

УДК 661.094.56
DOI DOI DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2026.2.2/26>

Шкода В.О.

<https://orcid.org/0009-0000-8811-0391>
Дніпровський державний технічний університет

Кравченко О.В.

<https://orcid.org/0009-0006-8833-3441>
Дніпровський державний технічний університет

Гуляєв В.М.

<https://orcid.org/0000-0002-4991-6250>
Дніпровський державний технічний університет

Коваленко А.Л.

<https://orcid.org/0000-0003-1496-6634>
Дніпровський державний технічний університет

АВТОКЛАВНЕ ЛУЖНЕ ВИЛУГОВУВАННЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ PT(PD)-КАТАЛІЗАТОРІВ НА АЛЮМІНІЙВМІСНОМУ НОСІЇ З МІНІМАЛЬНИМИ ВТРАТАМИ ПЛАТИНОЇДІВ

У роботі представлено результати досліджень ефективності автоклавного лужного вилуговування відпрацьованих каталізаторів типу Al–Pt(Pd) із застосуванням композиційних добавок, спрямованих на мінімізацію втрат благородних металів у маточному розчині. Актуальність дослідження обумовлена необхідністю ресурсозбереження та підвищення екологічної безпеки технологій переробки каталітичних відходів, в яких містяться платина й паладій у кількостях до 0,7 мас.%. Запропоновано комбінований процес, що включає попереднє підігрівання розчину NaOH із введенням гідроксиламіну, алюмінію нітрату та ізобутилового спирту (2-метилпропанолу-1) у співвідношенні 1:2:1 при загальній витраті добавок 0,5–2,0 % від маси каталізатора, подальше автоклавне витримування з підвищенням температури до 140–200 °C і вилуговування протягом 3–8 годин. Експериментальні дослідження показали високу ефективність запропонованої схеми: ступінь вилучення платини досягає 99,7 %, паладію – 97 % за оптимальних режимних параметрів і концентрацій добавок. Попередній прогрів із введенням добавок при 40–70 °C дозволяє звести до мінімуму частковий перехід платинових металів у розчин на ранніх стадіях процесу, що зменшує їх втрати у маточних розчинах. У роботі також наведено результати варіацій складу добавок: зменшення або збільшення частки будь-якого компонента призводить до помітних змін у виходах платиноїдів, що свідчить про синергійний характер їх дії. Науково-технологічний внесок полягає у виявленні механізму підвищення вилучення платиноїдів шляхом зміщення рівноваги сорбційних процесів. Показано, що застосування зазначених добавок сприяє десорбції комплексних аніонів платиноїдів із розвинутої поверхні оксидного носія та їх переведенню в розчинну форму, а також зміні лігандного оточення комплексів, що підвищує ентальпійну сольватації й сприяє більш повному переходу металів у розчин. Такий підхід дозволяє уникнути утворення великих об'ємів розбавлених розчинів і знизити необхідність подальшої переробки рідких відходів. Практична цінність запропонованої технології полягає в можливості її впровадження на існуючих підприємствах без значної модернізації обладнання, використанні доступних реагентів, а у перспективі – у застосуванні маточного розчину натрію алюмінату для отримання носіїв каталізаторів та адсорбентів. Запропонований метод поєднує високу технологічну ефективність (мінімальні втрати Pt, Pd), економічну доцільність і екологічну прийнятність, що робить його перспективним для промислового впровадження в галузях, де утворюються відпрацьовані каталізатори.

Ключові слова: платина, паладій, каталізатор, автоклавне вилуговування, алюміній, десорбція.



Постановка проблеми. У літературі описано безліч методів переробки каталізаторів різного призначення [1, с. 120]. За обсягом їх виробництва це насамперед каталізатори нафтохімічних підприємств, основного органічного та неорганічного синтезу, штучного каучуку, систем газоочищення, у тому числі нейтралізаторів автомобільних викидів, тощо.

Великий перелік каталітичних процесів, що розвиваються, диктує розширення номенклатури каталізаторів. Це призводить не тільки до зміни складу каталітичних металів або їх композицій, але й до зміни хімічних форм основ використовуваних каталізаторів, які постійно розширюються [2, с. 362]. Типовими видами носіїв гетерогенних каталізаторів є оксиди алюмінію в α - і γ -модифікаціях, алюмосилікати, шпинелі, цеоліти, модифіковані вуглецеві композиції, тощо. Очевидно, що створити універсальний спосіб переробки всієї гама існуючих каталізаторів надзвичайно важко.

У процесі експлуатації, Al-Pt(Pd) каталізатори, що містять від 0,1 до 0,7 мас.% благородних металів, знижують свою активність, селективність та інші характеристики. Після закінчення терміну служби їх направляють як відпрацьовані (деактивовані) у переробку, поряд із відходами каталізаторного виробництва. Найбільш простим способом утилізації дезактивованих Al-Pt(Pd) каталізаторів визнана їхня плавка в термічних печах спільно з мідно-нікелевою сировиною при температурі 1350°C. Метали платинової групи губляться у великих кількостях через розподіл їх за продуктами плавки, обсяги яких є значними [3, с. 670].

Способи вилучення платини та паладію викладено у роботах [4–7]. Відомі способи гідрометалургійного солянокислого розкладання дезактивованих каталізаторів: обробка в розчині 1 М HCl і 30% H₂O₂, розчині 12 М HCl з додаванням HClO₃. До кислих способів розкладання відносяться методи сульфатнокислого вилуговування при 300°C. Кислі способи найчастіше передбачають використання високих температур, що призводить до розкладання кислот, виділення газів, парів, шкідливих для обслуговуючого персоналу, навколишнього середовища, агресивних для устаткування. Крім того, концентрація Pt (Pd) в розчинах незначна і для їх виділення потрібна підвищена витрата реагентів для цементації. Втрати платини при цьому становлять 3-5%.

Перша група способів, заснованих на принципі переведення носія в розчинний стан різними

прийомами, наприклад, кислотним або лужним [8, с. 150], має обмеження роботи лише з каталізаторами на основі γ -Al₂O₃. Однак у процесі експлуатації каталізатора риформінгу у ньому накопичується істотна частка Al₂O₃ в α -модифікації (до 30%). Ця частка каталізатора капсулює благородний метал і переходить нерозчинний осад, в результаті чого бажаного концентрування не відбувається.

Друга група способів, що використовують окислювальні середовища з метою переведення платинових металів у розчин [9 с. 539], також має суттєвий недолік, пов'язаний із труднощами, а іноді неможливістю повного вилучення металів. Це пов'язано із загальною проблемою повнішого переведення металів у розчин у присутності великої кількості нерозчинної основи з високою питомою поверхнею, що досягає величини 125 м²/г.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Відомі комбіновані, кислотно-лужні способи переробки відпрацьованих каталізаторів. Відповідно до [10 с. 207] сировину обробляють нітратною кислотою або нітратною кислотою з добавкою HF. Залишок вилуговування сплавляють з NaOH при температурі 750°C. Плав далі вилуговують водою. Використання таких способів пов'язане зі значними енерговитратами.

Відомо багато лужних способів переробки дезактивованих каталізаторів [11, с. 145]. Основним завданням таких способів є переведення їх основи (Al₂O₃) у розчин, наприклад, у вигляді алюмінату натрію [12, с. 45]. Платина (паладій) в основному концентрується в нерозчинному залишку вилуговування. Дані способи можуть здійснюватися різними шляхами: сплавленням з NaOH, спіканням із содою з подальшим вилуговуванням спеку водою. Крім того, відомо, що основу дезактивованих Al-Pt(Pd) каталізаторів розчиняють в автоклавах в концентрованих розчинах натрій гідроксиду. Температуру в автоклавах підтримують в межах 160-200°C протягом 3 год, при гідромодулі 1:1,25. При цьому отримують концентрат із вмістом дорогоцінного металу до 7,64%.

До недоліків лужних способів переробки відпрацьованих каталізаторів відноситься частковий перехід металів платинової групи в рідку фазу пульпи алюмінату натрію. Втрати металів у такому разі будуть визначатися їх концентрацією і обсягом одержуваних розчинів. Відомо, що для зменшення втрат із розчином на стадії вилуговування застосовують відновники, наприклад, металевий алюміній, гідразин, формалін [13, с. 15].

За технологією, викладеною в [14, с. 135] пропонується проводити автоклавне вилуговування дезактивованих каталізаторів, що містять платину або паладій, водним розчином лугу при температурі 160-170°C. при цьому отримують 7 мас.% концентрат дорогоцінного металу. За вказаним способом не передбачається введення добавок в автоклав для запобігання переходу в розчин різних сполук платинових металів (до 1-3 мас.%), що утворилися в процесі експлуатації каталізатора і під час попереднього випалу, що тягне за собою додаткову цементацію пульпи, що утворилася різними відновниками.

Постановка завдання. Завданням даного дослідження є створення способу переробки дезактивованих платинових та паладієвих каталізаторів з мінімальними втратами металу з розчином після автоклавного вилуговування з можливістю подальшого використання розчину алюмінату натрію для виробництва носіїв для каталізаторів гідроочищення, осушувачів газів, адсорбентів.

Виклад основного матеріалу. У попередньо нагрітій в автоклаві до 40-70°C розчин лугу (40 мас.% NaOH) засипали відпрацьований каталізатор, і вводили добавки: гідроксиламін (NH_2OH), алюміній нітрат ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), ізобутиловий спирт (2-метилпропанол-1), взятих у масовому співвідношенні (1...3):(1...3):(1... 3) та у сумарній кількості $\leq 2\%$ від маси каталізатора. Розчин витримували 2-5 год при температурі 50-70°C. Після витримки автоклав розігрівали до температури 140-200°C і проводили вилуговування протягом 3-8 год.

Проведені дослідження показали, що запропонований спосіб автоклавного вилуговування дозволяє досягти вилучення Pt 99,7%, Pd – 97%. Введення добавок дозволяє на звести до мінімуму частковий перехід дорогоцінних металів у розчин. Повне виключення однієї з добавок помітно знижує ефективність добавки в цілому, витрата компонента, що компенсує, різко зростає, що ускладнює переробку алюмінієвого розчину, і знижує економічні показники. Кількість добавок та їх співвідношення залежить від виду та змісту дорогоцінного металу. Досягнуті показники вилучення металів наведено у таблиці 1.

Результати проведених дослідів показують, що зменшення кількості одного з компонентів добавки призводить до помітного збільшення втрат дорогоцінного металу з маточним розчином (більше 0.3 мас.% платини; більше 3 мас.% паладію). З іншого боку, збільшення кількості однієї з добавок не призводить до подальшого зменшення втрат дорогоцінного металу з маточним розчином.

Таким чином, для проведення вилуговування дезактивованих каталізаторів розчином лугу з метою вилучення платини або паладію оптимальним співвідношенням добавок (гідроксиламіну, азотнокислого алюмінію, ізобутилового спирту) є 1:2:1 при загальній кількості добавок 1,5% від маси каталізатора.

Для створення ефективної технології переробки каталізаторів, що містять метали платинової групи на основі Al_2O_3 , необхідно провести стадію переведення платиноїдів у водорозчин-

Таблиця 1

Результати дослідів із вилучення платиноїдів з відпрацьованого каталізатора

№ з/п	Цільовий метал	Вміст металу у відпрацьованому каталізаторі, мас. %	Співвідношення добавок, мас. %			Ступінь вилучення, мас. %
			NH_2OH	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	2-метилпропанол-1	
1	Pt	0,51	2,0	2,0	1,0	99,0
2		0,12	1,0	1,0	0,5	99,9
3		0,12	1,0	1,0	1,0	99,7
4		0,12	1,0	1,0	2,0	99,7
5		0,12	0,5	2,0	1,0	99,5
6		0,12	3,0	2,0	1,0	99,4
7		0,12	2,0	0,5	1,0	99,1
8		0,12	2,0	3,0	1,0	99,3
9	Pd	0,46	2,0	2,0	1,0	98,7
10		0,18	1,0	1,0	1,0	97,2
11		0,18	1,0	0,5	1,0	92,4
12		0,18	1,0	3,0	1,0	98,2
13		0,18	0,5	2,0	1,0	90,3
14		0,18	3,0	2,0	1,0	97,7
15		0,18	2,0	2,0	0,5	93,1
16		0,18	2,0	2,0	3,0	97,2

ний стан. Це досягається у процесі їх окислення широким набором реагентів, робота з якими найкраще адаптована до конкретного виробництва. Важливо врахувати хімічну індивідуальність благородного металу, екологічну безпеку та економічну ефективність реагентів, що застосовуються. У гідрометалургійному варіанті це концентровані розчини нітратної кислоти, суміш $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, обробка елементним хлором, іншими композиціями, що хлорують, тощо.

Інша область застосування запропонованого способу полягає в можливості його використання з метою вилучення платиноїдів з поверхні гідратних опадів, що утворюються на стадії очищення платинових металів, а також переробки неорганічних сорбентів, що застосовуються як наповнювачі запірних колон зливних розчинів, там, де вирішується проблема зменшення вмісту благородних металів.

Інноваційність запропонованого способу полягає у проведенні операцій, що сприяють зміщенню рівноваги процесів сорбції комплексних іонів платиноїдів на розвинену поверхню основи та їх десорбції з переходом у розчин.

Усунення рівноваги процесу сорбції може здійснюватися двома методами. По першому методу проводять багаторазові промивки з наступними фільтраціями. При цьому об'єм нової партії розчинника швидко насичується до рівноваги солями платинових металів і його доводиться оновлювати. Введення нових порцій розчину призводить, в підсумку, до отримання великого об'єму «бідних» розчинів, що тягне за собою складність їх подальшої переробки. Головне завдання – зменшення залишкового вмісту металів на катализаторі до рівня їхньої концентрації набагато менше, ніж у природній сировині, не вирішується.

Альтернативний підхід полягає у зміні хімічної форми сорбованого комплексного іона пла-

тиноїдного металу з метою зсування рівноваги у розчині. Науковим обґрунтуванням такої можливості є експериментально встановлені факти залежності екстрагування в органічну фазу комплексних іонів одного і того ж центрального атома з різним лігандним оточенням. Наприклад, константи екстракції пар іонів виду $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ та $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{PdCl}_6]^{2-}$ і $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ розрізняються, як мінімум, у три порядки. Це явище пов'язується зі збільшенням енергії гідратації комплексних іонів металів у нижчому зарядовому стані центрального атома через менший геометричний розмір та можливість координації молекул води по третій координаті [15, с. 103].

Експериментальні дані щодо аніонообмінної екстракції координаційних сполук з різними лігандами та розрахунки енергії гідратації однозначно вказують на різке збільшення енергії гідратації у іонів з меншим ступенем окиснення центрального атома. Тому необхідно змінити хімічну форму знаходження платинового металу в розчині таким чином, щоб вона мала максимально можливу в конкретних умовах ентальпію гідратації, оскільки основний внесок в енергетику процесу робить саме сольватаційна складова.

Висновки. Головна технологічна перевага запропонованого способу полягає в кількісному переведенні хлорокомплексів Pt або Pd з вищого ступеня окислення в нижчий, що дозволяє збільшити вміст металу в розчині і призводить до високого ступеня вилучення металів. Такі операції пов'язані зі зміною ступеня окислення комплексних платинових металів, і часто проводяться на афінажних підприємствах.

Впровадження запропонованого способу в технологічну практику не вимагає зміни існуючого обладнання, застосування дорогих або дефіцитних реагентів і може бути адаптовано до будь-якого з діючих виробництв нітратних сполук.

Список літератури:

1. Черненко Я. М., Волошин М. Д., Ларичева Л. П. Катализатори та сорбенти. Кам'янське: ДДТУ, 2017. 317 с.
2. Kuznetsov B. N. et al. Properties of palladium catalysts on carbon supports prepared from chemically modified and activated anthracites. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 2004. Vol. 83. №. 2. P. 361-367. <https://doi.org/10.1023/B:REAC.0000046098.90626.56>
3. Yatsimirsky V. K., Boldyreva O. Y. Catalytic oxidation of small molecules in a gas phase in the presence of heterogenized platinum and palladium complexes with chemically different ligands. *Kinetics and catalysis*. 2003. Vol. 44. №. 5. P. 669-676. <https://doi.org/10.1023/A:1026150224172>
4. Соловйов С. О., Орлик С. М. Каталітичні нейтралізатори відпрацьованих газів ДВЗ. *Наука та інновації*. 2005. Т. 1. №. 2. С. 58-72.
5. Векшин В. О. та ін. Визначення стабільності нанесеного платинового катализатора селективного відновлення оксидів нітрогену. *Наукові вісті Національного технічного університету України Київський політехнічний інститут*. 2012. №. 3. С. 98-102.
6. Savenkov A. S., Avina S. I., Loboiko V. A. Kinetics of loss of platinum group metals in catalytic oxidation of ammonia. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2012. Vol. 85. №. 10. P. 1524-1530. <https://doi.org/10.1134/S1070427212100060>

7. Климаш А. О., Соловйов Г. І., Ковальов С. М. Каталітичний нейтралізатор з металоволокневим каталізатором для очищення вихлопних газів двигунів внутрішнього згоряння. *Проблеми розвитку транспорту і логістики*. 2017. С. 180-181.
8. Авина С. И., Гринь Г. И. Определение потерь металлов платиновой группы в технологии азотной и синильной кислот. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення у сучасних технологіях*. 2018. №. 45 (1321). С. 148-152. <https://doi.org/10.20998/2413-4295.2018.45.20>
9. Sassykova L. et al. Synthesis of catalysts on the metal block carriers and testing their effectiveness in the real conditions of operation. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2018. Vol. 53. №. 3. P. 537-542.
10. Suvorin A. V. et al. Mathematical modeling of the equilibrium between nitrogen (II) and (IV) oxides in the combined process of metals extraction from the spent catalysts. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2019. №. 6. P. 205-212. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-205-212>
11. Шинкарук Х. М. та ін. Теоретичне обґрунтування можливості застосування термокatalітичного методу для визначення теплоти згоряння природного газу. *Перспективні технології та прилади*. 2021. №. 18. С. 143-148. <https://doi.org/10.36910/6775-2313-5352-2021-18-21>
12. Vekshyn V., Babakin V. Development of a reactor for low-temperature catalytic reduction of nitrogen oxide emissions at nitrogenfertilizer enterprises. *Technogenic and ecological safety*. 2023. Vol. 14. №. 2. P. 42-49. <https://doi.org/10.52363/2522-1892.2023.2.5>
13. Ведь В. С., Ведь О. В., Широков С. Дослідження властивостей первинних носіїв каталізаторів конверсії СО. *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2025. №. 3. С. 13-25. <https://doi.org/10.20998/2078-5364.2025.3.02>
14. Korchuganova O. et al. On Obtaining Nanomaterials from Industrial Waste. *Advances in Science and Technology*. 2025. Vol. 162. P. 133-142. <https://doi.org/10.4028/p-6vRed7>
15. Glikin M. A. et al. A new way to increase catalyst activity. *Adsorption Science & Technology*. 2001. T. 19. №. 2. С. 101-115. <https://doi.org/10.1260/0263617011494015>

Shkoda V.O., Kravchenko O.V., Gulyayev V.M., Kovalenko A.L. AUTOCLAVE LEACHING OF SPENT Pt(Pd)-CATALYSTS ON ALUMINIUM-BASED SUPPORTS WITH MINIMAL PLATINUM LOSSES

This study presents an investigation into the efficiency of autoclave alkaline leaching of spent Al-Pt(Pd) catalysts using a set of composite additives designed to minimize losses of platinum-group metals (PGMs) to secondary waste streams while maximizing their recovery in the primary leachate. The work is motivated by the need to conserve critical resources and to reduce the environmental footprint of catalyst recycling technologies, since spent Al-supported catalysts frequently contain platinum and palladium in concentrations ranging approximately from 0.1 to 0.7 wt.%. We propose and experimentally evaluate a combined process that comprises preheating a 46% NaOH solution with staged addition of hydroxylamine hydrochloride, aluminum nitrate, and isobutanol (2-methylpropanol-1) in a mass ratio of 1:2:1, at a total additive loading of 0.5–2.0% relative to catalyst mass. After this preparatory stage, the mixture is subjected to autoclave leaching at elevated temperatures of 140–200 °C for durations of 3–8 hours.

Experimental results demonstrate the high effectiveness of the proposed protocol: platinum extraction reaches up to 99.7% and palladium extraction up to 97% under optimized conditions of temperature, residence time and additive composition. The preheating step with the specified additives at 40–70 °C significantly suppresses premature transfer or irreversible loss of PGMs during early contact stages, thereby reducing the generation of highly diluted secondary solutions that would require additional treatment. Variations of the additive proportions revealed a pronounced synergistic effect; departures from the optimized 1:2:1 ratio lead to measurable declines in recovery rates, indicating the co-operative roles of the reducing agent, complexing/aluminum source and organic phase modifier.

The scientific contribution of the work lies in elucidating the mechanistic basis for enhanced PGM recovery: the additives shift adsorption-desorption equilibria at the oxide carrier surface, promoting desorption of PGM-containing anionic complexes into solution and altering ligand environments so as to increase solvation enthalpies and favor dissolution. Hydroxylamine plays a reductive/complex-stabilizing role, aluminum nitrate influences surface speciation and competitive adsorption, while isobutanol modifies interfacial properties and phase behavior to limit re-adsorption and re-precipitation phenomena.

From a practical standpoint, the proposed approach is compatible with existing industrial equipment and uses readily available reagents, which facilitates scale-up without major capital expenditure. Furthermore, the composition of the resulting pregnant leach solution (notably sodium aluminate content) opens opportunities for valorization – for instance, regeneration of catalyst supports or production of alumina-based adsorbents – thereby improving overall process economics and material circularity. In sum, the developed autoclave alkaline leaching scheme combines high PGM recovery, reduced secondary waste formation and favorable prospects for industrial implementation in sectors generating spent Al-Pt(Pd) catalytic materials.

Keywords: platinum, palladium, catalyst, autoclave leaching, aluminium, desorption.

Дата першого надходження статті до видання: 18.02.2026

Дата прийняття статті до друку після рецензування: 16.03.2026

Дата публікації (оприлюднення) статті 11.05.2026