废三元催化器中钯的提取工艺研究

贡 洁[1]，王钰杰[1]，孔 雯[1]，吴 彤[1]，朱炳龙[1,2]，岳喜龙[3]，周全法[1,2]，童 霏[1,2*]
(1. 江苏理工学院 化学与环境工程学院，江苏 常州 213001；2. 江苏省贵金属深加工技术及其应用重点建设实验室，江苏 常州 213001；3. 扬州宁达贵金属有限公司，江苏 扬州 225231)

摘 要：废旧车用三元催化器富含贵金属铂、钯及铑。研究了湿法技术从废三元催化器中提取钯，采取的工艺流程为，预处理-初浸-王水浸出-赶硝赶酸-丁二酮肟-氯仿萃取钯-NaOH 反萃取钯-氨水络合钯。考察了液固比、温度和时间对王水浸出钯的影响；萃取时间、温度、丁二酮肟用量和氯仿用量对钯萃取率的影响；NaOH 溶液浓度对钯反萃取率的影响。

关键词：有色金属冶金；废三元催化器；钯；萃取法
中图分类号：TF836 **文献标识码：**A **文章编号：**1004-0676(2018)S1-0155-06

Extraction of Palladium from Waste Catalytic Converters

GONG Jie[1], WANG Yujie[1], KONG Wen[1], WU Tong[1],
ZHU Binglong[1,2], YUE Xilong[3], ZHOU Quanfa[1,2], TONG Fei[1,2*]
(1. Jiangsu University of Technology, College of Chemical and Environmental Engineering, Changzhou 213001, Jiangsu, China;
2. The Laboratory of Precious Metals Processing Technology and Application, Changzhou 213001, Jiangsu, China;
3. Yangzhou Ningda Precious Metlas Co. Ltd., Yangzhou 225231, Jiangsu, China)

Abstract: Waste car catalytic converters have high content of platinum group of platinum, palladium, and rhodium. Extraction procedure of palladium from waste ternary catalysts were investigated. The main process were performed as follows, pretreatment, first immersion, aqua regia leaching, nitrate drive acid, succinct ketone oxime-chloroform extraction of palladium-NaOH reverse extraction-ammonia complexion palladium. The influence of liquid/solid ratio, temperature and time on the aqua regia leaching, extraction time, temperature, dosage of butyl ketone oxime dosage, chloroform for palladium extraction rate and reduction steps for the purification of the consumption of reagent were investigated.

Key words: nonferrous metallurgy; waste catalytic converters; palladium; extraction method

铂族金属被广泛应用于控制污染的催化器生产中，以达到汽车尾气减排的目的。铂、钯、铑三元催化器可以很好地催化尾气中氮氧化物、一氧化碳和碳氢化合物转化为二氧化碳、氮气和水[1]。全球每年生产的汽车催化器的铂消耗量占全球铂消费量的 30%~42%，钯消费量占总消费量的 56%~65%，铑的消费量占总消费量的 95%~98%，这是各自使用量中最大的比例。目前废三元催化器中铂族金属的回收尚无国家标准，大量铂族金属被废置，造成了严重的环境污染和资源浪费。因此，急需开发有效的回收废三元催化器中铂族金属的工艺技术。

铂族金属的再生技术与原生矿物的提取冶金技术基本相同[2]，都需要从溶液中富集、分离和提取，最终得到铂族金属的纯产品。其回收技术主要包括浓缩和提取两方面。将捕集剂添加到铂族金属废料中，并在高温下熔化，使铂族金属富集在贱金属中，

收稿日期：2018-07-13
基金项目：江苏省高校自然科学研究重大项目(16KJA43007)、江苏省大学生创新创业训练计划项目(201811463028Y)、江苏理工学院品牌专业。
第一作者：贡 洁，女，博士，讲师，研究方向：资源再生利用。E-mail：HuDieMeng924@163.com
*通讯作者：童 霏，男，博士，讲师，研究方向：贵金属资源再生。E-mail：tongfei@jsut.edu.cn

用传统方法回收铂族金属并利用。对于固体废料，可以直接混合和冶炼材料、捕集剂和造渣剂[3]。对于液体废物，使捕集剂和待处理废液粘结成球，然后干燥和熔炼。火法富集法具有广泛的应用范围，特别是对铂金属含量较少的废催化器的处理。火法富集技术主要采用铁、铜、铅、镍和硫作为捕集剂，包括铅捕集、铜捕集[4]、铁捕集[5]、氯化气相挥发法[6]、还原-磨选法[7]等。但火法富集技术能耗较高，且操作过程中会产生烟尘环境污染。而湿法富集技术采用酸浸法和碱浸法处理铂族金属废料，以离子的形式将铂族金属和贱金属转化为溶液[8]，使铂族金属和贱金属分离，达到富集铂族金属的目的，此过程不会形成额外的环境污染。主要包括了置换-还原沉淀法[9]、溶剂萃取法[10]、离子交换法[5]和吸附分离法[11]。

三元催化器主要由活性物质和载体组成[12]。活性物质主要是铂(Pt)、钯(Pd)和铑(Rh)。载体材料一般为 γ-Al_2O_3 和陶瓷堇青石两种。本实验选用的是蜂窝状硅藻土陶瓷载体催化器，含有铂、钯和少量铑，研究从其中中提取、分离精炼钯的工艺技术。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

原料：废三元催化器购自江苏某汽车拆解企业，形态为去除了外壳的蜂窝陶瓷状产品。

试剂：盐酸、硝酸、乙二胺四乙酸二钠、碘化钾、丁二酮肟、三氯甲烷、氢氧化钠、氨水等化学试剂皆为分析纯。

仪器：752N 型紫外可见分光光度计、FW80 型粉碎机、电热恒温鼓风干燥箱、电子智能控温仪等。

1.2 实验步骤

1) 预处理：废催化器的预处理包括破碎研磨、初浸。破碎研磨成粉状使其达到均质化的目的，能够提高钯的浸出率，提高其回收效果。初浸的目的是除去废三元催化器的大部分贱金属杂质，有效提高钯的回收率。先取废三元催化器于粉碎机中粉碎 2 min 后成粉末状，再将浓盐酸稀释一倍得到 6 mol/L 的盐酸，于室温下搅拌初浸 2 h，液固比为 5:1 (mL/g)，过滤得滤渣，于电热恒温鼓风干燥箱中 60℃干燥 4 h，取出后磨碎备用。

2) 浸出：采用王水酸浸的方法，用盐酸和硝酸以 3:1 的体积比配制王水，取适量废催化器水浴加热浸出，使钯转入液相。过滤得滤液后进行赶硝、赶酸，将滤液在 90℃水浴加热蒸发近干，加入浓盐酸继续加热，如此反复多次少量地加入浓盐酸，当加入盐酸后不再产生红棕色气体即为赶硝终点，继续蒸发后加水 3 次，即能赶去大部分的游离盐酸。用单因素实验考察王水酸浸废催化器的最佳条件。

3) 萃取分离：用移液管移取 10 mL 的浸出液加入适量的丁二酮肟溶液(1%)，水浴加热，按一定相比加氯仿萃取钯，人工振荡一定时间，静置分液，上层萃余液含金属铂，下层萃取液含金属钯，实现铂钯分离，通过分光光度法测得有机相中金属钯的含量。萃取液再用 NaOH 反萃，振荡分液后得到含钯的溶液，通过分光光度法测得水相中金属钯的含量。通过一系列的单因素变量实验分别考察萃取和反萃的最佳条件。

4) 钯的精炼：将含钯反萃加盐酸中和，向含钯料液中边搅拌边加入浓度为 14 mol/L 的氨水，直至溶液的 pH 值达到 8~9，有肉红色沉淀生成。加热溶液到 80℃，肉红色沉淀消失，生成浅色的二氯四氨配亚钯溶液。氨水络合后，边搅拌边缓慢滴加浓盐酸，直至 pH 调整到 1~1.5，生成黄色沉淀，过滤后滤渣反复洗涤 3 次，黄色沉淀用沸水浆化，在搅拌下缓慢滴入水合肼还原，观察现象直至溶液清亮。过滤，蒸馏水反复洗涤后置于烘箱内 60℃恒温干燥 4 h 得到海绵钯，钯质量分数在 99%以上。

1.3 溶液中钯的碘化钾分光光度法测定

1.3.1 酸浸阶段钯的测定

钯的测定：1 g 的废料用 10 mL 的王水水浴加热溶解后过滤，滤液经赶硝、赶酸后得待测液。将含钯的待测溶液转入比色管中并定容至 25 mL，摇匀后取 3 mL 于另一比色管进行测定，加 5 mL 2% EDTA 溶液，2 mL 20% 碘化钾溶液，用蒸馏水稀释至刻度线，摇匀后静置 10 min。以空白溶液为参比，在 406 nm 波长处测定吸光度。

标准曲线的绘制：取 7 支 25 mL 比色管，分别加 0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 和 6.00 mL 的 10×10^{-6} 钯标准溶液，加 5 mL 2% EDTA 溶液，2 mL 20% 碘化钾溶液，用蒸馏水稀释至刻度线，摇匀后静置 10 min，在 406 nm 波长处测定吸光度 A，绘制所得标准曲线线性相关系数(r)＞0.9999。

1.3.2 萃取阶段钯的测定

钯的测定：将萃取后的氯仿收集在 250 mL 的锥形瓶中，水浴蒸干，加入体积比为 1:1 的硫酸与硝酸的混合物 10 mL 蒸发至冒白烟，反复加蒸馏水蒸发 3 次，最后加适量蒸馏水，冷却后过滤，所得

滤液转入比色管并稀释至 25 mL 刻度线，此后的测定操作与 1.3.1 待测液的处理相同。标准曲线也应经过萃取，按如上分析步骤同样显色。

2　结果与讨论

2.1　王水酸浸废催化器最佳条件的考察

2.1.1　王水用量对钯浸出的影响

取盐酸和硝酸以 3:1 的体积比混匀配成王水，现配现用。称取 1.0000 g 经预处理的废三元催化器 6 份，分别加入 6、8、10、12、14、16 mL 的王水，以不同的液固比在 70℃下水浴加热 2.5 h。浸出结束后，取浸出液测定钯的含量，并计算浸出量。液固比与钯浸出量的关系如图 1 所示。由图 1 可见，液固比<10 时，钯的浸出量随固液比的增大而增大。液固比=10 时，钯已基本完全浸出。液固比>10 时，随着液固比的增大钯的浸出量波动不大。考虑到浸出效果和节约试剂，选择液固比为 10:1。

2.1.2　温度对钯浸出的影响

同 2.1.1 称取 6 份废三元催化器样品，加入 10 mL 王水，分别在 30、50、60、70、80、90℃下水浴加热 2.5 h。浸出完成后，取浸出液测定钯含量并计算浸出量，温度与钯浸出量的关系如图 2 所示。由图 2 可见，温度低于 70℃时，钯的浸出量随温度的升高而增大。当温度为 70℃时，钯已基本完全浸出。温度大于 70℃时，钯浸出量随温度的升高反而减少，原因是温度过高时会溅出少量溶液，造成损失，故确定 70℃为最佳的浸出温度。

2.1.3　浸出时间对钯浸出的影响

铜铅称取 6 份三元催化器样品，均加入 10 mL 的王水，在 70℃下水浴分别加热 1、1.5、2、2.5、3、3.5 h。浸出完成后，测定钯含量、计算浸出量。浸出时间与钯浸出量的关系如图 3 所示。由图 3 可见，水浴加热少于 2.5 h 时，钯的浸出量随时间的延长而增大。当加热到 2.5 h 时，钯已基本完全浸出。加热时间超过 2.5 h 后，钯浸出量随时间的延长波动不大，故确定 2.5 h 为最佳的浸出时间。

由上述结果可以看出，采用王水浸出钯的最佳实验条件为：液固比 10:1，温度 70℃，溶解 2.5 h。大量研究数据表明，王水酸浸的方法对钯的浸出率高达 99%以上，表 1 为 4 组最佳浸出条件下的测定结果。根据表 1 结果确定，选用的废三元催化器中钯含量为 283.96 μg/g。

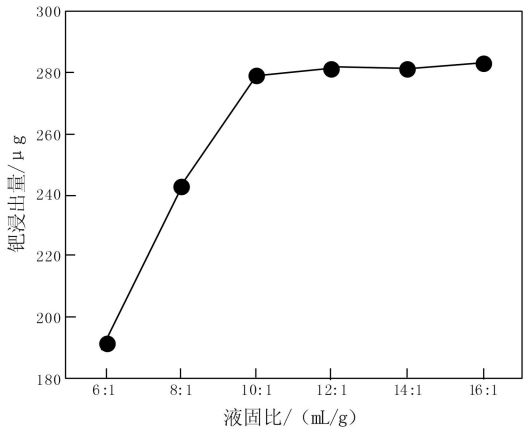

图 1　不同液固比对钯浸出的影响。

Fig.1 Effect of ratio of liquid/solid on Pd leaching amount

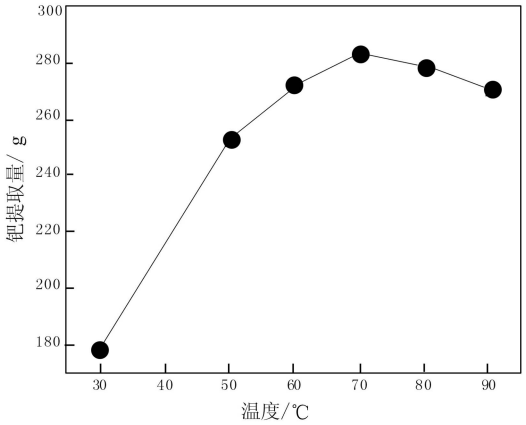

图 2　温度对金属钯浸出的影响

Fig.2 Effect of temperature on Pd leaching amount

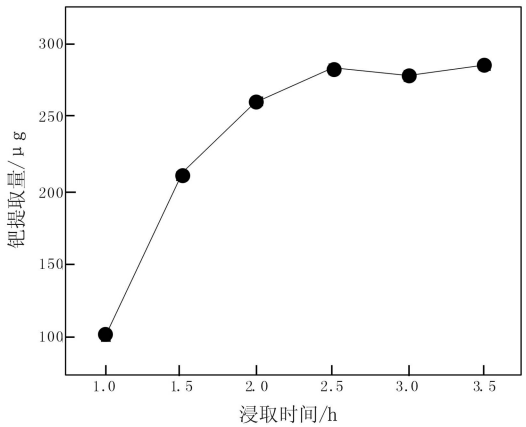

图 3　浸出时间对金属钯浸出的影响

Fig.3 Effect of leaching time on Pd leaching amount

表 1　废催化器中钯的含量

Tab.1 Content of Pd in waste catalytic converter

序号	1	2	3	4
原料质量/g	1.0001	1.0009	1.0005	1.0003
吸光度	0.130	0.128	0.131	0.130
ω(Pd)/(μg/g)	283.54	281.09	287.68	283.54
$\bar{\omega}$(Pd)/(μg/g)	283.96			

2.2 钯萃取条件

2.2.1 丁二酮肟用量对萃取钯的影响

在赶硝、赶酸后期加蒸馏水约至原料固液比为1:10，此时料液钯的质量浓度为 28.35 μg/mL，取 6 份 10 mL 料液置于 50 mL 的烧杯中，分别滴入 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.5 mL 的丁二酮肟溶液(1%)，水浴加热到 70℃后移入分液漏斗，加入 14 mL 的氯仿，振荡混相 7 min，考察丁二酮肟用量对钯萃取率的影响。萃取完成后，静置分层，取下层萃取液测定钯量。丁二酮肟用量与钯萃取率的关系如图 5 所示。由图 4 可见，钯萃取率随着丁二酮肟溶液(1%)用量的增加而逐渐升高，当丁二酮肟溶液用量达到 0.8mL 时，萃取已基本达到平衡，当丁二酮肟用量超过 0.8 mL 时，钯萃取率波动不大，故确定丁二酮肟的最佳用量为 0.8 mL。

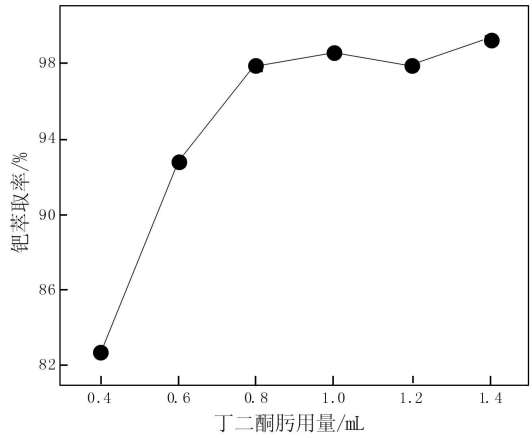

图 4 丁二酮肟用量对钯萃取率的影响

Fig.4 Effect of amount of dimethylglyoxime on Pd extraction amount

2.2.2 萃取温度对萃取钯的影响

按照 2.2.1 的操作，取 10 mL 料液 6 份，均滴入 0.8 mL 的丁二酮肟溶液(1%)，分别水浴加热到 40、50、60、70、80、90℃，后加入 14 mL 氯仿，振荡混相 7 min，考察萃取温度对钯萃取率的影响，结果如图 5 所示，由图 6 可见钯萃取率随着萃取温度的升高而逐渐升高，当温度达到 70℃时，萃取已基本达到平衡，当温度超过 70℃时，钯萃取率的波动不大，故确定最佳萃取温度为 70℃。

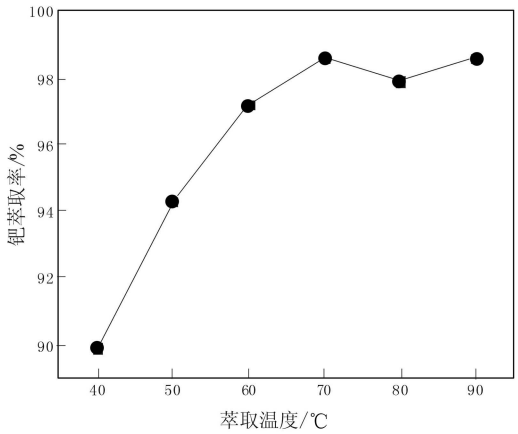

图 5 温度对钯萃取率的影响

Fig.5 Effect of temperature on Pd extraction amount

2.2.3 混相时间对萃取钯的影响

按照 2.2.1 的操作，取 10 mL 料液 6 份，均滴入 0.8 mL 的丁二酮肟溶液(1%)，水浴加热到 70℃，后加入 14 mL 的氯仿，分别振荡混相 3、4、5、6、7、8 min，考察萃取时间对钯萃取率的影响。结果如图 6 所示，钯萃取率随着萃取时间的增加而逐渐升高，当萃取时间达到 7 min 时，萃取已基本达到平衡，当萃取时间继续延长时，钯萃取率随时间的延长波动不大，故确定最佳萃取时间为 7 min。

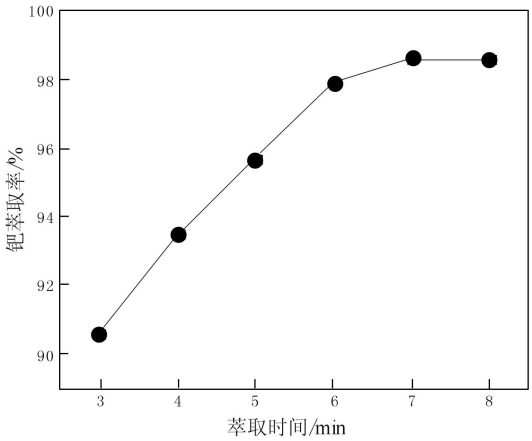

图 6 时间对钯萃取率的影响

Fig.6 Effect of time on Pd extraction amount

2.2.4 有机相与水相体积比(V(O)/V(A))的影响

按照 2.2.1 的操作，取 10 mL 料液 6 份，均滴入 0.8 mL 的丁二酮肟溶液(1%)，水浴加热到 70℃，后分别加入 6、8、10、12、14、16 mL 氯仿，振荡混相 7 min，考察相比 V(O)/V(A)对钯萃取率的影响。结果如图 7 所示，钯萃取率随着有机相和水相的体积比的增大而逐渐升高，当相比 V(O)/V(A)增至 7:5 时，萃取已基本达到平衡，当相比 V(O)/V(A)继续增大时，钯萃取率增加的幅度不大，为节省试剂用量，故确定最佳相比 V(O)/V(A)为 7:5。

2.3 NaOH 浓度对反萃钯的影响

取 60 mL 赶硝、赶酸后的料液在以下条件下萃取：加入 4.8 mL 的丁二酮肟溶液(1%)，水浴加热到 70℃，加入 84 mL 氯仿，振荡混相 7 min。萃取完毕后，取下层萃取液加不同浓度的 NaOH 溶液再进行反萃取，振荡混相 7 min，考察 NaOH 浓度对钯萃取率的影响。反萃完成后，静置分层，取反萃液测定钯量，结果如图 8 所示。由图 8 可见，钯反萃取率随着 NaOH 浓度的增加而逐渐升高，当 NaOH 浓度达到 8 mol/L 时，钯的反萃率达到最高。当 NaOH 浓度继续增大时，钯反萃取率反而随浓度的增加而下降，故确定 NaOH 溶液的最佳浓度为 8 mol/L。

根据以上单因素实验，确定了萃取钯的最佳实验条件为：丁二酮肟(1%)的用量为 0.8 mL/300 μg Pd(II)，萃取温度 70℃，萃取时间相比 V(O)/V(A)= 7:5，混相时间为 7 min，反萃时 NaOH 的浓度为 8 mol/L，在此条件下进行钯的萃取，萃取率能达到 97.2%。

3　结论

本文进行了从陶瓷载体的三元催化器中提取钯研究，确定的工艺流程为：

1) 取废三元催化器于粉碎机中粉碎 2 min 成粉末状，再将浓盐酸稀释一倍得到 6 mol/L 的盐酸，于室温下搅拌初浸 2 h，液固比为 5:1，过滤得滤渣，于电热恒温鼓风干燥箱中 60℃干燥 4 h 后备用。实验证明，经过初浸的废催化器回收效果更为理想。

2) 采用王水酸浸的方法浸出钯，王水浸出的最佳条件是液固比为 10:1，水浴加热温度为 70℃，加热溶解 2.5 h，此方法对钯的浸出率可达 99%以上。

3) 采用丁二酮肟-氯仿萃取体系从料液中萃取钯，然后用 NaOH 溶液从萃取液中反萃取钯，实现铂钯分离，通过分光光度法测得有机相中钯的含量。萃取钯的最佳实验条件是：丁二酮肟(1%)的用量是 0.8 mL/300 μg Pd，萃取温度 70℃，萃取相比 V(O)/V(A)=7:5，混相时间为 7 min，反萃时 NaOH 的浓度为 8 mol/L，此条件下进行钯的萃取，其余金属杂质不被萃取，萃取率能达到 97.2%。

4) 含钯的反萃液，酸化，用氨水络合，加浓盐酸生成二氯二氨络亚钯沉淀，沉淀用沸水浆化，最后用水合肼还原得到海绵钯。

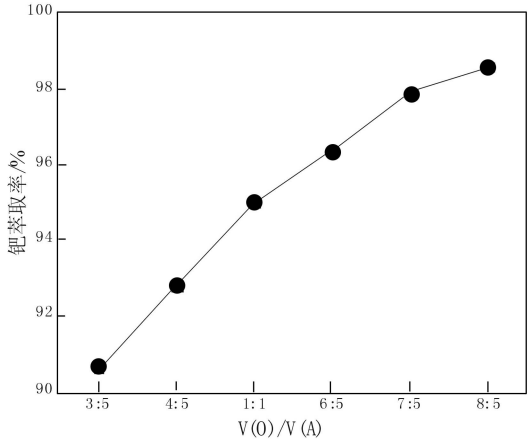

图 7 相比 V(O)/V(A)对钯萃取率的影响

Fig.7 Effect of V(O)/V(A) ratio on Pd extraction amount

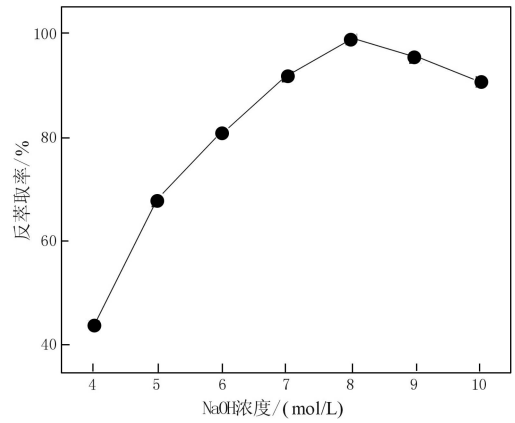

图 8　NaOH 浓度对钯反萃率的影响

Fig.8 Effect of concentration of NaOH on Pd reextraction amount

5) 实验证明，本工艺流程中钯的回收率可高达 94%以上，适用于回收陶瓷载体的废三元催化器，适于处理的废催化器的钯含量在 0.0*x*%以上。若废催化器的钯含量更低，需要进一步的探讨富集、提取铂族金属的方法。

参考文献：

[1] MOUZA A A,PEOLIDES C A AND PARAS S V. Utilization of used auto-catalytic conversions in small countries[J]. The greek paradigm, resources, conservation and recycling, 1995, 15: 95-110.

[2] 陈锦嫦, 冯晓华. 试论贵金属的二次回收[J]. 科技创新导报, 2014(35): 113.

[3] 付光强, 范兴祥, 董海刚, 等. 贵金属二次资源回收技术现状及展望[J]. 贵金属, 2013, 34(3): 75-81.

[4] PARAJULI D, HIROTA K, INOUE K. Trimethylamine-modified lignophenol for the recovery of precious metals[J].Industrial & engineering chemistry research, 2009,48(23): 10163-10168.

[5] 范兴祥, 董海刚, 付光强,等. 还原-磨选法从汽车尾气失效催化剂中富集铂族金属[J]. 稀有金属, 2014, 38(2): 262-269.

[6] 潘贵, 邵京明, 钱虎, 等. 金精矿焙砂氯化挥发多元素综合提取新技术研究[J]. 世界有色金属, 2017(23): 230-232.

[7] 张正红. 粗铂中钯的分离方法[J]. 化工矿物与加工, 2002(7): 17-19.

[8] 王明. 从废催化器中综合回收铂、铝的工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.

[9] 韩守礼, 吴喜龙, 王欢, 等. 从汽车尾气废催化器中回收铂族金属研究进展[J]. 矿冶, 2010(2): 80-83.

[10] 张辽宁. 一种新型双环类萃取剂的合成及萃取性能研究[D]. 济南: 济南大学, 2014.

[11] WANG M, TAN Q, CHIANG J F, et al. Recovery of rare and precious metals from urban mines: A review[J]. Frontiers of environmental science & engineering, 2017, 11(5): 1.

[12] 梁红, 叶代启. 催化器制备工艺对机动车尾气净化效果的影响[J]. 广东化工, 2001(4): 38-41.