

## 废碳载钯催化剂回收钯工艺研究

肖发新, 吴 琪, 杨玉茹, 胡 吕  
(东北大学 冶金学院, 沈阳 110819)

**摘要:**以废碳载钯催化剂为研究对象, 经过焙烧、还原后采用盐酸-双氧水体系浸出, 从浸出液中提纯得到海绵钯, 对焙烧及浸出工艺条件对钯浸出率影响进行了研究。结果表明, 随着焙烧温度、焙烧时间、水合肼用量、盐酸用量、双氧水用量的增大, 钯浸出率先增大后减小。对 0.5 g 废催化剂样品, 其适宜的焙烧条件为 600℃焙烧 30 min, 还原剂为 0.1 mL 水合肼, 以 2 mL 盐酸、0.2 mL 双氧水为浸出剂, 钯的累计浸出率为 99.72%。表征分析结果显示, 焙砂主要为球状颗粒物, 原料中由活性炭为主要成分的块状和棒状物基本消失; 焙砂主要含有钯、二氧化硅、硫酸钙和氧化钯, 其中钯含量由 2% 提高到 18.26%。

**关键词:** 有色金属冶金; 废钯碳催化剂; 回收; 焙烧; 浸出; 海绵钯

**中图分类号:** TF836, TF803 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)02-0018-06

### Recycling Palladium from Spent Carbon-supported Palladium Catalysts

XIAO Faxin, WU Qi, YANG Yuru, HU Lü  
(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** The waste carbon-supported palladium catalyst was used as the recycling object. The waste was roasted, and then leached in a mixed solution containing hydrochloric acid and hydrogen peroxide, and palladium was recovered from the leaching solution. The effects of the roasting and leaching conditions on the palladium leaching rate were investigated. The results showed that palladium leaching rate rose first and then declined with the increase of calcination temperature, calcination time, and the dosage of hydrazine hydrate, HCl and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. For 0.5 g waste catalyst sample, the roasting was carried out first at 600 °C for 30 min, and then palladium was leached out in a solution of 2 mL HCl and 0.2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and finally was reduced by 0.1 mL hydrazine hydrate. Under these conditions, the total palladium leaching rate reached up to 99.72%. The characterization results showed that the calcine, mainly consisting of silica, calcium sulfate, palladium and palladium oxide, was in the shape of spherical particles. Palladium content was increased to 18.26% from 2% in the waste. The block and rodlike particles, two main components in the calcine of activated carbon, had vanished.

**Key words:** nonferrous metallurgy; spent Pd/C catalyst; recovery; roast; leaching; sponge palladium

近年来, 全球钯产量趋于稳定, 最主要的钯一次资源供应国是南非和俄罗斯, 其钯产量约占全球四分之三。全球钯消费旺盛, 处于供不应求的状态, 主要消费地区为北美、欧洲和中国等地<sup>[1]</sup>。我国查明的 10 个省(区)共 36 个铂族金属矿区, 其中铂族

金属矿产最丰富的甘肃省的储量为 144 t, 占全国总储量的 44.4%。中国铂族资源品位仅是国外矿床一般品位的 10%~20%, 铜镍硫化物共伴生为矿床的主要形式, 国内两个最大铂族金属矿区甘肃金昌和云南金宝山铂钯矿床的平均矿石含量分别为 0.4 g/t 和

收稿日期: 2017-08-27

基金项目: 东北大学大学生创新创业训练计划项目(171075)、中国有色集团科技项目(2016KJJH04)、东北大学基本科研业务费(N162410002-2-8)。

第一作者: 肖发新, 男, 博士, 副教授, 研究方向: 湿法冶金, 电化学, 材料制备及表征。E-mail: xiaofx@smm.neu.edu.cn

0.5 g/t<sup>[2-3]</sup>。2011 年从矿石中提炼所得的铂族金属量仅 2.5 t, 而 2011 年中国钯的需求量为 57.5 t, 所以依靠铂族矿产资源远不能满足需求<sup>[4]</sup>。

随着我国汽车、石油化工等行业快速发展, 在石油催化剂、汽车催化剂和精细化工等工业催化剂中的钯消耗量与日俱增<sup>[5-6]</sup>, 对钯的需求日益强劲。

负载型钯碳催化剂由于具有加氢活性高、选择性好、性能稳定、使用寿命长等优点, 在石油炼制与化工、精细化工、医药中间体有机合成、新能源等诸多领域中都得到了广泛的应用, 如含不饱和结构的烯类、炔类等的加氢制备对应的烷烃<sup>[7-8]</sup>、对苯二甲酸(PTA)的加氢精制<sup>[9-10]</sup>、丁二酸及甲基异丁基酮(MIBK)的合成<sup>[11-12]</sup>、己内酰胺的合成<sup>[13]</sup>、构建碳碳键的 Suzuki 反应和 Heck 反应<sup>[14-15]</sup>等等。据不完全统计, 我国钯碳催化剂的需求量在 1500 t/a 以上, 产生的废钯碳催化剂约为 300~500 t/a。这些废钯碳催化剂载钯量为 0.1%~10%, 其含量远高于钯矿产品位。开展二次资源回收, 可减少环境污染, 同时也是实现可持续发展的必然趋势。

从废钯催化剂中回收钯的传统方法有浸出法和焚烧法 2 种<sup>[16]</sup>。浸出法<sup>[17-18]</sup>采用酸从废催化剂中浸出钯, 过滤分离后, 用铁粉或锌粉置换滤液中的钯。得到的粗钯酸溶后, 采用氯钯酸铵沉淀法和二氯二胺络亚钯法提纯, 得到高纯度的海绵钯。焚烧法<sup>[19-20]</sup>将废催化剂高温下焙烧, 除去其中的碳和有机物, 以碱性甲醛溶液或甲酸还原烧渣, 过滤后, 用王水溶解滤渣, 得到钯溶液; 钯溶液经氨水络合、酸化沉钯、水合肼还原得到纯海绵钯。传统的浸出法中废催化剂中的钯不易流失, 但浸出时间较长, 钯浸出率低; 焚烧法在对焚烧烟气收集和吸收处理后, 钯的流失基本得到了控制。但这些方法中大都采用王水溶解法、硝酸溶解法, 在后续操作中需要赶硝, 导致生产周期长、酸耗大、能耗高、环境污染大。若赶硝不彻底, 二氧化钯中残存的硝基将会影响钯的催化活性<sup>[4, 21]</sup>。

本研究针对传统的王水体系回收废钯碳催化剂中存在的环境污染及赶硝等问题, 物料焙烧还原后采用盐酸+双氧水体系浸出废催化剂中的钯, 并经净化提纯后制备海绵钯。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

实验所用废钯碳催化剂来自国内某制药厂, 为黑色粉末, 主要成分为 200~300 目粉状活性炭载体,

含水约 60%。经烘干后采用 EDTA 滴定法测定得到废催化剂(以干样计算)钯的含量为 1.996%。为排除载体对分析的干扰, 在 1000℃ 高温熔融后进行 XRF 分析。XRF 结果表明, 其主要含有 Si、Al、Fe、Pd、P 元素, 还含有少量的 Mg、K、Ca、Ti、Cr 等元素。

### 1.2 试剂及设备

实验所用到的试剂主要有盐酸、双氧水、水合肼、氯化钯、氨水、乙酸、乙二胺四乙酸二钠、甲基橙、氢氧化钠、无水乙酸钠和氯化锌等, 所有试剂均为分析纯。

焙烧设备为井式电阻炉, 回收实验设备主要有集热式恒温加热磁力搅拌器、PHS-25B 型数字酸度计、电热鼓风干燥箱、循环水式真空泵。

### 1.3 焙烧-还原浸出

称取 0.5 g 废钯碳催化剂, 在 550~750℃ 范围内焙烧(焙烧时敞开盖子)不同时间(10~60 min)。焙砂在室温下经水合肼静置还原 30 min 后采用盐酸(37%)+双氧水(30%)混合溶液(混合后再按体积比为 1:1 稀释)中搅拌浸出, 过滤。滤液中的钯含量采用 EDTA 滴定法分析, 以滤液和原样中钯量的比值作为钯的浸出率。

### 1.4 浸出液提取海绵钯

1) 将浸出液过滤, 往滤液加氨水(25%), 调节 pH 至 8.5, 过滤并用少量水洗滤渣后, 实现钯与杂质 Fe、Al 的初步分离。

2) 往滤液中加入盐酸(37%), 调节溶液 pH 至 1.5, 过滤并用少量稀盐酸(pH=1.5)洗涤, 实现钯与铜、镍、锌等溶于盐酸的杂质离子分离<sup>[16, 21]</sup>。

3) 反复进行 1)、2)两次操作后将沉淀吹入烧杯并调浆, 加入少量氨水及适量水合肼(80%), 还原得到海绵钯。

4) 将海绵钯过滤水洗后, 烘干, 得到的产品用于结构表征。

### 1.5 表征和分析

在日本理学公司生产的 Smartlab 9 kW 多晶 X 射线衍射仪(XRD)上对废催化剂、中间物料及产品的晶型结构进行表征。采用扫描电子显微镜(SEM)对实验原料、中间物料及产品的形貌进行分析, 并采用其配套的电制冷 X 射线能谱仪(EDS)进行元素含量分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 焙烧温度对浸出的影响

控制焙烧时间为 30 min, 浸出时的盐酸(37%)

用量为 2 mL, 双氧水(30%)用量为 0.2 mL 时, 还原提取时水合肼(80%)用量为 0.1 mL, 考察焙烧温度对钯浸出率的影响, 结果如图 1 所示。

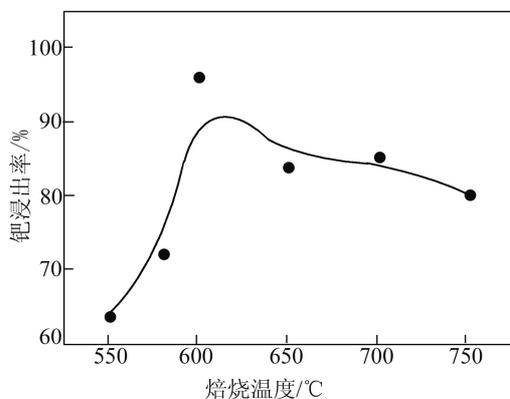


图 1 焙烧温度对钯浸出率的影响

Fig.1 Influences of the calcinations temperature on Pd leaching rate

由图 1 可知, 随着焙烧温度的升高, 钯浸出率先增大后减小。随着焙烧温度升高, 焙砂中的活性炭含量降低, 在相同的浸出条件下, 活性炭消耗的浸出剂减少, 用于浸出钯的浸出剂相对较多, 因此钯浸出率增大。随着焙烧温度进一步升高, 部分钯氧化为氧化钯, 随着烟气流失, 浸出率反而降低。因此, 适宜的焙烧温度为 600°C。

## 2.2 焙烧时间对钯浸出的影响

上述其他条件不变, 当焙烧温度为 600°C 时, 焙烧时间对钯浸出率的影响如图 2 所示。

由图 2 可知, 随着焙烧时间的延长, 钯浸出率先增大后减小。焙烧时间过短, 烧掉的活性炭量较少, 焙砂中的活性炭含量相对较高, 在相同的浸出

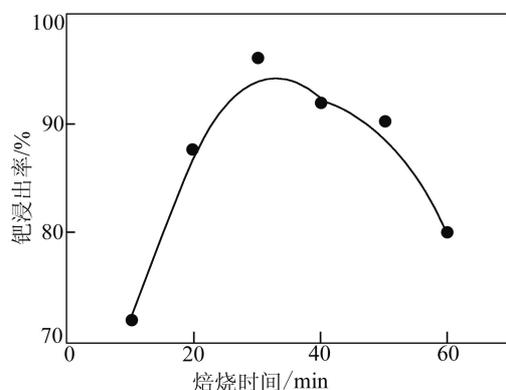


图 2 焙烧时间对钯浸出率的影响

Fig.2 Influences of the calcinations time on Pd leaching rate

条件下, 活性炭需要消耗一定量的浸出剂, 因此钯浸出率较低。焙烧时间过长, 部分钯被氧化为氧化钯, 随着烟气流失, 浸出率反而降低。因此, 适宜焙烧时间为 30 min。

## 2.3 水合肼加入量对钯浸出的影响

上述其他条件不变, 固定焙烧时间为 30 min, 水合肼加入量对钯浸出率的影响如图 3 所示。

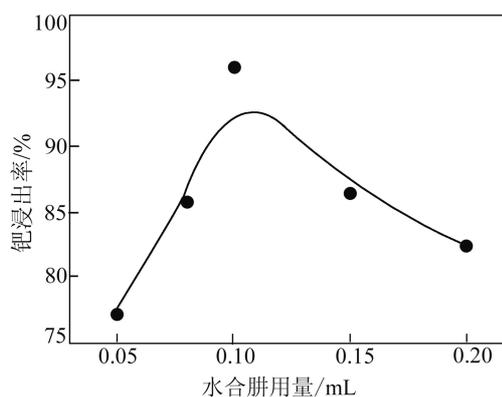


图 3 水合肼加入量对钯浸出率的影响

Fig.3 Influences of  $N_2H_4 \cdot H_2O$  dosage on Pd leaching rate

由图 3 可知, 随着水合肼用量的增加, 钯浸出率先升高后降低。水合肼的作用在于将焙烧过程中生成的部分氧化钯还原成单质钯, 并在随后的过程中氧化浸出。因此, 过低的水合肼用量将使氧化钯还原不完全, 因此钯浸出率较低。当水合肼用量过高时, 会在随后的过程与双氧水发生氧化还原反应, 消耗浸出剂, 钯浸出率反而降低。因此, 适宜的水合肼用量为 0.1 mL。

## 2.4 盐酸加入量对钯浸出的影响

上述其他条件不变, 固定浸出时水合肼加入量为 0.1 mL, 盐酸用量对钯浸出率的影响如图 4 所示。

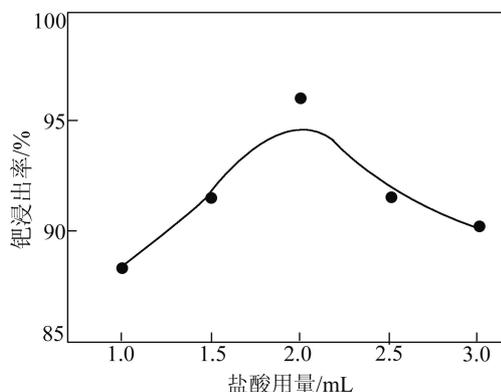


图 4 盐酸加入量对钯浸出率的影响

Fig.4 Influences of HCl dosage on Pd leaching rate

由图 4 可知, 随着盐酸用量的增加, 钯含量先升高后降低。在盐酸+双氧水体系中, 钯浸出反应方程为:



当酸度过低时, 盐酸不足以将钯完全浸出, 因此钯浸出率不高。当盐酸加入过多时, 盐酸与双氧水发生副反应<sup>[21]</sup>:



副反应的发生消耗了部分双氧水, 实际参与反应的双氧水量更少, 因此钯浸出率反而降低。结合图 6 的结果, 适宜的盐酸用量为 2 mL。

## 2.5 双氧水加入量对钯浸出的影响

上述其他条件不变, 固定浸出时盐酸用量为 2.0 mL, 考察双氧水用量对钯浸出率的影响, 结果如图 5 所示。

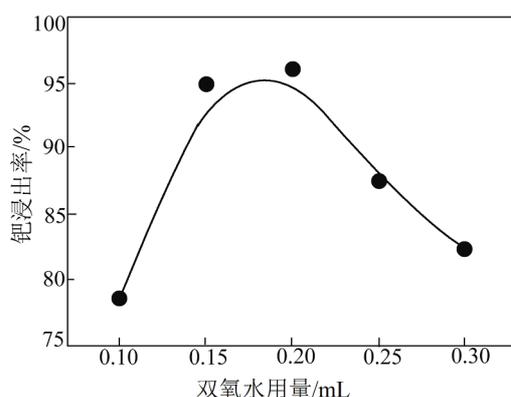


图 5 双氧水用量对钯浸出率的影响

Fig.5 Influences of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%) dosage on Pd leaching rate

由图 5 可知, 随着双氧水用量的增加, 钯含量先升高后降低, 双氧水适宜加入量为 0.2 mL。与盐酸影响类似, 当双氧水加入量过低时, 钯不足以完全浸出, 浸出率较低; 当其加入量过高时, 由于副反应的进行, 消耗部分盐酸, 因此钯浸出率反而降低。适宜的双氧水用量为 0.2 mL。

## 2.6 大样实验

综上所述, 当废催化剂为 0.5 g, 其适宜的焙烧条件为 600℃焙烧 30 min, 浸出条件为水合肼加入量 0.1 mL、盐酸加入量 2 mL、双氧水加入量 0.2 mL, 该条件下钯一次浸出率为 96.14%。

大样实验称取 5 g 废催化剂, 在 600℃下焙烧 30 min, 焙烧过程保持料层厚度与小试实验一致, 共得到 0.55 g 焙砂。定量分析表明, 焙砂中钯的含量为 18.26%。往焙砂中加入 1 mL 水合肼还原, 之

后分别加入 20 mL 盐酸和 2 mL 双氧水进行搅拌浸出 1 h, 得到钯一次浸出率为 95.89%, 与小试结果 (96.14%) 接近。对过滤后的滤渣进行二次浸出, 浸出条件与一次浸出相同。结果表明, 经过二次浸出后, 99.72% 的钯进入浸出液。

按照 1.4 操作步骤从钯浸出液中提取海绵钯, 对所得产品进行 XRD 和 SEM 表征, 结果表明所得产品出现钯的衍射峰, 未发现杂质峰; 产品主要由大小均匀的球形颗粒组成, 其平均粒径为 200 nm。

## 2.7 焙烧前后的形貌表征

对烘干后的废催化剂和焙烧后得到的焙砂分别进行扫描电镜(SEM)观察, 结果分别如图 6 和图 7 所示。由图 6 可见, 废催化剂主要由一些块状和棒状物质组成, 同时散布着少量球形颗粒。采用 EDS 分析的结果表明, 样品中的“白色球状物”是钯, 块状物和棒状物是活性炭, 样品中还有 Fe、Si、Al、等元素, 与 XRF 测定结果基本一致。从图 7 可以看出, 焙砂主要由球状和团状物组成, 以活性炭为主体的块状和棒状物基本消失, 表明活性炭基本被焙烧完全。

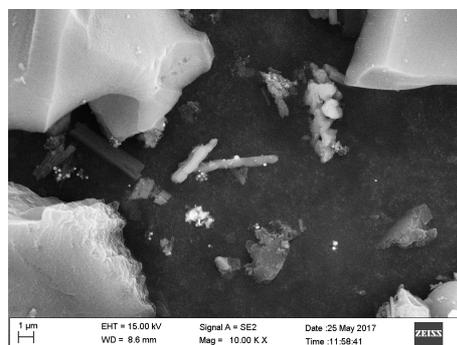


图 6 废催化剂样品的扫描电镜图像

Fig.6 SEM images of the spent Pd/C catalysts sample

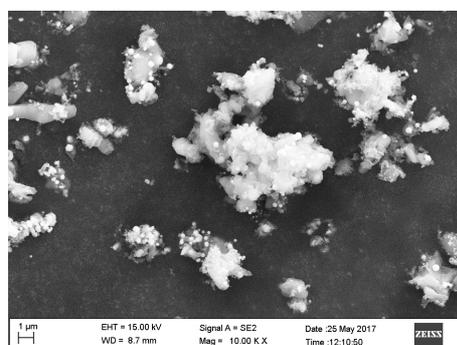


图 7 废催化剂焙砂的扫描电镜图像

Fig.7 SEM image of the spent catalyst after calcination

将大样实验所得焙砂进行 XRD 测试, 结果如图 8 所示。

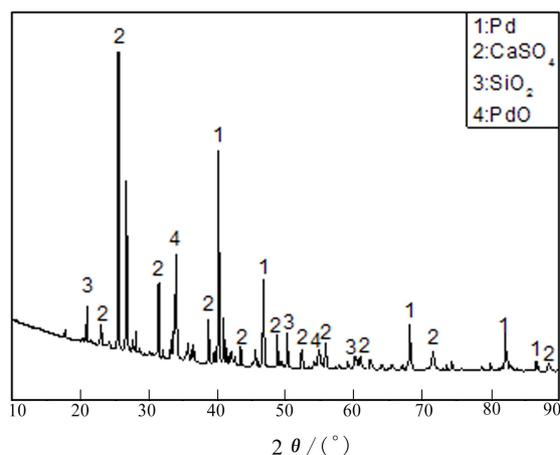


图 8 废催化剂焙砂 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of the spent catalyst after calcination

图 8 表明, 催化剂焙砂主要由二氧化硅、硫酸钙、钯和氧化钯组成。废催化剂经焙烧后, 焙砂未发现活性炭的衍射峰, 主要含有钯、二氧化硅、硫酸钙和氧化钯, 这一结果与 EDS 分析结果基本相符。其中钯衍射峰很强, 表明钯含量得到显著提高。氧化钯是钯在焙烧过程中氧化而成, 通过后续的水合肼还原可以去除。

### 3 结论

1) 随着焙烧温度、焙烧时间、水合肼用量、盐酸用量、双氧水用量的增大, 废炭载催化剂中钯的浸出率均呈现先增大后减小的趋势。

2) 对 0.5 g 废催化剂, 经 600°C 焙烧 30 min, 用 0.1 mL 水合肼还原后, 加入 2 mL 盐酸(37%)、0.2 mL 双氧水(30%), 钯的一次浸出率为 96.14%。对 5 g 大样的焙砂浸出两次后, 钯浸出率为 99.72%。浸出液经氨水络合-酸化沉钯-水合肼还原后, 制备海绵钯。

3) 形貌表征表明, 焙砂主要由球状和团状物组成, 由活性炭组成的块状和棒状物基本消失, 焙砂主要含有钯、二氧化硅、硫酸钙和氧化钯, 其中钯含量从 2% 提高到 18.26%。

### 参考文献:

[1] 张若然, 陈其慎, 柳群义, 等. 全球主要铂族金属需求预测及供需形势分析[J]. 资源科学, 2015, 37(5): 1018-1029.  
ZHANG R R, CHEN Q S, LIU Q Y, et al. Global demand

forecast and supply and demand analysis of major platinum metals[J]. Resource science, 2015, 37(5): 1018-1029.

- [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实践[J]. 贵金属, 2013, (2): 82-89.  
HE X T, GUO J M, WANG H, et al. Reviews of platinum group metals secondary resource and recycling industries in China[J]. Precious metal, 2013, (2): 82-89.
- [3] 董海刚. 近年全球铂族金属资源及铂、钯、铑供需状况浅析[J]. 资源与产业, 2012, 14(2): 138-142.  
DONG H G. Analysis of global platinum metals resources and supply and demand of platinum, palladium and rhodium in recent years[J]. Resource and industry, 2012, 14(2): 138-142.
- [4] 贺小塘, 吴喜龙, 韩守礼, 等. 从 Pd/C 废料中回收钯及制备试剂 PdCl<sub>2</sub> 的新工艺[J]. 贵金属, 2012, 33(4): 9-13.  
HE X T, WU X L, HAN S L, et al. Recovery of palladium from spent Pd/C catalysts and preparation of PdCl<sub>2</sub>[J]. Precious metal, 2012, 33(4): 9-13.
- [5] AL C, GONG G, ZHAO X, et al. Macroporous hollow silica microspheres-supported palladium catalyst for selective hydrogenation of nitrile butadiene rubber[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 77: 250-256.
- [6] CHEN L, FENG T, WANG P, et al. A recoverable sandwich phosphorotungstate stabilized palladium (0) catalyst for aerobic oxidation of alcohols in water[J]. Applied catalysis A: General, 2016, 523: 304-311.
- [7] BULUSHEV D A, ROSS J R H. Vapour phase hydrogenation of olefins by formic acid over a Pd/C catalyst[J]. Catalysis today, 2011, 163(1): 42-46.
- [8] LIU J, ZHU Y, LIU C, et al. Excellent selectivity with high conversion in semi-hydrogenation of alkynes using Pd-based bimetallic catalysts[J]. Chemcatchem, 2017, 9(21): 4053-4057.
- [9] XIAO F X, LI Y S, REN Y P, et al. Preparation of Pd/C nanocatalyst for hydropurification of terephthalic acid from aqueous colloid solution[J]. Colloids & surfaces A Physicochemical & engineering aspects, 2016, 504: 234-241.
- [10] LI K T, HSU M H, WANG I. Palladium core-porous silica shell-nanoparticles for catalyzing the hydrogenation of 4-carboxybenzaldehyde[J]. Catalysis communications, 2008, 9(13): 2257-2260.
- [11] NIKOLOPOULOS A A, JANG W L, SPIVEY J J.

- Acetone condensation and selective hydrogenation to MIBK on Pd and Pt hydrotalcite-derived Mg, Al mixed oxide catalysts[J]. *Applied catalysis A: General*, 2005, 296(1): 128-136.
- [12] ZHENG F S, CHUANG L, XIN D, et al. Aqueous-phase hydrogenation of succinic acid to  $\gamma$ -butyrolactone and tetrahydrofuran over Pd/C, Re/C, and Pd-Re/C catalysts[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2014, 53(23): 9638-9645.
- [13] PING L L, HAI K Z, SI H L, et al. Nitrocyclohexane hydrogenation to  $\epsilon$ -caprolactam over Pd/C and 2,4,6-trichloro-[1,3,5]-triazine in N,N-dimethylformamide[J]. *Reaction kinetics mechanisms & catalysis*, 2012, 107(2): 383-391.
- [14] KOHLER K, HEIDENREICH R G, KRAUTER J G, et al. Highly active palladium/activated carbon catalysts for Heck reactions: Correlation of activity, catalyst properties, and Pd leaching[J]. *Chemistry*, 2002, 8(3): 622-631.
- [15] FELPIN F X, IBARGUREN O, NASSAR H L, et al. Synthesis of oxindoles by tandem Heck-reduction-cyclization (HRC) from a single bifunctional, in situ generated Pd/C catalyst[J]. *Journal of organic chemistry*, 2010, 40(24): 1349-1352.
- [16] 张永平. 从废钯碳催化剂中回收钯的研究[J]. *山西化工*, 2010, 30(1): 20-22.  
ZHANG Y P. Study on extracting palladium from waste Pd-C catalys[J]. *Shanxi chemical industry*, 2010, 30(1): 20-22.
- [17] IKHMAYIES S J, LI B, CARPENTER J S, et al. Recovery of palladium from spent Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by hydrochloric acid leaching[M]//*Characterization of minerals, metals, and materials 2016*. John Wiley & Sons, Inc, 2016: 311-318.
- [18] SERPE A, BIGOLI F, CABRAS M C, et al. Pd-dissolution through a mild and effective one-step reaction and its application for Pd-recovery from spent catalytic converters[J]. *Chemical communications*, 2005, 8(8): 1040.
- [19] 李耀威, 王刚. 从废催化剂中回收铂钯的工艺研究[J]. *中国环保产业*, 2008(7): 43-45.  
LI Y W, WANG G. Research on recovery technology of Pt and Pd from spent catalysts[J]. *China environmental protection industry*, 2008(7): 43-45.
- [20] SERIFE S L. Recovery of palladium from spent activated carbon-supported palladium catalysts [J]. *Platinum metals review*, 2013, 57(4): 289-296.
- [21] 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 K. Study on recovery of palladium from waste catalysts with selective precipitation[J]. *Hunan metallurgy*, 2002(3): 17-20.

\*\*\*\*\*

#### 【上接第 17 页】

- [6] 王建芳, 杨和平, 庄肃凯, 等. 从锌冶炼废渣中回收银的生产实践[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2014(2): 47-49.  
WANG J F, YANG H P, ZHUANG S K, et al. Plant practice of silver recovery from zinc smelting waste residue[J]. *Nonferrous metals (Extractive metallurgy)*, 2014(2): 47-49.
- [7] 陆智, 程秦豫, 潘莲辉. 从锌冶炼酸浸渣中回收银[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2015(4): 51-53.  
LU Z, CHENG Q Y, PAN L H. Silver recovery from hydrometallurgical zinc residue[J]. *Nonferrous metals (Mineral processing section)*, 2015(4): 51-53.
- [8] 杜新玲, 王红伟, 何意, 等. 提高锌浸出渣中银浮选回收率的研究[J]. *贵金属*, 2018, 39(1): 51-55.  
DU X L, WANG H W, HE Y, et al. Study on improving silver flotation recovery from zinc-leached residues[J]. *Precious metals*, 2018, 39(1): 51-55.