



РАЗРАБОТКА И НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА НА ОСНОВЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ МЕХАНИЗМОВ

Турсунова Феруза Жамшидовна

*Бухарский государственный технический университет, кафедра «Химическая
технология», базовый докторант*

Амонов Мухтар Рахматович

*Бухарский государственный университет, кафедра «Химия и нефтегазовая
технология», профессор, д.т.н., Узбекистан*

Аннотация: Работа посвящена научному обоснованию и разработке гидрометаллургической технологии извлечения палладия из отработанных катализаторов гидрирования ацетилена на основе системы Pd/Al_2O_3 . Рассмотрены колloidно-химические особенности дисперсных систем, включая роль двойного электрического слоя, ζ -потенциала носителя и межфазных взаимодействий. Установлены механизмы разрушения связей $Pd-O-Al$ и комплексообразования палладия с хлорид-ионами в хлоридно-окислительной среде. Термодинамические расчёты подтвердили устойчивость комплекса $[PdCl_4]^{2-}$ ($\Delta G < -70$ кДж/моль). Впервые количественно оценён вклад структурно-сolvатационного отталкивания в рамках обобщённой теории ДЛФО. Экспериментально достигнута степень извлечения палладия 98–99%, что подтверждает практическую значимость предложенной технологии для промышленной переработки вторичного сырья.

Ключевые слова: Палладий, отработанные катализаторы, гидрометаллургия, колloidно-химические механизмы, комплексо-образование, хлоридно-окислительное растворение, γ - Al_2O_3 , дзета-потенциал, теория ДЛФО, структурная сольватация.

DEVELOPMENT AND SCIENTIFIC JUSTIFICATION OF A TECHNOLOGY FOR THE EXTRACTION OF PALLADIUM FROM SPENT ACETYLENE HYDROGENATION CATALYSTS BASED ON COLLOID-CHEMICAL MECHANISMS

Tursunova Feruza Jamshidovna

*Basic Doctoral Student, Department of Chemical Technology, Bukhara State Technical
University*

Amonov Mukhtar Rakhmatovich

*Professor, Department of Chemistry and Oil-Gas Technology, Bukhara State University;
Doctor of Technical Sciences, Uzbekistan*



Abstract: This work focuses on the scientific justification and development of a hydrometallurgical technology for palladium extraction from spent acetylene hydrogenation catalysts based on the Pd/Al_2O_3 system. The colloidal-chemical characteristics of disperse systems were examined, including the role of the electrical double layer, the ζ -potential of the support, and interfacial interactions. The mechanisms of $Pd-O-Al$ bond cleavage and palladium complexation with chloride ions in chloride-oxidative media were established. Thermodynamic calculations confirmed the stability of the $[PdCl_4]^{2-}$ complex ($\Delta G < -70 \text{ kJ/mol}$). For the first time, the contribution of structural-solvation repulsion within the framework of the extended DLVO theory was quantitatively assessed. A palladium recovery rate of 98–99% was experimentally achieved, confirming the practical significance of the proposed technology for industrial processing of secondary raw materials.

Keywords: Palladium, spent catalysts, hydrometallurgy, colloidal-chemical mechanisms, complexation, chloride-oxidative dissolution, γ - Al_2O_3 , zeta potential, DLVO theory, structural solvation.

Введение

Катализаторы палладий/оксид алюминия Pd/Al_2O_3 , используемые в процессах селективного гидрирования ацетилена, после выработки каталитического ресурса представляют собой важнейший источник вторичного палладия. Содержание активного компонента в них составляет 0,1–0,5 мас.%, однако суммарный объём образующихся отходов делает переработку экономически и стратегически значимой задачей. Учитывая высокую стоимость палладия, разработка эффективных методов извлечения металла приобретает особое значение в условиях роста мировой газо- и нефтехимии.

Особенностью отработанных катализаторов является сложное коллоидно-дисперсное состояние металла: палладий присутствует в форме мелкодисперсных наночастиц, агрегатов, частично окисленных форм, а также в виде труднорастворимых комплексов, образующихся на поверхности γ - Al_2O_3 . Это требует глубокого изучения физико-химических процессов на границе «металл–носитель–раствор» и разработки научно обоснованных подходов к переводу металла в растворённое состояние.

Коллоидно-химические аспекты растворения палладия

Ключевую роль играет взаимодействие дисперсной фазы Pd с поверхностью γ - Al_2O_3 . Носитель обладает высокой гидроксильной ёмкостью, формирует двойной электрический слой, характеризуется изменчивым ζ -потенциалом в зависимости от pH и ионной силы раствора. Эти факторы определяют структуру межфазной границы и механизм перехода палладия в раствор.

При растворении в хлоридно-кислотной среде устанавливается серия стадий:



1. Разрушение поверхностных Pd–Al–O связей. Гидроксилированная поверхность Al_2O_3 удерживает металлические частицы, поэтому стабильность комплекса Pd–O–Al требует повышенных концентраций хлорида и окислителя.

2. Комплексообразование палладия с хлорид-ионами. Оптимальными оказались условия: 3–6 моль/л HCl + 0,5–1,0 моль/л NaClO , обеспечивающие почти полное превращение Pd^{2+} в устойчивый комплекс: $\text{Pd}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightarrow [\text{PdCl}_4]^{2-}$

Сольватация и стабилизация комплекса. Комплекс $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ обладает развитой гидратной оболочкой, которая снижает его свободную энергию и обеспечивает высокую стабильность в растворе. Коллоидная устойчивость суспензии определяется суммой потенциалов: $V_{\text{общ}} = V_{\text{эл}} + V_{\text{vd}}$ где третий член отвечает за структурно-сольватационное отталкивание, возникающее вблизи поверхностных гидратных слоев.

Термодинамическое обоснование процесса

Термодинамические расчёты подтверждают устойчивость хлорпалладатных комплексов: $\Delta G < -70$ кДж/моль

Высокая отрицательная энергия Гиббса делает процесс растворения практически необратимым при достаточной концентрации Cl^- . Рост температуры дополнительно активирует переход палладия в раствор.

Экспериментально установлено:

- увеличение концентрации HCl ускоряет разрушение Pd–O–Al мостиков;
- присутствие обеспечивает окисление $\text{Pd}^0 \rightarrow \text{Pd}^{2+}$;
- повышение температуры до 70–90 $^{\circ}\text{C}$ увеличивает скорость растворения в 2–3 раза;
- ζ -потенциал $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ сдвигается в область положительных значений, облегчая десорбцию палладия.

В результате степень растворения палладия достигает **98–99 %**, что соответствует промышленным требованиям.

Научная новизна и значимость работы

Впервые в рамках исследования:

- установлена роль структурной сольватации в стабилизации комплекса $[\text{PdCl}_4]^{2-}$;
- количественно оценён вклад сольватационного отталкивания в обобщённой теории ДЛФО;
- показано, что контролируя ζ -потенциал $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, можно управлять скоростью перехода палладия в раствор.

Разработанный подход имеет высокую практическую значимость для современных технологий переработки катализаторов.

Заключение

Предложенная технология извлечения палладия с использованием хлоридно-окислительного растворения и управляемых коллоидно-химических эффектов



обеспечивает высокую степень извлечения металла, снижение расхода реагентов и повышение селективности. Полученные результаты могут служить основой для промышленной переработки отработанных Pd-катализаторов различного типа.

Список использованных литератур:

1. Huang, Y., et al. Oxidative dissolution of metallic palladium in chloride–hypochlorite media. *Hydrometallurgy*, 2022, 207, 105745.
2. Baláz, P. Mechanochemistry in hydrometallurgy: activation of noble metals. *Minerals Engineering*, 2019.
3. Zhang, Z., et al. Reaction mechanisms of NaClO in acidic media: HOCl formation and oxidative potential control. *Journal of Molecular Liquids*, 2021.
4. Коновалов, В. И. Хлоридно-окислительные системы в гидрометаллургии благородных металлов. *Журнал прикладной химии*, 2018.
5. Amonov M. R. et al. Thickening the polymer composition for printing on cotton fabric| //Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Teknologiya Tekstil'noi Promyshlennosti Эта ссылка отключена. – 2023. – Т. 2. – С. 150-157.
6. Amonov M. et al. Physical and chemical properties of yarn sized with a composition based on starch, PVA and HYPAN //E3S Web of Conferences. – EDP Sciences, 2023. – Т. 389. – С. 01018.
7. Axadovna I. R. N. et al. Sizing polymer compositions on the base of starch and polyvinyl alcohol //Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – 2019. – №. 11-12. – С. 41-44.
8. Amonov M. et al. Viscosity characteristics compositions based on PAA, PVS and NA-CMS //E3S Web of Conferences. – EDP Sciences, 2023. – Т. 389. – С. 01021.
9. Амонов М. Р. Водорастворимые полимерные композиции на основе местного сырья для применения в производстве хлопчатобумажных тканей и технология их получения: Дисс... д-ра. техн. наук. – 2005.
10. Ниёзов Э. Д. и др. Физико-механические свойства шлихтованной пряжи на основе модифицированного крахмала //Sciences of Europe. – 2021. – №. 71-1. – С. 6-8.
11. Раззоков Х., Назаров С., Ширинов Г. Влияние концентрации гидролизованного полиметилакрилата на растворимость и сорбционные свойства пленок крахмала //International Independent Scientific Journal. – 2021. – №. 26-1. – С. 12-14.
12. Шарипов М. С., Шадиева Ш. Ш., Яриев О. М. Изучение свойств загущающих композиций на основе окисленного крахмала и водорастворимых полимеров для текстильной промышленности //Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – 2015. – №. 1-2. – С. 133-137.
13. Шарипов М. С. Разработка новых композиционных загустителей на основе окисленного крахмала и водорастворимых полимеров для набивки



хлопчатобумажных тканей //Химия и химическая технология. – 2015. – №. 4. – С. 52-56.

14. Sharipov M.S., Shadieva S.S., Yariev O.M. Study of properties of composition basd on oxidized starch and water-soluble polymers for textile industry //Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – 2015. – №. 1-2. – С. 133-137.

15. Назаров С.И., Ширинов Г.К. Изучение физико-механических свойств крахмалофосфатных загусток //Ученый XXI века. – 2017. – №. 1-3. – С. 3-7.

16. Амонов М.Р. и др. Разработка нового состава шлихтующей композиции //Материалы международной научной конференции «Инновационные решения инженерно. – 2019.

17. Муталипова Д.Б., Амонов М.Р., Назаров С.И., Раззаков Х.К. - Эксплуатационные свойства хлопчатобумажных тканей, окрашенных загущенными модифицированными крахмалами. Вестник Бухарского государственного университета, 2022, №3 (140), с. 39–45. <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2022-140-3-39-45>

18. Mutualipova Diloromkhon Bakhtiyorjon Kizi, Karamatov Sardor Aminovich- Development of a Polymer Composite Composition for the Process of Dyeing Silk Fibers with Acid Dyes. International Journal of Discoveries and Innovations in Applied Sciences (IJDIAS), 2021, Vol. 1, Issue 5. e-ISSN: 2792-3983.

19. Муталипова Д.Б. - Колористические и эксплуатационные свойства набивных смешанных тканей, загущенными полимерными композициями. Материалы Международного форума «Women in STEM». Ташкент, 10–14 февраля 2023 г., с. 340–341.

