

化工废催化剂中钯的回收

顾华祥, 陆跃华, 贺小塘

(贵研资源(易门)有限公司 贵研铂业股份有限公司, 昆明 650106)

摘要: 采用火法富集-湿法工艺相结合的工艺, 从 Pd/Al₂O₃ 废催化剂中回收钯, 介绍了工艺流程及控制参数。

关键词: 有色金属冶金; 失效催化剂; 钯; 回收

中图分类号: TF836 **文献标识码:** B **文章编号:** 1004-0676(2016)S1-0092-02

Recovery of Palladium from Spent Catalyst in Chemical Industry

GU Huaxiang, LU Yuehua, HE Xiaotang

(Sino-Platinum metals resources (Yimen) Co. Ltd., Sino-platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: With the combination of pyrometallurgy and hydrometallurgy, palladium was recovered from spent catalyst of Pd/Al₂O₃. The technological process and control parameters were briefly introduced.

Key words: metallurgy; spent catalyst; palladium; recovery

化工用 Pd/Al₂O₃ 催化剂是将载体原料经配料、成型、烧结等工艺过程加工成一定的形状(如球状、柱状、蜂窝状等), 然后用浸渍法加载贵金属活性组分及助催化剂, 最后经还原焙烧而成, 贵金属以高活性、微粒状的金属颗粒分布在载体表面, 含量一般为 0.x%~x%, 甚至低至 0.0x%~x%^[1-4]。回收失效催化剂中贵金属的关键是将载体与贵金属分离, 最简便的方法是直接浸出分布在载体表面的贵金属。然而由于废催化剂在高温长期使用, 部分贵金属微粒被载体包裹, 直接浸出往往浸出率不高。因此, 对化工废催化剂主要采用全溶解法、选择性溶解载体及火法富集 3 种方法^[5-8]。

本文介绍了采用火法富集与传统湿法工艺相结合, 即火法富集-贵贱金属分离-贵金属浸出-还原沉淀-精炼提纯获得海绵钯的工艺实验结果。此工艺原料适应范围广、批处理量大、贵金属富集效率高(可达 100 倍), 回收周期短、直收率高、作业人员少、废酸水产生量少、作业环境较好等优势, 同时设备简单、金属回收率高, 产品纯度高。

1 主要设备及化学试剂

1.1 设备

电弧炉(处理量 500 kg), 可加热搪瓷搅拌反应釜 2 个、抽滤装置 2 套、废气吸收装置 2 套。

1.2 添加剂

CaO、SiO₂、FeS、Fe 和焦炭等均为常规工业原料。

1.3 主要试剂

盐酸, 分析纯, $\omega_{\text{HCl}}=36\%\sim 38\%$; 硝酸, 分析纯, $\omega_{\text{HNO}_3}=65\%\sim 68\%$; 工业硫酸, $\omega_{\text{H}_2\text{SO}_4}=65\%\sim 68\%$; 工业水合肼, $\omega_{\text{H}_2\text{N}_2}=65\%\sim 68\%$; 用水为工业纯水。

2 工艺流程及控制参数

2.1 工艺流程图

火法富集-湿法精炼回收废催化剂中钯的工艺流程如图 1 所示。

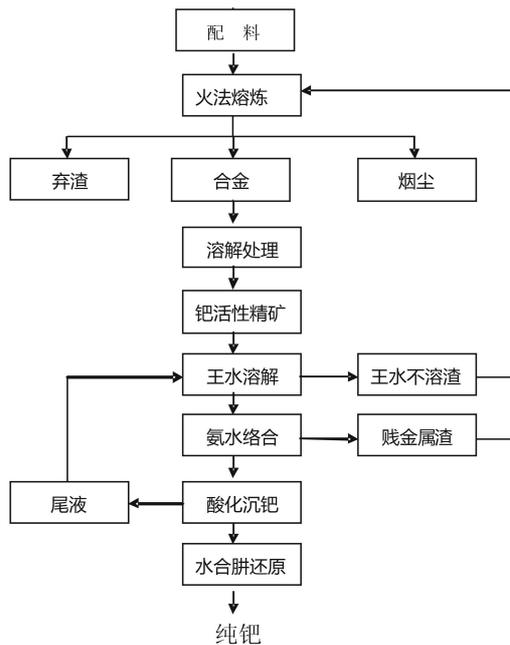


图 1 废催化剂中钯回收工艺流程图

Fig.1 Flow diagram of palladium recovery from spent catalyst

2.2 流程及主要控制参数

1) 配料：首先将废催化剂破碎研磨至 20 目以下，按催化剂：添加剂=1:0.7 的比例配料混合，然后在制粒机内制粒风干。

2) 火法熔炼：将制粒后的混合料逐步加入电弧炉坩埚内，借电极打弧开始冶炼过程，等待到适当时刻打开放渣孔，将炉渣倾倒入炉旁的渣罐内。熔体冷却后成为钨相合金锭。

3) 合金溶解：用 0.5 m^3 搪瓷釜，每次加入 50 kg 合金，按固液比 1:4 加入硫酸后温度即可达 $40\sim 50^\circ\text{C}$ ，待 $\text{pH}\approx 1.5$ ，换新酸再浸一次。

4) 沉淀、过滤：将浸出液冷却至常温、静置沉淀 4~5 h 后过滤。在过滤操作中滤布一定要完整无损，已确保溶液与贵金属滤渣彻底分离，过滤后的滤液经检测贵金属含量小于 0.5×10^{-6} ，滤渣经酸洗、纯水洗涤后转入王水溶解釜。

5) 王水溶解：先将贵金属活性精矿加入搪瓷釜中，加入纯水润湿后缓慢加入王水，搅拌、加热至微沸，固液比为 1:4；加入的速度根据反应釜内的反应的剧烈程度来控制，要保持反应温度进行，如太剧烈(温度过高、产生大量红棕色气体)则停止加料，溶解完成后，保持 1 h，过滤后以 5% 的稀盐酸洗涤至滤液无色；滤液加热浓缩，加入盐酸赶硝，反复 3 次至无黄色氮氧化物气体逸出为止，加入 2% 盐酸水溶液使可溶性盐溶解，控制溶液含钯量为 $30\sim 50 \text{ g/L}$ 。

6) 氨水络合：将含钯溶液搅拌加氨水至 $\text{pH}=9$ ，加温至 80°C 使钯全部转化为 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ ，过滤去除贱金属渣。

7) 酸化沉钯：滤液冷却至室温，在搅拌下缓慢加入浓盐酸，当 $\text{pH}=1$ 时，生成 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 黄色沉淀，放置 2~3 h 后过滤，用 2% 盐酸洗涤 2~3 次。滤液用锌粉置换回收其中的微量钯。

8) 水合肼还原：钯沉淀用蒸馏水调浆、加入试剂氨水溶解，在搅拌下缓慢加入分析纯水合肼还原。待反应终止后，加温至 80°C ，静置使固液分离，抽滤，用纯净水反复冲洗 3 次至溶液呈中性，将沉淀转入瓷盘，用恒温干燥箱干燥得到海绵钯产品。

2.3 回收实验结果

实验表明，采用火法-湿法联合工艺处理氧化铝载体催化剂，富集得到的钨相活性好，自然松散，不需破碎即可进行酸溶，且酸溶过程不需要加热，钨相经酸溶后，能使贵金属富集 100 倍，排放液中的贵金属含量小于 0.0003 g/L 。处理氧化铝载体催化剂，Pd 的直收率可达 96%。

3 结论

采用火法-湿法联合工艺处理氧化铝载体催化剂，该工艺原料适应范围广、批处理量大、贵金属富集效率高(可达 100 倍)，具有回收周期短、直收率高、作业人员少、废酸水产生量少、作业环境好等特点，使用的设备简单、金属回收率高。

参考文献：

- [1] 陈景. 铂族金属化学冶金理论与实践[M]. 昆明: 云南科技出版社, 1995.
- [2] 刘时杰. 铂族金属矿业学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
- [3] 黎鼎鑫, 王永录. 贵金属提取与精炼[M]. 修订版. 长沙: 中南大学出版社, 2003.
- [4] 杨天足, 等. 贵金属冶金及产品深加工[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005.
- [5] 钱东强, 刘时杰. 低品位贵金属物料的富集活化溶解: ZL95106124.0[P]. 1995-05-24.
- [6] 刘时杰, 杨茂才, 汪云华, 等. 云南金宝山铂钯矿资源综合利用工艺研究[J]. 贵金属, 2012, 33(4): 1-8.
- [7] 贺小唐, 李勇, 王欢. 一种从氧化铝基废催化剂中富集铂族金属的方法: CN201310104285.9[P]. 2013-03-28.
- [8] 姚洪, 林桂燕. 从废催化剂 Pd-Al₂O₃ 中提取钯[J]. 贵金属, 1997, 18(1): 25-26.