

УДК 669.1

## **СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ КАТАЛИЗАТОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПАЛЛАДИЙ**

**Романенко А.В., Игнатъева Е.В.**

**научные руководители канд. техн. наук Вострикова Н.М.**

*Сибирский федеральный университет*

Приоритетным видом вторичного сырья, содержащего драгоценные металлы, являются отработанные катализаторы, так как по объемам потребления платины, палладия и родия именно катализ преобладает в общей структуре их применения. Наиболее масштабными источниками образования таких отходов в России являются нефтеперерабатывающие и нефтехимические предприятия, так как в их производствах катализаторы, по сути, являются расходными материалами.

Существует ряд крупных специализированных предприятий, на которых осуществляется переработка дезактивированных катализаторов, например, «Johnson Matthey» в Англии, «Heraeus» и «OMG» в Германии, «Union Minière» в Бельгии и другие. В России действуют специализированные участки по переработке катализаторов в ОАО «Приокский завод цветных металлов», ОАО «Красцветмет», ЗАО «Кыштымский МЗ», ЗАО «Промкатализ», ЗАО «Юнвист» и другие предприятия.

Контрактные условия толлинговой переработки катализаторов зависят от содержания драгоценных металлов и существенно различаются на зарубежных и отечественных предприятиях. Например, извлечение палладия при переработке отработанных катализаторов на российских предприятиях обычно не выше 70%, а на зарубежных предприятиях оно составляет 97% - 99%. В настоящее время проблема переработки дезактивированных катализаторов в России решается экономически неэффективно. У иностранных фирм в пересчете на стоимость платины цена переработки с учетом потерь равна (7 – 10) %, тогда как в России с учетом услуг аффинажных заводов она достигает (15 – 20) %.

Палладий часто применяется как катализатор. В присутствии палладия начинаются и идут при низких температурах многие реакции. Процессы гидрирования органических продуктов палладий ускоряет даже лучше, чем такой испытанный катализатор, как никель. Палладий применяют в производстве ацетилена, многих фармацевтических препаратов. 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 оксида 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.

В процессе эксплуатации палладиевые катализаторы 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. 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.

Кислые способы переработки 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 палладия в растворах незначительна и для их выделения требуется повышенный расход реагентов, например железного, алюминиевого порошка (стружки) для цементации. Согласно литературным данным [1], сырье обрабатывают азотной кислотой или азотной кислотой с добавкой плавиковой кислоты. Остаток выщелачивания сплавляют с едким натром при температуре более 750 °С. 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. Палладий в основном концентрируется в нерастворимом остатке выщелачивания. Данные способы могут осуществляться различными путями: сплавлением с едким натром [2-5], спеканием с содой, с последующим выщелачиванием спека водой [6].

К недостаткам щелочных способов "вскрытия" отработанных катализаторов, то есть растворения их основы, относится частичный переход палладия в жидкую фазу пульпы алюмината натрия. Потери металлов платиновой группы в этом случае будут определяться их концентрацией и объемом получаемых растворов. Известно (), что для уменьшения потерь с раствором на стадии выщелачивания применяют восстановитель, например металлический алюминий, гидразин, формалин [7].

Разработаны способы автоклавного выщелачивания дезактивированных катализаторов, содержащих платину или палладий, водным раствором щелочи при температурах (160 – 170) °С, при этом получают концентрат, содержащий до 7 % драгметаллов [8, с.426].

Введение добавок (гидроксиламина солянокислого, азотнокислого алюминия, изобутилового спирта) в автоклав позволяет достичь извлечения по платине (99,7 – 99,8) %, по палладию (97,0 – 99,0) %.

Известны способы получения благородных металлов растворением носителя, включающие измельчение, спекание со щелочным реагентом, выщелачивание в присутствии восстановителя и извлечение благородных металлов из нерастворимого остатка [9]. 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 [10]. Дополнительное извлечение благородных металлов из угольного катода проводят комплексообразующими агентами, которые, как правило, токсичные вещества. При растворении благородных металлов этим способом получают 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.

В лабораторных условиях проверен способ извлечения 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 60°С до кипения, последующие подщелачивание раствора аммиаком до рН= (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 и ухудшающего фильтрование [10].

Проверена четырехэтапная обработка отработанного катализатора 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  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl} = 1:10$ . 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  $\text{pH}=14$  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 ( $\text{pH}=14$ ) позволят предотвратить загрязнение металла компонентом носителя, так как частично растворившийся при кислотной обработке оксид алюминия образует в этих условиях растворимый алюминат.

При этом остаточное содержание палладия в гранулах носителя составляет (0,003 - 0,01)%, что соответствует степени извлечения металла (97 – 98,8) %. 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.

Одним из наиболее распространенных промышленных 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, а 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 концен-

трированного 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.

Согласно проведенному литературному обзору в настоящее время нет универсальной технологии извлечения палладия из отработанных катализаторов. Это объясняется как разнообразием самих катализаторов, так и сложностью извлечения ценного компонента из сложного сырья.

#### Литература

1. Способ извлечения платины и/или палладия из отработанных катализаторов/ Кадеева Н.Л.; Кашеев А.Н.; Шрагина Г.М.; Полункин Я.М.; Минаев М.С. // Патент США № 3332771, 2001.
2. Способ извлечения платины и рения из отработанных платинорениевых катализаторов/Борбат В.Ф.; Адеева Л.Н. // Патент RU № 96119021/04, 1997.
3. Способ извлечения палладия из отработанных катализаторов на основе оксида алюминия / Громов О.Г.; Куншина Г.Б.; Кузьмин А.П.; Локшин Э.П.; Калинин В.Т. //Патент № 96115639, 1997.
4. Способ извлечения благородных металлов из глиноземных материалов и отходов производства/ Баум Я.М., Юров С.С., Борисков Ю.В. // Патент № 2083705, 1997.
5. Технология извлечения палладия из отработанных катализаторов //Патент Чехословакии № 91468
6. Обработка золотых, алмазных и редкометаллических руд и россыпей.// Научные труды Иргиредмета, М., 1967 г., вып. 16.
7. Способ извлечения платины и/или палладия из отработанных катализаторов /Кадеева Н.Л.; Кашеев А.Н.; Шрагина Г.М.; Полункин Я.М.; Минаев М.С. // Патент RU № 2111791, 2001.
8. Металлургия благородных металлов», изд. 2 под ред. А.В. Чугаева, М., Металлургия, 1987 г.
9. Способ переработки отработанных катализаторов, содержащих металлы платиновой группы//Патент РФ № 2140999
10. Способ совместного извлечения платины и рения из отработанных платиновых катализаторов/ Борбат В.Ф., Авдеева Л.Н., Корнеева И.Н. //Патент РФ №2167213.1995.