

加压碱溶法从氧化铝基废催化剂中回收钯

赵雨¹, 王欢¹, 贺小塘¹, 吴喜龙¹, 李勇¹, 李子璇¹, 廖微², 雷霆³

(1. 贵研资源(易门)有限公司, 昆明 651100; 2. 昆明贵金属研究所, 昆明 650106; 3. 昆明冶金高等专科学校, 昆明 650033)

摘要: 研究了加压碱溶载体法从氧化铝基含钯废催化剂中回收钯的工艺。在高压釜中, 反应温度 200℃, 压力 12 kg/cm², 时间 6 h, 氧化铝载体的溶解效率大于 95%; 选择甲酸钠作为抑制剂, 可将钯在溶液中的浓度降低至 0.0005 g/L 以下; 富集物经溶解-精炼得到纯度大于 99.98% 的海绵钯, 钯直收率为 99.02%。

关键词: 有色金属冶金; 钯; 废催化剂; 加压; 碱溶; 氧化铝; 回收

中图分类号: TF836, TF114 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)03-0037-05

Recovery of Palladium from the Alumina-Based Waste Catalysts by Pressurized Alkali Dissolution Method

ZHAO Yu¹, WANG Huan¹, HE Xiaotang¹, WU Xilong¹, LI Yong¹, LI Zixuan¹, LIAO Wei², LEI Ting³

(1. Sino-Platinum Metals Resources (Yimen) Co. Ltd., Kunming 651100, China; 2. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China; 3. Kunming Metallurgy College, Kunming 650033, China)

Abstract: The process of recovering palladium from the alumina-based waste catalysts by pressurized alkali dissolution method was studied. At the reaction temperature of 200℃, pressure of 12 kg/cm², and the reaction time of 6 h in the autoclave, the dissolution efficiency of alumina carrier is more than 95%. With sodium formate as inhibitor, the concentration of palladium in solution can be reduced to less than 0.0005 g/L. By dissolving-refining the purity of sponge palladium could be reached to over 99.98%, and the direct recovery of palladium was 99.02%.

Key words: nonferrous metallurgy; palladium; spent catalyst; high pressure; alkali solution; aluminum oxide; recovery

钯作为贵金属元素, 具有很高的化学稳定性, 优良的导热、导电及催化活性, 广泛应用于航空、航天、汽车、石油化工等领域。随着国家对贵金属专控政策的放开和钯在工业领域的不断拓展, 我国工业生产所需的钯用量将会逐年增加^[1-3]。

含钯催化剂的种类很多, 作为石油化工领域中最常用和重要的品种之一, 大多应用于催化加氢和催化氧化等反应过程, 如乙烯装置脱除乙炔、MAPD 生产聚合级乙烯、丙烯等, 因中毒、积炭、载体结构变化、金属晶粒聚集或流失等因素会导致催化剂失去活性, 需要定期更换, 负载在废催化剂上的钯

必须回收利用。

从氧化铝基废催化剂中回收钯一般采用湿法处理。湿法主要分酸溶解法和碱溶载体法。酸溶解法有选择溶解载体法、选择溶解贵金属法、全溶解法, 酸溶解法只适应可溶性 γ -Al₂O₃ 载体催化剂, 不适合处理不可溶晶型 θ -Al₂O₃、 δ -Al₂O₃ 和 α -Al₂O₃ 基为载体的失效催化剂^[4-6]。

碱溶载体法是选择溶解 Al₂O₃ 基载体, 不溶解贵金属组分, 从不溶渣中回收贵金属。碱溶载体法能处理可溶性 γ -Al₂O₃ 载体失效催化剂, 也能溶解不能酸溶的 θ -Al₂O₃、 δ -Al₂O₃ 和 α -Al₂O₃ 载体失效催

收稿日期: 2015-09-01

基金项目: 云南省省院省校科技合作项目(2013IB020)。

作者简介: 赵雨, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属二次资源回收。E-mail: 306736970@qq.com

化剂,即碱溶载体法能处理各种晶型 Al_2O_3 基为载体的废催化剂,适应范围广^[7-8]。本文采用加压碱溶载体法富集废催化剂中的钯,并对富集物中的钯进行回收。

1 实验

1.1 原料、试剂及设备

原料为某石油炼化企业 C2/C3 选择加氢过程中使用的氧化铝基含钯废催化剂,有价金属为钯,载体为氧化铝。在废催化剂中取 400 kg 混匀后作为实验原料,单次实验物料重 10 kg,经分析,贵金属钯含量为 2604 g/t,含钯 26.04 g。

所用试剂为液碱 NaOH,分析纯的盐酸、氯气、氯化铵、氨水、水合肼,实验使用去离子水。

主要实验设备高压反应釜为威海宏协化工机械有限公司 GSH-200 型,工作压力-0.1~28 MPa,最高工作温度:300℃。其余设备包括电热套、圆底烧瓶、烘箱、电炉等常规实验设备。

1.2 实验工艺流程

根据物料情况,先对物料进行预处理,然后加压溶解载体 Al_2O_3 ,再回收富集物中的钯,其工艺流程详见图 1。

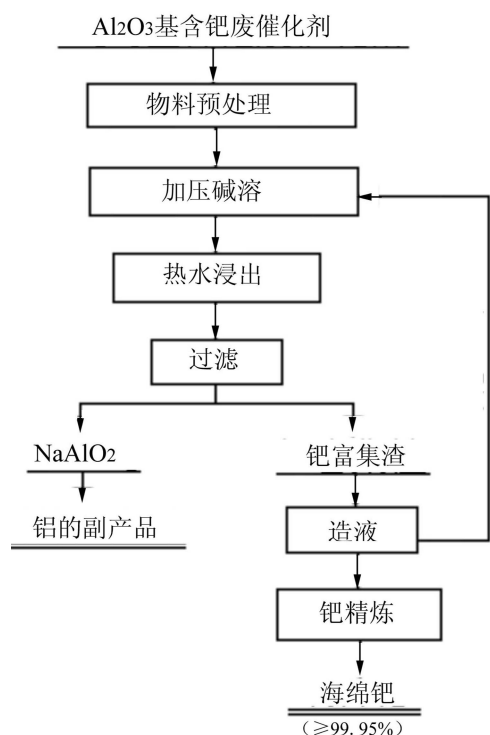


图 1 加压碱溶法处理氧化铝基废催化剂的工艺流程图

Fig.1 Technological process for the treatment of alumina-based waste catalysts by pressurized alkali dissolution method

2 结果与讨论

2.1 物料预处理

Al_2O_3 基含钯催化剂在选择加氢制乙烯过程中,表面积炭,逐渐失去催化活性,废催化剂中的钯必须回收。物料预处理的主要目的是避免溶解载体时反应冒槽,利于溶解液的澄清分相及提高副产品铝盐的外观和品质。物料预处理参照文献[9-10]中的方法进行。

Al_2O_3 基含钯废催化剂一般有球形、条形和粉末状,将预处理后的废催化剂研磨至 80 目,以利于提高反应速度及载体 Al_2O_3 的溶解率,进而提高贵金属的回收率^[11-12]。

2.2 加压溶解

常压下碱溶液 NaOH 能溶解废催化剂中 Al_2O_3 载体,但溶解效率仅有 50%~70%、碱消耗量大、时间长、生产成本低;而且高温碱熔 Al_2O_3 载体时能耗高,设备腐蚀严重。加压碱溶载体法是在密闭容器中,加温、加压条件下进行,可以加快溶解速度,减少反应时间和不溶物的数量^[13]。

同时,废催化剂在收集过程中会夹带少量 SiO_2 杂质,加压碱溶载体 Al_2O_3 时还能溶解 SiO_2 生成可溶性的 Na_2SiO_3 ,得到含量较高的贵金属富集渣,利于后期钯的提炼,具体反应式见(1)~(2)。



本实验采用液碱 NaOH 对废催化剂进行溶解。将预处理后的含钯废催化剂投入高压反应釜中,投料量不能超过反应釜容量的 50%,缓慢升温,随着温度升高,釜内压力会逐渐增大,碱溶解 Al_2O_3 载体的速度会加快。10 kg 含钯废催化剂预处理后剩余 8.75 kg,放入 100 L 盛有液碱 NaOH 的衬四氟乙烯高压反应釜中,加压溶解废催化剂载体,固液比 1:3。

当采用碱加压溶解 Al_2O_3 载体时,反应温度和工作压力对 Al_2O_3 的溶解速率起着至关重要的作用。反应的速率常数随温度升高及压力增加而很快增大,故升高反应温度和加大釜内压力都可提高溶解速度。控制反应时间 4 h,反应温度对 Al_2O_3 溶解率的影响见图 2,工作压力对 Al_2O_3 溶解率的影响见图 3。

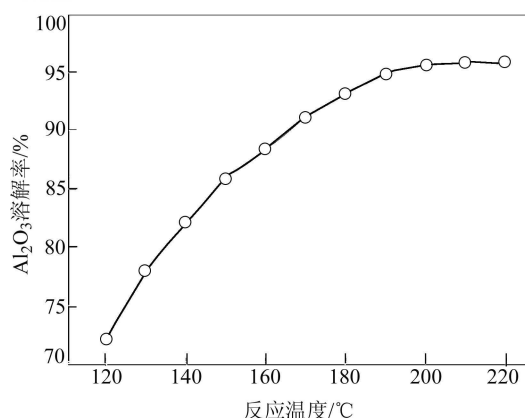
图2 反应温度对 Al₂O₃ 溶解率的影响

Fig.2 The influence of reaction temperature on dissolving rate of alumina

由图 2 可以看出,随着反应温度逐渐升高,Al₂O₃ 的溶解率逐步增加,当反应温度达到 200℃ 时,载体的溶解速率趋于平缓,根据实际情况,反应温度以 200℃ 为宜。

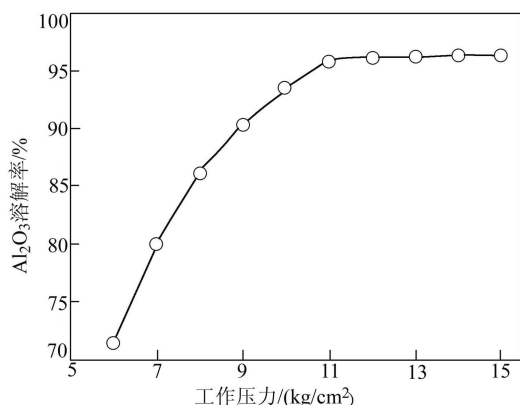
图3 工作压力对 Al₂O₃ 溶解率的影响

Fig.3 The influence of pressure on dissolving rate of alumina

由图 3 可以看出,随着反应时工作压力逐渐加大,载体的溶解速率逐步升高,当压力达到 12 kg/cm² 时,载体的溶解速率趋于平缓,根据实际情况,工作压力以 12 kg/cm² 为宜。

当采用碱加压溶解 Al₂O₃ 时,反应时间越长,Al₂O₃ 的溶解率会越高,当载体溶解完毕后,反应停止。在反应温度定为 200℃,压力 12 kg/cm² 时,不同反应时间对 Al₂O₃ 溶解率的影响见图 4。

由图 4 可以看出,当采用碱加压溶解 Al₂O₃ 时,在反应温度 200℃,压力 12 kg/cm²,随着反应时间增长,Al₂O₃ 的溶解效率逐渐增加,当反应时间超

过 6 h 后,载体的溶解效率趋于平缓。根据实际情况,反应时间以 6 h 为宜。

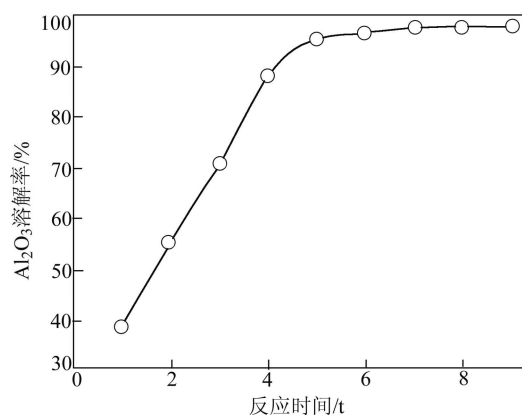
图4 反应时间对 Al₂O₃ 溶解率的影响

Fig.4 The influence of reaction time on dissolving rate of alumina

2.3 抑制剂的选择

碱对钯的腐蚀性较大,由于钯活性组分以极细颗粒分布在 Al₂O₃ 基载体表面,活性好,更易被碱溶解,所以在加压碱溶载体时,添加少量还原剂,可以抑制钯的溶解,提高钯的回收率。分别采用水合肼、硫酸亚铁和甲酸钠作为抑制剂,来抑制钯的分散^[14-16]。

在反应温度 200℃,压力 12 kg/cm² 时,加入理论量 1.1~1.3 倍 30% NaOH 溶液,反应时间 6 h,分别加入抑制钯分散的还原剂和不加抑制剂进行反应对比,碱加压溶解 Al₂O₃ 时钯分散情况见表 1。

表1 抑制剂添加量对钯的分散影响

Tab.1 The influence of the inhibitor addition amount on the dispersion of palladium

编号	氧化铝基含钯废催化剂		抑制剂		钯的分散率/%
	质量/g	含量/(g/t)	名称	加入量	
1	500	2604	无	0	14.7
2	500	2604	水合肼	0.2 mL	1.2
3	500	2604	水合肼	0.4 mL	0.45
4	500	2604	水合肼	0.6 mL	0.42
5	500	2604	硫酸亚铁	0.2 g	0.4
6	500	2604	硫酸亚铁	0.4 g	0.18
7	500	2604	硫酸亚铁	0.6 g	0.17
8	500	2604	甲酸钠	0.2 g	0.15
9	500	2604	甲酸钠	0.4 g	0.12
11	500	2604	甲酸钠	0.6 g	0.11

从表 1 可以看出, 抑制剂甲酸钠效果较好, 采用甲酸钠作为抑制剂, 来抑制钯的分散, 甲酸钠的加入量对钯分散的影响见图 5。

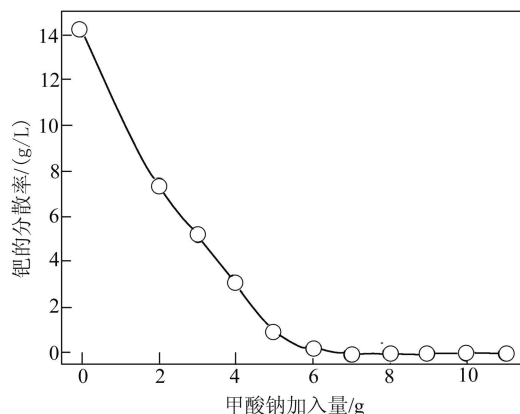


图 5 甲酸钠的加入量对钯分散的影响

Fig.5 The influence of the addition of sodium formate on the dispersion of palladium

由图 5 可以看出, 当采用碱加压溶解 Al_2O_3 时, 在反应温度 200°C , 压力 12 kg/cm^2 , 反应时间 6 h , 随着加大甲酸钠的加入量, 钯的分散率逐渐降低, 当甲酸钠的加入量为 7 g 时, 钯在溶液中的浓度 $< 0.0005\text{ g/L}$ 。根据实际情况, 甲酸钠的加入量以 7 g 为宜。

2.4 钯的回收

加压碱溶载体后, 过滤、洗涤、煅烧 (温度 600°C , 时间 4 h) 滤渣即为钯的富集物。钯的富集物质量为 711.62 g , 钯富集了 12.3 倍。

钯的造液方法较多, 有硝酸法、王水法、氯化法和电化法等。本实验采用王水对钯的富集物进行溶解, 将富集物放入 5 L 烧杯中, 用王水溶解, 固液比 $1:4$, 温度 95°C 左右, 反应时间 4 h , 富集物中的钯基本全部溶解。反应式如下:



经煮沸后, H_2PdCl_6 自行转化为稳定的 H_2PdCl_4 。过滤、煅烧后, 剩余不溶渣 4.117 g , 钯含量为 0.51% , 折合钯 0.02 g , 钯的溶解率为 99.92% 。

钯的提纯方法有多种, 通常使用的钯精炼方法有二氯二氨络亚钯沉淀法和氯钯酸铵反复沉淀法等。氯钯酸铵反复沉淀法是从钯中除去普通杂质的有效方法, 但铂族金属较难除尽; 二氯二氨络亚钯沉淀法则能有效地除去各类贵金属杂质^[17]。

本实验采用二氯二氨络亚钯沉淀法对钯进行精炼提纯。通过沉淀、氨水络合、酸化沉淀、还原、

烘干等步骤, 得到纯度大于 99.98% 的海绵钯 25.784 g , 钯直收率为 99.02% 。

3 结论

1) 采用碱加压溶解 Al_2O_3 载体时, 反应温度 200°C , 压力 12 kg/cm^2 , 时间 6 h , Al_2O_3 载体的溶解效率最好。

2) 添加抑制剂可以有效防止钯的分散, 通过多种抑制剂对比, 甲酸钠效果最好, 当甲酸钠的加入量为 7 g 时, 钯在溶液中的浓度 $< 0.0005\text{ g/L}$ 。

3) 采用王水对加压碱溶载体后的钯进行溶解, 二氯二氨络亚钯沉淀法对钯进行提纯, 海绵钯产品纯度 $\geq 99.98\%$, 钯直收率为 99.02% 。

参考文献:

- [1] 金佳敏, 何兴娇, 石能富. 含钯废催化剂中钯回收研究进展[J]. 浙江化工, 2014, 45(2): 18-22.
JIN J M, HE X J, SHI N F. Research progress of recovery of palladium catalyst[J]. Zhejiang chemical industry, 2014, 45(2): 18-22.
- [2] 贺小塘, 李勇, 吴喜龙, 等. 等离子熔炼技术富集铂族金属工艺初探[J]. 贵金属, 2016, 37(1): 1-5.
HE X T, LI Y, WU X L, et al. Study on the process of enrichment platinum group metals by plasma melting technology[J]. Precious metals, 2016, 37(1): 1-5.
- [3] 马斯列尼茨基 U H. 贵金属冶金学[M]. 北京: 原子能出版社, 1992.
- [4] GUO J M, HE X T, WANG H, et al. Reviews of metallurgical technology to recovery platinum group metals from secondary resource in China[J]. Precious metals, 2012, 33(S1): 18-23.
- [5] 贺小塘. 从石油化工废催化剂中回收铂族金属的研究进展[J]. 贵金属, 2013, 34(S1): 35-41.
HE X T. Research progress of PGMs recovery from waste petrochemical catalyst[J]. Precious metals, 2013, 34(S1): 35-41.
- [6] MATTHIAS G, HORST M, JOACHIM K. Technological aspects in PGM refining[J]. World of metallurgy-erzmetall, 2006, 59(2): 81-86.
- [7] 于泳, 彭胜, 严加才, 等. 铂族金属催化剂的回收技术进展[J]. 河北化工, 2011, 34(2): 50-55.
YU Y, PENG S, YAN J C, et al. Progress of platinum group metals recovery from spent carrier catalysts[J]. Hebei chemical industry, 2011, 34(2): 50-55.

- [8] 车民, 孙国良, 王文. 废催化剂中钯的回收技术简述[J]. 合成技术及应用, 1999, 14(3): 27-30.
CHE M, SUN G L, WANG W. A summary of the technique of recovering[J]. Synthetic technology and application, 1999, 14(3): 27-30.
- [9] 赵雨, 王欢, 贺小塘, 等. 硫酸加压溶解法从氧化铝基废催化剂中回收钯[J]. 贵金属, 2016, 37(2): 37-40.
ZHAO Y, WANG H, HE X T, et al. Recovering platinum from alumina-based spent catalysts by sulfuric acid pressure dissolution[J]. Precious metals, 2016, 37(2): 37-40.
- [10] 刘文, 贺小塘, 王欢, 等. 从失效 Pt-V/C 催化剂中回收钯的新工艺[J]. 贵金属, 2014, 35(1): 27-30.
LIU W, HE X T, WANG H, et al. A new technology of recovery platinum from spent Pt-V/C catalyst[J]. Precious metals, 2014, 35(1): 27-30.
- [11] 贺小塘, 韩守礼, 王欢, 等. 一种从废催化剂中回收贵金属的方法: CN 103276215B[P]. 2014-08-20.
- [12] CHEN J, HUANG K. A new technique for extraction of platinum group metals by pressure cyanidation[J]. Hydrometallurgy, 2006, 82(3/4): 164-171.
- [13] 托马斯 J L, 布雷姆 G F. 贵金属回收方法: CN 102212696A[P]. 2011-10-12.
- [14] 吴喜龙, 赵雨, 贺小塘, 等. 四甲基氯化铵沉淀法分离提纯钯和钯[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2014(1): 50-53.
WU X L, ZHAO Y, HE X T, et al. Separation and purification of platinum and palladium by tetramethyl ammonium chloride precipitation[J]. Nonferrous metals: Extractive metallurgy, 2014(1): 50-53.
- [15] 杜欣, 张晓文, 周耀辉, 等. 从废催化剂中回收铂族金属的湿法工艺研究[J]. 中国矿业, 2009, 18(4): 82-85.
DU X, ZHANG X W, ZHOU Y H, et al. Hydrometallurgical processes of platinum group metals recovery from exhaust catalysts[J]. China mining magazine, 2009, 18(4): 82-85.
- [16] LEE J Y, RAJU B, KUMAR B N, et al. Solvent extraction separation and recovery of palladium and platinum from chloride leach liquors of spent automobile catalyst [J]. Separation and purification technology, 2010, 73(2): 213-218.
- [17] 王贵平, 张令平, 杨理, 等. 贵金属精炼工艺[R]. 金昌: 金川公司第二冶炼厂, 2000.

【上接第36页】

- [6] RAUTANEN P A, LYLYKNAGAS M S, AITTAMAA J R. et al. Liquid-phase hydrogenation of naphthalene and tetralin on Ni/Al₂O₃: Kinetic modeling[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2002, 41(24): 5966-5975.
- [7] TYE C T, SMIHT K J. Catalytic activity of exfoliated MoS₂ in hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation and hydrogenation reactions[J]. Topics in catalysis, 2006, 37(2/4): 129-135.
- [8] SCHMITZ A D, BOWERS G, SONG C. Shape-selective hydrogenation of naphthalene over zeolite-supported Pt and Pd catalysts[J]. Catalysis today, 1995, 40(4): 45-56.
- [9] PAWELEC B, MARISCAL R, NAVARRO R M, et al. Hydrogenation of aromatics over supported Pt-Pd catalysts[J]. Applied catalysis A: General, 2002, 225(1/2): 223-237.
- [10] 张小菲, 邵正锋, 毛国强, 等. 羰基在贵金属 Pd、Pt 及 Pd-Pt 催化剂上的加氢活性及耐硫性能[J]. 物理化学学报, 2010, 26(10): 2691-2698.
ZHANG X F, SHAO Z F, MAO G Q, et al. Naphthalene hydrogenation activity over Pd, Pt and Pd-Pt catalysts and their sulfur tolerance[J]. Acta phys chim Sin, 2010, 26(10): 2691-2698.
- [11] KORÁNYI T I, NAGY J B, VÍT Z. Support and pretreatment effects on the hydrotreating activity of SBA-15 and CMK-5 supported nickel phosphide catalysts[J]. Catalysis today, 2008, 130(1): 80-85.
- [12] SU F, LV L, LEE F Y, et al. Thermally reduced ruthenium nanoparticles as a highly active heterogeneous catalyst for hydrogenation of monoaromatics[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(46): 14213-14223.
- [13] LIU Z, MI J, YANG Y, et al. Synthesis of Pt-containing ordered mesoporous carbons and their catalysis for toluene hydrogenation[J]. Materials letters, 2011, 65(23): 3548-3551.
- [14] JUN S, SANG H J, RYOO R, et al. Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered meso-structure[J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122(43): 10712-10713.