氯化法回收废钯-氧化铝催化剂中的钯

李 骞，胡 龙*，饶雪飞，杨永斌，徐 斌, 姜 涛
(中南大学 资源加工与生物工程学院，长沙 410083)

摘 要：以氧化铝为载体的某含钯废催化剂为原料，采用盐酸介质中添加氧化助浸剂的方案对钯选择性浸出，并考察了焙烧，还原，浸出过程的适宜工艺条件。结果表明，钯的回收率可以达到 98%以上。

关键词：有色金属冶金；废催化剂；钯；回收；氯化法
中图分类号：TF836 **文献标识码：**A **文章编号：**1004-0676(2015)S1-0157-04

Recovery of Palladium from Spent Pd-Al_2O_3 Catalyst by Hydrochloric Acid Leaching

LI Qian, HU Long*, RAO Xuefei, YANG Yongbin, XU Bin
(School of Mineral Processing & Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Palladium was recovered from spent alumina-supported catalyst by the process of selective leaching using hydrochloric acid with an oxidant. The optimized conditions of roasting, reduction, leaching processes were also investigated. The results showed that the palladium recovery ratio was over 98% in the optimum condition.

Key words: nonferrous metallurgy; spent catalyst; palladium; recovery; hydrochloric acid leaching

Pd-Al_2O_3 催化剂主要用于石化行业加氢催化裂化过程中，使用一段时间后变性失活，需要定期更换，其废催化剂成为回收钯的重要二次资源[1-2]。催化剂使用过程中，钯被部分氧化而变性，催化剂效率降低；还会吸附一部分的有机物和碳、硫等杂质，对钯的回收造成不利影响[3]。催化剂中 Al_2O_3 载体含量高达 88%，高温下 γ-Al_2O_3 转变成难溶于酸的 α-Al_2O_3，采用载体溶解法或全溶法会增加处理成本，带来巨大环保压力[4]。因此，研究采用盐酸加氧化剂来选择性浸出钯的实验方案。

1 实验

1.1 实验原料

本研究所用废Pd-Al_2O_3催化剂的化学元素分析结果如表 1 所示。

表 1 废催化剂的主要化学成分

Tab.1 Main components of spent catalyst %

元素	Pd/(g/t)	Pt/(g/t)	Re/(g/t)	Al_2O_3	SiO_2	C	S
含量	2120.0	0.45	0.22	88.76	0.82	9.03	0.02

由表 1 可知，废催化剂中钯的含量为 2120.0 g/t，具有很高的回收价值，Pt、Re 的含量均为 0.x g/t 级，一般不具备再回收的价值[5]。载体 Al_2O_3 含量高达 88.76%，其他杂质主要为碳质物。

1.2 实验工艺流程

对原料细磨后进行焙烧脱除碳质物，消除碳质物对浸钯过程的吸附影响；焙烧除碳的同时，钯也被部分氧化成氧化钯，氧化钯性质稳定，不利于氯化浸出[6]，因此，焙烧后增加还原流程，将氧化钯还原成钯；还原后在盐酸介质中加入氧化助浸剂进行浸出。试验工艺流程如图 1 所示。

收稿日期：2015-08-30
基金项目：云南省校科技合作项目(No.2013IB020，国家自然科学基金（No.51574284）。
第一作者：李 骞，男，博士，副教授，研究方向：湿法冶金及矿产资源综合利用。E-mail：csuliqian@126.com
*通讯作者：胡 龙，男，硕士研究生，研究方向：贵金属冶金技术。E-mail：hulong957@163.com

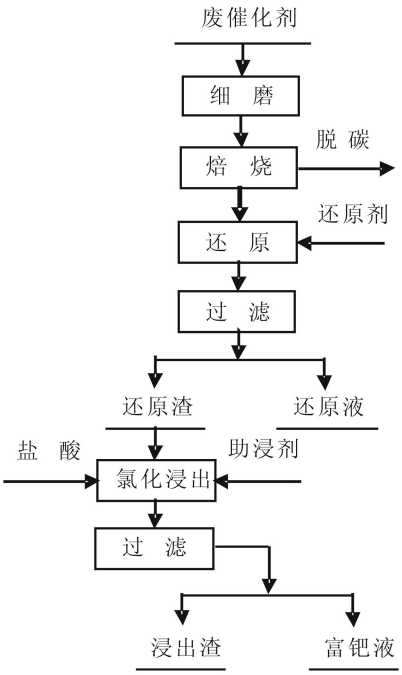

图 1 回收钯的工艺流程示意图

Fig.1 Flow sheet for palladium recovery from spent catalyst

1.3 实验方法

1.3.1 焙烧实验方法

焙烧主要装置为马弗炉。实验方法如下：① 开启电源，调节至指定温度，并开始升温；② 将废催化剂置于坩埚中，料层约 5 mm，待炉温稳定在设定温度时，放入炉中进行焙烧；③ 焙烧过程中每间隔 30 min 取出坩埚，充分搅匀矿样，使其焙烧均匀；④ 待焙烧完成后取出，冷却至室温，称量。

1.3.2 浸出实验方法

浸出装置包括 IKA 电动搅拌器、恒温水浴锅和冷凝装置。试验在 500 mL 的三口圆底烧瓶中进行，采用水浴恒温加热-冷凝回流装置以避免试验过程中药剂、产物及水分的挥发。配好的浸出剂装入三口烧瓶并固定在恒温水浴锅中加热，待溶液温度升至设定温度时，加入待处理物料，达到反应终点后趁热过滤。将抽滤后的浸出渣烘干称量，取样送检。还原流程实验装置与浸出实验装置相同。

2 结果与讨论

2.1 焙烧条件对钯浸出率的影响

焙烧能有效清除表面的碳质物，打开载体对钯的包裹，有利于提高钯的浸出率[7-8]。主要考察焙烧温度和焙烧时间对浸出率的影响。

2.1.1 焙烧温度对钯浸出率的影响

在还原和浸出流程完全一致的条件下，研究了焙烧温度对钯浸出率的影响，结果如图 2 所示。

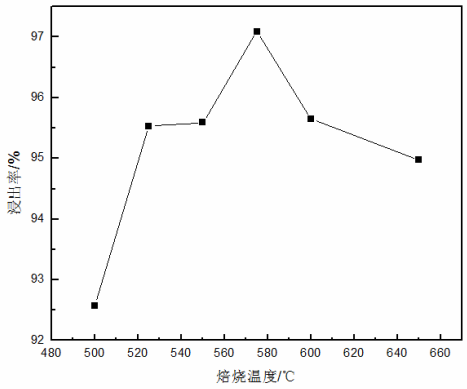

图 2 焙烧温度对钯的浸出率的影响

Fig.2 Effect of roasting temperature on ratio of palladium chloridizing leaching

由图 2 可知，在 500℃至 575℃范围内，随着焙烧温度升高，脱碳越完全，浸出率不断提高；575℃后，继续升高温度，浸出率反而出现了下降。575℃时，钯的浸出率高达 97.09%。

2.1.2 焙烧时间对钯浸出率的影响

在还原和浸出流程完全一致的条件下，研究了焙烧时间对钯浸出率的影响，结果如图 3 所示。

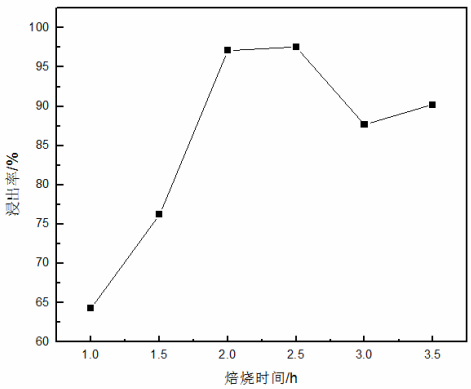

图 3 焙烧时间对钯的浸出率的影响

Fig.3 Effect of roasting time on ratio of palladium chloridizing leaching

由图 3 可以看出，当焙烧时间为 1 和 1.5 h 时，焙烧不均匀，碳质物未完全脱除，因而浸出率不高；当焙烧时间为 2 和 2.5 h 时，焙烧均匀，碳质物基本脱除，浸出率较高；继续延长焙烧时间，钯浸出率

反而下降。焙烧 2 h 时，钯的浸出率高达 97.09%。

2.2 还原条件对钯浸出率的影响

催化剂使用过程中部分钯被氧化，焙烧流程中又有部分钯被氧化，而氧化钯性质非常稳定，难于浸出，因此，增加还原流程，将氧化钯还原成钯再浸出[9-10]。研究了还原剂种类和用量对钯浸出率的影响。

2.2.1 还原剂种类对钯浸出率的影响

选用还原剂甲酸(w(HCOOH)=80%)，水合肼(w($N_2H_4·H_2O$)=88%)，另外一组为不加还原剂的空白实验，还原剂用量为甲酸 30 mL、水合肼 30 mL。研究结果如表 2 所示。

表 2 还原剂种类对钯的浸出率的影响

Tab.2 Effect of reducing agent types on ratio of palladium chloridizing leaching

还原剂种类	无还原剂	HCOOH	$N_2H_4.H_2O$
浸出率/%	53.12	91.04	97.09

由表 2 可知，在无还原剂条件下，钯的浸出率只有 53.12%；增加还原流程后，浸出率有了显著的提高，HCOOH 和 $N_2H_4·H_2O$ 还原后，钯的浸出率分别为 91.04%和 97.09%，二者都有较好的还原效果，但考虑到甲酸为酸性介质，过滤困难[11-12]，因此，水合肼作为还原剂是较优的选择。

2.2.2 还原剂用量对钯浸出率的影响

选用 $N_2H_4·H_2O$ 为还原剂，在相同实验条件下，加入不同剂量的还原剂还原后氯化浸出，研究结果如图 4 所示。

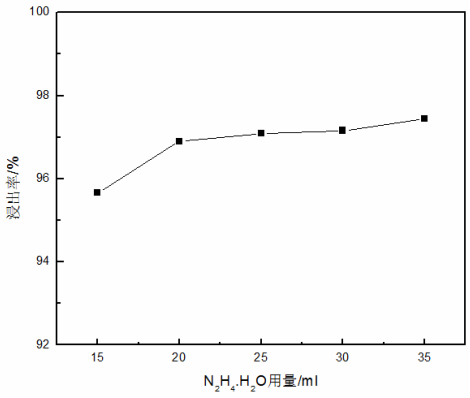

图 4 还原剂用量对钯的浸出率的影响

Fig.4 Effect of addition of reducing agent on ratio of palladium chloridizing leaching

由图 4 可知，相同还原体系下，还原剂用量为 20 mL 时，浸出率最高达 96.90%；还原剂用量在 25~35 mL 时，浸出率基本在 97%以上，且钯浸出率变化不大，考虑到实际应用时试剂成本的控制，选择适宜的还原剂用量为 30 mL，即 4.4 mol/L。

2.3 氯化浸出条件对钯浸出率的影响

2.3.1 盐酸浓度对钯浸出率的影响

废催化剂还原后，用不同浓度的盐酸进行系列浸出实验，实验结果如图 5 所示。

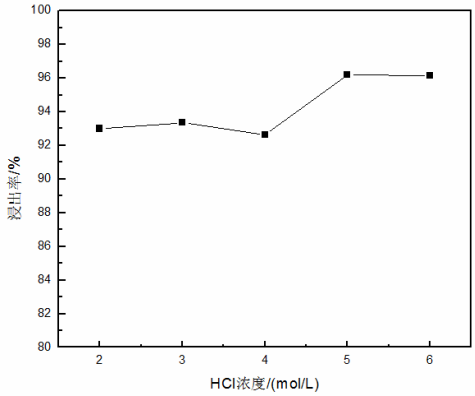

图 5 盐酸浓度对钯的浸出率的影响

Fig.5 Effect of concentration of hydrochloric acid on ratio of palladium chloridizing leaching

由图 5 可知，盐酸浓度低于 4 mol/L 时，浸出率最高为 93.36%；盐酸浓度在 5 和 6 mol/L 时，浸出率显著增加，分别为 96.21%和 96.15%，根据研究结果，在浸出过程中，盐酸的浓度采用 5 mol/L。

2.3.2 助浸剂种类对钯浸出率的影响

(1) 助浸剂作用机理

钯溶解为氯化物溶液的标准还原电位为：

$$PdCl_4^{2-}+2e^- = Pd+4Cl^- \quad E^0 = 0.59\ V \qquad (1)$$

理论上，欲使钯在盐酸介质中生成 $PdCl_4^{2-}$，则需要有一种还原电位大于 0.59 V 的氧化剂(即助浸剂)存在[13-15]。氯酸钠和过氧化氢的标准还原电位如下为：

$$C1O_3^-+6H^++6e = Cl^-+3H_2O \quad E^0 = 1.45\ V \qquad (2)$$

$$H_2O_2+2H^++2e = 2H_2O \quad E^0 = 1.77\ V \qquad (3)$$

两者还原电位均大于 0.59 V，因此，氯酸钠和双氧水均可以作为氯化浸出的助浸剂，其作用是能促进钯在盐酸介质下选择性溶解。

(2) 助浸剂种类对钯浸出率的影响

选用不同的助浸剂对相同实验条件下的废催化剂进行浸出实验，研究结果如表 3 所示。

表 3 助浸剂种类对钯的浸出率的影响

Tab.3 Effect of leaching agent types on ratio of palladium chloridizing leaching

焙烧温度/℃	助浸剂	助浸剂用量	钯浸出率/%
575	H_2O_2	25 mL	97.09
575	$NaClO_3$	0.30 g	98.71
600	H_2O_2	25 mL	91.70
600	$NaClO_3$	0.30 g	93.52

由表 3 可知，575℃条件下，助浸剂为 $NaClO_3$ 的 98.71%的钯浸出率比 H_2O_2 的 97.09%要高；同样，600℃条件下，助浸剂为 $NaClO_3$ 的钯浸出率比 H_2O_2 的要高。因此，$NaClO_3$(0.30 g)，用量为 2.5 g/L，比 H_2O_2 (25 mL)作为助浸剂的钯的浸出效果好，实验采用 $NaClO_3$ 作为氯化浸出的助浸剂。

3 结论

氯化法对废钯-氧化铝催化剂中的钯进行回收，采用焙烧-还原-氯化浸出的工艺流程，实验研究表明，适宜的焙烧条件为：焙烧温度 575℃，焙烧时间 2 h；适宜的还原条件为：还原剂为水合肼($N_2H_4·H_2O$)，用量为 4.4 mol/L；适宜的浸出条件为：盐酸浓度 5 mol/L，助浸剂为氯酸钠($NaClO_3$)，用量 2.5 g/L。在此实验条件下，钯的浸出率达到了 98.71%。

参考文献：

[1] 刘时杰. 铂族金属冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2013: 443-448.

[2] 贺小塘, 郭俊梅, 王欢, 等. 中国的铂族金属二次资源及其回收产业化时间[J]. 贵金属, 2013, 34(2): 84-86.
He Xiangtang, Guo Junmei, Wang Huan, et al. Reviews of Platinum group metals secondary resource and recycling industries in China[J]. Precious Metals, 2013, 34(2): 84-86.

[3] Barakat M A, Mahmoud M H H, Mahrous Y S. Recovery and separation of palladium from spent catalyst[J]. Applied Catalysis A, General 301(2006): 182-186.

[4] 汪云华, 吴晓峰,童 伟锋. 铂族金属催化剂回收技术及发展动态[J]. 贵金属, 2011, 32(1): 76-79.
Wang Yunhua, Wu Xiaofeng, Tong Weifeng. Present research status and developments on recycling technology of renewable resources of platinum group metals[J]. Precious Metals, 2011, 32(1): 76-79.

[5] 吴晓峰, 汪云华, 范兴祥, 等. 贵金属提取冶金技术现状及发展趋势[J]. 贵金属,2007,28(4): 63-68.
Wu Xiaofeng, Wang Yunhua, Fan Xingxiang, et al. Present research status and development in extractive metallurgy of precious metals[J]. Precious Metals, 2007, 28(4): 63-68.

[6] 陈景. 从原子结构探讨贵金属在提取冶金过程中的行为[J]. 中国工程科学, 1999, 2(1): 34-40.
Chen Jing. Study of the behavior of precious metals in metallurgy processes in terms of atomic structure[J]. Engineering Science, 1999, 2(1): 34-40.

[7] Jin S Yoo. Metal recovery and rejuvenation of metal-loaded spent catalysts[J]. Catalysis Today, 1998, 44: 27-46.

[8] Roberta Santos Marinho, Julio Carlos Afonso. Recovery of platinum from spent catalyst by liquid-liquid extraction in chloride medium[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179: 488-494.

[9] 刘庆杰, 曹秀红, 贾玲. 从银电解阳极泥中回收铂和钯[J]. 有色矿冶, 2010, 26(4): 35-41.
Liu Qingjie, Cao Xiuhong, Jia Ling. Recovering platinum and palladium from silver anode mud[J]. Nonferrous Mining and Metallurgy, 2010, 26(4): 35-41.

[10] 蒋志建. 从含钯、铜、银等贵金属废料中回收钯和银[J]. 湿法冶金, 2003, 22(3): 155-158.
Jiang Zhijian. Recovery of palladium and silver from waste containing noble metals[J]. Hydrometallurgy of China, 2003, 22(3): 155-158.

[11] 张方宇, 李庸华, 张邦安. 从废催化剂中回收铂族金属的方法: 中国, CN1038199[P]. 1998-04-29.

[12] 吴冠民, 周正根. 从废催化剂回收金钯的方法: 中国, CN91104387[P]. 1994-06-01.

[13] 储建华. 提取钯的冶金热力学分析[J]. 贵金属, 1984, 5(4): 9-15.
Chu Jianhua. Metallurgical thermodynamics analysis of palladium extraction[J]. Precious Metals, 1984,5(4): 9-15.

[14] 陈景. 铂族金属氧化还原反应的规律[J]. 贵金属, 1991, 12(1): 7-15.
Chen Jing. Some rules on redox reaction of platinum group metals[J]. Precious Metals, 1991, 12(1): 7-15.

[15] 谭柯. 选择性沉淀法从废催化剂中回收金属钯的研究[J]. 湖南冶金, 2002(3): 17-20.
Tan Ke. Study on recovery of palladium from waste catalysts with selective precipitation[J]. Hunan Metallurgy, 2002(3): 17-20.