

УДК 541.13

А.Б. БАЕШОВ, Н.С. ИВАНОВ, М.Ж. ЖУРИНОВ

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОМЫШЛЕННОГО ПЕРЕМЕННОГО ТОКА В СОЛЯНОКИСЛОЙ СРЕДЕ

Исследована возможность извлечения палладия в солянокислой среде из отработанных катализаторов на основе оксида алюминия. Показано, что использование промышленного переменного тока позволяет достигать степени извлечения 97,0 – 99,5%.

Палладий, обладая большим набором полезных свойств, широко применяется во многих отраслях промышленности. Палладий наиболее близок по свойствам к платине, но его стоимость всегда была ниже в 4 – 5 раз, поэтому все чаще платину стали частично или полностью заменять палладием [1]. Палладиевые катализаторы используются в химической и нефтехимической промышленности в процессах гидрогенизации, гидрокрекинга, очистки олефинов от диолефинов и ацетиленов, дожигания выхлопных и отработанных газов от оксидов углерода и азота [2]. Следует отметить, что палладий относится к дорогостоящим благородным металлам, поэтому извлечение его из технологических отходов является актуальной задачей, и применение процессов электролиза для этих целей всегда имело низкую себестоимость и относительную простоту эксплуатации.

Следует отметить, что ранее в Институте органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского проводились работы по извлечению платины и палладия из нанесенных на оксид алюминия отработанных катализаторов с помощью переменного тока [3]. Цель нашей работы – продолжить исследования в этом направлении и добиться такого же результата, но при более мягких условиях.

Для перевода палладия с поверхности носителя в раствор необходимы два условия: кислая среда и присутствие лигандов. Этим и обусловлен выбор в качестве выщелачивающего реагента соляной кислоты. Константа нестойкости комплекса $[PdCl_4]^{2-} = 6 \cdot 10^{14} - 4 \cdot 10^{11}$ [1]. Применение же переменного тока позволяет существенно упростить аппаратную составляющую процесса.

Ранее нами было замечено [4], что при поляризации палладиевого электрода в растворе соляной кислоты промышленным переменным то-

ком наблюдаются аномально высокие выходы по току растворения металла. Данное обстоятельство мы связываем с инициированием химического растворения палладия при поляризации промышленным переменным током:



Кроме того, вполне возможен и другой вариант окисления палладия. При электролизе соляной кислоты в анодный полупериод переменного тока на графитовом электроде будут окисляться анионы хлора с образованием радикалов хлора, которые, в свою очередь, химически окисляют палладий:



Обработке подвергались отработанные нанесенные палладиевые катализаторы, представляющие собой гранулы диаметром 4 мм, со средним содержанием палладия 0,45 %. Графитовый электрод, закрепленный в цилиндре из органического стекла с отверстиями для циркуляции электролита, помещали в электролизер. В цилиндр загружали 3 г отработанного катализатора, заливали электролит и подавали в систему ток.

Было изучено влияние плотности тока на графитовой подложке на выход по току (ВТ) и степень извлечения (СИ) палладия из отработанных катализаторов (рис.1).

Выход по току рассчитывался на анодный полупериод переменного тока. Как видно из рис. 1, наилучший результат наблюдается при плотности тока на токоподводе 1500 A/m^2 , а дальнейшее увеличение существенно их снижает. Это можно объяснить тем, что с увеличением плотности тока образующиеся радикалы хлора в большей степени взаимодействуют между собой с образованием молекулярного малоактивного хлора, который быстро уносится из реакционной зоны.

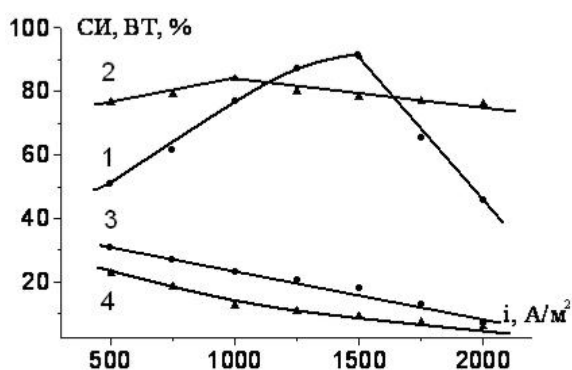


Рис. 1. Зависимость степени извлечения палладия (1, 2) и выхода по току растворения металла (3, 4) от плотности тока на графитовом токоподводе в 3 н растворе соляной кислоты ($\tau = 10$ мин): 1 – СИ Pd при поляризации переменным током; 2 – СИ Pd при поляризации постоянным током; 3 – ВТ при поляризации переменным током; 4 – ВТ при поляризации постоянным током

Аналогичные исследования проводили при поляризации постоянным током. Как видно из рис. 1 (кривая 2), результаты сопоставимы, однако использование переменного тока предпочтительнее, так как не требуется выпрямления тока.

Кроме того, изучено влияние концентрации соляной кислоты на выход по току и степень извлечения палладия из отработанных катализаторов (рис. 2).

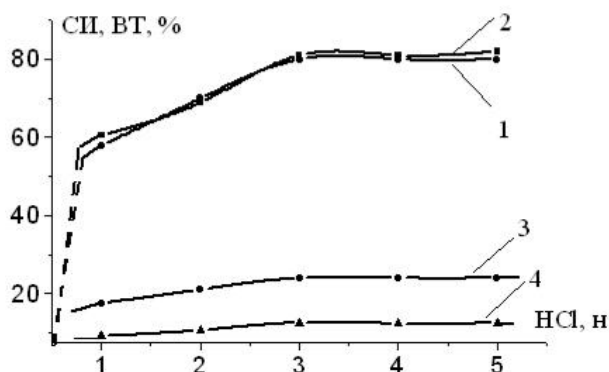


Рис. 2. Зависимость степени извлечения (1, 2) палладия и выхода по току растворения (3, 4) от концентрации соляной кислоты: 1 – СИ Pd при поляризации переменным током; 2 – СИ Pd при поляризации постоянным током; 3 – ВТ при поляризации переменным током; 4 – ВТ при поляризации постоянным током ($\tau = 10$ мин, плотность тока на графитовом токоподводе 1000 А/м^2)

Как видно из рис. 2, с увеличением концентрации соляной кислоты наблюдается линейный рост показателей вплоть до значения 3 н. Дальнейшее увеличение концентрации соляной кислоты не влияет на выход по току и степень извлечения палладия. При оптимальных условиях степень извлечения палладия превышает 84%.

Далее было изучено влияние продолжительности процесса на степень извлечения палладия (рис. 3). Как показывают результаты исследований, с увеличением продолжительности электролиза степень извлечения металла закономерно повышается и в течение 30 мин достигает 97,5%.

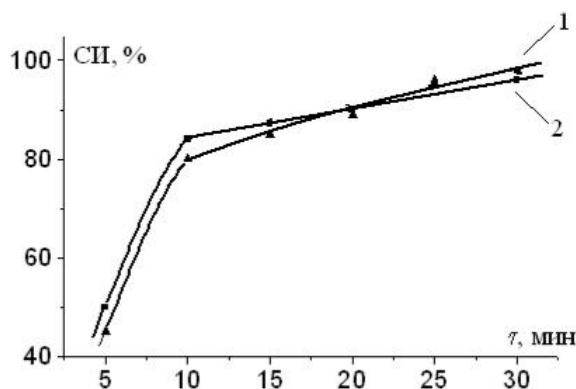


Рис. 3. Зависимость степени извлечения палладия от продолжительности электролиза в 3н НСІ: 1— при поляризации переменным током; 2 – при поляризации постоянным током (плотность тока на графитовой подложке 1000 А/м^2)

Таким образом, исследована возможность извлечения палладия из отработанных нанесенных на гранулированный оксид алюминия палладиевых катализаторов с использованием промышленного переменного тока. Показано, что при оптимальных условиях степень извлечения палладия составляет 97,0 – 99,5%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коровин Н.В. // Коррозионные и электрохимические свойства палладия. М.: Металлургия, 1976. С. 19, 35.
2. Закумбаева Г.Д., Закарина Н.А., Бекетаева Л.А., Найдин В.А. // Металлические катализаторы. Алма-Ата: Наука, 1982. С. 132.
3. Досумов К. Извлечение платины и палладия из нанесенных на Al_2O_3 отработанных катализаторов с помощью переменного тока // Труды республиканской конференции по катализу, посвященной 60-летию каталитической школы академика Д. В. Сокольского. Алматы, 1998. С. 162–167.
4. Баешов А.Б., Иванов Н.С., Журинов М.Ж. Изучение электрохимического поведения палладия в солянокислой среде при поляризации промышленным переменным током // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2006. №3. С. 43 – 46.

Резюме

Тұз қышқылы ерітіндісінде өндірістік айнымалы токпен поляризациялау арқылы қолданылған катализаторлардан палладийді бөліп алу мүмкіншіліктері зерттелген. Айнымалы токпен поляризациялау арқылы құрамында палладий бар катализаторлардан құнды металды бөліп алу дәрежесі оңтайлы жағдайда 97,0-99,5% жететіндігі көрсетілген.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского Поступила 5.06.2006 г.