



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

232 028

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 18 06 82
(21) (PV 4549-82)

(51) Int. Cl.³ C 25 C 1/20,
C 01 G 55/00

(40) Zveřejněno 14 05 84

(45) Vydáno 01 04 87

(75)

Autor vynálezu

TERNBACH ZDENKO prom. chem.,
KUBÁT CYRIL ing.,
KRÍŽ STANISLAV, ÚSTÍ NAD LABEM,
THOMAS GUSTÁV ing., BRATISLAVA,

MOSNÝ IVAN ing., ŠALA

DOLEŽEL PAVEL ing., BRATISLAVA

(54) Způsob elektrolytického čištění chloridového roztoku paladia, ruthenia nebo platiny

Účelem vynálezu bylo nalézt vysoce účinnou technologii čištění znečištěných roztoků Pd, Ru, Pt. Tohoto cíle se dosáhne v elektrolyzáru s katexovou membránou a grafitovými elektrodami cyklickou změnou polaritý elektrod. Na elektrodě zapojené jako katoda se ze znečištěného roztoku vylučuje Pd, Ru, Pt, na anodicky zapojené elektrodě se provádí rozpouštění Pd, Ru, Pt do čistého roztoku. Po rozpouštění veškerého Pd, Pt, Ru se funkce elektrod zamění.

Vynález se týká způsobu elektrolytického čištění chloridového roztoku paladia, ruthenia nebo platiny.

K regeneraci paladia z koncentrátů po spálení paladiových katalyzátorů se používají chemické postupy, které spočívají v tom, že se paladium převede do roztoku a odtud se izoluje. Vzhledem k vysokému počtu různých fyzikálně chemických operací je zde zvýšené nebezpečí technologických ztrát.

Byly činěny pokusy regenerovat paladium elektrolytickou cestou, tzn. podrobit elektrolýze suspenzi paladiového koncentrátu v prostředí kyseliny chlorovodíkové. Proces tvorby chloru na anodě aktivně působí na rozpouštění paladia ze suspenze. Na platinové katodě se vylučuje čisté paladium. Po skončení elektrolýzy se suspenze zbylých kalů vypustí a elektrolyzér se naplní roztokem kyseliny chlorovodíkové, do které se po přepólování elektrod rozpustí paladium vyloučené v předchozím cyklu na platinové katodě.

Takové řešení se nejeví optimálním. Vylučování paladia na katodě neprobíhá rovnoměrně a dosahuje se velmi nízkého elektrochemického výtěžku, což je způsobeno skutečností, že paladium je v roztoku přítomno v komplexním aniontu $(\text{PdCl}_4)^{2-}$, resp. $(\text{PdCl}_6)^{2-}$. Zpracovávanou suspenzí při elektrochemickém ději se nesmí míchat, aby nedošlo ke znečištění vylučovaného paladia. Byly zjištěny i obtíže s indikací konce procesu. Při anodickém rozpouštění vyloučeného paladia jsou nevýhody tohoto procesu ještě výraznější, neboť značná část rozpouštěného paladia se opětovně vylučuje na katodách, čímž prudce klesá účinnost celého procesu. Opět jsou obtíže s indikováním konce procesu, což se jeví velice choulostivým vzhledem k použitému materiálu elektrod. Je nebezpečí rozpouštění a ztrát platiny z elektrod.

Výhodnějším se jeví způsob elektrolytického čištění chloridového roztoku paladia, ruthenia nebo platiny podle předkládaného vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se k čištění chloridových roztoků paladia, ruthenia nebo platiny použije elektrolyzér s katexovou membránou a grafitovými elektrodami s cyklickou změnou polarity elektrod, kdy na elektrodě zapojené jako katoda se ze znečištěného roztoku vylučuje paladium, ruthenium nebo platina, zatímco na anodicky zapojené elektrodě se provádí rozpouštění paladia, ruthenia nebo platiny, které tam bylo vyloučeno při předchozím katodickém zapojení této elektrody.

Podstatu vynálezu vidíme v použití katexové membrány a v cyklické změně polarity elektrod. Katexová membrána zamezuje průniku nečistot z katodového prostoru, kde se nachází čištěný roztok do anodového prostoru, kde se vytváří čistý roztok, neboť je prakticky nerozpustná pro kapalinu a pro anionty. Katexová membrána rovněž brání průchodu paladia z anodového prostoru do katodového prostoru, neboť paladium tvoří v roztoku anionty $(\text{PdCl}_4)^{2-}$, $(\text{PdCl}_6)^{2-}$.

Čištění chlorovodíkového roztoku paladia, ruthenia či platiny se podle vynálezu provádí v elektrolyzáru rozděleném kationtoměničovými membránami na katodové a anodové prostory. Všechny elektrody jsou vyrobeny z materiálu odolného chloru a vodíku, tzn. že jsou grafitové. Celý proces čištění podle vynálezu je cyklický a začíná se tím, že se katodové prostory elektrolyzáru naplní např. znečištěným roztokem paladia, anodové prostory pak čistou kyselinou chlorovodíkovou. Po zapojení proudu probíhá v katodových prostorách vylučování paladia na katodách, přičemž méně ušlechtilé kovy zůstávají v roztoku. Na anodách se vylučuje chlor. Po skončení elektrolyzy, která se indikuje minimální koncentrací paladia v katalytu, se aba elektrolyty vypustí a katodové prostory propláchnou vodou. V dalším se funkce elektrodových prostorů zamění, ty jež byly anodové se stanou katodovými a naopak, čehož se dosáhne prostým přepólováním elektrolyzáru. Do nyní katodových prostorů se napustí nový znečištěný roztok paladia a do anodových se napustí buď zředěný roztok kyseliny chlorovodíkové nebo zředěná kyselina chlorovodíková s rozpuštěným paladiem. Opět dochází k vylučování paladia na elektrodách, zapojených jako katody, zatímco z anodicky zapojených elektrod se rozpouští paladium, které se na nich vyloučilo v předchozím cyklu, kdy byly tyto elektrody a prostory zapojeny jako katody. Konec této fáze je opět indikován minimální koncentrací paladia v katalytu. Anodické rozpouštění paladia probíhá se 100 % účinností. V dalších cyklech se neustále zaměňuje a střídá funkce elektrod a elektrodových prostorů. Anolyt je možno buď používat v dalších cyklech a tím zvyšovat koncentraci paladia v tomto roztoku nebo roztok odvádět jako finální výrobek.

K realizaci předmětného vynálezu lze použít např. monopolární či bipolární elektrolyzéry kalolisového typu, ovšem přiměřeně zmenšených.

Příklad provedení

Vyloužením popela vzniklého spálením paladiového katalyzátoru (na aktivní uhlí) v kyselině chlorovodíkové za přítomnosti chloru se získalo 1000 ml roztoku, který obsahoval 20 g Pd/litr a přibližně stejné množství železa. Čištění chloridového roztoku se provádělo elektrolyticky v dvoučláňkovém elektrolyzéru bipolárního typu s grafitovými elektrodami a katexovými membránami. Aktivní plocha grafitových anod i katod byla stejná - 96 cm². Při proudu 0,5 A stoupalo napětí během každého cyklu z počátečních 0,5 V na cca 3 V.

Na začátku každého cyklu čištění se do katodicky zapojeného prostoru dalo 200 ml surového chloridového roztoku paladia a zapojil se proud. Po snížení obsahu paladia v katolytu na 0,02 g/l se tento vylil. Po přepólování byl nyní nový katodový prostor naplněn dalšími 200 ml surového chloridového roztoku paladia. Anodový prostor byl naplněn kyselinou chlorovodíkovou, která nebyla vylévána, ale vždy znovu přepouštěna do nových anodových prostorů, kde se postupně obohatila paladiem tak, že po 5 cyklech z nichž každý trval 4,5 hodiny se získalo 200 ml anolytu obsahujícího 98,5 g Pd/litr a 8 mg Fe/litr.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

232 028

Způsob elektrolytického čištění chloridového roztoku paladia, ruthenia nebo platiny vyznačený tím, že se k čištění chloridových roztoků paladia, ruthenia nebo platiny použije elektrolyzér s katexovou membránou a grafitovými elektrodami s cyklickou změnou polarity elektrod, kdy na elektrodě zapojené jako katoda se ze znečištěného roztoku vylučuje paladium, ruthenium nebo platina, zatímco na anodicky zapojené elektrodě se provádí rozpouštění paladia, ruthenia nebo platiny, které tam bylo vyloučeno při předchozím katodickém zapojení této elektrody.