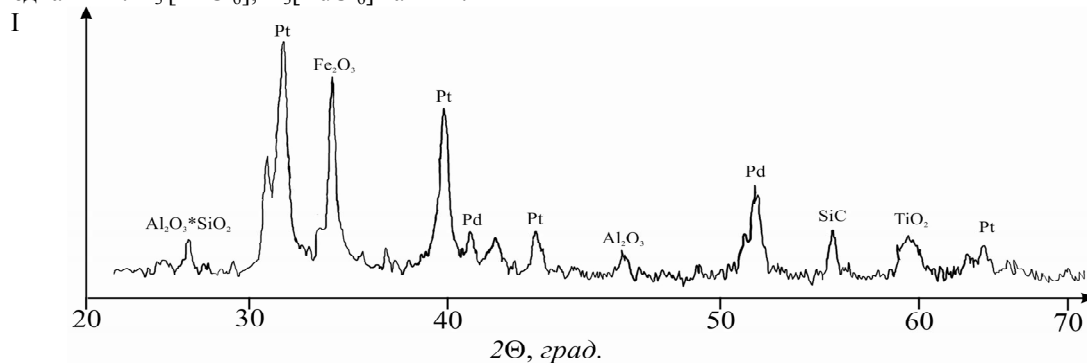


Рис. 3. Рентгенограма зразка випаленого шламу

Отримані експериментальні дані, що описують залежність ступеня розчинення металів платинової групи при температурі процесу 363 К від часу розчинення наведено на рис. 4.

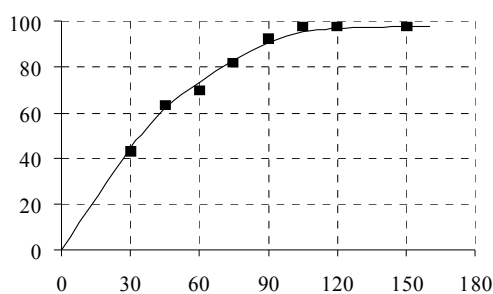


Рис. 4. Залежність ступеня розчинення платиноїдів сумішшю нітратної та хлоридної кислот від часу при температурі 363 К

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].

На основі отриманих експериментальних даних побудовано графічні залежності (рис. 5) ступеня осадження металів платинової групи від часу та температури процесу.

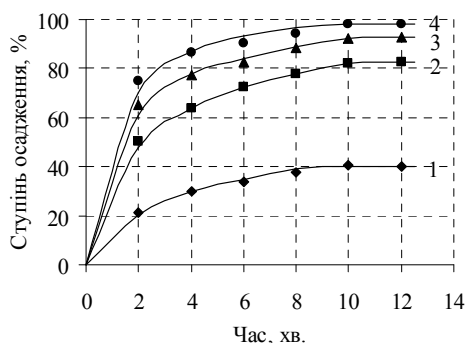


Рис. 5. Залежність ступеня осадження платиноїдів від часу при температурі: 1 – 303 К; 2 – 323 К; 3 – 343 К; 4 – 363 К.

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 слідує 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].

Таким чином, в ході проведених експериментів, встановлено, що для вилучення платиноїдів із шламу виробництва нітратної кислоти необхідно проводити випал сировини, попереднє кислотне розчинення в хлоридній кислоті, розчинення в суміші кислот та комплексне осадження розчином солянокислого гідразину.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Товажнянський Л.Л. Технологія зв'язаного азоту. / [Л.Л. Товажнянський, О.Я. Лобойко, Г.І. Гринь та ін.]; под. ред. О.Я. Лобойко. – Х: НТУ "ХПІ", 2007. – 536 с.
- Караваев М.М. Каталитическое окисление аммиака / М.М. Караваев, А.П. Засорин, Н.Ф. Клещев. – М.: Химия, 1983. – 232 с.
- 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.
- 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. - Харків. Райдер. – 2007. – С. 56-57.
- Гинзбург С.И. Аналитическая химия платиновых металлов / С.И. Гинзбург, Н.А. Езерская, И.В. Прокофьева. – М.: Наука, 1972. – 613 с.
- 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. – Дніпродзержинський державний технічний університет, 2008. – 167 с.

Аналізуючи дані, що наведені на графіку рис. 4, можна зробити висновок, що при змінненні часу розчинення шламу із сумішшю хлоридної та нітратної кислот від 30 до 90 хвилин ступінь розчинення металів платинової групи збільшується практично у три рази, а при подальшому збільшенні часу суттєво не змінюється.

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