

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ ПАРАФОРМАЛЬДЕГИДОМ

© Д.Ю. Сиротина*, Е.И. Павлова**, В.И. Брагин*, Н.В. Белоусова*

*СФУ, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

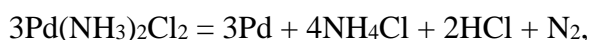
** ОАО “Красцветмет”, 660027, Красноярск, Транспортный проезд, 1

E-mail: netmamba@mail.ru

Поступила в редакцию

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день наиболее известным и распространенным в производстве аффинированного порошка палладия является способ осаждения труднорастворимой соли – дихлордиамминпалладия и ее последующее высокотемпературное разложение [1, 2]:



сопровождающееся значительным пылевыносом благородных металлов и выделением в газовую фазу хлоридов водорода и аммония. Кроме того, применение традиционного способа требует больших затрат электроэнергии, необходимости использования дорогостоящего контейнерного материала из палладия для прокаливания и восстановления частично образующегося оксида металла.

Основным перспективным направлением, получающим в последнее время широкое распространение в мировой и российской практике, является гидрометаллургическое восстановление труднорастворимых солей благородных металлов из растворов и пульп с использованием органических восстановителей, таких как муравьиная и щавелевая кислоты, гидразин, формалин, боргидриды щелочных металлов и т.д.

Наиболее широкое применение для восстановления палладия нашли гидразин-гидрат и муравьиная кислота [3-6]. Общим достоинством этих методов являются низкие энергетические затраты, исключение использования палладия в качестве контейнеров, т.е. снижение незавершённого производства, сокращение газовых выбросов. Несмотря на явные преимущества, способы имеют ряд недостатков. Так, при использовании вышеуказанных реагентов в качестве восстановителей палладия из его соли процесс протекает с высокой скоростью и полнотой, но именно это обуславливает образование мелкодисперсных порошков с активной поверхностью, неустойчивых к пассивации в

воздушной атмосфере и осаждающихся на стенках реакционного аппарата с получением «зеркала».

Эффективным восстановителем считается боргидрид натрия [7, 8], но он имеет ограниченное практическое использование из-за высокой стоимости реагента и необходимости проведения дополнительной отмычки полученного металла от примесей бора и натрия.

Отталкиваясь от технологии с применением формиата натрия, авторы работы [9] в качестве альтернативы этому реагенту предложили диметиламин-боран, основным достоинством которого является хорошая реакционная способность восстановителя по отношению к растворимым комплексам благородных металлов.

Известны также исследования с использованием других восстановителей, например, аскорбиновой кислоты [10] и водорода [11].

Федосеевым И.В. предложена гидрокарбонильная технология производства порошков палладия из палладозамина (дихлордиамминпалладия) [12] и получено уравнение регрессии, связывающее свободную насыпную плотность порошков с кодированными значениями температур, концентрации хлорида аммония (продукта реакции) и содержания этанола в растворителе. Полученные порошки имели плотность 0,24-0,66 г/см³, а анализ регрессионного уравнения показал, что можно задать технологические параметры в системе для получения наноразмерных порошков палладия. Последнее может представлять интерес в связи с тем, что нанокристаллы благородных металлов, в частности, двумерные, обладают уникальными свойствами и востребованы в электронике, оптике, биомедицине и в других областях [13].

В целом, имеющийся опыт восстановления палладия до порошка показывает, что при обеспечении должных времени восстановления, расхода восстановителя и других факторов, достигается максимальная полнота извлечения металла в целевой продукт. В этом случае определяющим для практического использования процесса становится получение необходимых потребительских свойств порошка, и если говорить о палладиевом порошке как целевом продукте ОАО «Красцветмет», то речь идет, прежде всего, о высокой насыпной плотности.

Цель данной работы – изучение альтернативного способа получения палладиевого порошка путем восстановления металла параформальдегидом.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследований процесса восстановления палладия использовали его соль - дихлордиамминпалладий. Эксперименты выполняли в реакционной термостатированной

ячейке. Навеску соли смешивали с водой, объем которой определяли из расчета заданного соотношения Ж:Т. Пульпу нагревали, добавляли необходимое количество параформальдегида, перемешивали в течение 10 минут. Реакционную смесь обрабатывали гидроксидом натрия до заданного значения рН, а затем перемешивали с продолжительностью, диктуемой матрицей эксперимента. По истечении заданного времени полученную пульпу охлаждали и отделяли осадок фильтрованием. В фильтрате определяли остаточную концентрацию палладия методом АЭС-ИСП на спектрометре CIROS фирмы Spectro. Полученный порошок палладия отмывали водой, сушили при температуре $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ до постоянной массы и определяли насыпную плотность осадка (по ГОСТ 19440-94).

Исследование процесса восстановления палладия параформальдегидом из дихлордиамминпалладия проводили методом вероятностно-детерминированного планирования эксперимента [14] на 5 уровнях. В качестве варьируемых параметров были выбраны следующие (табл. 1):

- мольное отношение параформальдегид : палладий - X_1 ;
- рН пульпы (ед. рН) – X_2 ;
- температура процесса ($^\circ\text{C}$) – X_3 ;
- продолжительность процесса (час) – X_4 ;
- соотношение Ж:Т в пульпе X_5 .

Таблица 1. Факторы и уровни их варьирования при восстановлении палладия параформальдегидом

Фактор	Обозначение	Уровни варьирования				
		1	2	3	4	5
мольное отношение параформальдегид : палладий	X_1	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
рН пульпы	X_2	8	9	10	11	12
температура процесса	X_3	50	60	70	80	90
продолжительность процесса	X_4	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
соотношение Ж:Т	X_5	1	2	3	4	5

Результаты и их обсуждение

С использованием вероятностно-детерминированного метода был составлен план пятифакторной матрицы (табл. 2), в котором номера уровней заменены их значениями из табл. 1. В колонках справа внесены результаты экспериментов по восстановлению палладия из его соли параформальдегидом, где α - полнота восстановления палладия (%) и ρ - насыпная плотность порошка палладия ($\text{г}/\text{см}^3$).

Таблица 2. План-матрица и результаты экспериментов по восстановлению палладия параформальдегидом

№ опыта	Мольное отношение параформальдегид : палладий X_1	pH X_2	Температура, °C X_3	Время, ч X_4	Отношение Ж:Т X_5	Полнота восстановления, % (α)	Насыпная плотность, г/см ³ ρ
1	1	8	50	0.5	1	89.17	0.50
2	1	10	70	1.5	3	99.89	0.78
3	1	9	60	1.0	2	98.92	0.56
4	1	12	90	2.5	5	99.95	1.30
5	1	11	80	2.0	4	99.95	0.90
6	2	8	70	1.0	5	98.13	1.18
7	2	10	60	2.5	4	99.67	0.86
8	2	9	90	2.0	1	99.99	0.70
9	2	12	80	0.5	3	99.98	0.53
10	2	11	50	1.5	2	99.51	0.45
11	1.5	8	60	2.0	3	97.11	0.75
12	1.5	10	90	0.5	2	100.00	1.30
13	1.5	9	80	1.5	5	99.98	1.26
14	1.5	12	50	1.0	4	99.25	0.76
15	1.5	11	70	2.5	1	100.00	0.51
16	3	8	90	1.0	4	99.65	1.15
17	3	10	80	1.5	1	99.99	0.80
18	3	9	50	2.5	3	99.25	0.51
19	3	12	70	2.0	2	99.91	0.75
20	3	11	60	0.5	5	99.78	0.53
21	2.5	8	80	2.5	2	99.91	0.90
22	2.5	10	50	2.0	5	99.26	0.51
23	2.5	9	70	0.5	4	99.93	1.10
24	2.5	12	60	1.5	1	99.85	0.48
25	2.5	11	90	1.0	3	99.99	1.35

Сгруппированные по каждому фактору ($X_1...X_5$) результаты опытов усреднены, средние арифметические значения по факторам совпадают и равны 99,16% (табл. 3). Совпадение величин подтверждает корректность расчетов, а близкий к 100 % уровень полноты восстановления – проведение эксперимента в области максимального извлечения палладия. Зависимости полноты извлечения от рассматриваемых факторов представлены на рис. 1.

Таблица 3. Выборка для построения частных зависимостей полноты восстановления палладия от рассматриваемых факторов

Фактор	Уровни факторов					Среднее арифметическое значение, %
	1	2	3	4	5	
X_1	97.58	99.27	99.46	99.79	99.71	99.16
X_2	96.79	99.61	99.76	99.84	99.79	
X_3	97.29	99.06	99.57	99.96	99.92	
X_4	97.77	99.19	99.84	99.24	99.76	

X_5	97.80	99.65	99.25	99.69	99.42	
-------	-------	-------	-------	-------	-------	--

Все зависимости рис. 1. удовлетворительно описываются экспоненциальной функцией. Данные рисунка свидетельствуют о том, что при уровне факторов 2 и выше обеспечивается полнота восстановления более 99%. Именно этот диапазон принят для дальнейшей оптимизации процесса в части получения максимальной насыпной плотности.

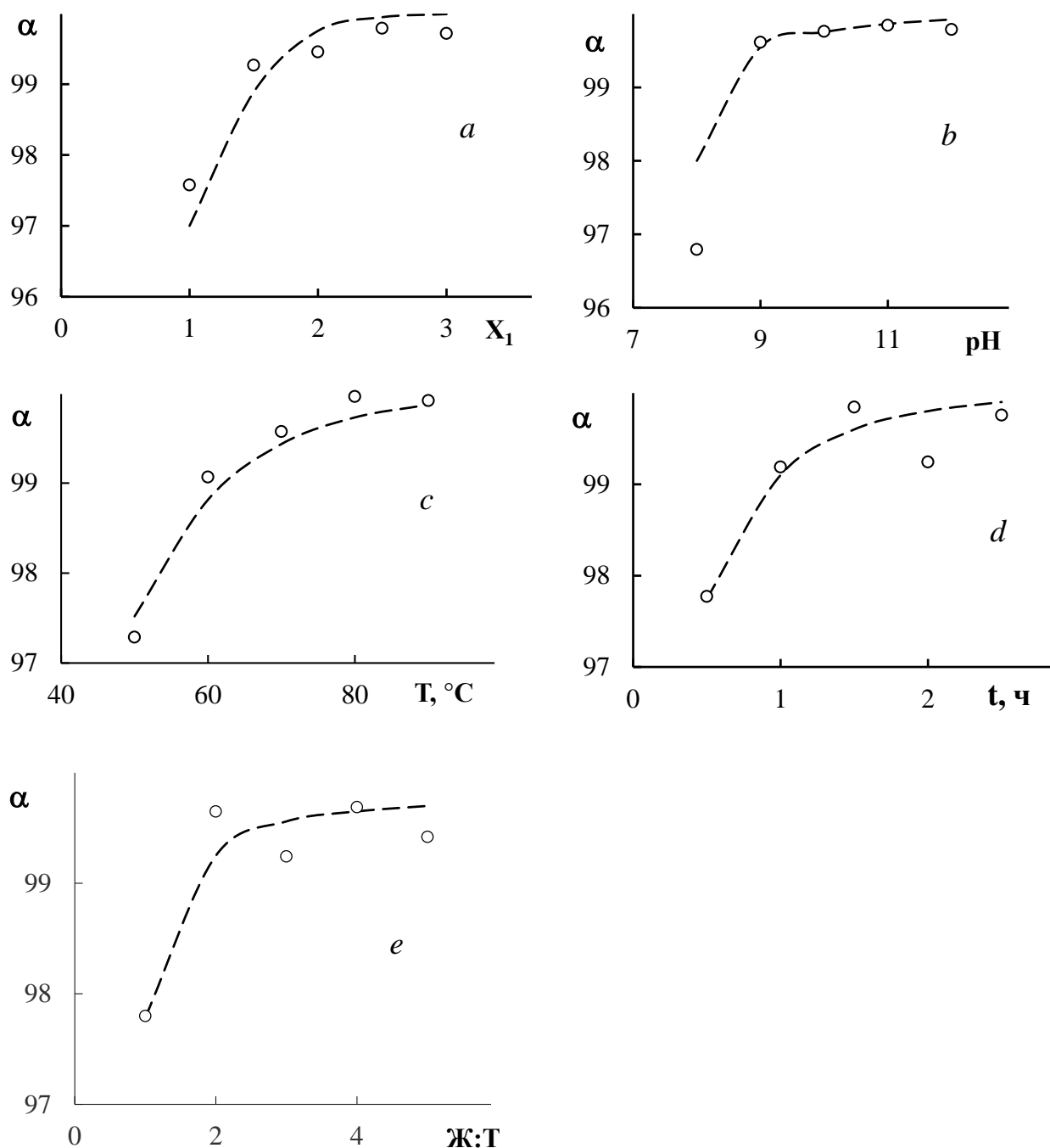


Рис.1 - Частные зависимости полноты восстановления палладия от: мольного отношения параформальдегид:палладий (a), pH (b), температуры (c), продолжительности процесса (d), отношения Ж:Т (e).

Для выявления зависимости насыпной плотности получаемых порошков палладия от изучаемых факторов использовались усредненные результаты опытов по каждому фактору (табл. 4) и исходные экспериментальные данные (табл.1.).

Таблица 4 - Выборка для построения частных зависимостей насыпной плотности порошков палладия от рассматриваемых факторов

Фактор	Уровни факторов					Среднее арифметическое значение, г/см ³
	1	2	3	4	5	
X ₁	0.81	0.92	0.74	0.87	0.75	0,82
X ₂	0.90	0.83	0.85	0.75	0.76	
X ₃	0.55	0.81	0.86	0.88	1.16	
X ₄	0.79	1.00	0.75	0.72	0.82	
X ₅	0.60	0.79	0.78	0.95	0.96	

Для получения численных характеристик связи факторов выполнен регрессионный анализ по данным табл.1. Установлено, что статистически значимыми являются зависимости насыпной плотности лишь от температуры и отношения Ж:Т.

На рис. 2 приведены графические зависимости насыпной плотности порошков палладия от указанных параметров. Видно, что повышение температуры и снижение концентрации твердого в пульпе вполне закономерно способствуют укрупнению порошков, о чем свидетельствует увеличение значения насыпной плотности.

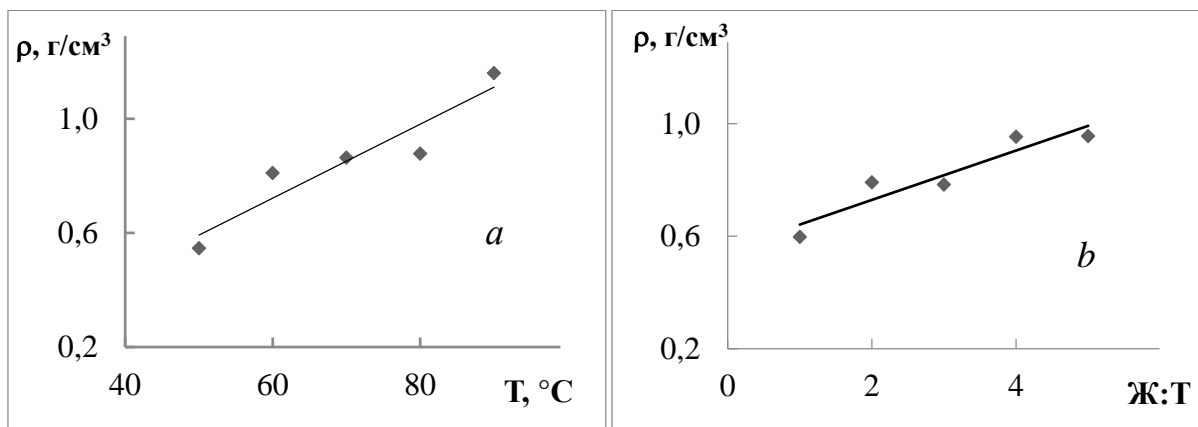


Рис.2 - Частные зависимости насыпной плотности порошков палладия от: температуры (a) и отношения Ж:Т (b).

Механизмы данного процесса еще не изучены, но поскольку известно, что размеры частиц формирующейся фазы зависят от соотношения скоростей зародышеобразования и роста частиц, можно предположить, что характер влияния температуры в данном случае объясняется тем, что лимитирующей стадией является образование зародышей кристаллитов палладия. Кроме того, с ростом температуры ускоряются процессы вторичной агрегации, наблюдаемые при осаждении порошков платины и палладия [11].

Увеличение крупности частиц с ростом отношения Ж:Т объясняется уменьшением концентрации соли в единице объема системы и, как следствие, уменьшением числа зародышей новой фазы.

Рассчитанные значения регрессионных коэффициентов определяют регрессионное уравнение (1)

$$\rho = -1,1 + 0,0218X_3 + 0,1303X_5 \quad (1)$$

Параметры регрессионной модели:

- коэффициент множественной корреляции – 0,821,
- критерий Фишера – 22,7,
- стандартная ошибка оценки – 0,18 г/см³, распределение остатков – нормальное.

Качество регрессионной зависимости наглядно представлено на рис. 3 с указанием доверительных интервалов.

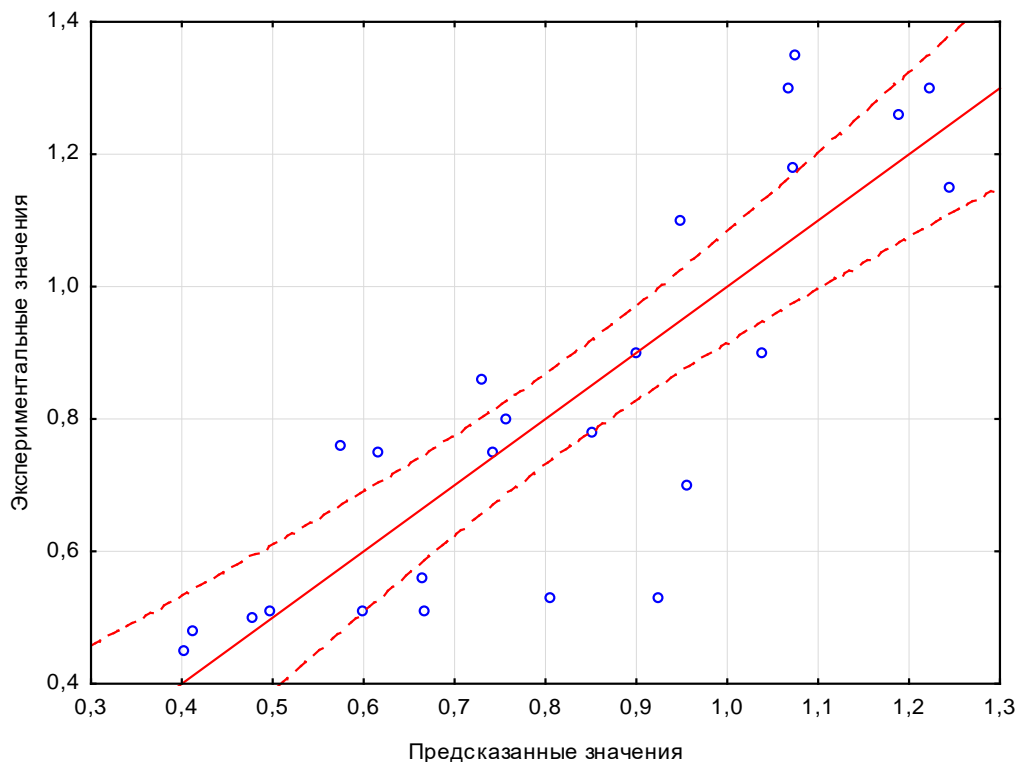


Рис. 3 – Соответствие экспериментальных значений насыпной плотности и предсказанных по уравнению регрессии. Цветные линии – доверительный интервал для 0,95 надежности.

Качественное рассмотрение влияния рН на характеристики порошков палладия (рисунок не приведен в связи с отсутствием явной функциональной зависимости) указывает на то, что при проведении процесса восстановления в более щелочной среде образуются продукты с меньшей насыпной плотностью и более неоднородные по своему

гранулометрическому составу. Такие материалы дают большую усадку при воздействии высоких температур, что также является важной технологической характеристикой порошков.

Расход параформальдегида и продолжительность процесса восстановления на насыпную плотность влияют слабо.

Согласно данным рентгенофазового анализа, палладиевая чернь не содержит рентгенографически проявляемых (кристаллических) примесей, форма пиков на рентгенограммах палладиевой черни указывает на присутствие мелкокристаллической и крупнокристаллической фракций.

ВЫВОДЫ

Исследован процесс восстановления палладия из дихлордиамминпалладия параформальдегидом:

1. Установлены параметры процесса, при которых достигается полнота восстановления палладия более 99%: мольное отношение параформальдегид:палладий > 1,5; рН пульпы > 9; температура процесса – выше 60°C; отношение Ж:Т > 2; продолжительность процесса – более 1 ч.

2. Значимыми факторами, влияющими на насыпную плотность получаемых палладиевых порошков являются: температура и отношение Ж:Т. Установленная регрессионная зависимость позволяет прогнозировать насыпную плотность по указанным параметрам со стандартной ошибкой 0,18 г/см³.

Список литературы

1. Foo G. A crytical analysis of the processing parameters in palladium refining // J. Met. 1982. October. PP. 59-62.
2. Сидоренко Ю.А. Опыт совершенствования технологии переработки палладийсодержащего сырья в открытом акционерном обществе “Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова” // Рос. хим. ж. 2006. т. L. № 4. С. 6-12. = Sidorenko Yu.A. // Ross. Khim. Zh., 2006, vol. 1, №. 4, pp. 6–12 (in Russia)
3. Yang Y., Hu L., Li Q., Xu B., Rao X., Jiang T. Recovery of palladium from spent Pd/Al₂O₃ catalyst by hydrochloric acid leaching // TMS 2016: Characterization of Minerals, Metals, and Materials. PP. 311-318.

4. Kong Q., Liu Y., Lian L., Zhang J., Wang L. Fabrication, characterization and electrochemical properties of porous hollow palladium spheres // *J. Alloys and Comp.* 2015. May. Vol. 632. PP. 701-706.
5. Chung D.-Y., Kim E.-H., Shin Y.-J., Yoo J.-H., Kim J.-D. Formation of palladium precipitate by hydrazine in a simulated high level liquid waste // *J. Radionuclear and Nuclear Chem.* 1996. Vol. 204. № 2. PP. 265-274.
6. Barakat M.A., Mahmoud M.H.H., Mahrous Y.S. Recovery and separation of palladium from spent catalyst // *Appl. Catalysis A: General.* 2006. 301. PP. 182-186.
7. Brooks C.S. Metal Recovery from Industrial Wastes // *J. Met.* 1986. July. PP. 50-57.
8. Capek I. Noble Metal Nanoparticles / *Nanostructure Science and Technology*, 2017. Springer, Tokyo. PP. 125-210.
9. Wojnicki M., Paławski K., Rudnik E., Fitzner K. Kinetics of palladium(II) chloride complex reduction in aqueous solutions using dimethylamineborane // *Hydrometallurgy.* 2011. 110. PP. 56-61.
10. Batnasan A., Haga K., Shibayama A. Recovery of valuable metals from waste printed circuit boards by using iodine-iodine leaching and precipitation // *TMS 2018: Rare Metal Technology.* PP. 131-142.
11. Demopoulos G.P., Pouskouleli G. Hydrochemical preparation of fine precious metal powders // *J. Met.* 1988. June. PP. 46-50.
12. Федосеев И.В. Гидрокарбонильная технология производства порошков палладия // *Цв. металлы.* 2008. №5. С. 36-37. = Fedoseev I.V. // *Tsvetnye Metally.* 2008. № 5. PP. 36-37 (in Russia)
13. An B., Li M., Wang J., Li C. Shape/size controlling synthesis, properties and applications of two-dimensional noble metal nanocrystals // *Front. Chem. Sci. Eng.* 2016. 10(3). PP. 360-382.
14. Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента. Алма-Ата: Наука. 1981. 116 с. = Malyshev V.P. Probabilistic and deterministic planning of the experiment / V.P. Malyshev. -Alma-Ata : Nauka, 1981. - 116 p.