

## 废催化剂回收钯工艺概况

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

**摘 要:** 钯二次资源的回收利用对于解决钯资源短缺以及环境问题具有重大意义, 综述了火法和湿法回收废催化剂中钯的方法。湿法分为钯的溶解和精炼2个工序, 溶解包括预富集和浸出。随着对环保的愈加重视, 对于用盐酸-双氧水、盐酸-氯酸钠浸出体系代替王水作为浸出液的研究越来越多, 工艺也越来越成熟; 钯的分离、精炼重点介绍了溶剂萃取法、沉淀法、金属置换法, 离子交换法和吸附法, 并对废催化剂中钯的回收工艺进行了展望。

**关键词:** 有色金属冶金; 废催化剂; 回收; 钯; 富集; 精炼

**中图分类号:** TF836 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)03-0079-08

### Review on Recycling Palladium from Spent Catalysts

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

**Abstract:** The use of secondary resources of palladium is of great significance in solving the shortage of palladium resources and environmental problems. The pyrometallurgical and hydrometallurgical method of recovering palladium from spent catalysts was reviewed. The hydrometallurgical method is divided into dissolution of palladium and refining process. With the increasing emphasis on environmental protection, more and more studies are being focused on replacing aqua regia with hydrochloric acid-hydrogen peroxide or hydrochloric acid-sodium chlorate as the leaching solution. As for the refining process, some techniques, such as the solvent extraction, precipitation, metal substitution, ion exchange and adsorption, have been developed. The future developments are taking shape.

**Key words:** nonferrous metallurgy; spent catalyst; recovery; palladium; collection; refining

钯作为一种具有良好的耐腐蚀、耐高温性能以及稳定的电学特性的贵金属, 已被广泛应用于石油化工、医药、电子、化工催化剂等领域。例如钯碳催化剂被广泛应用于石油化工和医药行业, 用于对不饱和烃或 CO 的催化氢化<sup>[1]</sup>。以堇青石作为载体的铂钯钌催化剂用于汽车尾气催化剂<sup>[2]</sup>, 对于保护环境具有重要意义。目前我国钯矿产资源有限, 远不能满足各行业的发展需求。因此, 对废钯催化剂中的钯进行回收再利用, 对于解决钯资源短缺以及环境问题具有重大意义<sup>[3]</sup>。

到目前为止已有的主要处理方法有: 1) 氯气挥发法<sup>[4]</sup>, 在加热条件下用氯气将钯氯化, 钯呈氯化物挥发后吸收和提取钯; 2) 载体溶解法<sup>[5-6]</sup>, 用酸或者碱将载体溶解获得含有钯的渣, 将滤渣焙烧和溶解后提取钯; 3) 选择性溶解法<sup>[7-12]</sup>, 用无机溶剂使钯溶解而载体不溶解, 从溶液中提取钯; 4) 全溶解法<sup>[5]</sup>, 控制较强的浸出条件与氧化气氛, 使载体和催化剂中的钯同时溶解转入溶液, 再从溶液中提取钯。5) 火法熔炼法<sup>[13-14]</sup>, 高温下熔炼载体造渣, 钯进入捕集剂集中于炉子底部回收。或者将物料与

收稿日期: 2017-11-09

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

第一作者: 吴 琪, 女, 硕士研究生, 研究方向: 湿法冶金, E-mail: 451386635@qq.com

\*通讯作者: 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

有色金属精矿混合处理,在电解得到的阳极泥中回收钯;6) 焚烧法<sup>[15-17]</sup>,焚烧载体,用王水溶解烧灰并提取钯。7) 超临界水氧化法(SCWO)<sup>[18-19]</sup>,以超临界物质为介质,载体炭和有机毒物与纯氧在均相条件下迅速氧化成为无害废气排放,粒状氧化钯过滤后精炼为金属钯。

负载型钯催化剂常用载体包括氧化铝、堇青石( $2\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ )<sup>[20]</sup>、硅胶、活性炭和沸石等<sup>[5, 12]</sup>,选择工艺回收钯时需考虑钯在载体中的分布以及载体的特性,如以氧化铝为载体的催化剂,钯集中于催化剂的表面,中心部份没有活性组份<sup>[21]</sup>,常采用选择性溶解法或载体溶解法。而以活性炭为载体的废钯催化剂,其中心部分也有活性组分,且载体易燃,常用载体溶解法和焚烧法。以堇青石为载体的含钯多元催化剂,载体几何表面积大、多孔、难溶,常用选择性溶解法然后树脂吸附实现多种贵金属的分离<sup>[22]</sup>。

## 1 钯的富集方法

### 1.1 火法

火法冶金法常用于钯含量较低的废料中回收钯,或者在回收其他贵金属的火法工艺中富集钯。得到的钯一般为粗钯或含钯合金锭,通常还必须用湿法进行精制提纯得到高纯度海绵钯。火法冶金包括等离子体熔炼、金属捕集和氯化气相挥发等。

等离子体熔炼<sup>[22]</sup>:用极高的温度使得载体熔化造渣,温度可达到 2000℃以上,富集铂族金属,铁作为捕收剂,回收率达到 90%以上,而最终炉渣中的铂族金属品位 $<5\text{ g/t}$ 。等离子熔炼后,熔体沉淀。由于汽车催化剂中铂族金属含量低,分相好,可保证高的回收率。铁合金用硫酸或硫酸加空气溶解,留下含铂族金属的浸渣,过滤即得到铂族金属富集物。此法流程简短、生产效率高、无废水和废气污染,但由于设备特殊、等离子枪使用寿命短,高温引起耐火材料磨损等问题,限制了其实际应用。

金属捕集:用电弧炉或鼓风炉将废催化剂在高温下熔炼,熔炼温度较低(约 400~500℃)。其工艺包括破碎、配料、造粒、冶炼、分离。熔炼富集贵金属的过程中,废催化剂与助熔剂、捕集剂和还原剂混合熔炼<sup>[6]</sup>。目前主要用的捕集剂有铜、镍、铁、铅和镉。铅捕集是 1980 年代以前常用的方法如 Inco、Johnson Matthey、Impala Platinum 等,具有操作简单,冶炼温度低,后续精炼工艺简单,投资

少的优点,缺点是会产生有毒的铅氧化物。铜捕集适合于处理以堇青石为载体的废钯催化剂,有低污染,高效,熔炼温度低,可回收利用和易于工业化的优点。日本 Nippon PGM 公司使用的 Rose process 就是典型的铜捕集方法<sup>[23]</sup>。将熔炼后的熔渣倒入预熔化的铜液中,再将收集了铂族金属的金属铜加工成铜合金,氧化吹炼后可获得含铂族金属约 30%的合金相。铁捕集包括等离子弧熔炼技术和使用电弧熔炼炉又称为矿物重构技术<sup>[6]</sup>。有研究者<sup>[13]</sup>利用矿相重构结合选择性浸出的方法从失效汽车尾气催化剂中提取铂钯铑,钯的回收率达 99%。

氯化气相挥发是先把载有铂族金属的废催化剂与氯化钠等氯盐混合,在氯气流中加热至 600~1200℃,铂族金属挥发后再用  $\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液吸收,或用吸附剂吸附<sup>[22]</sup>。在氯气流中加入  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  等气体,可降低铂族金属氯化温度,提高挥发率。文献报道了<sup>[24]</sup>含铂、钯或铑的废催化剂在 973 K 下,在熔融的  $\text{NaCl-CsCl}$  中被氯气氯化,然后用两种方法将其还原为金属粉末。一是用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  氧化氯化物,再在 1473 K 氢气流中的  $\text{CaCO}_3$  颗粒上还原;二是直接用氢气还原。氯化气相挥发法工艺较简单,试剂费用低,但由于其在高温下操作,存在腐蚀性强,对设备要求高,催化剂吸附氯气,进料前需用氮气洗涤催化剂,需处理有毒气体等缺点,制约了该技术的应用。

### 1.2 湿法

废钯催化剂的湿法回收工艺可以分为两个阶段,第一阶段为溶解,第二阶段为精炼。在工业生产中,根据催化剂成分不同,一般会在溶解钯之前预富集,以及在精炼后重复精炼数次,以获得更纯的钯产品以及更高的钯回收率。

在湿法回收工艺中,为了让贵金属和载体分离,一般需要将活性组分浸出进入溶液,过滤实现与载体的分离。同时,为了提高浸出效果,减少浸出剂的用量,还需要在浸出之前进行预富集。

#### 1.2.1 预富集方法

失效的钯催化剂中钯的含量普遍较低<sup>[6]</sup>,例如用于 PTA 精对苯二甲酸的钯催化剂以椰壳炭为载体,钯含量为 0.5%。而用于精细化工中加氢的钯催化剂表面吸附有有机物质。需要在浸出之前进行预富集,以除去表面的有机物以及减少浸出剂的用量。

焚烧法适用于处理以碳为载体的废钯催化剂。焚烧是使载体炭充分氧化燃烧,生成二氧化碳气体挥发,焚烧残渣中大约含有 50%的钯,虽然焚烧后

钯富集程度较高但是尾气排放问题较为严重,需要重视,国内多采用喷淋吸收技术处理尾气<sup>[15]</sup>。焚烧后,部分钯被氧化为一种难溶于无机酸的氧化钯,即使王水也很难溶解,氧化钯的形成会降低钯的浸出率,所以在焚烧后需要还原操作。还原氧化钯的方法包括氢气还原法和液相还原法。谭柯<sup>[25]</sup>指出,由于氢气还原法在 600~700℃下操作,还原过程中钯会吸附大量的氢气,当钯暴露在空气中,氢气和氧气发生放热反应,使钯的温度迅速升高,待氢气耗尽,空气中的氧会使钯重新氧化生成氧化钯,所以宜采用液相还原的方法。液相还原法使用的还原剂主要有水合肼<sup>[15]</sup>和甲酸<sup>[7]</sup>。

氧化焙烧法也适用于废钯碳催化剂。焙烧主要有两方面的作用:一是除去废催化剂中的碳质物,以防止浸出工序中钯与盐酸的接触不充分,并影响其浸出反应速度;另一方面是使废催化剂中的部分炭氧化挥发,使焙烧产物钯炭灰中的钯富集到 10%~20%。焙烧时应注意温度和控制,避免氧化钯的产生<sup>[25]</sup>。张晓东等<sup>[9]</sup>提出,细粉状的废料直接燃烧会产生大量黑烟,而加入熟石灰作为成型粘结剂、助燃剂、捕集剂,能够杜绝黑烟的产生,由于在 OH 的催化作用下, C 与 H<sub>2</sub>O 产生水煤气反应,所以熟石灰可以助燃,即降低碳的燃点以及焙烧温度,经氧化焙烧能有效富集贵金属。

### 1.2.2 浸出方法

1) 载体浸出法:包括酸溶和碱溶,但仅适于可溶性的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载型催化剂。刘公召等<sup>[26]</sup>用 15% 的硫酸溶液浸取经过预处理后的失活催化剂,在 100℃下浸取 12 h 后, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 转化成 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 进入液相,渣中富集的钯用王水溶解。在最优条件下,钯的回收率达到 97%以上。少量溶解进入溶液中的钯可以用铝粉还原回收。碱溶解法通常在高温高压下进行,可以用 NaOH 或 KOH 溶解转化为铝酸盐。需要注意的是控制好溶液 pH 值,避免氧化铝水解形成胶体,这将导致固体和液体分离困难。溶解了铝的废溶液可用于制备氧化铝和聚合铝酸盐,实现废催化剂的综合利用<sup>[6]</sup>。

2) 选择性浸出法:用盐酸和氧化剂的混合溶液使钯全部进入溶液与部分杂质分离。常用的氧化剂包括双氧水<sup>[27]</sup>、硝酸、氯气、氯酸钠等。理论上,体系中需要有氧化电位大于 1.29 V 的氧化剂存在,钯才能在盐酸介质中溶解生成氯钯配合物,氯酸钠、双氧水和氯气的标准氧化还原电位分别为 1.45、1.77 和 1.36 V。李骞等<sup>[11]</sup>考察了氧化剂种类对钯浸

出率的影响,在其他条件相同的情况下,分别用质量浓度 2.5 g/L 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 NaClO<sub>3</sub> 作氧化浸出时,助浸剂处理氧化焙烧再还原的物料,得出的结论是 NaClO<sub>3</sub> 作为氧化助浸剂,钯的浸出效果更好,适宜条件下,钯浸出率在 98%以上。经过二段浸出,钯总回收率在 99%以上;用双氧水作助浸剂,排放废气只有 HCl,比较环保,潘剑明等<sup>[8]</sup>采用富氧焚烧法处理废钯炭催化剂,采用盐酸-双氧水溶解钯,二氯二氨配亚钯法提纯钯,回收率高达 99.6%以上,回收钯的纯度达 99.98%以上。土耳其研究报道<sup>[28]</sup>,用 10%盐酸和 5%双氧水溶解钯,能最有效地从活性炭-PEF 有机基质中提取所有钯。在 90℃下处理 3 h 后,用 7% NaBH<sub>4</sub> 在 100℃下从浸出液中沉淀出钯,钯的回收率大于 98%。

传统的王水溶解法的浸出率较高<sup>[1, 7, 16-17]</sup>,工艺简单,成本低,但在溶解的过程中会产生 NO<sub>x</sub>, 对环境污染很大,而且需要赶硝,不再是今后的发展方向。

3) 全浸出法:实质上是选择性浸出和载体浸出 2 种方法的结合。张方宇等<sup>[29]</sup>、李耀威<sup>[30]</sup>用硫酸、盐酸的混合酸以及氧化剂,使废催化剂全部溶解,再用离子交换、溶剂萃取等技术从溶液中提取铂族金属,在最佳条件下,钯的回收率在 97%以上。但是全浸出后的溶液成分复杂,相互干扰,回收难度大,所以应用有限<sup>[5]</sup>。

## 2 钯的分离及精炼方法

分离、精炼的作用主要是从钯浸出液中除去杂质,富集钯(II)或钯(IV),多次精炼后再将其还原为海绵钯。

### 2.1 溶剂萃取法

溶剂萃取包括有机相萃取和双水相萃取,一般在室温下的液相中进行。溶剂萃取过程的成功主要取决于选择合适的萃取剂,目前有多种试剂被进行了大量研究,常以酸性氯化物为介质进行萃取<sup>[31]</sup>。

有机相萃取是指使溶液中的钯与有机溶剂形成络合物或螯合物富集在有机相中,分离后,进行反萃,得到富钯的反萃液。有机萃取剂可分为中性、酸性、螯合等。中性萃取剂在水中呈中性,在贵金属提取和分离方面占有重要地位,如硫醚、亚砷、烷基氧化膦、磷酸酯等<sup>[31]</sup>。通常对于有机磷基萃取剂,金属离子的萃取性按以下顺序增加:有机磷酸酯<有机膦酸酯<有机磷氧化物<sup>[32]</sup>。文献[33]报道了

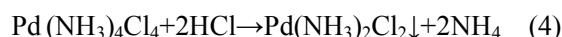
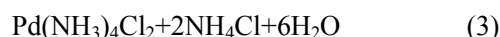
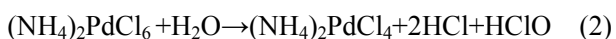
在含钯量为 150 mg/L 的浸出液中,用低浓度的磷酸三丁酯(TBP)-煤油选择性萃取钯,获得 99.9%的萃取率,再用硫脲和盐酸的混合溶液反萃,获得了 99.8%的反萃率,得到的溶液中钯的浓度为原始的 18.8 倍。酸性萃取剂包括羧酸和酸性含磷、硫萃取剂等,在萃取时损失严重,选择性不好。胺类萃取剂,包括伯胺、仲胺、叔胺、季铵盐和酰胺。它们对钯的萃取速度快、能力强,选择性好,但是很难反萃<sup>[31]</sup>。一个从废弃氧化铝基钯催化剂中回收钯的实验表明<sup>[34]</sup>,硫代酰胺(MCHTA)和硫二甘醇酰胺(DMDC TDGA)衍生物可以有效地从盐酸-双氧水浸出体系中萃取钯,用硫脲反萃约 30 min,最佳条件下钯萃取率均大于 99.5%。螯合萃取剂包括肟类萃取剂和酮类萃取剂等,选择性好,萃取能力强,但是速度慢。

然而有机相萃取法有污染环境、对人体有害、运行成本高、工艺复杂等缺点。双水相萃取技术因其具有操作条件温和、处理量大、易于连续操作等优点日益受到重视。其原理同有机物萃取相似,都是依据物质在两相间的选择性分配,利用物质进入双水相体系之后分子间的范德华力、疏水作用、分子间的氢键、分子与分子之间电荷的作用,目标物质在上、下相中的浓度不同,达到分离的目的<sup>[35]</sup>。高云涛等<sup>[36]</sup>研究了钯碘络合物在丙醇-硫酸铵双水相萃取体系中的分配行为,在盐酸介质中,碘化钯存在下,钯离子形成离子缔合物 $[\text{PdI}_4^{2-} \cdot (\text{PrOH}^{2+})_2]$ 而被萃入丙醇相,在最佳萃取条件下,钯(II)的萃取率可达 99.2%。氧化铝基废钯催化剂以及废钯碳催化剂均可用这种方法处理。

各类萃取剂都有其特点,生产中应根据生产条件和要求正确选用。因为溶剂萃取具有高选择性,这种方法适用于低品位废料以及多元催化剂中钯的分离富集。

## 2.2 沉淀法

往浸出液中加入过量的沉淀剂,使钯形成难溶化合物,与微量及常量杂质分离。根据采用的沉淀剂种类不同,可分为无机沉淀法和有机沉淀法。主要的沉淀法有:硫化物沉淀法、硫脲沉淀法、黄药沉淀法、丁二酮肟沉淀法、氯化铵沉淀法等<sup>[37]</sup>。常用的方法有氯化铵沉淀法,生成氯钯酸铵红色沉淀,然后用氨水络合-酸化生成二氯二氨络亚钯黄色结晶沉淀,实现钯的提纯:



贺小塘等<sup>[15]</sup>提出了用氯化铵沉淀、氨水络合法从废钯碳催化剂中回收钯,获得纯度为 99.95%海绵钯,平均总收率达 99.94%。氯化铵沉淀使钯和焙烧渣中大量的贱金属杂质(铁、镍、铜、铝等)有效分离,贱金属进入沉钯母液中,在钯的精炼后续工段氨水溶解红色滤饼时,贱金属水解产物滤饼中吸附、夹带的钯量少,大大提高了钯的回收率,并且过滤速度快,与传统的氨水络合法相比,能缩短生产周期 2~3 天。

## 2.3 金属置换法

溶解于溶液中的钯很容易被贱金属置换出来,起到富集、初步提纯的作用,得到粗钯渣。锌、镁、铝、铁常被用作置换剂。金属置换法有着反应迅速、设备简单、置换率高的优点,缺点是还原出来的沉淀物常被置换剂污染。在刘铭笏等<sup>[38]</sup>提出的工艺中,失效的钯碳催化剂经过焙烧、王水浸煮、赶硝过滤后,用锌镁粉置换得到海绵钯,并用稀酸处理以分离贱金属,回收率达 99.8%。

## 2.4 离子交换法

离子交换反应是利用离子交换剂与电解质溶液的化学位差而引起的离子交换过程。含有高浓度的反离子 A 的离子交换剂在与电解质溶液接触时, A 向低浓度区扩散,导致离子交换剂电中性破坏,得到附加电荷。为了抵消所得电荷,就得从溶液中吸附当量的此电荷的离子,来占据因反离子离开而游离的活性基团。离子交换技术常用于处理催化剂“全溶”的溶液,由于铂族金属在氯化物溶液中易形成 $[\text{MCl}_6]^{n-}$ 的稳定配合物,因此通常采用阴离子交换树脂吸附贵金属络合离子,一些螯合树脂也对贵金属离子有较好的亲和力。吸附了贵金属的树脂常通过洗脱法富集贵金属,解析液通常采用硫脲溶液,高氯酸以及氨水<sup>[39]</sup>。

采用浸出-离子交换法从汽车废催化剂中回收钯的过程为,全溶或选择性溶解后,将浸出液通过阴离子交换树脂柱如 IRA-93,树脂经稀酸洗涤淋洗后再用  $\text{NH}_3$  溶液解吸,分离多种贵金属。陈坤<sup>[10]</sup>研究报导了以双氧水-盐酸混合溶液浸出废催化剂中钯,使用 717 阴离子交换树脂脱出氯钯酸,再用氢氧化钠调节质量分数为 2.0%的氯化铵溶液  $\text{pH}=8\sim 9$ ,洗脱荷载树脂,经传统的氨水络合精制方法能获得质量分数不低于 99.9%的海绵钯,单程总

回收率为 90.2%。

## 2.5 吸附法

吸附法的关键是选择具有特殊吸附能力的吸附剂, 从溶液中吸附的方法主要有活性炭吸附和生物质吸附。

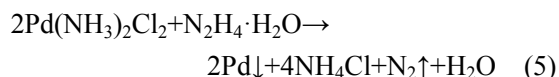
活性炭的性质根据其活化条件不同有很大的差异。例如 Dim116 活性炭是用氨气于 400℃ 下活化的, 具有以脲基为主的官能团, 对溶液中的钯离子有强烈的吸附作用<sup>[40]</sup>, 用 Dim116 活性炭吸附氯化液, 经过两级吸附后钯的吸附率达到 94%, 将载钯炭用 NaOH 和 NaCN 混合溶液解吸, 解吸率为 94.8%<sup>[41]</sup>。活性炭纤维(ACF)在 20 世纪 70 年代得到开发, 是一种新型高效活性吸附材料。ACF 孔隙结构不同于传统活性炭, 其微孔孔径很窄, 具有分子筛的性质。李凌凯等<sup>[42]</sup>的实验结果表明活性炭纤维对钯离子溶液的吸附率可达 98% 以上。

生物质吸附是通过金属离子与细胞表面上存在的官能团如羧酸盐, 磷酸盐和氨基之间的物理-化学相互作用吸附和富集离子<sup>[43]</sup>。由于微生物吸附资源丰富及价格低廉, 十分具有发展潜力。文献<sup>[44]</sup>报道了使用可溶性单宁交联紫薇叶粉从模拟废汽车催化剂的酸性浸出液中回收钯。紫薇叶经过细磨、稀硫酸溶液中甲醛处理、洗涤、干燥, 成为含有交联的可溶性单宁的 TLS 生物吸附剂。在 pH 为 2 的盐酸或硝酸浸出液中含有 100 mg/L 的钯(II), 加入 4 g/L 的上述吸附剂, 在 303 K 温度下搅拌 6 h, 用硫脲洗脱可获得 97% 以上的回收率。而且可以循环使用, 使用 10 次吸附率从 99% 到 91%, 回收率依然每次都大于 97%。能有效吸附溶液中钯(II)的生物质还有壳聚糖<sup>[45]</sup>、地衣芽孢杆菌<sup>[46]</sup>等。刘新星等<sup>[47]</sup>研究了大肠杆菌对钯离子的吸附机理, 实验表明吸附作用与菌体和钯离子的静电作用有关, 细菌表面的氨基、羧基起吸附作用, 涉及表面络合机制, 并且吸附过程存在还原反应, 菌体内有纳米钯颗粒生成。刘月英等对于地衣芽孢杆菌<sup>[46]</sup>、啤酒酵母菌<sup>[48]</sup>做的研究试验也发现在吸附溶液中钯(II)的过程中还伴随有钯(II)的还原。这些生物质有可能作为生物还原剂来制备高分散度负载型的钯催化剂, 为未来更绿色环保的催化剂生产和回收提供可能。

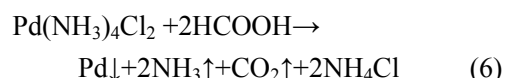
其他方法还包括分子识别法<sup>[49]</sup>、固相萃取法、液膜法等。溶剂萃取法、沉淀法、金属置换法是 3 种传统的分离富集方法, 而其他的方法是不断发展起来的新技术<sup>[35]</sup>。

## 3 海绵钯的制备方法

在不同的富集之后通常都会进行氨水络合-酸化沉钯精炼, 再还原得到海绵钯。常用的液相还原主要有水合肼、甲酸。水合肼还原的反应为:



甲酸还原的反应为:



由于用水合肼还原二氯二氨钯得到的钯粉颗粒很细, 很容易被氧化变黑, 就是通常所说的钯黑, 从而影响产品纯度, 为了避免这种现象, 通常将水合肼还原得到的钯粉再经过氢还原来保证钯粉的纯度。潘剑明等<sup>[8]</sup>直接对钯盐灼烧后进行氢还原, 不仅得到纯度更高的钯粉, 而且可以减少水合肼和废水量; 近几年来, 水合肼还原二氯四氨钯法在工业实践中得到了广泛的应用。

## 4 展望

从国内外近几年的研究看来, 从废钯催化剂中回收钯最为广泛的方法还是湿法工艺。随着对环保的愈加重视, 用盐酸-双氧水、盐酸-氯酸钠等溶液代替王水已成为主流趋势。分离精炼方面, 应用了许多新方法, 例如, 双水相萃取法和生物吸附法, 但是传统方法具有成本和技术成熟的优势, 仍有不可替代的地位。笔者认为, 未来生物吸附法可能成为研究的热点, 在寻找更多可利用生物质、吸附机理、纳米钯生成的现象和制备生物质载体钯催化剂等方面需要更多的研究, 而其成本低廉、绿色环保、高循环利用率等特点是未来发展的趋势, 溶解和分离精炼方法的有机结合, 是工艺创新的发展方向。

## 参考文献:

- [1] 卢博米尔斯基 I, 卡普兰 V. 用于从废催化剂中回收铂族金属的方法: CN106536766A[P]. 2017-03-22.
- LUBOMIRSKY I, KAPLAN V. Recovery of platinum group metals e.g. palladium from spent catalyst involves chlorinating catalyst particulate material with chlorine-containing gas, applying electromagnetic field and cooling metal-containing chloride product. CN106536766A[P]. 2017-03-22.

- [2] 郑玉荣, 吴新年, 罗晓玲, 等. 铂族金属汽车尾气净化催化剂研发及应用进展[J]. 黄金科学技术, 2014, 22(2): 70-76.  
ZHENG Y R, WU X N, LUO X L, et al. Development and application of PGMs in the automobile exhaust purification catalysts[J]. Gold science and technology, 2014, 22(2): 70-76.
- [3] 郑淑君. 废钯催化剂的回收技术[J]. 辽宁化工, 2001(9): 410-411.  
ZHENG S J. Recovery of dead palladium catalyst [J]. Liaoning chemical industry, 2001(9): 410-411.
- [4] 吴鹤麟, 朱新宝, 张金龙, 等. 钯系催化剂加氢反应及应用开发[J]. 能源化工, 2000, 21(5): 8-11.  
WU H L, ZHU X B, ZHANG J L, et al. Hydrogenation and application of Pd-based catalysts[J]. Journal of industry and engineering, 2000, 21(5): 8-11.
- [5] 胡龙, 李骞, 董海刚, 等. 废 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中钯的湿法回收工艺研究进展[J]. 贵金属, 2016, 37(S1): 110-114.  
HU L, LI Q, DONG H G, et al. Research on hydrometallurgical processes for recovery of palladium from spent Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. Precious metals, 2016, 37(S1): 110-114.
- [6] DONG H G, ZHAO J C, CHEN J L, et al. Recovery of platinum group metals from spent catalysts: A review[J]. International journal of mineral processing, 2015(145): 108-113.
- [7] 李玉杰, 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 industry and engineering, 2005, 26(4): 5-7.
- [8] 潘剑明, 刘秋香, 马银标, 等. 高效环保型废钯炭催化剂的回收技术研究[J]. 科技通报, 2014, 30(9): 208-211.  
PAN J M, LIU Q X, MA Y B, et al. Research of efficient and environmentally-friendly recovery technology based on waste palladium carbon catalyst[J]. Bulletin of science and technology, 2014, 30(9): 208-211.
- [9] 张晓东, 张方宇, 李耀星. 废钯铂碳催化剂的氧化焙烧法[J]. 中国资源综合利用, 1999(9): 9-11.  
ZHANG X D, ZHANG F Y, LI Y X. Oxidation roasting method of waste palladium platinum carbon catalyst[J]. China resources comprehensive utilization, 1999(9): 9-11.
- [10] 陈坤. 从废钯催化剂中回收钯的绿色工艺研究[J]. 无机盐工业, 2006, 38(8): 26-28.  
CHEN K. The study on the green Pd-recovery process from waste Pd catalysts[J]. Inorganic chemicals industry, 2006, 38(8): 26-28.
- [11] 李骞, 胡龙, 杨永斌, 等. 从失效催化剂中回收钯的试验研究[J]. 湿法冶金, 2017, 36(1): 41-45.  
LI Q, HU L, YANG Y B, et al. Research on recovery of palladium from spent catalyst [J]. Hydrometallurgy of China, 2017, 36(1): 41-45.
- [12] BARAKAT M A, MAHMOUD M H H, MAHROUS Y S. Recovery and separation of palladium from spent catalyst[J]. Applied catalysis A: General, 2006, 301(2): 182-186.
- [13] 汪云华, 吴晓峰, 童伟锋, 等. 矿相重构从汽车催化剂中提取钯钌的方法: CN101509077[P]. 2009-08-19.  
WANG Y H, WU X F, TONG W F, et al. Minerals reconstruction method for extraction of platinum, palladium, rhodium from automobile catalyst: CN101509077[P]. 2009-08-19.
- [14] IVANOVIC S Z, TRUJUC V K, GORGIEVSKI M D. Removal of platinum group metals(PGMs) from the spent automobile catalyst by the pyrometallurgical process[C]. 15th International research/expert conference, "Trends in the development of machinery and associated technology", Prague, Czech Republic, 2011: 12-18.
- [15] 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 metals, 2012, 33(4): 9-13.
- [16] 钱晓春. 从废钯催化剂中提取氯化钯[J]. 再生资源研究, 1994(Z1): 36-49.  
QIAN X C. Extraction of palladium chloride from spent palladium catalyst[J]. Research on renewable resources, 1994(Z1): 36-49.
- [17] 杨春吉, 迟克彬, 韩燕. 从废炭-钯催化剂中提取钯[J]. 贵金属, 2001, 22(4): 28-30.  
YANG C J, CHI K B, HAN Y. Extraction of palladium from waste C-Pd catalysts[J]. Precious metals, 2001, 22(4): 28-30.
- [18] 刘时杰. 从炭载体废催化剂回收钯[J]. 贵金属, 2014, 35(1): 84-89.  
LIU S J. Recovery of palladium and platinum from carbon supported waste catalysts[J]. Precious metals, 2014, 35(1): 84-89.
- [19] IWAO S, EL-FATAH S A, FURUKAWA K, et al.

- Recovery of palladium from spent catalyst with supercritical CO<sub>2</sub>, and chelating agent[J]. *Journal of supercritical fluids*, 2007, 42(2): 200-204.
- [20] 王大维, 李岩松, 姜炳南. 提高废三元催化剂铂族金属回收率工艺研究[J]. *有色矿冶*, 2012, 28(1): 24-26.  
WANG D W, LI Y S, JIANG B N. Study on process of improving PGMs recovery of the spent three-way catalysts[J]. *Non-ferrous mining and metallurgy*, 2012, 28(1): 24-26.
- [21] 吴冠民. 从失效催化剂中回收钯的工艺研究[J]. *贵金属*, 1987, 8(3): 13-20.  
WU G M. Study on technique for the recovery of Pd from four catalyst scraps [J]. *Precious metals*, 1987, 8(3): 13-20.
- [22] 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.
- [23] FORNALCZYK A, SATERNUS M. Removal of platinum group metals from the used auto catalytic converter[J]. *Metalurgija*, 2009, 48(2): 133-136.
- [24] FUJIMA K, MORIMOTO T, ITOIGAWA H, et al. Development of a process for recycling platinum group metals using molten alkali metal chlorides[J]. *Journal of the Japan institute of metals*, 2017, 81(4): 168-177.
- [25] 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.
- [26] 刘公召, 霍巍. 失活催化剂中提取钯的研究[J]. *矿产综合利用*, 2006, 27(1): 47-49.  
LIU G Z, HUO W. Extraction of Pd from deactivating catalyst [J]. *Multipurpose utilization of mineral resources*, 2006, 27(1): 47-49.
- [27] 肖发新, 吴琪, 杨玉茹, 等. 废碳载钯催化剂回收钯工艺研究[J]. *贵金属*, 2018, 39(2): 18-23.  
XIAO F X, WU Q, YANG Y R, et al. Recycling palladium from spent carbon-supported palladium catalysts[J]. *Precious metals*, 2018, 39(2): 18-23.
- [28] SARIOGLAN, SERIFE. Recovery of palladium from spent activated carbon-supported palladium catalysts[J]. *Platinum metals review*, 2013, 57(04): 289-296.
- [29] 张方宇, 李庸华. 从废催化剂中回收铂的工艺研究[J]. *湿法冶金*, 1999(2): 9-13.  
ZHANG F Y, LI Y H. Recovery of platinum from waste catalyst[J]. *Hydrometallurgy of China*, 1999(2): 9-13.
- [30] 李耀威. 溶剂萃取法分离铂、钯、铑及其在二次资源回收中的应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2005.  
LI Y W. Study on separation of platinum, palladium and rhodium by solvent extraction and its application in two resource recovery[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2005.
- [31] 朱萍, 古国榜. 溶剂萃取从酸性溶液中回收钯[J]. *贵金属*, 2002, 23(4): 46-52.  
ZHU P, GU G B. Recovery of palladium from acidic solutions with solvent extraction[J]. *Precious metals*, 2002, 23(4): 46-52.
- [32] RUHELA R, SINGH A K, TOMAR B S, et al. Separation of palladium from high level liquid waste - A review[J]. *Cheminform*, 2015, 45(41): 24344-24350.
- [33] JIN Y L, 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 & purification technology*, 2010, 73(2): 213-218.
- [34] PAIVA A P, ORTET O, CARVALHO G I, et al. Recovery of palladium from a spent industrial catalyst through leaching and solvent extraction[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 171: 394-401.
- [35] 马春宏, 朱红, 王良, 等. 双水相萃取技术的应用研究进展[J]. *光谱实验室*, 2010, 27(5): 1906-1914.  
MA C H, ZHU H, WANG L, et al. Application and progress of aqueous two-phase extraction technology [J]. *Chinese journal of spectroscopy laboratory*, 2010, 27(5): 1906-1914.
- [36] 高云涛, 王伟. 钯(II)碘络合物在丙醇-硫酸铵双水相萃取体系中的分配行为及在钯测定中的应用(英文)[J]. *贵金属*, 2006, 27(3): 45-49.  
GAO Y T, WANG W. Distribution behaviors of Pd(II) in Pr(OH)-(NH<sub>4</sub>)SO<sub>4</sub> aqueous biphasic system and its application in determination of Pd(II)[J]. *Precious metals*, 2006, 27(3): 45-49.
- [37] 杨新周, 杨子仙, 胡秋芬, 等. 钯分离富集方法研究进展[J]. *云南化工*, 2013, 40(1): 30-35.  
YANG X Z, YANG Z X, HU Q F, et al. The latest advance in methods of separation and enrichment of palladium[J]. *Yunnan chemical technology*, 2013, 40(1): 30-35.

- [38] 刘铭笏, 安美玲, 张思敬. 用失效的 C-Pd 催化剂生产氯化钯[J]. 稀有金属材料与工程, 1995, 24(1): 61-63.  
LIU M H, AN M L, ZHANG S J. A new process to produce palladium chloride with recovered palladium from waste C-Pd catalyst[J]. Rare materials and engineering, 1995, 24(1): 61-63.
- [39] 费亚南, 李孝国, 于海斌, 等. 离子交换技术在贵金属催化剂回收中的应用[C]//北京: 第五届全国工业催化技术及应用年会论文集, 2008: 77-79.  
FEI Y N, LI X G, YU H B, et al. Application of ion exchange technology in recovering precious metal catalysts[C]. Beijing: Symposium on 5th national annual meeting of industrial catalysis tech & appl, 2008: 77-79.
- [40] 郭淑仙, 胡汉, 朱云. 改性活性炭吸附铂和钯的研究[J]. 贵金属, 2002, 23(2): 11-15.  
GUO S X, HU H, ZHU Y. A research on adsorption of platinum and palladium by modified active carbon[J]. Precious metals, 2002, 23(2): 11-15.
- [41] 朱云. 活性炭吸附铂和钯的实验研究[J]. 稀有金属, 2001, 25(6): 474-477.  
ZHU Y. Experimental study on adsorption of platinum and palladium with active carbon[J]. Chinese journal of rare metals, 2001, 25(6): 474-477.
- [42] 李凌凯, 刘海清. 活性炭纤维对钯的吸附性能研究[J]. 当代化工, 2011, 40(3): 245-247.  
LI L K, LIU H Q. Study on adsorption properties of activated carbon fiber for palladium(II)[J]. Contemporary chemical industry, 2011, 40(3): 245-247.
- [43] SYLWIA W, BEATA G. Determination of platinum and palladium in road dust after their separation on immobilized fungus by electrothermal atomic absorption spectrometry[J]. Spectrochimica acta part B atomic spectroscopy, 2011, 66(7): 522-528.
- [44] CHOUDARY B C, PAUL D, BORSE A U, et al. Recovery of palladium from secondary waste using soluble tannins cross-linked Lagerstroemia speciosa leaves powder[J]. Journal of chemical technology and biotechnology, 2017, 92(7): 1667-1677.
- [45] MONTERRAT R, ANA M S, ERIC G. Palladium sorption on glutaraldehyde-crosslinked chitosan[J]. Reactive and functional polymers, 2000, 45(03): 155-173.
- [46] 刘月英, 傅锦坤, 李仁忠, 等. 细菌吸附 Pd<sup>2+</sup>的研究[J]. 微生物学报, 2000(5): 535-539.  
LIU Y Y, FU J K, LI R Z, et al. Studies on biosorption of Pd<sup>2+</sup> by bacteria[J]. Acta microbiologica sinica, 2000(5): 535-539.
- [47] 刘新星, 何佳, 董海刚, 等. 大肠杆菌对钯(II)的吸附机理研究[J]. 贵金属, 2017, 38(1): 75-82.  
LIU X X, HE J, DONG H G, et al. Study on the adsorption mechanism of Pd(II) on *Escherichia coli* biomass[J]. Precious metals, 2017, 38(1): 75-82.
- [48] 刘月英, 杜天生, 陈平, 等. 啤酒酵母废菌体吸附 Pd<sup>2+</sup>的物理化学特性[J]. 高等学校化学学报, 2003, (12): 2248-2251.  
LIU Y Y, DU T S, CHEN P, et al. Physio-chemical properties of adsorbing Pd<sup>2+</sup> by *Saccharomyces Cerevisiae* waste biomass[J]. Chemical journal of Chinese universities, 2003, (12): 2248-2251.
- [49] 贺小塘, 韩守礼, 吴喜龙, 等. 分子识别技术在铂族金属分离提纯中的应用[J]. 贵金属, 2010, 31(1): 53-56.  
HE X T, HAN S L, WU X L, et al. Application of molecular recognition technology in platinum group metals refining process[J]. Precious metals, 2010, 31(1): 53-56.