

水热法浸出废钯炭催化剂中钯的工艺研究

张菁¹, 胡劲^{1*}, 段云彪¹, 李军¹, 王玉天²

(1. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093; 2. 昆明珀玺金属材料有限公司, 昆明 650093)

摘要: 以王水作为浸出剂, 研究了水热法浸出废钯炭催化剂中钯的工艺。采用正交实验方法研究了反应时间、反应温度、王水用量等条件对钯浸出率的影响。通过单因素实验, 确定出在实验范围内最佳的工艺参数为: 温度 90℃、反应时间 3 h、液固比 40 mL/g, 在此条件下, 钯的浸出率在 99% 以上。由于采用密闭的回收体系, 在较好解决环境污染的同时还可回收试剂, 降低成本。

关键词: 有色金属冶金; 钯; 水热法; 废钯炭催化剂; 王水浸出

中图分类号: TF836 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)03-0038-04

Extracting Palladium From Spent Palladium-Carbon Catalyst by Hydrothermal Method

ZHANG Jing¹, HU Jin^{1*}, DUAN Yunbiao¹, LI Jun¹, WANG Yutian²

(1. School of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Kunming Posh metal materials Co. Ltd., Kunming 650093, China)

Abstract: The hydrothermal extraction of palladium from waste palladium-carbon catalyst was carried out in aqua regia as the leaching agent. The effect of reaction time, reaction temperature and amount of aqua regia on the palladium leaching rate was investigated by orthogonal experiment. From single factor experiments, the process parameters were optimized within the experimental range. The palladium leaching rate was 99%, when the hydrothermal extraction was conducted in a sealed reactor, at 90℃ for 3 hours with a liquid-solid ratio of 40 mL/g. By using the sealed environment the reagents were recycled while pollutants could be reduced.

Key words: non-ferrous metallurgy; palladium; hydrothermal method; spent palladium carbon catalyst; aqua regia

工业上钯炭催化剂应用广泛, 且用量很大。钯炭催化剂广泛应用于加氢、脱氢、氧化、还原、异构化、芳构化、裂化、合成等反应, 在化学化工、石油化工、医药、环保及新能源等领域起着非常重要的作用。目前, 国内钯矿产资源有限, 生产数量很少, 远远不能满足需要, 大部分仍靠进口, 钯的价格也日渐升高^[1]。在使用一定时间后, 催化剂会出现失活现象。当失活催化剂不能通过再生获得其性能时就成了废催化剂^[2]。为此随着经济发展, 废钯炭催化剂的数量也会增加, 对废钯炭催化剂中钯的回收变得非常有意义。

废钯炭催化剂回收方法有很多种, 主要有焚烧法、萃取法等^[3]。现在工业生产中废催化剂回收方法主要以焚烧法为主, 尤其从废催化剂中浸出钯的方法有很多种。文献[4]研究了王水浸出活性炭载钯催化剂, 钯的总回收率达到 97%。工艺流程主要包括: 废钯炭焚烧、甲酸还原、王水溶解、氨水络合、盐酸酸化、氯化钯制备。该工艺简单, 成本低, 但对设备腐蚀严重, 且未能解决废液、废气问题, 不适宜工业化^[5]。文献[6]通过焚烧废钯炭催化剂, 使其质量比原来缩小约 30 倍, 然后加入盐酸和双氧水, 固液比 1:5, 加热到 100℃浸出钯, 反应完成后

收稿日期: 2017-10-27

第一作者: 张菁, 男, 硕士研究生, 研究方向: 稀贵金属材料。E-mail: 747674668qq@.com

*通讯作者: 胡劲, 男, 博士, 教授, 研究方向: 稀贵金属材料。E-mail: 894559377qq@.com

加入水合肼还原得到钯。文献[7]从环保的角度将氧化钯用甲酸还原得到钯, 再用 HCl 和 NaClO₃ 选择性浸出废催化剂中钯。钯的回收过程中, 用王水浸出的效果最好, 但是在反应的过程中产生有毒气体 NO、NO₂、HCl 等, 会污染空气。

传统的王水溶解钯方式效率最高, 溶解率也最高, 其反应方程式为:



根据钯溶解的动力学和热力学综合分析, 采用王水的浸出率最高。但用王水作为溶剂同时也有很多缺点, 首先该反应必须在加热的条件下进行, 酸在反应过程中挥发严重, 会造成浪费。并且反应过程中伴随产生一氧化氮、二氧化氮、氯气等, 用王水直接浸出的方法会将这些有毒气体排放到空气中去, 对人的健康极为不利^[9]。

本文用无水乙醇洗涤代替传统焚烧法来富集废钯炭催化剂中的钯, 以水热反应釜作为反应容器, 以王水为反应溶剂, 水热法^[10]浸出废钯炭催化剂中的钯, 进而研究该法的最佳参数。在高温高压条件下, 不但可以提高钯的溶解率, 还可防止反应产生的气体释放到空气中。由于反应在密闭的容器中进行, 所以能够有效减少酸的挥发, 减少成本, 在工业上可直接对钯进行大规模的回收。

水热法在金属回收中已经得到充分的应用。笔者曾经研究了一种水热法从废载体催化剂中回收钯的方法^[11], 该工艺过程可防止酸、有害气体排放到空气中, 酸用量减少, 在浸出时间减少的同时, 浸出率提高。本文将该工艺用于废钯炭催化剂的回收, 研究其工艺流程的优化。

1 实验

1.1 实验仪器和主要试剂

水热反应釜(100 mL)、电热恒温鼓风干燥箱(上海森信实验仪器有限公司)、王水(浓盐酸:浓硝酸=3:1, 用时现配)、无水乙醇。

废钯炭催化剂中的成分采用 X 射线荧光能谱仪(XRF)半定量测定, 样品中的钯含量采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定。

1.2 实验原料预处理

实验原料为昆明珀玺金属材料有限公司提供的废钯炭催化剂, 原料主要成分见表 1。

表 1 废钯炭催化剂的主要成分

Tab.1 Main components of the spent palladium carbon catalyst

元素	Pd	Fe	Si	Zn	余量
含量/%	1.3	4	1	0.7	93

钯炭催化剂在工业使用中会吸附大量的有机物, 由表 1 可见, 废催化剂含有钯、铁、锌等金属, 余为大量的活性炭和有机物。由于活性炭和有机物覆盖在钯的表面, 钯很难完全溶解于王水, 影响钯的浸出率。

首先采用乙醇洗去有机物。称取 3 组废钯炭催化剂各 5 g, 分别放入 3 个烧杯中。在每个烧杯中均加入 100 mL 无水乙醇溶解 4 h 后, 过滤, 干燥后称量。得到剩余的量分别为 3.239 g、3.260 g、3.314 g。3 组数据取平均值为 3.271 g, 即质量减少约 1.729 g, 占初始质量的 34.5%。无水乙醇洗涤预处理后的废钯炭催化剂采用 XRF 测定得到的主要成分的含量如表 2 所列。

表 2 无水乙醇洗涤后的废钯炭催化剂成分(XRF 测定)

Tab.2 Constituents (by XRF) of the spent palladium-carbon catalyst after washed with anhydrous alcohol

元素	Fe	Si	Pd	Zn	Pt
含量/%	6	3	2	1	0.2

由表 2 可知, 由于洗涤去除了 34.5% 的有机物, 钯的含量增加。减少了有机物的覆盖, 可以使王水和物料中的钯充分接触, 反应能够充分进行, 同时还可减少王水的消耗。

1.3 实验方法

称取一定量用无水乙醇浸过的废钯炭催化剂于水热反应釜的内衬中, 加入一定量的王水。盖上内衬盖子, 将水热反应釜拧紧, 放入电热恒温鼓风干燥箱。在一定温度下, 加热至设定时间后, 将反应釜取出。冷却后, 将水热反应釜打开, 过滤, 测定溶液中钯的含量。

2 结果与讨论

2.1 正交试验

由于本实验属于固、液、气三相反应, 浸出温度、浸出时间、王水体积为主要影响因素。由于变量较多, 如果采用单因素实验确定实验参数, 工作量大。为了减少实验量、优化废钯炭催化剂的浸出

工艺参数,在对废钯炭催化剂进行初步分析的基础上参考文献综合考虑各种影响因素,设计了时间、温度、王水体积为变量的 3 因素 3 水平实验,如表 3 所列,实验结果及正交分析结果分别列于表 4 和表 5。

表 3 正交试验因素水平

Tab.3 Factors and levels of orthogonal experiment

Factors	Level		
	1	2	3
A $T/^\circ\text{C}$	80	90	100
B t/h	1	2	3
C $V(\text{aqua regia})/\text{mL}$	10	20	30

表 4 正交试验结果

Tab.4 Orthogonal experimental results

No.	Factor			Immersion/ (g/L)	Leaching rate/%
	A	B	C		
1	80	2	10	0.31	93
2	80	3	20	0.27	81
3	80	1	30	0.291	87.3
4	90	2	20	0.28	84
5	90	3	30	0.318	95.4
6	90	1	10	0.275	82.5
7	100	2	30	0.287	86.1
8	100	3	10	0.291	87.3
9	100	1	20	0.286	85.8

表 5 正交试验的极差分析

Tab.5 Range analysis of the orthogonal experiment

Factor	Average Immersion/(g/mL)			Range
	Level 1	Level 2	Level 3	
A	261.3	255.6	262.8	2.7
B	261.9	263.1	251.1	8.1
C	259.2	263.7	268.8	6

根据正交试验结果,结合反应过程可知:

1) 根据极差法计算可得,影响因素时间>王水用量>温度。浸出时间对钯的浸出效果的影响最显著,温度对钯的浸出效果影响最小。

2) 最佳反应条件为:温度 90°C ,浸出时间 2 h,王水用量为 30 mL。由于所做实验条件有限,得到的最佳条件只是已选条件中的最佳点。参考正交实验结果,对王水用量、时间、温度再做单因素条件

实验。

3) 温度对钯的浸出率影响较小,当温度达到 100°C ,钯的浸出率反而降低。这主要是由于硝酸的沸点是 86°C ,硝酸开始大量挥发,酸的减少会降低钯的浸出率。 90°C 时会分解,部分硝酸分解后,缺少氧化剂的反应体系将会使钯的浸出率降低。

2.2 单因素条件实验结果

2.2.1 王水用量对钯浸出率的影响

称取预处理过的废钯炭催化剂 1.000 g 各 5 份,浸出时间 2 h,浸出温度 90°C ,在王水用量分别为 10、20、30、40 和 50 mL 的条件下实验。实验结束后,分析浸出液,根据结果计算钯的浸出率,结果如图 1 所示。

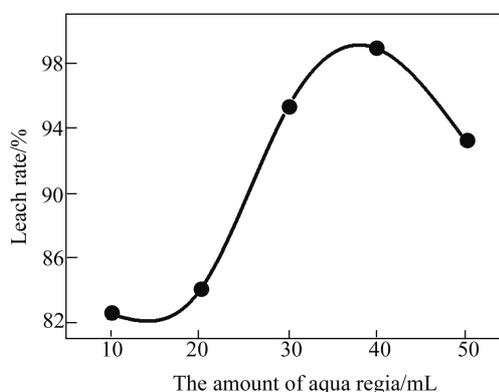


图 1 王水用量与钯浸出率的关系

Fig.1 Effect of the amount of aqua regia on the leaching rate of palladium

从图 1 可以看出,随着王水用量增加,钯浸出率逐渐增加,当王水用量为 40 mL 时(折算为液固比 40 mL/g),浸出液中钯含量为 36.4 mg/L,浸出率几乎达到 100%。主要原因是随着王水用量增加,水热反应釜的填充度增加,压强增大,固相、液相混合更加充分,因而钯的浸出率升高。当酸量达到 50 mL 时,填充度达到临界点,压强增加,液相转化为气相,不参与化学反应,从而浸出率降低。随着王水用量增加,保证钯的浸出所需要的酸已经达到了临界值,钯的浸出率基本不变。为了保证钯的浸出率,同时综合考虑效率和成本,选择 40 mL 为较优的王水用量。

2.2.2 反应温度对钯浸出率的影响

称取预处理过的废钯炭催化剂 1.000 g 各 5 份,王水用量 40 mL,浸出时间 2 h,分别在 80°C 、 90°C 、 100°C 、 110°C 和 120°C 下实验。结果如图 2 所示。

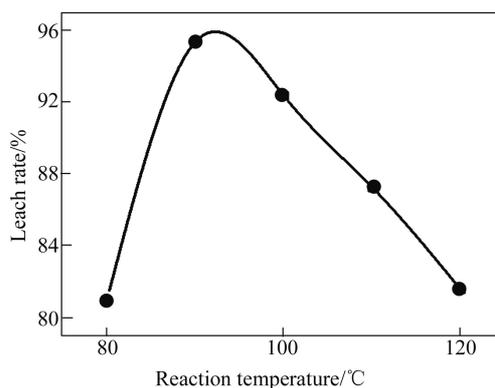


图2 温度与钯浸出率的关系

Fig.2 Effect of the temperatures on the leaching rate of palladium

由图2中看出,从80℃开始,随着温度升高,钯浸出率升高。到90℃以后,随着温度升高,钯浸出率反而降低。这主要是因为当温度升高到86℃以上的时达到硝酸的沸点,并且90℃以后硝酸开始分解,造成硝酸量减少,剩余的硝酸量不能满足钯的溶解,从而钯的浸出率降低。在温度升高的同时,溶液中氯化氢气体和水分蒸发剧烈,以水蒸汽的形式存在,盐酸的作用减弱造成钯的浸出率降低。综合考虑,选择90℃为较优的浸出温度。

2.2.3 反应时间对钯的浸出率影响

称取预处理过的废钯炭催化剂1.000 g各5份,王水用量40 mL,浸出温度90℃,分别在1、2、3、4和5 h实验。结果如图3所示。

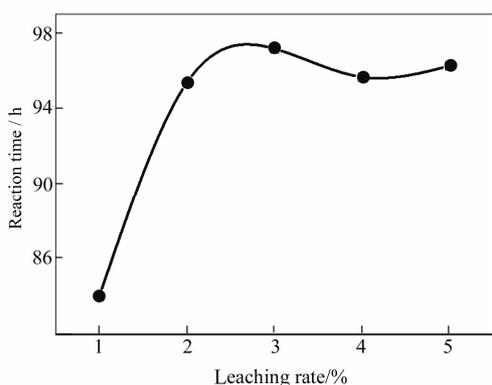


图3 时间与钯浸出率的关系

Fig.3 Effect of the time on the leaching rate of palladium

从图3中看出,随反应时间延长,钯的浸出率总体有增大的趋势,但钯的浸出率总体变化不大。主要原因是当反应时间在3 h以后,钯基本完全浸出,综合考虑,选择3 h为较优的浸出时间。

3 结论

1) 采用无水乙醇洗涤预处理可以去除废钯炭催化剂中的大量有机物,有利于后期水热法浸出物料中的钯。

2) 正交试验表明,水热法浸出中影响因素顺序为:浸出时间>王水用量>浸出温度。

3) 单因素实验得到的水热法浸出废钯炭催化剂中钯的最佳工艺条件为:对1 g废钯炭催化剂,王水用量40 mL(液固比40 mL/g),反应时间为3 h,反应温度90℃。

4) 放大实验表明,在最佳工艺条件下,钯的浸出率大于99%。由于反应在密闭体系中完成,有利于环保处理,还可实现试剂的回收,降低生产成本。

参考文献:

- [1] 闫江梅,董庆,张之翔.多组分催化剂中钯的分离工艺研究进展[J].化工进展,2014,33(9):2478-2483.
YAN J M, DONG Q, ZHANG Z X. Research development on the separation of Palladium from multicomponent waste catalyst[J]. Chemical industry and engineering progress, 2014, 33(9): 2478-2483.
- [2] 刘利平,马晓建,张鹏.废催化剂中金属组分回收利用概述[J].工业安全与环保,2012,38(1):91-93.
LIU L P, MA X J, ZHANG P. A summary on recovery and utilization of metal components from waste catalysts [J]. Industrial safety and dust control, 2012, 38(1): 91-93.
- [3] 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):18-23.
JIN J M, HE X J, SHI N F. Research process of recovery of palladium catalyst[J]. Zhejiang chemical industry, 2014, 45(2): 18-23.
- [4] 李玉洁,孙盛凯,黄伟.钯/活性炭催化剂中贵金属钯的回收[J].化学工业与工程技术,2005,26(4):5-7.
LI Y J, SUN S K, HUANG W. Recovery of palladium from Pd/C catalyst[J]. Journal of chemical industry & engineering, 2005, 26(4): 5-7.
- [5] 薛晓梅,刘利.废催化剂中重金属回收的研究进展[J].辽宁化工,2009,38(11):802-804.
XUE X M, LIU L. Research progress in recovery of noble metals from spent catalysts[J]. Liaoning chemical industry, 2015, 75(4): 306-311.