

2. Yakushin, R.V. Degradation of organic substances in aqueous solutions under the action of pulsed high-voltage discharges / R.V. Yakushin, V.A. Kolesnikov, V.A. Brodskiy, E.N. Ofitserov, A.V. Chistolinov // Russian Journal of Applied Chemistry. 2015. V. 88. No. 8. P. 1338–1342.

3. Якушин, Р.В. Устройство обработки жидкостей барьерным разрядом / Р.В. Якушин, В.А. Колесников, В.А. Бродский, А.В. Чистолитов // Патент Российской Федерации № 161968. Решение о выдаче: 18.03.2016 г. Заявка подана 22.09.2015 г.

УДК 541.13

В.Ф. Варгалюк, проф., д-р хим. наук;
В.А. Полонский, доц., канд. хим. наук;
Н.В. Стец, доц., канд. хим. наук

(Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, г. Днепр)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Отработанные катализаторы являются важным источником получения таких драгоценных металлов (ДМ), как платина, палладий, родий. Катализаторы представляют собой пористые керамические гранулы, основа которых состоит из оксида алюминия, силикатов или алюмосиликатов. В процессе изготовления основа пропитывается растворами, содержащими ДМ, сушится и обрабатывается водородом для образования металла. В зависимости от вида материала основы и его пористости распределение ДМ на носителе может быть различным: поверхностным или объемным.

Приемлемым для практического использования может считаться такой электрохимический способ переработки катализаторов, который обеспечит степень извлечения ДМ не ниже 95 % от их исходного содержания. Эта задача должна решаться путем исследования и выбора наиболее оптимальных параметров, которые могут влиять на степень извлечения ДМ из катализаторов: конструкции электролизера, материала применяемых электродов, ионного состава раствора, температурного и токового режимов.

Отработанный катализатор АП-64, использованный в исследованиях, содержал 0,573 % платины, причем ее распределение в объеме гранул было неравномерным. По химическому составу основа гранул представляет собой γ -модификацию Al_2O_3 . Эта форма является низкотемпературной, сравнительно активной и нестойкой в кислой среде. Для стабилизации гранул нами был применен обжиг катализатора при температуре 1220° С в течении 3–5 мин., в результате которого про-

ходила перекристаллизация Al_2O_3 с образованием устойчивой и кислотостойкой α -формы оксида алюминия.

Анализ литературных данных [1–2] и результатов ранее проведенных нами исследований [3] показывает, что только при наличии сильных окислителей (таких как $NOCl$, Cl_2 и др.) возможен перевод ДМ в раствор. Таким образом, при проектировании электролизера основное внимание мы уделили процессу генерации на аноде активного хлора и оптимизации условий его подвода к поверхности платины, находящейся в порах носителя.

Следует отметить, что при электролизе растворов HCl на аноде возможно образование как хлора, так и кислорода. Полезной является реакция образования активного хлора, необходимого для растворения ДМ. В качестве анодного материала нами был выбран графит, на котором перенапряжение выделения хлора гораздо ниже, чем кислорода. Этот материал также легко обрабатывается механически и устойчив при высоких температурах и токовых нагрузках.

На катоде происходят процессы выделения водорода и восстановления ионов ДМ. В качестве катодного материала мы выбрали титан, перенапряжение выделения водорода на котором большое, в то время как перенапряжение выделения платины незначительно.

С целью создания оптимальной конструкции электролизера были проведены исследования в ячейках различного вида. В результате был сконструирован и изготовлен электролизер с вертикальным расположением электродов. В нем кольцевой титановый катод в чехле из хлориновой ткани был одет на пластиковый цилиндр с донным перфорированным графитовым анодом. В цилиндр поверх анода засыпались прокаленные гранулы. Катодная плотность тока составляла $0,4 \text{ A/дм}^2$, анодная – $2,0 \text{ A/дм}^2$. Как показали эксперименты, такие плотности тока вполне достаточны для интенсивного проведения анодного процесса и позволяют получать качественный осадок платины на катоде.

При низких объемных плотностях тока концентрация ионов платины в растворе небольшая и на катоде образуется рыхлый порошкообразный осадок. Поэтому необходимо поддерживать объемную плотность тока на уровне $0,5\text{--}1,0 \text{ A/л}$. Это способствует более интенсивной прокачке раствора через насыпной объем катализатора, что, в свою очередь, позволяет отказаться от механического перемешивания.

Протекающие при электролизе процессы можно представить следующим образом: выделяющийся на графитовом аноде хлор, проходя через слой катализатора, находящегося в растворе соляной кислоты, окисляет платину, переводя ее в комплексные анионы $[PtCl_4]^{2-}$

и $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Перемещаясь с потоком раствора к верхней части электролизера, эти ионы попадают в катодную зону, где происходит их восстановление выделяющимся водородом до атомов металла с последующей кристаллизацией на катоде. Далее электролит опускается вниз и через перфорации анода попадает в камеру засыпки катализатора, где процесс повторяется. Очень важным является обеспечение оптимальной скорости циркуляции раствора, при которой растворение платины из катализатора и ее осаждение на катоде пройдут наиболее полно. Электролиз проводился в растворе 4М HCl при 80⁰С на протяжении суток. В процессе электролиза разрушения керамической основы гранул не наблюдалось. В результате электролиза на катоде получен компактный осадок металла, содержащий 94,1% платины. Остаточное содержание платины определено атомно-адсорбционным методом, оно составило в гранулах 0,0036%, в растворе – 0,0013%. Анализы выполнялись по общепринятым методикам [4].

С целью определения возможности многократного использования электролита в процессе его длительной эксплуатации было проведено десять циклов электролиза в одном и том же растворе со свежими порциями катализатора. После каждого цикла электролиза отбирались пробы раствора и гранул для определения содержания платины. В таблице приведены данные, характеризующие эффективность процесса извлечения платины.

Таблица - Результаты извлечения платины в циклическом режиме

№ цикла	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Степень извлечения платины, %	98,9	99,6	99,6	98,6	97,6	98,9	97,3	96,5	98,2	95,8

Полученные результаты указывают на приемлемую работоспособность электролита. Для сохранения высокой эффективности процесса извлечения платины электрохимическим способом в последующих циклах требуется либо замена рабочего раствора, либо его регенерация. Предложенный способ извлечения драгметаллов защищен патентом [5].

Таким методом возможно извлечение платины из отработанных катализаторов типов АП-10,15,56,64; КР-104,108; Е- 801; АП-56, автомобильных нейтрализаторов выхлопных газов. Способ также применим для извлечения палладия из катализаторов АПК-2; ПК-3,25; РПК-1; АПКВ-0,5 и других.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хотянович С.И. Электроосаждение металлов платиновой группы/С.И.Хотянович – Вильнюс, 1976 – 136 с.

2. Каданер Л.И. Электроосаждение металлов платиновой группы / Л. И. Каданер, Т.В.Слюсарская, Е.В.Чумак // Итоги науки и техники. Электрохимия. – М., 1984. – Т. 21, № 5 – с. 176-227.

3. Варгалюк В.Ф. Исследование электрохимического поведения платины в водных и диметилформамидных растворах / В.Ф.Варгалюк, В.А.Полонский, Н.В.Кондратюк // Вісник Дніпропетр. ун-ту. – Хімія. – 2003. – Вип.9. – С.8–12.

4. Гинзбург С.И. Аналитическая химия платиновых металлов / С.И.Гинзбург, Н.А.Езерская, И.В.Прокофьева – М., 1972 – 602 с.

5. Патент на корисну модель № 66252 Україна, МПК (01.2011) C25C 1/00, C25C 1/20, C22B 3/06. Спосіб вилучення дорогоцінних металів з відпрацьованих каталізаторів / Варгалюк В.Ф., Полонський В.А., Стець Н.В., Орленко О.С. (Україна); власник Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара. – № и 2011 07754; заявл. 20.06.2011; опуб. 26.12.2011.

УДК 541.138

Н.А. Фаддеев, студ.; А.Б. Куриганова, канд. техн. наук;
Н.В. Смирнова, д-р хим. наук
(ЮРГПУ(НПИ), г. Новочеркасск)

МЕТОД ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА Pd/C КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Электрохимическое диспергирование металлов представляет собой перспективный метод получения наноразмерных частиц металлов, оксидов металлов и композиционных материалов на их основе. Ранее метод электрохимического диспергирования был применен для синтеза металл-углеродных и металлоксид-углеродных наноструктурированных материалов на основе наночастиц платины [1], оксид никеля [2] и диоксида олова [3], которые проявили хорошие электрохимические свойства в соответствующих приложениях.

В данной работе методом электрохимического диспергирования был получен Pd/C композиционный материал. Хорошо известно, что Pd показывает более высокую активность чем Pt в реакции электроокисления этанола в щелочной среде, что делает его перспективным катализатором процессов, протекающих в прямых этанольных топливных элементах [4].

Для синтеза Pd/C композиционного материала два электрода, выполненных из палладиевой фольги, помещали в электролизер с суспензией углеродного носителя (Vulcan XC-72) в растворе хлорида калия. На электроды подавали переменный импульсный ток частотой 50 Гц и плотностью 1 А/см². Под действием переменного тока проис-