ВВЕДЕНИЕ

В состав отработанных палладиевых катализаторов обычно входит до 2 % Pd; остальное количество составляют активированный уголь, оксид алюминия и различные примеси, такие как очень мелкий песок, металлические мыла и высокомолекулярные вещества.

Одним из наиболее распространенных способов извлечения палладия из отработанных катализаторов является сжигание катализатора в печи с образованием золы, в которой концентрация палладия достигает 15—20 %, и небольшого количества углерода, часто в виде графита.

Глава 1. ПАЛЛАДИЙ И ЕГО СВОЙСТВА

Происхождение названия палладия

Назван по имени астероида Паллада, открытого немецким астрономом Ольбертсом в 1802 году, то есть незадолго до открытия палладия. В свою очередь астероид назван в честь Паллады (Афины Паллады или её подруги Паллады) из древнегреческой мифологии. Палладий — легендарное деревянное изображение Афины Паллады, упавшее с неба. Было одним из условий несокрушимости Трои. Троя пала только после того, как любимцы богини, Одиссей и Диомед, во время ночной вылазки выкрали палладий.

История палладия

Среди многочисленных знаков отличия, которыми награждают выдающихся ученых, есть одна медаль, которая сделана из чистого палладия. Это медаль имени Волластона, присуждаемая ежегодно Лондонским геологическим обществом. Чем же так прославился Уильям Хайд Волластон? Еще в конце восемнадцатого века он был никому не известным лондонским врачом. В то время многие врачи являлись так же аптекарями, а значит, и химиками. Волластон оказался неплохим химиком, он изобрел новый способ изготовления платиновой посуды и наладил ее производство.

Разбогатев таким образом, Волластон навсегда оставил медицинскую практику и посвятил себя химии и минералогии. Его основной научной задачей стало выделение платины из руд и ее очистка. В ходе исследования Волластон отделял и анализировал ее примеси. Результатом этих работ стало открытие палладия и родия. Волластону пришлось извлекать палладий из сырой платины, попутно добытой при промывке золотоносных песков в далекой Колумбийской республики. В то время зерна самородной платины были единственным известным людям минералом, содержавшим палладий. Сейчас известно около 30 минералов, в которых есть этот элемент. Для выделения элемента Волластон растворил руду в царской водке (aqua regia) нейтрализовал кислоту раствором NaOH, затем осадил платину из раствора действием хлорида аммония NH4Cl (в осадок выпадает хлорплатинат аммония). Потом к раствору был добавлен цианид ртути, при этом образовался цианид палладия. Чистый палладий был выделен из цианида нагреванием.

Распространение палладия

Как и все металлы платиновой группы, палладий мало распространен. Хотя с чем сравнивать! Подсчитано, что в земной коре его 1·10–6%, т.е. примерно вдвое больше, чем желтого металла. Наиболее крупные россыпные месторождения платиновых металлов, а, следовательно, и палладия, находятся в нашей стране (Урал), в республики Колумбия, на Аляске и в Австралии. Небольшие примеси палладия часто находят в золотоносных песках.

Но главным поставщиком этого металла стали месторождения сульфидных руд никеля и купрума. И, естественно, перерабатывая такие руды, в качестве побочного товара извлекают драгоценный палладий. Обширные залежи таких руд найдены в Трансваале (Африка) и Стране кленового листа.

Разведанные в последние десятилетия богатейшие месторождения медноникелевых руд Заполярья (Норильск, Талнах) открыли большие возможности для дальнейшего увеличения добычи платиновых металлов и в первую очередь палладия. Ведь содержание его в таких рудах втрое больше, чем самой платины, не говоря уже об остальных ее спутниках.

Из шести платиновых металлов, кроме самой платины, только палладий встречается в самородном состоянии. По внешнему виду его довольно трудно отличить от самородной платины, но он значительно легче и мягче ее. Химический анализ показывает, что самородный палладий обычно содержит примеси: прежде всего, саму платину, а иногда также иридий, серебро и золото. Но самородный палладий крайне редок.

Минералы, содержащие элемент №46, представляют собой его соединения со свинцом, оловом (интерметаллические соединения), мышьяком, серой, висмутом, теллуром. Примерно треть этих минералов еще недостаточно изучена и даже не имеет названий. Это объясняется тем, что минералы всех платиновых металлов образуют в рудах микровключения и труднодоступны для исследования. Расшифровать состав некоторых из таких микровключений помог великолепный прибор – рентгеновский микроанализатор. С его помощью можно определять химический состав образцов весом всего в 10–14 г!

Один из интересных минералов элемента №46 – аллопалладий, природа которого еще изучается. Этот серебряно-белый с металлическим блеском минерал очень редок. Спектральным анализом установлено, что в нем есть ртуть, платина, рутений, медь. Но окончательно расшифровать состав этого минерала пока не удалось.

В рудах Норильска обнаружена палладистая платина. В ее составе, выявленном с помощью микроанализатора, 40% палладия.

Еще в 1925 г. в алмазных россыпях Британской Гвинеи был найден минерал потарит. Его состав PdHg установили обычным химическим анализом: 34,8% Pd и 65,2%Hg. Однако возможно существование и других соединений палладия с ртутью, например Pd2Hg3.

В Бразилии, в штате Минас Жераис, найдена очень редкая и до сих пор недостаточно изученная разновидность самородного желтого металла – палладистое золото (или порпецит). Палладия в нем всего 8...11%. По внешнему виду этот минерал трудно отличить от чистого желтого металла.

Таковы некоторые минералы палладия. Между прочим, палладий нашли и в метеоритах: 1,2...7,7 г/т вещества железных метеоритов и до 3,5 г/т – в каменных. А на Солнце его открыли одновременно с гелием еще в 1868 г.

Получение палладия

Главным образом, палладий получают при переработке сульфидных руд никеля и купрума.

Свойства атома палладия

Атомная масса 106,4

Молярная масса 106,42 а. е. м. (г/моль)

Радиус атома 137 пм

Энергия ионизации (первый электрон) 803,5(8,33) кДж/моль (эВ)

Электронная конфигурация [Kr] 4d10

Химические свойства палладия

Ковалентный радиус 128 пм

Радиус иона (+4e) 65 (+2e) 80 пм

Электроотрицательность (по Полингу) 2,20

Электродный потенциал 0

Степени окисления 0, +1, +2 (наиболее часто), +3, +4 (часто), +5, +6 (очень редко)

Термодинамические свойства простого вещества палладия

Плотность 12,02 г/см³

Молярная теплоёмкость 25,8[1] Дж/(K·моль)

Теплопроводность 71,8 Вт/(м·K)

Температура плавления 1827 K

Теплота плавления 17,24 кДж/моль

Температура кипения 2940 K

Теплота испарения 372,4 кДж/моль

Молярный объём 8,9 см³/моль

Кристаллическая решётка простого вещества палладия

Структура решётки кубическая гранецентрированная

Параметры решётки 3,890 Å

Отношение c/a —

Температура Дебая 274 K

Физические свойства палладия

Серебристо-белый палладий внешне больше похож на серебро, чем на платину. Собственно, выглядят все эти три металла примерно одинаково, а вот по плотности (12,02 г/см3) палладий ближе к серебру (10,49), чем к платине (21,40). Палладий самый легкий из платиновых элементов. И самый легкоплавкий – температура плавления 1552°C. Закипает жидкий палладий лишь при 3980°C. Перед плавлением он размягчается. Разогретый палладий хорошо куется и сваривается. Да и при комнатной температуре он мягок и легко обрабатывается.

Палладий по-своему красив, полируется отлично, не тускнеет и не подвержен коррозии. В палладиевой оправе эффектно выделяются драгоценные камни. За рубежом пользуются популярностью часы в корпусах из белого желтого металла. Здесь «белое золото» нужно понимать в прямом смысле слова: это золото, обесцвеченное добавкой палладия. Палладий способен «обелить» почти шестикратное количество желтого металла.

Для техники важно непостоянство основных механических характеристик палладия. Например, твердость его резко – в 2...2,5 раза – повышается после холодной обработки. Сильно влияют на его свойства и добавки родственных металлов. Обычно предел его прочности на растяжение равен 18,5 кг/мм2. Но если к палладию добавить 4% рутения и 1% родия, то предел прочности удвоится. Кстати, такой сплав применяют в ювелирном деле.

Палладий пластичен, микродобавки никеля, кобальта, родия или рутения улучшают механические свойства Pd, повышают твёрдость.

Химические свойства палладия

Палладий не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Реагирует с концентрированными серной и азотной кислотами, «царской водкой», галогенами, серой. Окисляется при сплавлении с гидросульфатом калия:

Pd + 2HCl(к)+ 2Cl2= H2[PdCl6]; Pd + 2KCl + Cl2 = K2[PdCl4]; Pd + 4HNO3(к)= Pd(NO3)2↓+ 2NO2↑ + 2H2O

Интересное свойство палладия – способность обратимо поглощать водород: при температуре 80 градусов Цельсия и атмосферном давлении 1 объем металла поглощает 900 объемов водорода. Водород находится в металле в атомарном виде и обладает высокой химической активностью.

Палладий - это единственный металл с предельно заполненной наружной электронной оболочкой: на внешней орбите атома палладия 18 электронов. При таком строении атом просто не может не обладать высочайшей химической стойкостью. При температуре 500°C и выше он может взаимодействовать с фтором и другими сильными окислителями. В соединениях палладий бывает двух-, трех- и четырехвалентным, двухвалентным чаще всего. А еще, как и все платиновые металлы, он образует множество комплексных соединений. Комплексы двухвалентного палладия с аминами, оксимами, тиомочевиной и многими другими органическими соединениями имеют плоское квадратное строение и этим отличаются от комплексных соединений других платиновых металлов. Те почти всегда образуют объемные октаэдрические комплексы. Сейчас известны многие тысячи комплексных соединений палладия. Некоторые из них приносят практическую пользу – хотя бы в производстве самого палладия.

Применение палладия

Определение наличия угарного газа в воздухе

Определить наличие CO в воздухе можно с помощью бумажки, смоченной раствором хлористого палладия. Это безотказный сигнализатор; едва содержание CO в воздухе превысит допустимое (0,02 мг/л), бумажка чернеет – PdCl2 восстанавливается в палладиевую чернь.

Катализаторы палладия

палладий часто применяется как катализатор. В присутствии палладия начинаются и идут при низких температурах многие практически важные реакции. Процессы гидрирования многих органических продуктов палладий ускоряет даже лучше, чем такой испытанный катализатор, как никель. Элемент №46 применяют в производстве ацетилена, многих фармацевтических препаратов и других продуктов органического синтеза. В аппаратах химической промышленности палладий применяют обычно в виде «черни» (в тонкодисперсном состоянии палладий, как и все платиновые металлы, приобретает черный цвет) или в виде окисла PdO (в аппаратах гидрирования). Катализатор с палладиевой чернью готовят так: пористый материал (древесный уголь, пемзу, мел) пропитывают щелочным раствором хлористого палладия. Затем при нагревании в токе водорода хлорид восстанавливается до металла, и чистый палладий оседает на носителе в виде тонкодисперсной черни.

Очистка водорода с помощью палладия

Астрофизики подсчитали, что водорода в нашей Галактике больше, чем остальных элементов, вместе взятых. А на Земле водорода менее 1%. Трудно перечислить все области применения этого элемента; достаточно вспомнить, что водород – важное ракетное топливо. Но весь земной водород связан; легчайший из газов приходится получать на заводах: либо из метана с помощью конверсии, либо из воды электролизом. И в том и в другом случае абсолютно чистый водород получить не удается. Для очистки водорода палладий (или его сплав с серебром) пока незаменим. Устройство аппарата не так уж сложно. Используется уникальная способность водорода с огромной скоростью диффундировать через тонкую (до 0,1 мм) пластинку из палладия. Под небольшим давлением газ пропускают через закрытые с одной стороны палладиевые трубки, нагретые до 600°C. Водород быстро проходит через палладий, а примеси (пары воды, углеводороды, О2, N2) задерживаются в трубках.

Применение палладия в гальванотехнике

Хлорид палладия применяется в качестве активирующего вещества при гальванической металлизации диэлектриков — в частности, осаждении купрума на поверхность слоистых пластиков при производстве печатных плат в электронике.

Электрические контакты с палладием

Палладий и сплавы палладия используется в электронике — для покрытий, устойчивых к действию сульфидов (преимущество перед серебром). В частности, палладий постоянно расходуется для производства реохордов прецизионных сопротивлений высокой точности (военная и аэрокосмическая техника), в том числе в виде сплава с вольфрамом (например ПдВ-20М). Применение в данных узлах обусловлено высокой износоустойчивостью палладия, что идеально подходит для его использования в контактных группах. К слову говоря, реохорды из палладиевой проволоки широко применялись и в аппаратуре гражданского назначения, а палладий в чистом виде применялся в контактах шаговых переключателей контрольно-самопишущих машин.

А также палладий входит в состав керамических конденсаторов, с высокими показателями температурной стабильности ёмкости.

Изготовление лекарств с помощью палладия

В некоторых странах незначительное количество палладия используется для получения цитостатических препаратов — в виде комплексных соединений, аналогично цис-платине.

Крупнейшие потребители палладия — автоконцерны, которые используют его в катализаторах дожигания выхлопных газов (нейтрализаторах). На втором месте производители электроники. И только потом по мере убывания идут: медицина и стоматология, химическая промышленность, ювелирная промышленность и прочие.

Палладий относительно дёшев (примерно в четыре раза дешевле платины), и это делает его самым перспективным из всех его собратьев. Везде, где возможно (а это возможно в очень многих случаях по причине схожести свойств), более дорогую платину целесообразно заменять палладием.

Как и все платиновые металлы, палладий — отличный катализатор. В присутствии палладия начинаются и идут при низких температурах многие практически важные реакции. Гидрирование органических продуктов палладий ускоряет даже лучше, чем такой испытанный катализатор, как никель. Многие крупнотоннажные производства неорганических и органических продуктов — серной, азотной, уксусной кислот, аммиака, хлора, каустической соды, удобрений, взрывчатых веществ, высокооктанового бензина, фармацевтических препаратов, волокон и полимеров не обходятся без катализаторов из этого благородного металла. В электронике палладий широко применяют для изготовления многослойных керамических конденсаторов, которые используют в производстве мобильных телефонов, пейджеров, компьютеров, широкоэкранных телевизоров и других электронных приборов.

В 70-х годах произошло резкое перераспределение структуры потребления палладия. Его начали использовать в катализаторах дожигания автомобильных выхлопных газов — нейтрализаторах. И если раньше по применению палладия лидировала электронная промышленность, то сейчас на нейтрализаторы расходуется больше половины объёма ежегодно производимого в мире палладия. В связи с тем что и в Европе и в США вводят всё более жёсткие нормы на выхлопные газы, потребность в палладии постоянно растёт. Правда, Россия пока не относится к числу потребителей автомобильных катализаторов, хоть и располагает необходимыми тонкими технологиями. Дело в том, что действие автомобильного катализатора напрямую зависит от качества бензина: если оно плохое (с большим содержанием сероорганических соединений), то катализатор не работает. Но Россия тоже принимает, хоть и с опозданием, европейские нормы по выхлопам, а значит, рано или поздно нашей автомобильной промышленностью наш же палладий также будет востребован. Кроме того, без катализатора не сделаешь и бензин хорошего качества, поэтому здесь тоже открывается широкое поле для будущего применения.

В онкологии произошёл переворот после того, как платиновые препараты начали использовать для лечения злокачественных образований. Каждый год учёные синтезируют в медицинских целях всё более эффективные и безопасные соединения платины. Сейчас многие институты и компании пытаются найти биоактивные препараты среди других соединений платиновой группы, в том числе палладия.

В химической промышленности палладиевые мембраны нужны не только для производства сверхчистого водорода, но и вообще во всех реакциях дегидрирования. Понятно, что если в реакторе стоит такая мембрана, то водород, просачиваясь через неё, тут же выводится из зоны реакции, а это позволяет провести дегидрирование с большим выходом и меньшими затратами.

В будущих водородных технологиях палладий потребуется не только для получения чистого водорода, но ещё как минимум в двух ключевых моментах. Во-первых, один из электродов в топливном элементе может содержать палладий в каталитических количествах. Во-вторых, палладиевые катализаторы используются в реакциях получения водорода из жидких углеводородов, например из метанола.

С помощью палладия можно попробовать решить проблему хранения водорода. А это пока один из лимитирующих моментов развития водородной энергетики. Поглощённый палладием водород легко выходит в вакуум при небольшом нагреве. Но эта технология хранения очень дорогая, поэтому пока специалисты считают более перспективными другие способы хранения и перевозки водорода.

В ювелирном деле палладий используется в качестве компонента палладиевых сплавов и сплавов белого золота и платины. В последнее время его все чаще применяют для изготовления ювелирных украшений. В сплавах используемых в ювелирном деле (например, для получения сплава золото-палладий — т. н. «белое золото»), в целом палладий даже в незначительном количестве (1 %) способен резко изменить цвет золота в серебристо-белый. Основные сплавы палладия с серебром в ювелирном деле имеют пробу 500 и 850(наиболее технологичны и привлекательны).

Легирование сплавов золота палладием и серебром позволяет получать благородный белый цвет при содержании палладия 10-12 % и серебра 5-10 %. Золото-серебряный сплав пробы 9 карат (содержание золота - 37,5%), легко обрабатывается, но из-за значительного содержания серебра склонен к потускнению. Палладий более плотный металл, чем золото, поэтому аналогичные изделия из палладия будут более тяжелыми и, соответственно, более дорогими, чем из золота. Кроме того, хотя золото и палладий обладают неограниченной растворимостью в жидком и твердом состоянии, высокая температура плавления палладия (1550°С) усложняет процессы плавки. Однако сплавы золота с палладием обладают и целым рядом преимуществ: у них значительно выше пластичность, они устойчивы к потере цвета при нагреве, имеют более интенсивный блеск после финишной обработки.

Палладий используется для изготовления специальной химической посуды, стойких к коррозии деталей высокоточных измерительных приборов. Определённое количество палладия расходуется для изготовления химической аппаратуры для производства плавиковой кислоты (сосуды, перегонные кубы, детали насосов, реторты).

В процессе эксплуатации алюмоплатиновые (палладиевые) катализаторы, содержащие от 0.1 до 0.7 мас.% благородных металлов, снижают свою активность, селективность и другие важные характеристики. По окончании срока службы их выводят из процесса нефтепереработки и направляют как отработанные (дезактивированные) в переработку, наряду с отходами катализаторного производства.

Кислые способы чаще всего предполагают использование высоких температур, что приводит к разложению кислот, выделению газов, паров, вредных для обслуживающего персонала, окружающей среды, агрессивных для используемого оборудования. Это следует отнести к основным недостаткам кислотных способов. Кроме того, концентрация платины (палладия) в растворах незначительна и для их выделения требуется повышенный расход реагентов, например железного, алюминиевого порошка (стружки) для цементации. Согласно сведениям патента США, кл.75-83 N 3332771 сырье обрабатывают азотной кислотой или азотной кислотой с добавкой плавиковой кислоты. Остаток выщелачивания сплавляют с едким натром при температуре более 750oC. Плав далее выщелачивают водой. Использование таких способов связано с большими энергозатратами. Известно множество щелочных способов переработки дезактивированных катализаторов. Основной задачей щелочных способов переработки дезактивированных катализаторов является перевод их основы (оксида алюминия) в раствор, например, в виде алюмината натрия. Платина (палладий) в основном концентрируется в нерастворимом остатке выщелачивания. Данные способы могут осуществляться различными путями: сплавлением с едким натром /патенты RU кл. В 01 J 23/96 N 96119021/04, N 96115639/02, N 2083705; патент Чехословакии N 91468/, спеканием с содой /Обработка золотых, алмазных и редкометаллических руд и россыпей, Научные труды Иргиредмета, М., 1967 г., вып. 16/ с последующим выщелачиванием спека водой.

К недостаткам щелочных способов "вскрытия" отработанных катализаторов, то есть растворения их основы, относится частичный переход платины (палладия) в жидкую фазу пульпы алюмината натрия. Потери металлов платиновой группы в этом случае будут определяться их концентрацией и объемом получаемых растворов. Известно /патент RU N 2111791, кл. В 01 J 23/96/, что для уменьшения потерь с раствором на стадии выщелачивания применяют восстановитель, например металлический алюминий, гидразин, формалин.

Наиболее близким к предлагаемому способу по техническому решению является прототип, описанный в книге "Металлургия благородных металлов, изд. 2 под ред. А.В. Чугаева, М., Металлургия, 1987 г., стр. 426". По прототипу предлагается проводить автоклавное выщелачивание дезактивированных катализаторов, содержащих платину или палладий, водным раствором щелочи при температуре 160-170oC, при этом получают 7 мас.% концентрат драгметалла.

По указанному способу не предполагается введение добавок в автоклав для предотвращения перехода в раствор различных соединений платиновых металлов (до 1- 3 мас.%), образовавшихся в процессе эксплуатации катализатора и во время предварительного обжига, что влечет за собой дополнительную цементацию образовавшейся пульпы различными восстановителями. Поэтому задачей предложенного изобретения является создание способа переработки дезактивированных платиновых, палладиевых катализаторов, а также их смесей с наименьшими потерями драгметалла с раствором после автоклавного выщелачивания с возможностью дальнейшего использования раствора алюмината натрия для производства носителей для катализаторов гидроочистки, осушителей газов, адсорбентов.

Данный технический результат достигается тем, что после предварительной регенерации от кокса обработку отработанного катализатора проводят следующим способом.

В предварительно нагретый в автоклаве до 40-70oC 46%-ый раствор щелочи засыпается отработанный катализатор, и вводятся добавки: гидроксиламина солянокислого, азотнокислого алюминия, изобутилового спирта, взятых в массовом соотношении 1-2:1-2:1 и в суммарном количестве 0.5-2% от массы катализатора. Раствор выдерживают 2-5 ч при температуре 40-70oC. После выдержки автоклав разогревают до температуры 140-200oC и проводят выщелачивание в течение 3-8 ч.

Проведенные исследования показали, что предложенный способ автоклавного выщелачивания позволяет достичь извлечения по платине 99.70-99.80%, по палладию 97.0-99.0%.

Введение добавок позволяет на этапе предварительного подогрева и выхода на режим свести к минимуму частичный переход драгметаллов в раствор. Полное исключение одного из веществ заметно снижает эффективность добавки в целом, расход компенсирующего компонента резко возрастает, что усложняет переработку алюминатного раствора, снижает экономические показатели.

Количество добавок и их соотношение зависит от вида и содержания драгметалла. В промышленных катализаторах благородные металлы (в основном палладий и платина) нанесены на твердые пористые носители - оксиды алюминия, кремния, алюмосиликаты и др., при этом содержание благородных металлов не превышает 5%.

Известны способы получения благородных металлов растворением носителя, включающие измельчение, спекание со щелочным реагентом, выщелачивание в присутствии восстановителя и извлечение благородных металлов из нерастворимого остатка (пат. РФ N 2140999 БИ N 31, 1999 г.). Однако использование этого способа требует дополнительного оборудования для измельчения, шихтования и спекания массы катализатора и к тому же приводит к образованию больших объемов раствора, содержащего компоненты носителя и восстановителя, требующих переработки и утилизации. Полученный концентрат благородных металлов необходимо дополнительно перерабатывать, так как он содержит значительные количества примесей.

Известен также способ выщелачивания благородных металлов при минимальном растворении носителя в электролизере, когда растворенные металлы восстанавливаются на насыпном угольном катоде.

Этот способ достаточно энергоемкий и длительный. К тому же приходится дополнительно извлекать благородные металлы из угольного катода. Однако используемые комплексообразующие агенты, являются, как правило, токсичными веществами. При растворении благородных металлов этим способом получаются растворы с низкой их концентрацией, что вызывает необходимость многократной циркуляции раствора между катализатором и сорбентом и требует для этого соответствующего оборудования. К тому же требуются дополнительные операции по извлечению благородных металлов из сорбентов.

Наиболее близким к заявляемому техническому решению является способ получения палладия из отработанных катализаторов на основе оксида алюминия, включающий обработку катализатора 10-25%-ной соляной кислотой с 8-12%-ной перекисью водорода при температуре от 60oC до кипения, последующие подщелачивание раствора аммиаком до pH 9-10, фильтрацию осадка и восстановление палладия из раствора. Однако этот способ предполагает нагревание пульпы в соответствующем оборудовании, что приводит, как проверенно экспериментально, не только к интенсивному растворению, но и разрушению гранул носителя с образованием мелкодисперсного, трудно отделяемого осадка оксида алюминия, загрязняющего извлекаемый палладий. Указанное соотношение перекиси водорода и соляной кислоты (1: 1,5-2,5) в выщелачивающем растворе не только ускоряет растворение оксида алюминия, но и вызывает интенсивное выделение газообразного хлора. Подщелачивание раствора до pH 9-10 не обеспечивает перехода всего растворимого алюминия в растворимый алюминат, что усложняет процесс отделения раствора палладия от носителя из-за объемного осадка гидрооксида алюминия. Технической задачей предложенного способа является максимальное извлечение палладия из отработанных катализаторов на основе оксида алюминия и получение чистого металла.

Поставленная задача решается за счет того, что катализатор подвергают четырехэтапной обработке соляной кислотой при соотношении массы катализатора и кислоты (Т:Ж), равном 1:0,6 на первых двух этапах и Т:Ж=1:0,5 на последующих, с порционным добавлением к пульпе перекиси водорода так, чтобы поддерживать соотношение H2O2:HCl=1:10. Причем на первом этапе обработки катализатора перекись водорода добавляют 4 раза с интервалом 10 мин, а на последующих этапах - по 2 раза с интервалом 15...20 мин. Гранулы носителя промывают дистиллированной водой при соотношении Т:Ж=1: 0,6, выдерживая время контакта 20 мин.

Полученные на каждом этапе обработки растворы отделяют от основы катализатора декантацией, нейтрализуют щелочью до pH-14 и восстанавливают палладий муравьиной кислотой.

В заявленном техническом решении извлечение палладия из катализатора выщелачиванием соляной кислотой с порционным добавлением перекиси водорода является достаточно быстрым и технически простым процессом, не требующим сложного оборудования. Выбранное соотношение массы катализатора и объема соляной кислоты (Т:Ж), а также порционное добавление к пульпе перекиси водорода обеспечивает эффективное растворение палладия непосредственно в слое катализатора и предотвращает образование большого количества хлора. При этом существенно снижается расход реактивов, а полученный раствор имеет высокую концентрацию палладия. При этом разрушение гранул катализатора минимально. Промывание основы катализатора с временем контакта 20 мин позволяет извлечь растворенный палладий из пористых гранул оксида алюминия за 4 цикла обработки и тем самым снизить расход воды на промывку. Восстановление палладия в щелочной среде (pH 14) позволят предотвратить загрязнение металла компонентом носителя, так как частично растворившийся при кислотной обработке оксид алюминия образует в этих условиях растворимый алюминат.

Предложенный способ получения палладия из отработанных катализаторов реализовали следующим образом.

Четвертый этап кислотной обработки проводили аналогично третьему. Далее проводили промывание гранул носителя. Для этого гранулы заливали 300 мл дистиллированной воды (Т:Ж=1:0,6) и через 20 мин декантировали раствор. Обработку водой повторяли аналогично еще 3 раза. Гранулы носителя сушили на воздухе и анализировали на содержание палладия. Растворы от кислотной обработки и промывки объединяли, нейтрализовали щелочью до pH 14 и добавляли 10 мл муравьиной кислоты. Раствор кипятили в течение 1 - 1,5 часа. Восстановленный палладий отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили до постоянной массы в сушильном шкафу при t= 120...150oC.

В полученном палладии определяли содержание примесей методом спектрального анализа. Оно составило 0,023%, что соответствует ГОСТ 14836-82. По массе полученного палладия и остаточному содержанию его в гранулах носителя рассчитывали степень извлечения, которая составила в данном случае 98,7%.

В таблице приведены другие примеры реализации предложенного способа получения палладия из отработанного катализатора КП-Г. Предложенный способ получения палладия был испытан на производстве в качестве полупромышленного способа переработки катализатора КП-Г. Он позволяет перерабатывать 160-180 кг катализатора в месяц и получать 2,5-3 кг порошкообразного палладия.

При этом остаточное содержание палладия в гранулах носителя составляет 0,003...0,01%, что соответствует степени извлечения металла 97...98,8%. Полученный указанным образом палладий соответствует ГОСТу 14836-82 и возвращается в производство, что дает значительный экономический эффект. Этот способ позволяет использовать простое оборудование, дешевые и доступные реактивы и потреблять незначительное количество электроэнергии. К тому же он не требует переобучения персонала. Этот способ пригоден для полупромышленного применения и с экологической точки зрения, так как технологические стоки, представляющие собой щелочной раствор алюмината натрия, используются на утилизации кислотных растворов вместо технической щелочи, а незначительное количество хлора, которое выделяется при растворении палладия, легко поглощается в ловушке с раствором тиосульфата натрия или щелочью.

Глава 2. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В состав отработанных палладиевых катализаторов обычно входит до 2 % Pd; остальное количество составляют активированный уголь, оксид алюминия и различные примеси, такие как очень мелкий песок, металлические мыла и высокомолекулярные вещества.

Одним из наиболее распространенных способов извлечения палладия из отработанных катализаторов является сжигание катализатора в печи с образованием золы, в которой концентрация палладия достигает 15—20 %, и небольшого количества углерода, часто в виде графита. Присутствие углерода ухудшает растворимость золы в кислотах и поэтому его необходимо предварительно удалять. Обычно это достигается путем отжига золы при температурах 600—1000 °С. Однако при этом часть углерода все же остается в золе, препятствуя количественному растворению палладия в царской водке или смеси соляной кислоты с перекисью водорода.

После растворения полученному раствору дают отстояться и жидкость затем декантируют. Осадок подвергают повторному растворению, жидкость декантируют и соединяют с полученным ранее раствором. Твердый остаток отфильтровывают, промывают, сушат и обрабатывают серной кислотой. Затем разбавляют водой, жидкость декантируют и фильтруют. Полученные фильтраты восстанавливают цинком для получения палладия-сырца, который растворяют в кислоте. Из получаемого при этом концентрированного раствора палладия с помощью двухстадийного процесса выделяют губчатый палладий. Губчатый материал затем промывают, растворяют и раствор разбавляют до концентрации палладия 120 г/л. Таким образом удается извлечь ~99 % палладия, содержащегося в золе.

Описанный выше процесс является очень длительным, трудоемким и не может считаться удовлетворяющим требованиям техники безопасности и гигиены. Кроме того, этот процесс не обеспечивает полного извлечения палладия, содержащегося в отработанных катализаторах.

Усовершенствованный процесс разработан Л. Водичкой. Он включает фторирование отработанного катализатора или полученной из него золы элементарным фтором или смесью фтора с фтористым водородом при постепенном повышении температуры от 200 до 500 °С. При этом образуется фтористый палладий и происходит разложение карбидов и силикатов, присутствующих в катализаторе. Затем фтористый палладий разлагают, действуя минеральной кислотой при температуре 90—100 °С.

Данный процесс позволяет достичь практически полного извлечения палладия из отработанного катализатора. Он требует значительно меньших затрат времени по сравнению с известным способом и является более простым.

В то время как процесс, разработанный Г.Дж. К. Акресом предназначен для выделения металла из углеродсодержащего остатка или носителя катализатора. Он предусматривает обработку водной суспензии материала металлсодержащего катализатора при температуре 200 °С и давлении 7,5 МПа в атмосфере, содержащей кислород в достаточном для окисления практически всего присутствующего углерода количестве; окисление проводится в жидкой водной фазе.