

УДК 546.9:541.13

## Новые электрохимические процессы в технологии палладия

О. В. Чернышова, Д. В. Дробот, В. И. Чернышов

*ОКСАНА ВИТАЛЬЕВНА ЧЕРНЫШОВА — кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов им. К.А. Большакова Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ). Область научных интересов: электрохимические технологии комплексной переработки сырья, содержащего платиновые металлы, технологии глубокого извлечения платиновых металлов.*

*ДМИТРИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ ДРОБОТ — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии редких и рассеянных элементов им. К.А. Большакова МИТХТ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: химические технологии переработки редкоземельного сырья, содержащего d-элементы III—VIII групп, синтез и исследование свойств функциональных материалов на основе редких элементов.*

*ВАЛЕРИЙ ИВАНОВИЧ ЧЕРНЫШОВ — ведущий технолог кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов им. К.А. Большакова МИТХТ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: электрохимические технологии и оборудование, импульсные методы в электрохимических исследованиях.*

119571 Москва, просп. Вернадского, д. 86, МИТХТ, тел. (495)434-84-44, E-mail oxcher@mail.ru

В общем объеме производства материалов на основе палладия примерно половина приходится на долю палладийсодержащих катализаторов. Необходимость рецикла драгоценного металла предполагает создание

эффективных технологий его выделения из техногенных продуктов. В табл. 1 приведены некоторые технологические процессы переработки палладийсодержащих катализаторов [1—19].

Таблица 1

Вторичная переработка палладийсодержащих материалов

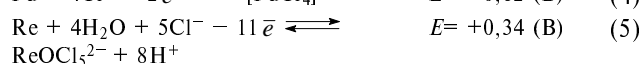
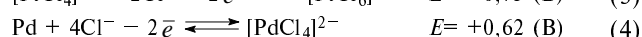
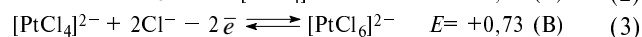
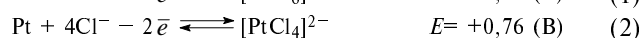
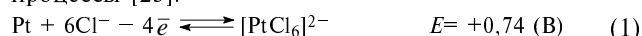
Материал, вовлекаемый в переработку	Содержание Pd, %(масс.)	Технологическое решение	Литература
Катализаторы химического и нефтехимического синтеза	0,3—5,0	Плавка в дуговой печи с флюсом и металлом-коллектором.	[1—5]
		Хлорирование катализаторов в расплаве NaCl и KCl при 473—973 К с последующим водным выщелачиванием.	[6]
		Спекание измельченного катализатора с содой при 623—673 К с последующим выщелачиванием спека водой или 5% раствором формальдегида или формиата натрия.	[7, 8]
		Выщелачивание смешанной системой N,N'-диметилформамид (ДМФА)—водная среда методом многократных кратковременных контактов.	[9]
		Электролиз криолитно-глиноземного расплава с питанием ванны приготовленным катализатором при плотностях тока 12 А/см <sup>2</sup> .	[10]
		Электролиз в растворе HCl в присутствии NaNO <sub>2</sub> .	[11]
АПК-2, АП-56	2,0	Высокотемпературное хлорирование (900—1100 °С) газообразным Cl <sub>2</sub> с переводом платиновых металлов в хлоридовозгоны.	[16]
		Хлорирование газообразным Cl <sub>2</sub> в растворе HCl (~6 М) при 80 °С с последующей цементацией палладия и платины цинком.	[17]
		Термообработка катализаторов с последующим анодным селективным окислением платиноидов на поверхности в слабо подкисленной воде с одновременным выделением драгоценных металлов на катоде.	[18]
ПК-3	1,0	Выщелачивание смесью HNO <sub>3</sub> и HCl (1 : 3) при 70—80 °С	[12]
НИИОГАЗ-3Д	0,2	Выщелачивание раствором 0,5—0,6 г-экв/л H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> с получением твердого палладийсодержащего продукта	[19]
«Kavag»	0,5	Выщелачивание раствором FeCl <sub>3</sub> с предварительным обжигом при 900 °С	[19]
ПНСП-0,5	0,5	Выщелачивание 6 М раствором HCl при 90—100 °С	[19]
ПТП-0,5	0,5	Выщелачивание раствором 6 М HCl с добавлением 30% раствора H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> при 90—95 °С	[19]

Сопоставительный анализ технологий рассмотрен в [20]. Следует, однако, указать, что в технологии переработки Pd- и Pt-содержащих материалов проблематично применение процессов высокотемпературного хлорирования, которые используются при переработке первичного и техногенного сырья, содержащего *d*- и *f*-элементы III–V групп [21]. Гидрометаллургические процессы характеризуются относительно невысокими технологическими показателями и большими объемами растворов.

В широком спектре технологических решений особую нишу занимают электрохимические процессы. Электрохимический способ переработки катализаторов отвечает экологическим требованиям, предъявляемым к современным технологиям. Он позволяет повысить скорость и полноту перевода металлов в раствор, снизить количество стадий и температуру процессов, уменьшить расход реактивов, количество отходов и объемы сточных вод, упростить аппаратное оформление. Значительным преимуществом метода является возможность сочетания операции вскрытия и извлечения в одной стадии. Преимущества использования электрохимического оборудования нового поколения подробно проанализированы в [22].

В настоящей статье изложены результаты изучения поведения палладия и отработанных катализаторов АПК в солянокислых растворах с использованием электрохимического комплекса ЭХК-1012. Главная технологическая идея состоит в объединении процесса гидрохлорирования с получением хлорирующего агента *in situ* (непосредственно в технологическом процессе), с электрохимической экстракцией платиновых металлов (платины, палладия) из отработанных катализаторов. Использование электрохимического комплекса и проведение электрохимических процессов при контролируемом потенциале позволяет решать задачу селективного выделения платиновых металлов при их совместном присутствии в солянокислом растворе.

Хлоркомплексы платиновых металлов в водных растворах подвержены акватации и гидролизу. Следует отметить, что формы комплексных соединений платиновых металлов, существующие в солянокислых растворах, определяются, прежде всего, соотношением концентраций металла, ионов хлора и гидроксония. Наиболее устойчивыми формами существования при выбранных условиях проведения процесса для палладия являются  $[PdCl_4]^{2-}$ , для платины существование хлорокомплексов как в степени окисления +2, так и в степени +4 равновероятно, т.е.  $[PtCl_4]^{2-}$  или  $[PtCl_6]^{2-}$ . Хлорокомплексы платины(II) обладают большей термодинамической устойчивостью, чем соединения палладия(II), и более инертны в процессах замещения хлорид-ионов на молекулы воды. При электрохимическом вскрытии в 10% растворе соляной кислоты отработанных катализаторов марки АПК, содержащих палладий, платину и рений, происходят следующие процессы [23].



Процессы электрохимического растворения платиновых металлов в кислотах осложнены анодной пассивацией и характеризуются низкими выходами по току [24–26]. Анодную пассивацию объясняют адсорбцией на поверхности металла атомов кислорода, образующих диполи, отрицательные полюса которых направлены от металла и препятствуют переходу металлов в раствор [25].

Перевод палладия в раствор представляет наименьшее затруднение. Анализ поляризационной кривой и кривой деполяризации анодного растворения палладия (рис. 1, *a*) в растворе 10% соляной кислоты позволяет выделить участки: 1-ый участок  $E = +0,66$ – $+0,96$  В, 2-ой участок  $E = +0,96$ – $+1,38$  В и 3-й участок  $E = +1,38$ – $+1,62$  В. Сравнение экспериментальных результатов с литературными данными [26–29] показывает, что на первом участке происходит растворение палладия, в начале второго участка при  $E = +0,96$ – $+1,02$  В идет адсорбция кислорода с образованием на аноде оксидной пленки, вероятно, из оксида палладия; ближе к границам третьего участка при  $E = +1,02$ – $+1,38$  В наблюдается адсорбция хлора на поверхности палладия и вытеснение кислорода с отдельных участков поверхности, что препятствует образованию оксидной пленки. Третий участок  $E = +1,38$ –

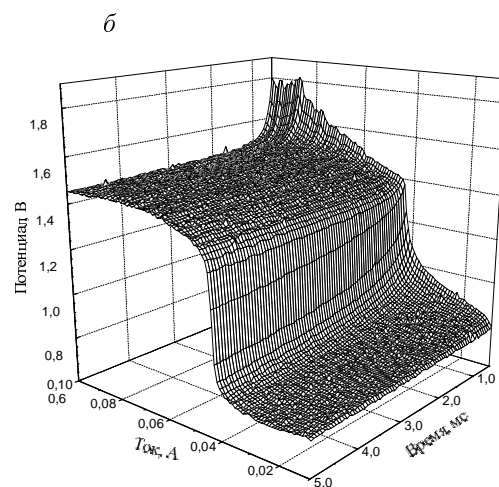
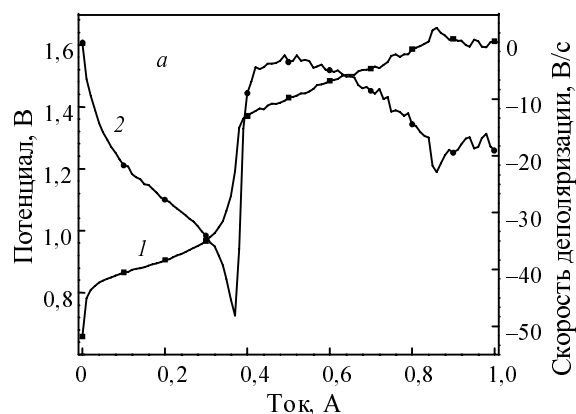


Рис. 1. Анодное растворение палладия (*a*) и трехмерное представление поляризационной кривой анодного растворения палладия (*б*);  $T = 25^\circ\text{C}$ :

1 — поляризационная кривая; 2 — кривая деполяризации

+1,6 В соответствует выделению хлора. При дальнейшем увеличении силы тока происходит совместное выделение хлора и кислорода. Трехмерное представление поляризационной кривой анодного растворения палладия приведено на рис. 1,б. На процесс растворения палладия существенное влияние оказывает pH раствора и концентрация ионов хлора, чем выше концентрация соляной кислоты и хлорид-ионов, тем быстрее идет растворение металла.

Платиновые металлы, особенно палладий, характеризуются способностью поглощать водород (один объем палладия поглощает до 900 объемов водорода) [30]. Существование гидридов палладия подтверждено наличием в системе палладий—водород [31, 32] твердых растворов на основе палладия ( $\alpha$ -фаза) и  $\text{PdH}_{0,48}$  ( $\beta$ -фаза). Активация поверхности палладия за счет воздействия водорода, образующегося при катодной поляризации, должна оказывать благоприятное влияние на процесс его растворения.

На катодной поляризационной кривой (рис. 2) явно выражены несколько участков: первый участок в диапазоне значений потенциала +0,65—+0,35 В связан с началом выделения водорода, второй в области потенциалов +0,35—+0,10 В — со взаимодействием водорода с адсорбированным кислородом и с палладием, вероятно, с образованием гидридов. За счет этих процессов происходит разрушение пассивирующей пленки. Третий участок соответствует выделению водорода на гидрированной поверхности палладия при потенциалах +0,10—+0,02 В. Повторные кривые катодной поляризации и деполяризации показывают, что участок поляризационной кривой, соответствующий взаимодействию водорода с адсорбированным кислородом и поверхностью электрода, отсутствует, что свидетельствует об исчезновении оксидной пленки. Доминирующим процессом является выделение водорода на гидрированной поверхности. Изменение состояния поверхности палладия сказывается на форме

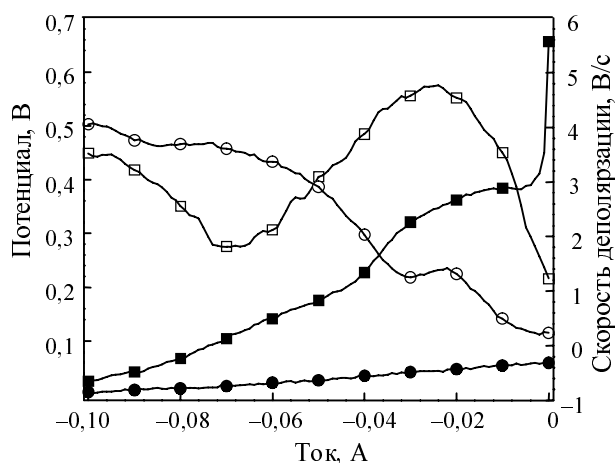


Рис. 2. Катодная поляризационная кривая палладия в 10% растворе соляной кислоты;  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ .

Поляризационные кривые: ■ — гидрирования поверхности палладия; ● — выделения водорода на гидрированной поверхности

Кривые деполяризации: □ — гидрирования поверхности палладия; ○ — выделения водорода на гидрированной поверхности

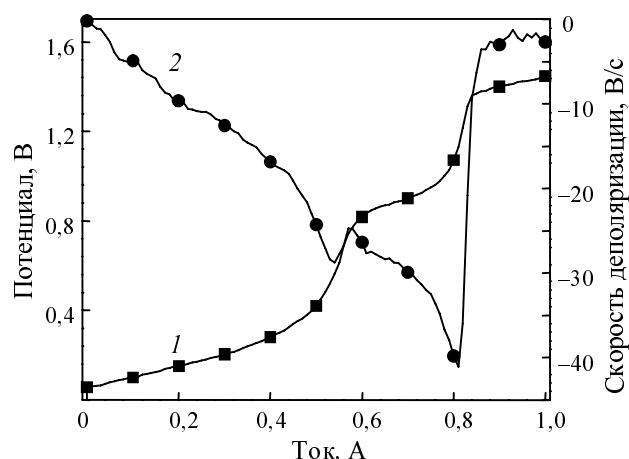


Рис. 3. Поляризационная кривая активированной поверхности палладия;  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ :

1—поляризационная кривая, 2—кривая деполяризации

поляризационной кривой и на величинах потенциалов: происходит смещение начального участка поляризационной кривой в область более электроотрицательных значений потенциалов примерно на 0,6 В.

Проведено растворение активированной поверхности палладия, полученные поляризационные кривые приведены на рис. 3. Для этой кривой выделяют аналогичные участки: 1-ый — растворение палладия, 2-ой — начало сорбции кислорода и образование оксидной пленки, сорбция ионов хлора с вытеснением сорбированных атомов кислорода с поверхности палладия, 3-ий — совместное выделение хлора и кислорода.

Сопоставляя анодные поляризационные кривые для различного состояния поверхности палладия, можно отметить, что в целом ход полученных зависимостей однотипен, но участок растворения палладия в случае гидрированной поверхности характеризуется большей протяженностью, высокая скорость растворения возможна при более высоких значениях токов. Сказанное подтверждается и значениями исходных потенциалов: +0,06 В для гидрированной и +0,65 В для окисленной поверхностей.

При электроэкстракции благородных металлов и рения выделение водорода будет проходить наряду с основными реакциями (1—4) вследствие их низких концентраций в электролите в начале процесса. Поляризационные кривые выделения палладия из раствора 10% соляной кислоты изображены на рис. 4. Для сравнения приведена и поляризационная кривая выделения водорода из этого же раствора на титановом электроде. Выделение палладия на чистой поверхности титана отличается явно выраженными участками различных процессов, начало процесса соответствует значению потенциала +0,78 В. Участок в области значений потенциалов  $E = +0,08\text{—}+0,78\text{ В}$  (при токе меньше 2,0 мА) соответствует образованию мономолекулярного слоя палладия на поверхности титана. При  $E = +0,00\text{—}+0,08\text{ В}$  ( $I = 2,0\text{—}30,0\text{ мА}$ ) происходит разрастание поверхности палладия, идет сорбция выделяющегося водорода, и взаимодействие водорода с палладием. Участок при  $E = -0,12\text{—}+0,00\text{ В}$  ( $I = 30,0\text{—}100,0\text{ мА}$ ) отвечает совместному протеканию

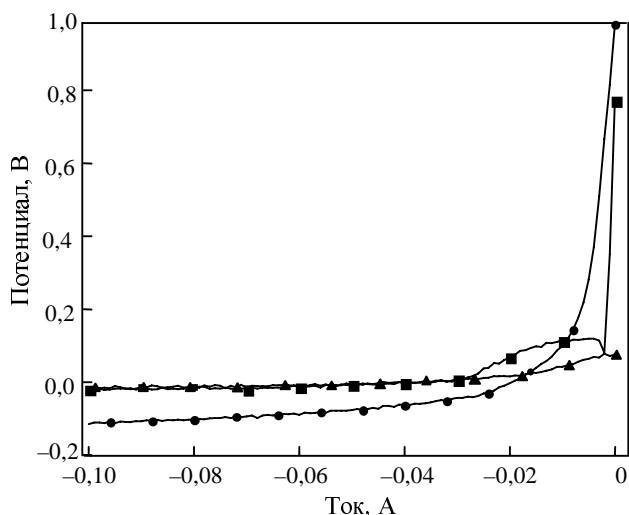


Рис. 4. Поляризационные кривые выделения палладия из раствора 10% соляной кислоты;  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ :

- — 10% HCl на Ti; ■ — 10% HCl+Pd на Ti;
- ▲ — 10% HCl+Pd на Pd

двух процессов: выделению палладия и выделению водорода на его поверхности. Поляризационная кривая выделения палладия на титановом электроде, поверхность которого покрыта палладием, отличается от ранее приведенных зависимостей — отсутствует участок образования на титане мономолекулярного слоя палладия. Ход поляризационной кривой при  $E = +0,04\text{—}+0,02\text{ В}$  отвечает выделению палладия, а в области потенциалов  $E = +0,02\text{—}-0,02\text{ В}$  происходит совместное выделение палладия и водорода. При этих условиях палладий выделяется в виде мелкодисперсного порошка, так называемой «палладиевой черни», отличительной особенностью которой является высокая каталитическая активность.

Рис. 5 иллюстрирует поведение палладиевой черни в процессах электроэкстракции. Расширение границ участка, связанное с увеличением поверхности палладия, сорбцией выделяющегося водорода, а также взаимодействием водорода с палладиевой чернью, и его смещение в область более положительных значений потенциала  $E = +0,12\text{—}+0,02\text{ В}$  на поляризационной кривой выделения палладия происходит за счет активации электрода в процессе гидрирования палладиевой черни. Поляризационная кривая выделения палладия из 10% раствора соляной кислоты лежит в области более отрицательных потенциалов, выделение палладия протекает при  $E = +0,04\text{—}+0,00\text{ В}$ , а совместное выделение палладия и водорода на гидрированной палладиевой черни происходит при  $E = +0,00\text{—}-0,02\text{ В}$ . В целом, выделение палладия из кислых хлоридных растворов происходит достаточно легко, с высокой скоростью.

Различие электрохимического поведения платины и палладия в одинаковых экспериментальных условиях можно объяснить [26—28, 33—35] различной скоростью распада первичных продуктов электрохимического восстановления комплексов. Это, по-видимому, обусловлено тем, что скорость замещения внутрисферных лигандов в комплексах платины(II) на 5—6

порядков меньше, чем однотипных комплексов палладия(II), поэтому при электроосаждении платины процессы распада первичных продуктов восстановления ее комплексов протекают значительно медленнее, чем подобные процессы при электроосаждении палладия. В соответствии с этим выделение платины из солянокислых растворов, насыщенных хлором, затруднено по сравнению с электрокристаллизацией палладия. Это находит отражение в поляризационных кривых выделения соответствующих металлов. Для платины характерны более отрицательные значения потенциалов выделения, чем для палладия, что свидетельствует о более высоких значениях поляризации при процессе разряда хлорокомплексов платины.

С ростом концентрации хлорид-ионов в адсорбционных процессах на электроде наряду с продуктами распада промежуточных соединений хлоридных комплексов платиновых металлов происходит увеличение перенапряжения катодного процесса, что обуславливается увеличением степени блокировки поверхности электрода. Причем при осаждении палладия ингибирующее действие хлорид-ионов выражено слабее, чем при кристаллизации платины из электролитов одинакового состава.

Результатом проведенных исследований по изучению электрохимического поведения платины и палладия в растворе 10% соляной кислоты явилась технологическая схема переработки катализаторов (рис. 6). Предлагаемое решение отличается отсутствием стадии предварительного обжига катализаторов, систем пылеулавливания и очистки обжиговых газов; совмещением на стадии электрохимического гидрохлорирования операций растворения и получения металлического концентрата с высоким содержанием благородных металлов, пригодного для получения индивидуальных металлов по существующим технологиям. Компактная аппаратурно-технологическая схема позволяет минимизировать объемы вводимых в процесс реагентов, оборотных растворов и сточных вод, а использование

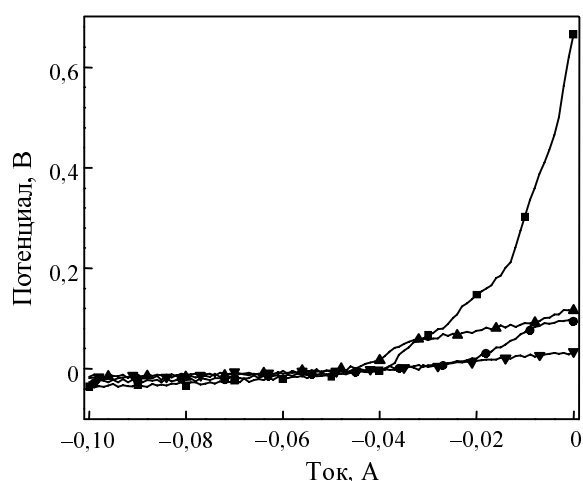


Рис. 5. Поведение палладиевой черни в процессах электроэкстракции палладия

- — чистый титан; ● — палладиевая чернь; ▲ — гидрированная палладиевой черни; ▼ — гидрированная палладиевая чернь

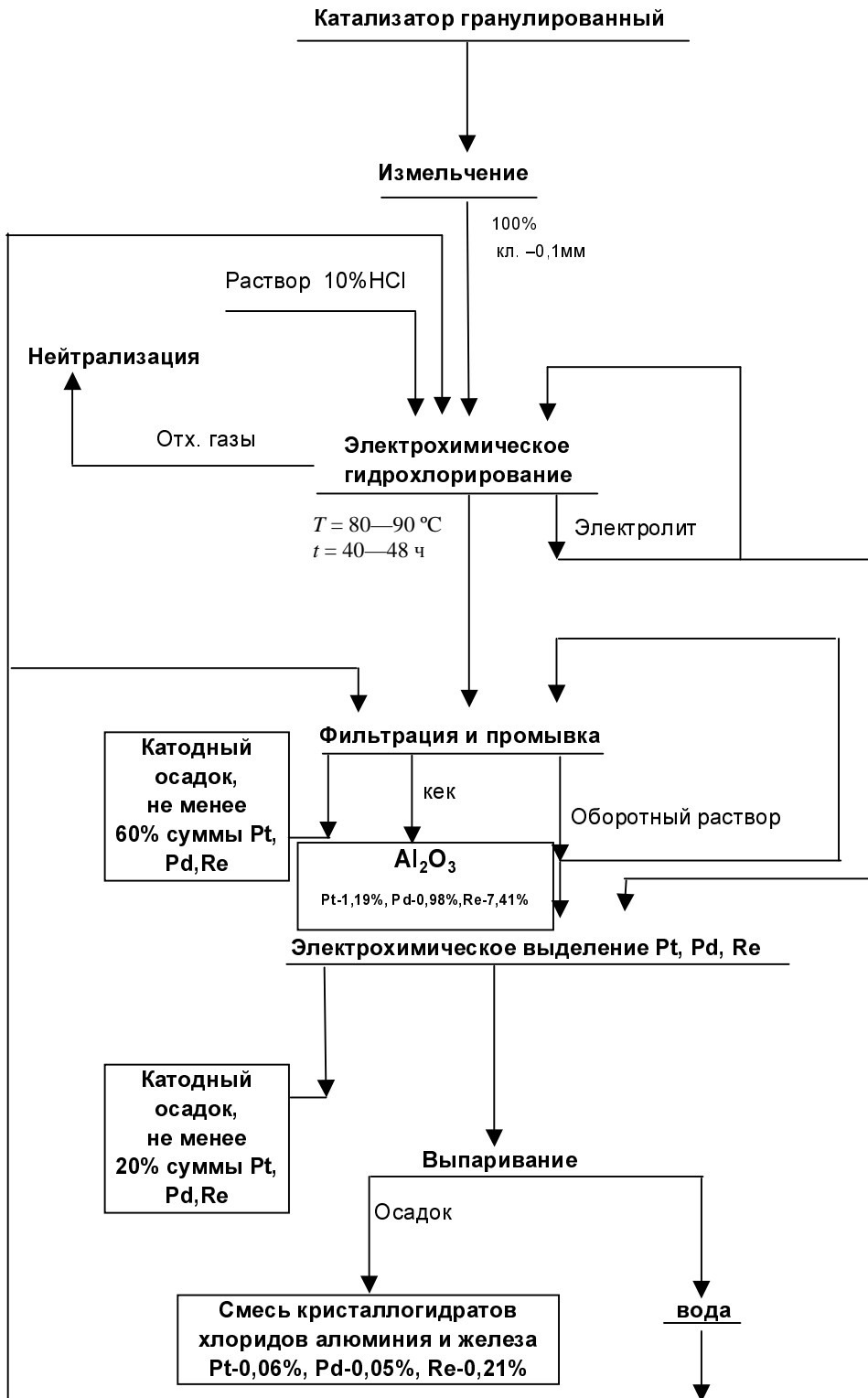


Рис. 6. Схема переработки катализаторов

Таблица 2

Данные по электроэкстракции платины, палладия и рения			
Содержание металла	Pt	Pd	Re
В технологическом растворе, г/л	0,065	0,0018	0,170
Остаточное в технологическом растворе, г/л	0,044	0,00001	0,130
В катодном осадке, % (масс.)	24,6	1,5	51,2

Примечание. Электролит — 10% раствор HCl с подачей хлора; температура электролита 80 °С; катодная плотность тока 8,0 А/см<sup>2</sup>

электрохимического оборудования нового поколения создает хорошие перспективы для автоматизации электрохимических переделов.

Данные по электроэкстракции палладия и платины из реального технологического раствора экспериментальной установки по переработке отработанных катализаторов нефтепереработки представлены в табл. 2.

Проведение процессов с контролируемым потенциалом на ЭХК-1012 позволяет решать задачи, связанные с селективным выделением металлов с близкими окислительно-восстановительными потенциалами. Одним из наиболее ярких примеров демонстрации возможностей ЭХК-1012 является выделение платины и палладия из солянокислого раствора (HCl 100 г/л) состава (в пересчете на металл)  $N_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$  — 0,95 г/л,  $K_2[PdCl_4]$  — 0,5 г/л.

Технологический процесс вели в две стадии, состав продуктов на каждой стадии приведен в табл. 3. Катодный продукт, как первой, так и второй стадии, содержит металлические платину и палладий. Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что полученные образцы слабо кристалличны.

Таблица 3

**Выделение палладия и платины на ЭХК-1012**

Потенциал: 1 стадия +0,35 В; 2 стадия +0,05 В

Показатель	Pd	Pt
Начальная концентрация, г/л	0,95	0,50
Остаточная концентрация, мг/л	≤ 2,20	≤ 1,20
Степень извлечения, %	97,7	97,6
Содержание основного компонента, %		
1 стадия	76,3	19,7
2 стадия	19,1	80,9
Суммарный выход по току, %	80	

Количественный анализ показывает, что на первой стадии образуется сплав Pd-Pt с содержанием палладия 76,31%, на второй стадии — сплав Pd-Pt с содержанием 19,10% палладия.

В результате проведенных исследований была предложена и реализована концепция технологии совмещения процессов получения хлора и электрохимического выделения палладия и платины из солянокислых растворов. В основе способа лежит использование электрохимического оборудования нового поколения, позволяющего вести процесс при контролируемом потенциале. Показана возможность селективного выделения палладия и платины из солянокислых растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fr. Patent № 2494304. Оpubл. 21.05.82.
2. Patent GB № 2067599. Оpubл. 30.07.81.
3. US Patent № 4072623. Оpubл. 07.02.79.
4. US Patent № 4072508. Оpubл. 07.02.78.
5. Patent GB № 1375444. Оpubл. 27.11.74.
6. Авт. свид. СССР № 827877. Оpubл. 30.07.76.
7. Patent Jap. № 58-23449. Оpubл. 16.05.86.
8. Patent Jap. № 54-14571. Оpubл. 15.06.89.
9. Бухичин Е.П., Кузнецов А.Ю., Чекмарёв А.М., Уткина Л.В. Изв. вузов. Цвет. металлург., 1999, № 2, с. 26—29.
10. Белов С.Ф., Изумнов М.С., Ловчиновский И.Ю. Цвет. металлы, 1997, № 5, с. 46—48.
11. Досунов К., Попова Н.М. Экологические и ресурсосбережение, 2000, № 2, с. 25—31.
12. Дауренбеков Б., Сокольский Д.В., Попова Н.М., Дорфман Я.А. Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1972, № 3, с. 6—9.
13. Сидоренко Ю.А., Герасимова Л.К. Тез. докл. XVII Межд. Черняевского совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Москва, 2001, с. 289.
14. Рашковский Г.Б., Трубицын М.Ю. Тез. докл. III Межд. конф. «Благородные и редкие металлы БРМ-2000». Донецк, 2000, с. 141.
15. Огородников Ю.И., Канимов К.К., Близнюк В.И. и др. Тез. докл. XVII Межд. Черняевского совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Москва, 2001, с. 268.
16. Иващев Я.И., Нечепуренко А.В. Изв. вузов. Цвет. металлург., 1976, № 3, с. 87—90.
17. Иващев Я.И., Нечепуренко А.В. Там же, 1976, № 3, с. 143—145.
18. Антонов А.А., Морозов А.А. Производство драгоценных металлов из лома и отходов, 2001, с. 143—145.
19. Спектор О.В., Рюмин А.И., Почекутова М.Г. Цвет. металлы, 1998, № 7, с. 37—39.
20. Изумнов М.С., Дробот Д.В., Чернышов В.И. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2001, т. 45, № 1, с. 64—71.
21. Дробот Д.В. В сб.: Современные проблемы общей и неорганической химии. М., ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, 2004, с. 363—375.
22. Чернышов В.И., Чернышова О.В., Дробот Д.В., Буслаева Т.М. Новые технологии — 21 век (New Technologies for the 21st Century), 2000, № 4, с. 34—37.
23. Турьян А.И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. М.: Химия, 1989, 289 с.; Доманова Е.Г., Пучкова С.Н., Рязанов А.И. Хим. реактивы и препараты. М.: ИРЕА, 1970, вып. 32, с. 369—373.
25. Каданер Л., Дик Т. Ж. прикл. химии, 1962, т. 35, № 1, с. 196—197.
26. Каданер Л., Загребельная Т.Н., Владимирова И.П. Там же, 1967, № 6, с. 1378—1380.
27. Белов С.Ф., Аваева Т.И., Середина Г.Д., Ловчиновская И.Е. Изв. вузов. Цвет. металлург., 1994, № 1-2, с. 7—10.
28. Кравцов В.И., Цветанский Е.Г., Акулова Л.А. Электрохимия, 1980, т. 16, с. 1583.
29. Кравцов В.И. Там же, 2000, т. 36, № 11, с. 1523.
30. Кожбасов А.К., Палант А.А. Металлургия рения. Алма-Ата, 1992, 161 с.
31. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах. М.: Металлургия, 1980, 712 с.
32. Савицкий Е.М., Бурханов Г.С. Редкие металлы и сплавы. Физико-химический анализ и металловедение. М.: Наука, 1980, с. 146.
33. Савицкий Е.М., Полякова В.П., Горина Н.Б., Рошан Н.Р. Металловедение платиновых металлов. М.: Металлургия, 1975, 424 с.
34. Кравцов В.И. Электрохимия, 1978, т. 14, с. 111.
35. Акулова Л.А., Кравцов В.И., Цветанский Е.Г. Там же, 1977, т. 13, с. 784.