

ISSN: 2219-8229

E-ISSN: 2224-0136

Founder: Academic Publishing House *Researcher*

DOI: 10.13187/issn.2219-8229

Has been issued since 2010.



European Researcher. International Multidisciplinary Journal

UDC 622.765

Extraction of Pd and Pt from Dead Catalysts Using the Electrochemical Method*

¹ Bagdaulet K. Kenzhaliyev

² Tatiana A. Khodareva

³ Aynur N. Berkinbaeva

⁴ Zamzagul D. Dosymbaeva

⁵ Esen N. Sulejmenov

¹ Kazakh-British Technical University, Republic of Kazakhstan
050000, Almaty, Tole St., 59
Doctor of Technical Sciences, Professor
E-mail: bagdaulet_k@mail.ru

² Kazakh-British Technical University, Republic of Kazakhstan
050000, Almaty, Tole St., 59
PhD, Leading researcher
E-mail: t.khodareva@rambler.ru

³ Kazakh-British Technical University, Republic of Kazakhstan
050000, Almaty, Tole St., 59
PhD, Senior Researcher
E-mail: ainur_kbk@mail.ru

⁴ Kazakh-British Technical University, Republic of Kazakhstan
050000, Almaty, Tole St., 59
Research assistant
E-mail: zdos@mail.ru

⁵ Kazakh-British Technical University, Republic of Kazakhstan
050000, Almaty, Tole St., 59
Doctor of Technical Sciences
E-mail: metallaim@mail.ru

Abstract. We studied the possibility of using electrochemical methods for the extraction of metals from dead catalysts, based on the example of the platinum-group metals. Leaching of palladium and platinum was carried out in a solution with sodium hydroxide applying a sulphur graphite electrode, which served as a source of formation of leaching reagents (sodium thio-compounds). The reactions of the formation of leaching reagents and transfer of metals into the solution were performed simultaneously in the volume of a reaction vessel.

Keywords: platinum; palladium; electro-leaching; dead catalysts; sulphur graphite electrode; combined electrochemical reactions.

* Работа выполнялась по гранту Министерства образования и науки Республики Казахстан «Разработка инновационной технологии электрохимического извлечения цветных, редких и благородных металлов из техногенного и вторичного сырья» Договор № 417 от 04.02.2013 г.

Введение. С развитием нефтехимической промышленности и технологий органической химии становится все более актуальной проблема извлечения весьма ценных металлов из отработанных катализаторов.

Объемы вовлечения отработанных катализаторов в переработку ежегодно увеличиваются в несколько десятков раз. Отработанные катализаторы являются источниками получения благородных, редкоземельных металлов, металлов платиновой группы и др.

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 используют катализаторы с металлами платиновой группы. За последние несколько десятилетий широкое распространение получили катализаторы дожигания автомобильных выхлопных газов - нейтрализаторы на основе палладия [1-13].

На сегодняшний день 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. В состав отработанных палладиевых катализаторов обычно входит до 2 % палладия; остальное количество составляют активированный уголь, оксид алюминия и различные примеси, такие как очень мелкий песок, металлические мыла и высокомолекулярные вещества. По окончании срока службы их выводят из технологического процесса и направляют как отработанные в переработку, наряду с отходами катализаторного производства. Однако, технология извлечения металлов из отработанных катализаторов также являются достаточно сложными. Поэтому нами была сделана попытка упростить технологию переработки отработанных катализаторов. Для этого был применен метод электрохимического выщелачивания.

Электрохимические процессы занимают особую нишу в технологии получения редких и платиновых металлов. Это обусловлено их полифункциональностью, малым расходом химических реагентов, возможностью гибкого управления процессами и проведения химических реакций, которые проблематично осуществить иными способами. Разработка новых высокоэффективных процессов позволит устранить ограничения в применении электрохимических методов. Проведение электрохимических реакций при контролируемом потенциале даст возможность осуществлять разделение близких по химическим свойствам металлов [14].

В данной статье представлены результаты применения совмещенных электрохимических реакций для извлечения ценных компонентов из отработанных катализаторов.

Экспериментальная часть. Исследования влияния параметров процесса электровыщелачивания на извлечение металлов из отработанных катализаторов проводили в присутствии сероуглеродного электрода при плотности тока $i=150 \text{ A/m}^2$, с перемешиванием 480 об/мин в течение 2,5 часов. Объем раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,1 - 2,0 М 250 мл, $t=25 \text{ }^\circ\text{C}$, навеска катализатора 5 г. Малый вес навески был обусловлен недостатком материала одного и того же химического состава.

В качестве объекта исследования использовали отработанные катализаторы гидрогенизации и каталитического дожигания на угле и оксиде алюминия.

Для сравнительных опытов по электрохимическому извлечению металлов из отработанных катализаторов, предварительно отмытых большим количеством смеси ароматических углеводородов приготовили смесь из отработанных катализаторов Pt/Al₂O₃ и Pd/Al₂O₃, и многократно отмывали ее бензолом, до тех пор, пока растворитель не перестал менять цвет.

Таблица 1

Химический состав исследуемых отработанных катализаторов

Катализаторы	Содержание элементов, %						
	Pt	Pd	Fe	Co	Ni	Cu	Mo
Pt/Al ₂ O ₃	5,1	-	0,46	0,23	-	0,06	0,07
Pd/Al ₂ O ₃	-	5,95	0,35	0,65	0,31	3,34	0,64
Pd/C	-	5,2	0,23	-	0,01	0,02	0,09

Результаты и обсуждение. Исследовалось выщелачивание платины, палладия и для сравнительного анализа поведения металлов – примесей молибдена из катализаторов на основе оксида алюминия и на основе углерода.

Извлечение платины из отработанного катализатора на основе оксида алюминия невысоко (рисунка 1 а), и извлечение увеличивается с ростом концентрации щелочи в растворе. При увеличении концентрации раствора щелочи от 0,1 М до 2,0 М извлечение платины (Pt) из отработанного катализатора на основе Al_2O_3 увеличивается от 12,8 до 24,4 %.

Извлечение платины в раствор последовательно растет с увеличением времени выщелачивания и достигает максимума после двух с половиной часов выщелачивания. Последовательность увеличения выхода металла в раствор дает основание считать, что процесс растворения идет по определенному механизму, который не изменяется в ходе выщелачивания.

В отличие от платины выход молибдена в раствор превышает выход платины на величину около 10 %. При этом после 30 минут выщелачивания наблюдается небольшая площадка, что может говорить об изменении в химической реакции процесса растворения молибдена. Извлечение палладия из отработанного катализатора на основе оксида алюминия в раствор также растет с ростом концентрации щелочи (рисунок 2).

Извлечение палладия значительно ниже, чем извлечение платины, однако извлечение палладия впервые 30 минут увеличивается быстрее, чем растворение платины. Также протекает и извлечение молибдена, которое на 2 % выше, чем извлечение палладия. Извлечение палладия (Pd) из отработанного катализатора на основе Al_2O_3 в раствор растет с ростом концентрации щелочи от 5,4 до 8,25 %.

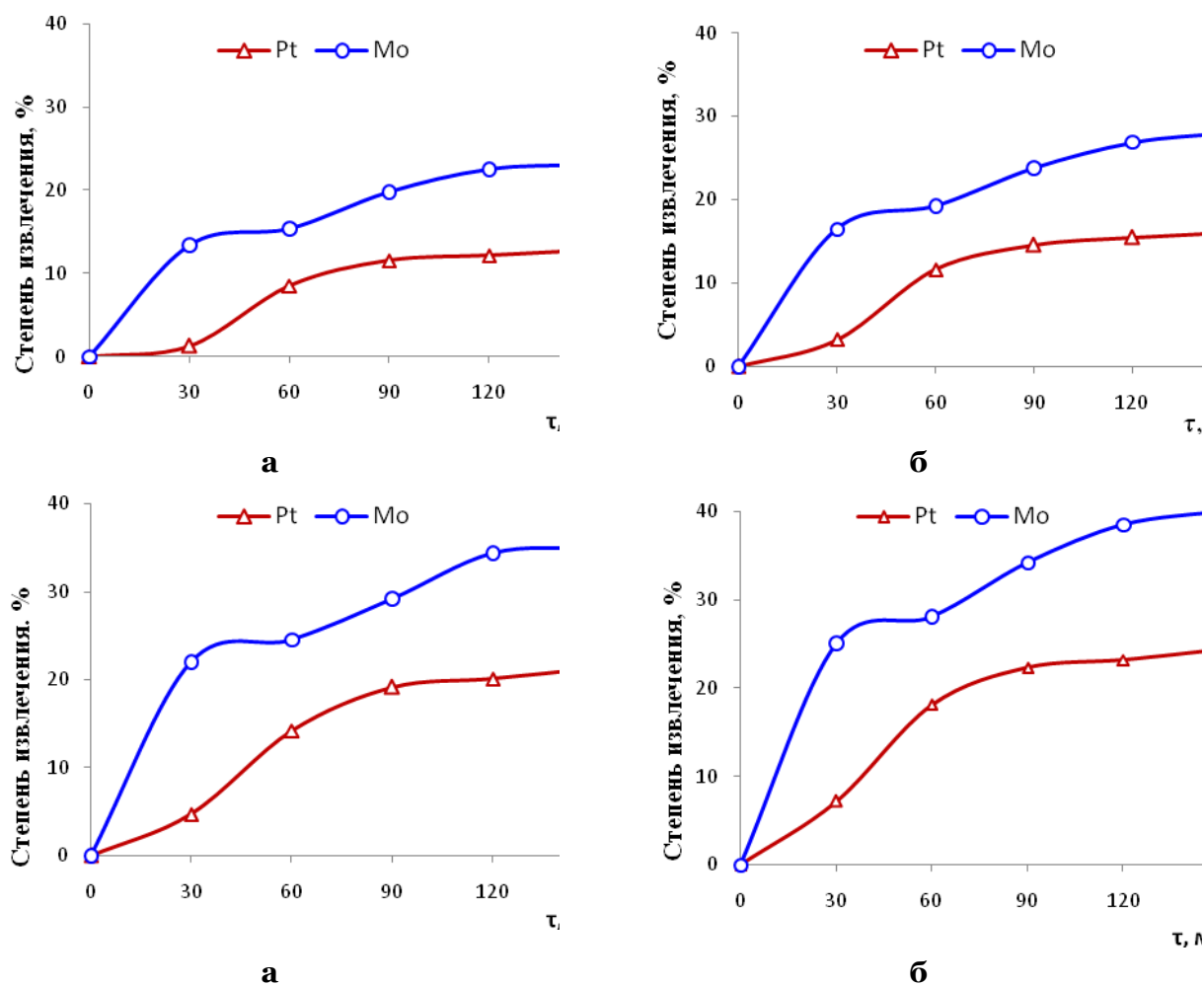


Рис. 1. Степень извлечения платины и молибдена из отработанных катализаторов Pt/ Al_2O_3 в зависимости от концентрации NaOH: а – 0,1 М; б – 0,5 М; в – 1,0 М; г – 2,0 М

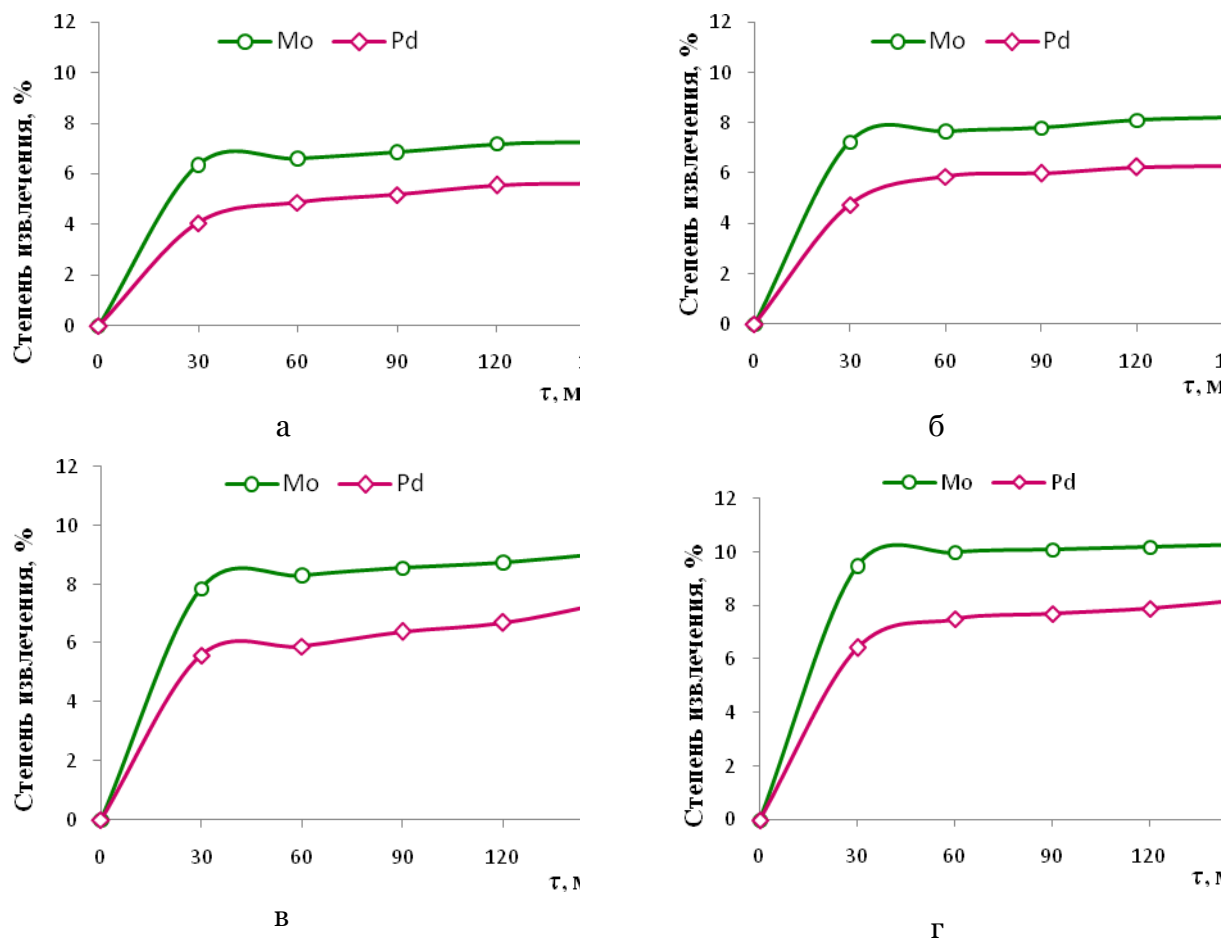


Рис. 2. Степень извлечения палладия и молибдена из отработанных катализаторов Pd /Al₂O₃ в зависимости от концентрации NaOH: а – 0,1 М; б – 0,5 М; в – 1,0 М; г – 2,0 М

Извлечение палладия из отработанных катализаторов на основе углерода значительно ниже, чем из катализаторов на основе оксида алюминия (рисунок 3). Это связано с высокой адсорбционной способностью углерода носителя. Аналогичным образом протекает и извлечение молибдена в раствор, которое несколько выше, чем извлечение палладия, поскольку молибдаты натрия более растворимы в воде, чем соединения палладия. При увеличении концентрации раствора щелочи степень извлечения палладия (Pd) из отработанного катализатора на основе угля (С) увеличивается от 0,5 до 0,8 %.

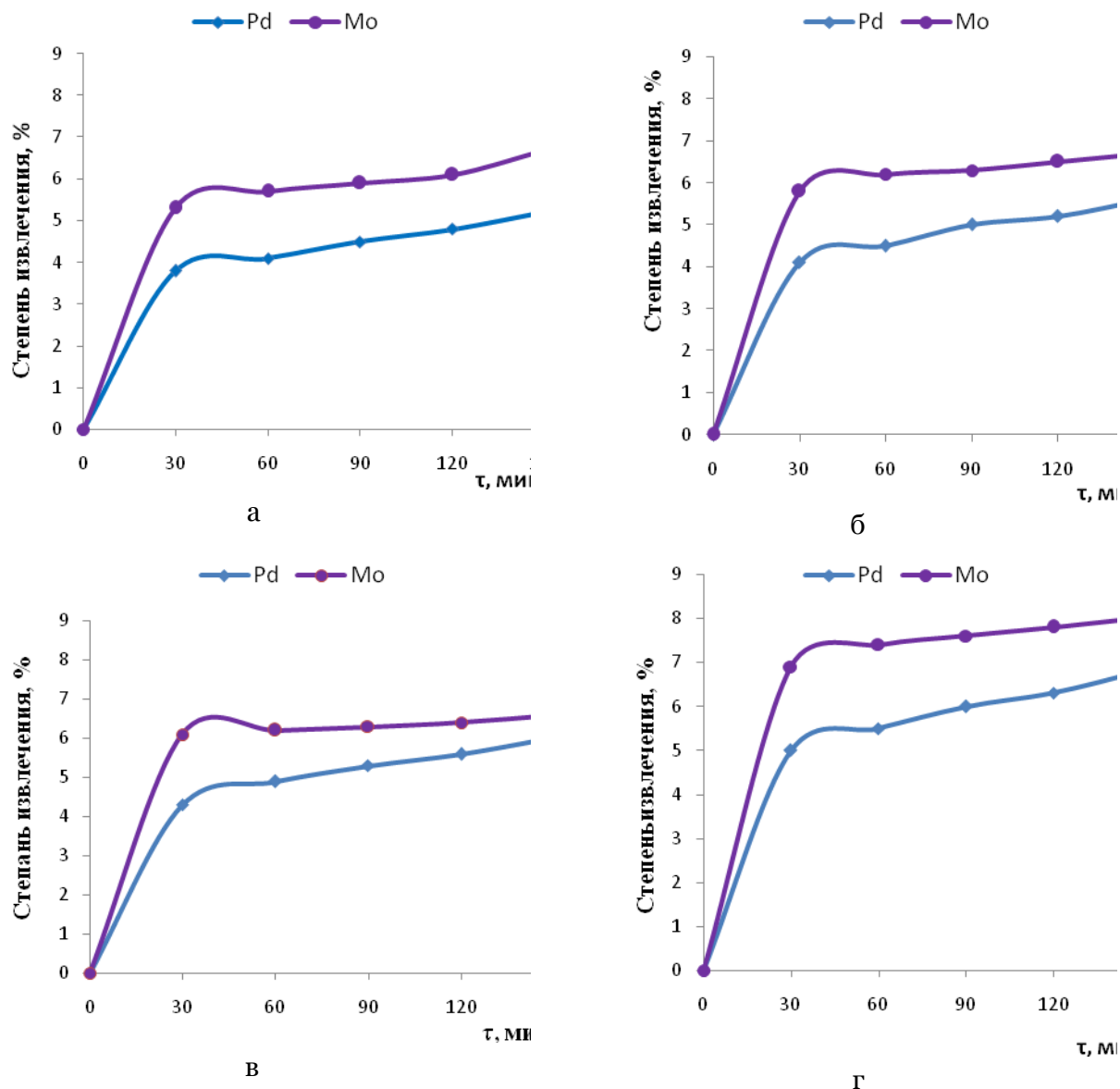
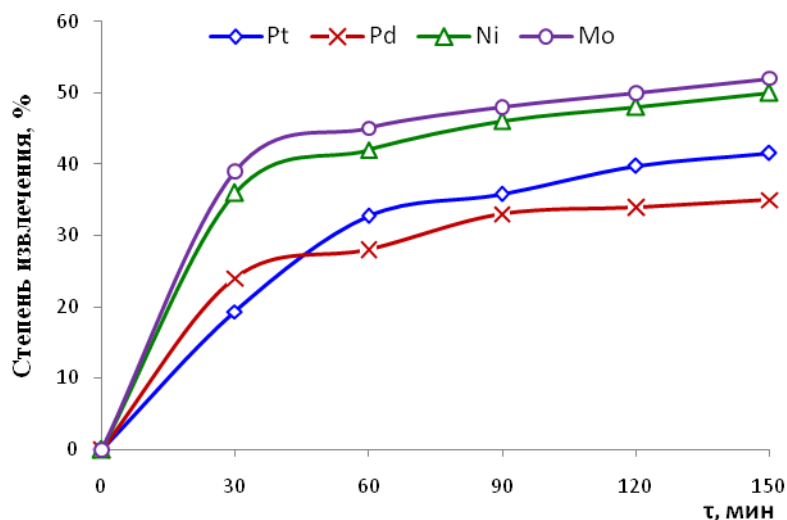


Рис. 3. Степень извлечения палладия и молибдена из отработанных катализаторов Pd/C в зависимости от концентрации NaOH: а – 0,1 М; б – 0,5 М; в – 1,0 М; г – 2,0 М

Сравнение значений степени извлечения палладия и молибдена для катализаторов с разными носителями, показало, что этот фактор довольно существенно влияет на степень извлечения металлов. Нельзя не учитывать того, что разные катализаторы, с разным ресурсом работы имеют разную степень отравления, которая влияет на извлечение металлов электрохимическим методом. Однако, в данном случае, более низкое извлечение палладия и других металлов из отработанного катализатора на угольном носителе, скорее всего, связано с высокой адсорбционной способностью углерода, в частности, к благородным металлам. Чтобы проверить это предположение относительно исследуемых отработанных катализаторов был проведен сравнительный опыт по электрохимическому извлечению металлов из отработанных катализаторов, предварительно отмытых большим количеством смеси ароматических углеводородов.

На рисунке 4 представлены кинетические кривые извлечения платины, палладия, молибдена и никеля из смеси отработанных катализаторов после их отмытки бензолом.



$$C_{\text{NaOH}} = 2,0 \text{ M}, t = 25 \text{ }^\circ\text{C}, I = 150 \text{ A/m}^2$$

Рис. 4. Степень извлечения платины, палладия, молибдена и никеля из отработанных катализаторов Pt/Al₂O₃ и Pd/Al₂O₃

Значения степени извлечения металлов из отработанных катализаторов, предварительно отмытых от коксовых образований значительно выше, чем у отработанных катализаторов, не подвергавшихся предварительной обработке, Mo - 52 %, Ni - 50 %, Pd - 35 %, Pt - 41,5 %.

Использование носителей из активной окиси алюминия и угля, на которые наносятся каталитические элементы, также создает трудность для полного снятия благородных металлов. При жидкофазном выщелачивании из-за высокой величины поверхности у гамма-окиси алюминия и активированного угля (до 200 м²/г) всегда происходят два конкурентных процесса: десорбция соединений благородных металлов в раствор с поверхности катализатора и обратная сорбция на нее. Именно это обратимое равновесие для своего смещения требует многократных процедур выщелачивания и промывки, которые в итоге не всегда обеспечивают полноту извлечения металлов. Последнее обстоятельство также приводит к неизбежным энергетическим затратам и повышению расхода реагентов из-за необходимости переработки больших объемов с низкой концентрацией ценных компонентов. Эти недостатки, в конечном итоге, определяют высокие необратимые потери извлекаемых металлов.

Были проведены эксперименты по определению оптимальных параметров выщелачивания техногенного сырья (отработанных катализаторов нефтехимического производства) с целью извлечения благородных металлов.

Выводы. Для отработанных катализаторов характерно, что изменение основных параметров электрохимического выщелачивания в пределах, ограниченных оптимальными условиями образования тиосульфат-ионов (плотность тока 150 А/м² и концентрация NaOH 0,5÷2,0 М) не оказывает существенного влияния на степень извлечения металлов, а цветные металлы практически не извлекаются из отработанных катализаторов. Наиболее существенным фактором, влияющим на выход металлов в раствор, является концентрация щелочи.

Одной из причин, затрудняющих извлечение полезных металлов из отработанных катализаторов нефтехимических процессов, является их высокая закоксованность.

При исследовании отработанных катализаторов показано, что углерод полностью закрывает катализатор, что препятствует эффективному растворению металлов. Установлено, что предварительная отмывка отработанного катализатора органическим растворителем позволяет существенно повысить эффективность выщелачивания от 25 до 52 %.

Примечания:

1. Извлечение ценных металлов из отработанных гетерогенных катализаторов, ЦНИИТЭнефтехим, М., 1988, с. 22.
2. <http://www.metaltorg.ru/analytics/publication15.10.2007>.

3. Пат. 07/617974, США. Торговой катализатор, содержащий палладий неполного сгорания и способ его применения/ ДаллаБетта, Тсуруми и Шойи, опублик. 2007.
4. Пат. 2131485 РФ, МКИ⁵ С25 С7/00. Способ выделения благородных металлов из солянокислых растворов/ Карманников В.П., Игумнов М.С., Новичков В.Х. Бюл. №16. опублик. 1999.
5. Белов С.Ф., Игумнов М.С., Ловчиновский И.Ю. Электрохимический способ переработки алюмопалладиевых катализаторов при получении первичного алюминия// Цветные металлы. 1997. № 5. С. 46-48.
6. Пат. 2344184 РФ, МПК С22В11/00 (2006.01). Способ извлечения рения и платины из отработанных катализаторов/ Дробот Н. Ф., Кренев В. А., Носкова О. А., Печенкина Е. Н., Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН). № 2007110979/02, заявл. 27.03.2007; опублик. 20.01.2009.
7. Пат. 3332771 США, Способ извлечения платины и/или палладия из отработанных катализаторов/ Кадеева Н.Л.; Кашеев А.Н.; Шрагина Г.М.; Полункин Я.М.; Минаев М.С. опублик. 2001.
8. Драенков А.Н., Елютин А.В., Игумнов М.С. Технология переработки сырья содержащего металлы платиновой группы, на Приокском заводе цветных металлов // Журн. "Драгоценные камни". 2000. № 3. С. 125-131.
9. Пат. 2090633 Россия МКИ 6 С 22 В 7/00. Способ переработки электронного лома, содержащего благородные металлы / Караев В. Г., Масликов С. Т., Давыдов А. М. опублик. 20.09.97.
10. Ван-Ван-Е, А. П. Литвинцев, В.С. Секисов, Г. В. Состояние и развитие ресурсного потенциала золотодобывающей отрасли ДВО// Горный информационно-аналитический бюллетень "Дальний Восток-2". 2009. С. 32-36.
11. Пат. 2140999 РФ, МПК С22В11/00, С22В7/00, В01J23/96. Способ переработки отработанных катализаторов, содержащих металлы платиновой группы/ Годжиев С.Е. №98113577/02; заявл. 13.07.1998. опублик. 10.11.1999.
12. Пат. № 2088532 РФ, МПК С01G55/00, С01G47/00. Способ извлечения платины и/или рения из отработанных катализаторов на основе минеральных оксидов/ Белый А.С. Затолокина Е.В. Хабибисламова Н.М. Радько Д.М. Душлякин В.К. Омский филиал Института катализа СО РАН. - №93053714/25; заявл. 29.11.1993; опублик. 27.08.1997.
13. Пат. 2111791 РФ, МПК В01J23/96. Способ извлечения платины из отработанных платиносодержащих катализаторов на основе оксида алюминия/ Спиридонов С.Э.; Байбурский В.Л.; Фадеева И.В.; Астахов В.А.; Тумасев Н.Н.; Нижегородский нефтеперерабатывающий научно-исследовательский центр. № 97109167/04; заявл. 17.06.1997; опублик. 27.05.1998.
14. Чернышов, В.И., Чернышова, О.В., Буслаева, Т.М., Дробот, Д.В.// Новые технологии 21 век. 2000. № 4. 34 с.

References:

1. Izvlechenie tsennykh metallov iz otrabotannykh geterogennykh katalizatorov, TsNIITeneftkhim, М., 1988, s. 22.
2. <http://www.metaltorg.ru/analytics/publication> 15.10.2007.
3. Pat. 07/617974, SShA. Sortovoi katalizator, sodержashchii palladii nepolnogo sgoraniya i sposob ego primeneniya/ DallaBetta, Tsurumi i Shoi, opubl. 2007.
4. Pat. 2131485 RF, MКИ5S25 S7/00. Sposob vydeleniya blagorodnykh metallov iz solyanokislykh rastvorov/ Karmannikov V.P., Igumnov M.S., Novichkov V.Kh. Byul. №16. opubl. 1999.
5. Belov S.F., Igumnov M.S., Lovchinovskii I.Yu. Elektrokhimicheskii sposob pererabotki alyumopalladievyykh katalizatorov pri poluchenii pervichnogo alyuminiya// Tsvetnye metally. 1997. № 5. S. 46-48.
6. Pat. 2344184 RF, MПК С22В11/00 (2006.01). Sposob izvlecheniya reniya i platiny iz otrabotannykh katalizatorov/ Drobot N. F., Krenov V. A., Noskova O. A., Pechenkina E. N., Institut obshchei i neorganicheskoi khimii im. N.S. Kurnakova Rossiiskoi akademii nauk (IONKh RAN). № 2007110979/02, zayavl. 27.03.2007; opubl. 20.01.2009.
7. Pat. 3332771 SShA, Sposob izvlecheniya platiny i/ili palladiya iz otrabotannykh katalizatorov/ Kadeeva N.L.; Kashcheev A.N.; Shragina G.M.; Polun kin Ya.M.; Minaev M.S. opubl. 2001.
8. Draenkov A.N., Elyutin A.V., Igumnov M.S. Tekhnologiya pererabotki syr'ya sodержashchego metally platinovoi gruppy, na Priokskom zavode tsvetnykh metallov // Zhurn. "Dragotsennye kamni". 2000. № 3. S. 125-131.
9. Pat. 2090633 Rossiya MКИ 6 S 22 В 7/00. Sposob pererabotki elektronnoho loma, sodержashchego blagorodnye metally / Karaev V. G., Maslikov S. T., Davydov A. M. opubl. 20.09.97.
10. Van-Van-E, A. P. Litvintsev, V.S. Sekisov, G. V. Sostoyanie i razvitie resursnogo potentsiala zolotodobyvayushchei otrasli DVO// Gornyi informatsionno-analicheskii byulleten' "Dal'nii Vostok-2". 2009. S. 32-36.

11. Pat. 2140999 RF, MPK C22B11/00, C22B7/00, B01J23/96. Sposob pererabotki otrabotannykh katalizatorov, soderzhashchikh metally platinovoi gruppy/ Godzhiev S.E. №98113577/02; zayavl. 13.07.1998. opubl. 10.11.1999.

12. Pat. № 2088532 RF, MPK C01G55/00, C01G47/00. Sposob izvlecheniya platiny i/ili reniya iz otrabotannykh katalizatorov na osnove mineral'nykh oksidov/ Belyi A.S. Zatolokina E.V. Khabibislamova N.M. Rad'ko D.M. Duplyakin V.K. Omskii filial Instituta kataliza SO RAN. -№93053714/25; zayavl. 29.11.1993; opubl. 27.08.1997.

13. Pat. 2111791 RF, MPK B01J23/96. Sposob izvlecheniya platiny iz otrabotannykh platinosoderzhashchikh katalizatorov na osnove oksida alyuminiya/ Spiridonov S.E.; Baiburskii V.L.; Fadeeva I.V.; Astakhov V.A.; Tumas'ev N.N.; Nizhegorodskii neftepererabatyvayushchii nauchno-issledovatel'skii tsentr. № 97109167/04; zayavl. 17.06.1997; opubl. 27.05.1998.

14. Chernyshov, V.I., Chernyshova, O.V., Buslaeva, T.M., Drobot, D.V.// Novye tekhnologii 21 vek. 2000. № 4. 34 s.

УДК 622.765

Извлечение Pt и Pd из отработанных катализаторов электрохимическим методом

¹ Багдаулет Кенжалиевич Кенжалиев

² Татьяна Анатольевна Ходарева

³ Айнур Нуркалиевна Беркинбаева

⁴ Замзагуль Дуйсеновна Досымбаева

⁵ Эсен Нурғалиевич Сулейменов

¹ Казахстанско-Британский технический университет, Республика Казахстан 050000, г. Алматы, ул. Толе би 59.

Доктор технических наук, профессор

E-mail: bagdaulet_k@mail.ru

² Казахстанско-Британский технический университет, Республика Казахстан 050000, г. Алматы, ул. Толе би 59.

Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник

E-mail: t.khodareva@rambler.ru

³ Казахстанско-Британский технический университет, Республика Казахстан 050000, г. Алматы, ул. Толе би 59.

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник

E-mail: ainur_kbk@mail.ru

⁴ Казахстанско-Британский технический университет, Республика Казахстан 050000, г. Алматы, ул. Толе би 59.

Научный сотрудник

E-mail: zdos@mail.ru

⁵ Казахстанско-Британский технический университет, Республика Казахстан 050000, г. Алматы, ул. Толе би 59.

Доктор технических наук

E-mail: metallaim@mail.ru

Аннотация. Изучалась возможность применения электрохимических методов для извлечения металлов из отработанных катализаторов на примере металлов платиновой группы. Выщелачивание платины и палладия проводилось в растворе гидроксида натрия с применением серографитового электрода, который служил источником образования выщелачивающих реагентов (тиосоединений натрия). Реакции образования выщелачивающих реагентов и перевода металлов в раствор проводились одновременно в объеме реакционного сосуда.

Ключевые слова: платина; палладий; электровыщелачивание; отработанные катализаторы; серографитовый электрод; совмещенные электрохимические реакции.