

从废氧化铝载体催化剂中回收铂的研究现状

汪凌松, 董海刚, 张纯熹, 吴跃东, 赵家春, 王建强*

(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 云南贵金属实验室有限公司, 昆明 650106)

摘 要: 废氧化铝载体铂催化剂具有极高的价值, 从废催化剂中回收铂意义重大。综述了从废氧化铝载体铂催化剂中回收铂的技术现状, 并对主要回收工艺存在的优缺点进行了评述。湿法工艺存在难以处理复杂物料和综合利用废液等问题, 火法工艺存在对设备要求高和造渣方法局限等问题, 尚未大规模工业应用。未来废催化剂数量庞大且成分愈发复杂, 开发更加高效清洁的回收工艺是未来的主要发展趋势。

关键词: 氧化铝载体; 废催化剂; 铂; 回收

中图分类号: TF833 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)S1-0056-07

Progress in recovery of platinum from alumina supported spent catalyst

WANG Lingsong, DONG Haigang, ZHANG Chunxi, WU Yuedong, ZHAO Jiachun, WANG Jianqiang*

(State key Laboratory of Advanced Technology of Comprehensive Utilization of Platinum Metals,

Kunming Institute of Precious Metals, Yunnan Precious Metals Laboratory Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: With regard to the high content of platinum in alumina supported spent catalyst, it is essential to recover platinum from alumina supported spent catalyst. In this paper, the technical status of platinum recovery from waste alumina supported platinum catalyst is reviewed, and the advantages and disadvantages of the main recovery processes are discussed. Hydrometallurgical process is difficult to deal with complex materials and comprehensive utilization of waste liquid. Pyrometallurgical process is limited by equipment and slag-making methods, so it has not been applied in large-scale industry. Considering the large quantity and complex composition of waste catalysts in the future, it is considered that the development of more efficient and clean recovery process is the main development trend in the future.

Key words: alumina supported; spent catalyst; platinum; recovery

铂具有低反应性、高耐腐蚀性和优良的催化性能, 常被用于制造炼油、石化和汽车工业等与的催化剂^[1]。铂催化剂在工业中有不同的应用, 包括提高重整装置的辛烷值、减少汽车工业中的有毒气体等^[2]。但世界铂金属资源分布极为不均, 主要分布在南非、俄罗斯、津巴布韦等地, 我国铂金属资源极度匮乏, 对外依存度高达 90%^[3]。从二次资源中回收铂的最大来源之一是工业废催化剂。

催化剂在使用的过程中随着使用时间的增长, 其活性会不断降低甚至全部丧失, 而不得不更换催

化剂^[4], 通过回收废催化剂中的铂, 将会一定程度上解决铂资源的需求, 此外也可以减少危险废物和处理部分残留物^[5]。在现有的工业催化剂中, 氧化铝是一种常用的催化剂载体, 分为 γ - Al_2O_3 和 α - Al_2O_3 等类型。截至 2020 年, 我国氧化铝载体催化剂用量每年超过 6000 t, 主要应用在炼油化工工程中的连续重整^[6]等技术中, 在移动床丙烷脱氢反应中, 球形 Pt-Sn-K/ Al_2O_3 催化剂也已成功实现了工业应用^[7]。我国每年产生氧化铝载体废料 5000 t, 含铂族金属总量约 10 t。根据氧化铝载体催化剂的特性,

收稿日期: 2023-06-25

基金项目: 云南贵金属实验室科技计划项目(YPML-2022050235)

第一作者: 汪凌松, 男, 硕士研究生; 研究方向: 贵金属冶金; E-mail: lingsongw@126.com

*通信作者: 王建强, 男, 博士, 正高级工程师; 研究方向: 贵金属资源开发利用; E-mail: wjq@ipm.com.cn

从废氧化铝载体催化剂中回收铂的主要流程分为原料预处理和铂的富集，废氧化铝载体催化剂中铂的

富集主要分为湿法和火法工艺。其主要的工艺流程如图 1 所示。

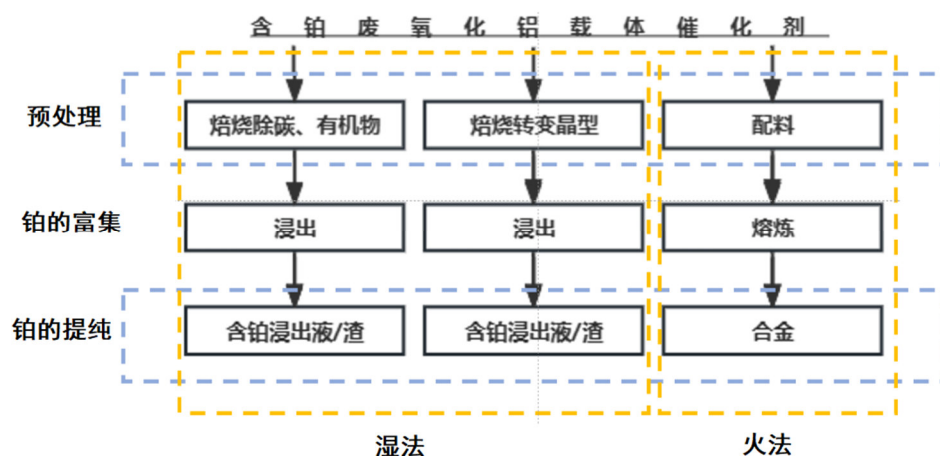


图 1 废氧化铝载体催化剂回收主要工艺流程

Fig.1 Main process flow of waste alumina carrier catalyst recovery

1 原料预处理

氧化铝载体催化剂常用于石油化工等行业，使用后进行回收，催化剂内包含大量的碳和有机物，会影响铂富集，需要预处理。同时氧化铝载体晶体类型和相性质也会改变，对铂富集方法选择产生较大影响。对原料预处理主要包含焙烧除碳和焙烧转变晶型两种目的。

1.1 焙烧除碳

氧化铝载体催化剂在使用过程中会产生大量积炭，降低催化剂的活性。废催化剂表面的积炭含量约 5%~10%，会在富集铂过程妨碍载体溶解并导致溶液的污染。为降低渣率，提高铂富集率，大多采用氧化焙烧的方式除碳。

1.2 焙烧转变晶型

回收的氧化铝载体主要分为 γ - Al_2O_3 和 α - Al_2O_3 等类型，由于 α - Al_2O_3 具有硬度大、耐高温、耐腐蚀的特点^[10]，难以被溶解，采用焙烧转变氧化铝的晶型或变为更易溶解的盐类。

2 湿法富集工艺

利用湿法工艺从废氧化铝载体催化剂中回收铂，主要是将催化剂全部或部分溶解，然后从溶液或不溶渣中回收铂，通常的方法包括载体溶解法、活性组分溶解法和全溶解法等。

2.1 载体溶解法

载体溶解法是利用载体与活性组分化学性质的

差异，在一定条件下用酸或碱溶解氧化铝载体，将铂富集在不溶渣中，再从从不溶渣中回收铂。该方法处理的氧化铝载体主要以 γ - Al_2O_3 载体为主，部分混有 α - Al_2O_3 载体。

采用酸溶解氧化铝载体时，可以使用硫酸进行常压或加压浸出，反应为：



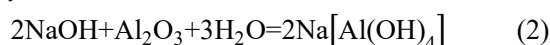
Lee 等^[8]选择用硫酸溶解 γ - Al_2O_3 载体以及 γ - Al_2O_3 载体、 α - Al_2O_3 载体的混合物，研究溶解温度、时间、硫酸浓度和固液比对载体溶解的影响。该法先焙烧除去碳和硫，后加入硫酸溶解氧化铝载体，从不溶解的渣中富集铂，在基体溶解结束后，用铝粉置换分散在硫酸溶液中的部分铂。研究表明，于 600 °C 焙烧 30 min 后，在硫酸溶液浓度 6 mol/L，浸出温度 100 °C，溶解时间 2~4 h 和固液比 220 g/L 的条件下该法可回收 99% 的铂和副产品硫酸铝。Kim 等^[9]的研究表明由 γ - Al_2O_3 相组成的 R-134 催化剂的溶解度高于含有 γ - Al_2O_3 和 α - Al_2O_3 混合物的 AR405 催化剂。

谭明亮等^[10]用硫酸对 γ - Al_2O_3 载体的 Pt-Re 催化剂进行选择溶解，将废氧化铝载体催化剂于 500 °C 焙烧 3 h，再用 20% 硫酸溶解，并加入硫酸亚铁抑制活性铂浸出，载体溶解率高且铂溶解率为 0.8%。赵雨等^[11]用硫酸加压溶解 γ - Al_2O_3 载体，焙烧除碳后，使用硫酸加压浸出，大量减少硫酸用量且加快浸出时间。同时，加入 TiCl_3 能抑制铂溶解，载体溶解效率好，且分散到溶液中的铂浓度可降低至 0.0005 g/L 以下。结果表明，当反应温度 130 °C、

压力 0.441 MPa, 采用 30%硫酸加压溶解 4 h, 氧化铝载体溶解效率最好。

用酸溶解载体的优点是硫酸可以很好的溶解氧化铝载体, 回收效率高、价格成本低, 副产品也可出售; 缺点是难以处理复杂物料, 当物料中存在 α - Al_2O_3 的形式时, 由于 α - Al_2O_3 具有硬度大、耐高温、耐腐蚀的特点^[12], 导致难以被溶解, 造成铂回收率降低, 同时酸溶法流程长且操作复杂。

由于氧化铝是两性氧化物, 因此也可以通过碱浸的方式溶解载体回收铂。碱浸时可采用氢氧化钠作为浸出剂, 将氧化铝载体溶解为铝酸钠, 其反应式为:



王欢等^[13]用碱加压溶解失效重整催化剂中的 γ - Al_2O_3 载体并探究最佳工艺条件, 结果表明氢气和甲酸钠可以很好的抑制铂的溶解, 在 180 °C 的条件下, 以碱料比为 1.2:1, 保温 2 h 并加入甲酸钠, 可以使载体溶解率大于 98%, 且铂不分散。

用碱溶解载体的优点是铂的富集倍数更高, 工艺流程较短; 缺点是对于高含量的含铂物料进行处理时较为困难。

采用载体溶解法回收铂的工艺优点是铂的回收效率高, 技术较为成熟, 但所回收的组分铂相对于载体氧化铝的含量较小, 溶解全部载体回收铂的方式不仅导致载体被破坏不能重复使用, 试剂用量大, 废水处理困难。

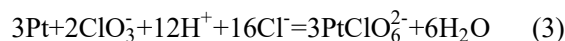
2.2 活性组分溶解法

活性组分溶解法主要是以将催化剂中的铂溶解, 而载体保留在渣中的形式进行分离, 再从浸出液中回收铂的方法。传统的活性组分溶解法常利用王水溶解铂。Pulleng^[14]和 Utomo 等^[15]都采用这种方式回收废氧化铝载体催化剂中的铂。Pulleng 等在 90 °C 下加热 1 h 并不断搅拌溶解废氧化铝载体催化剂, 能够很好的将贵贱金属溶解, 再利用树脂法从溶液中提取铂, 结果表明功能化的 Merrifield 树脂可有效从废催化转化器中同时回收铂和贱金属。Utomo 等利用超声的强化手段, 加强铂浸出, 结果表明, 超声频率越高, 由于超声对 Pt 的搅拌作用越强, Pt 的回收率越大。

除传统的王水溶解法外, 现有工艺主要将铂通过酸和氧化剂进行溶解, 载体保留在渣中进行分离, 其中氧化剂可以将铂族金属溶解成离子态。铂的离子状态又取决于氢离子和氯离子的浓度以及温度, 因此几种工艺都是基于盐酸浸出^[16], 并加入氧化

剂, 如氯酸盐、次氯酸盐、高氯酸、过氧化氢、溴酸盐、硝酸盐和氯水^[17]等。以氧化铝为载体的催化剂中, α - Al_2O_3 通常不溶于酸, 在生产实验过程中, 常采用焙烧的方式将载体晶型转变, 随后浸出铂。

当氧化剂为 NaClO_3 时, 铂在溶液中的反应为:



郑远东等^[18]对于以 α - Al_2O_3 为载体的催化剂, 在箱式电阻炉中于 550~650 °C 对催化剂进行焙烧, 将焙烧后的物料置于搪瓷反应釜内用盐酸和 NaClO_3 浸出铂, 铂浸出率大于 97%, 渣率在 80% 左右, 固液分离后, 大部分铂和少量反应生成的 AlCl_3 进入滤液, 随后采用离子交换法回收铂。该工艺避免了铂分散, 流程短、设备简单且能耗较低, 但在盐酸介质中, NaClO_3 会和 H^+ 反应产生氯气, 带来安全隐患。

Paiva^[19]和丁云集^[20]都选用 H_2O_2 作为氧化剂, 在 HCl 条件下浸出铂, 将 γ - Al_2O_3 焙烧为较难溶解的 α - Al_2O_3 。Paiva 的研究表明在盐酸浓度为 11.6 mol/L, 加入 1% 的过氧化氢, 液固比 2 L/kg 时, 浸出 3 h, 铂回收率 98%。丁云集的研究表明在盐酸浓度 1.0 mol/L, NaCl 浓度 5.0 mol/L, 加入 10% 的 H_2O_2 , 液固比 1:5 g/mL 时, 于 90 °C 条件下浸出, 铂的回收率 95.7%。该方法大幅提高了铂族金属的回收率, 并最大限度地减少铝的共溶解。

张锦云等^[21]对失效丙烷脱氢催化剂中回收铂的除碳工艺进行了研究, 对高碳型 α - Al_2O_3 载体催化剂进行通氧强化燃烧, 除去废催化剂中的炭和有机物, 随后在利用盐酸和 NaClO_3 溶解铂, 过滤分离后采用萃取回收铂。结果表明, 该催化剂经过 900 °C, 通氧流量 6~13 L/min, 6 h 的 6 段动态热处理后, 铂直收率 90%, 但由于铂被载体和炭包裹, 导致粉碎难度大且铂的损失率高, 同时炭也无法完全脱除, 需要进一步的研究。

在铂的精炼提纯过程中, 通常需要将铂溶解, 活性组分法能够缩短工艺流程、避免铂的分散, 且该法对设备的要求较低, 具有很好的经济效益。但其缺点是, 在盐酸介质中利用氧化剂溶解铂虽然能达到溶解铂的目的, 但产生的氯气难以处理, 同时该法不溶渣数量较多, 部分铂会被载体和积炭包裹, 难以参与到浸出反应过程中, 导致浸出率不高。

2.3 全溶解法

全溶法实质上是选择性浸出铂和溶解载体的综合, 通常是将催化剂中铂及载体全部溶解, 然后从浸出液中分离回收铂。杨志平等^[22]采用全溶法从 γ -

Al₂O₃载体废催化剂中回收铂和铑,将废铂铑催化剂氧化焙烧后,以 Na₂CO₃ 为浸出剂,用量为料重的 5%, 温度 95 ℃, 液固质量比为 3:1, 时间 1 h, 浸出铑, 此时铂不溶解进入渣中, 随后采用全溶法, 将氧化铝载体和铂全部溶解, 最后采用树脂吸附回收铂。该法流程简单、消耗试剂少, 铂总回收率大于 99%, 全溶法工艺流程如图 1 所示。

全溶法在处理复杂物料且需要回收多种金属时, 具有分离简单、工艺流程简短等优点, 尤其能够很好的分离铂和铑, 同时能够解决载体溶解法和活性组分溶解法带来的铂分散和铂浸出不完全的问题, 铂直收率较高。但该法采用两次浸出, 试剂消耗量大, 同时浸出过程中会产生大量难以综合利用的废液, 使得成本大大增加。

对上述部分湿法回收废氧化铝载体催化剂中铂的优缺点进行总结, 如表 1 所列。

表 1 湿法回收催化剂中铂优缺点

Tab.1 Advantages and disadvantages of hydrometallurgy recovery of platinum from waste catalyst

工艺方法	酸/碱	强化手段	预处理	优点	缺点	参考文献
载体溶解法	H ₂ SO ₄	常压	焙烧除碳	成本低	铂易分散	[8-10]
	H ₂ SO ₄	加压	焙烧除碳	回收率高	设备要求高	[9]
	NaOH	加压	焙烧除碳	富集倍数高、工艺流程短	后续分离困难	[11]
活性组分溶解法	HCl+H ₂ O ₂	常压	焙烧转变晶型	回收率高、铝共溶解少	流程复杂、工艺成本高	[17-18]
	HCl+NaClO ₃	常压	焙烧转变晶型	流程短、设备简单、铂不分散	易产生氯气	[16, 19]
	王水	常压、超声	焙烧转变晶型	溶解效果好	设备腐蚀严重	[12-13]
全溶法	H ₂ SO ₄ +HCl+H ₂ O ₂	常压	焙烧除碳	流程简短、回收率高	试剂消耗量大、废液多	[20]

综上, 湿法回收工艺较为成熟, 国内外许多公司已进行相关工业化应用, 但湿法多步骤操作会产生大量的液体和固体废物, 使该过程耗时、昂贵, 有时还有毒。针对现有物料还存在处理能力单一、规模较小等问题, 需要不断优化工艺流程, 通过加压、微波、超声等各种强化手段, 加强浸出过程, 避免铂回收过程的分散。

3 火法富集工艺

相对于湿法工艺来说, 火法具有处理量大、原料适应性强、富集率较稳定等优点, 现阶段国内外的研究主要采用的火法主要有金属捕集法和高温氯化法。

3.1 金属捕集法

金属捕集法作为最常用的回收铂族金属的方法, 已

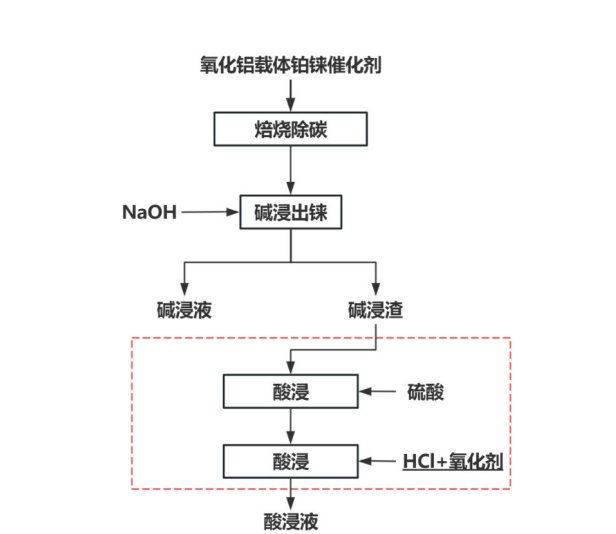


图 2 全溶法工艺流程

Fig.2 Total solution process flow

经在许多公司如优尼科(Umicore)、庄信万丰(Johnson Matthey)和 Nippon PGM 等得到应用^[23]。该法主要是将废催化剂与助熔剂、捕集剂和还原剂混合, 然后在高温等离子炉、电弧炉或感应炉中进行高温(通常在 1000 ℃以上)熔炼, 在该过程中, 物料中的铂族金属和捕集剂形成合金, 而载体和熔剂一同进入渣相实现分离与富集的目的^[24]。其通常采用的工艺流程如图 3 所示。由图 3 可知, 金属捕集法通过改变捕集剂、造渣剂和还原剂的配比, 达到控制渣型的目的, 尽可能让更多的贵金属进入合金相, 随后进行分离。目前, 常用的金属捕集法包括钨捕集、铜捕集、铁捕集等, 而铅捕集, 因其对环境污染较为严重, 已几乎被淘汰。

钨是两种以上贱金属硫化物的共熔体, 钨捕集多应用于一次资源矿物提取贵金属。原生铂矿或伴生铂族金属的硫化铜镍共生矿的浮选精矿熔炼时,

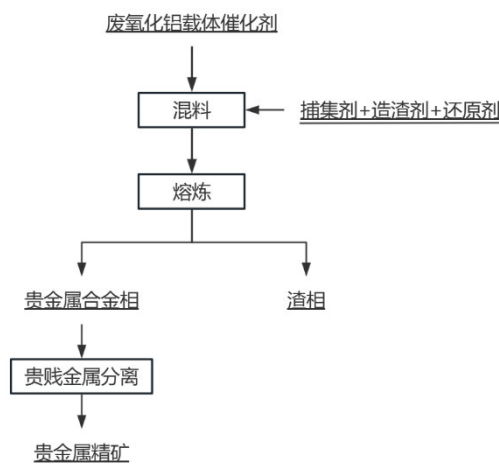


图 3 金属捕集法工艺流程

Fig.3 Metal trapping process

其中的铂会富集在镍铜铈中，且富集率较高，在渣中没有化学损失。陈景^[25]认为铈可以捕集铂的原因是熔铈具有类金属的性质，当熔渣的粘度越小，流动性越高时，铈捕集效果越好。张发志等^[26]以镍铈为捕集剂，加入氧化钙、二氧化硅和含铂废催化剂混合后，在 1400~1450 °C 熔炼，使铂被捕集于熔融态的金属铈中。实验结果表明，废石油化工催化剂 600 g、氧化钙 1587.6 g、二氧化硅 1323.0 g、镍型催化剂 5400 g 时，1450 °C 熔炼 1 h，铂的捕集率可达到 99.22%。但镍为有毒重金属，且在熔炼过程中会不断的产生二氧化硫污染环境。

铜捕集法通常采用在电弧炉或感应炉中进行，以铜粉、CuO 或 CuCO₃ 作为捕集剂，熔炼后得到合金^[27]。董海刚等^[28]将金属捕集剂、废氧化铝载体催化剂、含钙熔剂、含锰熔剂和还原剂按设定比例混合，在 1250~1400 °C 熔炼，渣金分离后，分别得到熔炼渣和含铂族金属的金属相，实施例表明铂回收率 99.7% 以上。王帅^[29]等将铜捕集剂、氧化铝基废催化剂、含镁熔剂、含锰熔剂和还原剂按设定比例混合熔炼加入电炉中，按照(Al₂O₃ 65%，MgO 25%，MnO 10%)分别配加氧化镁、碳酸锰造渣，熔炼温度 1350 °C，冶炼时间 120 min，分离得到含铂金属相和炉渣，最终铂回收率 99.6%。

铁捕集技术因环境友好、回收率高等优点也成为研究的热点。吴晓峰^[30]等以铁为捕集剂，钠盐为造渣剂，在 1100~1450 °C 捕集氧化铝载体石化催化剂中铂族金属，当以 2.5 g 氧化铝载体石化催化剂(含铂 2200 g/t)为原料，加入 25 g 铁氧化物，5 g 碳粉，25 g 钠盐混匀熔炼三十分钟，铂的回收率可达到 98.24%。该方法能避免硅铁合金生成，但钠盐对冶

炼炉衬侵蚀严重。

除了传统的铈、铜、铁捕集等方式以外，绿色无毒的金属铋也被尝试用作捕集剂回收铂。金属捕集法从废氧化铝载体催化剂中回收铂族金属的关键在于造渣方法，但由于各种晶型的氧化铝在熔炼的过程中会转变为高熔点的 α-Al₂O₃，导致现有的造渣方法中熔炼的操作难度和能耗较高，同时需要消耗大量熔剂造渣，尚未具有良好的经济效益。

对上述各种金属捕集法回收废氧化铝载体催化剂中铂的优缺点进行总结，如表 2 所列。

表 2 金属捕集法回收催化剂中铂优缺点

Tab.2 The advantages and disadvantages of metal trapping method for recovery of platinum in catalysts

捕集方法	优点	缺点
铅捕集	操作简单、冶炼温度低、后续精炼工艺简单	环境污染严重
铈捕集	熔炼温度低、操作简单	产生 SO ₂ 污染环境
铜捕集	回收率高、熔炼温度低	工艺周期长
铁捕集	环境友好、回收率高	熔炼温度高、溶解难度大
铋捕集	绿色无毒	成本较高

等离子熔炼法是金属捕集法中得到广泛工业运用的一种工艺。将催化剂放入极高温度的等离子炉中熔炼，产生炉渣和铁熔体，铁熔体捕集了废催化剂中的铂族金属。熔炼后，渣与金属相之间的密度差别大而分离较好^[31]。

Chiang 等^[32]以氧化铝载体催化剂作为原料，利用热等离子体气化技术处理，将样品放入石墨坩埚中于 1500 K 烧结 2~3 h，并在交流等离子体条件下将氧化铂还原为铂，该法方便、高效。

等离子熔炼法富集比大、流程简短、生产效率高、无废水和废气污染，具有较大的发展潜力。但其熔炼温度高，对耐火材料要求高，且设备使用寿命短，限制其大规模应用，需进一步优化工艺。同时为了带来更好的经济效益并且减少能耗，通常会连续不断地运转熔炼炉，这需要更多的二次资源物料，也限制了其进一步发展。

3.2 高温氯化法

高温氯化法是利用铂族金属可以选择性的氯化形成可挥发的氯化物，随后采用冷凝聚集铂族金属，根据金属氯化物之间挥发性的差异，从而将铂族金属与载体分离的方法。黄昌海^[33]将铝基催化剂与碳粉混合、制团，在 800 °C 煅烧后，再采用氯气进行

高温氯化, 在 1050~1100 °C 下与氯气接触 1~3 h, 99% 以上的铂进入升华物中。虽然氯化法回收率高, 但其对设备要求高且氯气毒性大, 因此大规模应用较为困难。

4 其他富集工艺

除了湿法和火法工艺以外, 近年来还研究了火法湿法联合法、生物浸出法等。

4.1 火-湿法联合工艺

火法和湿法的联合工艺也能良好的实现铂的富集与回收, 如焙烧-浸出法等。焙烧-浸出法是指对物料进行焙烧处理, 将氧化铝载体转变为容易溶解的盐类, 再利用浸出将盐类溶解, 达到富集铂的目的并进行回收。

李红梅等^[34]对失效石油重整催化剂中回收铂和铑进行研究, 实验原料以 γ - Al_2O_3 载体为主。采用用碱熔融 γ - Al_2O_3 载体, 生成能够溶于水的 NaAlO_2 , 再从不溶渣中回收铂。在焙烧除炭后, 加入氢氧化钠焙烧, 随后水浸过滤, 同时在反应过程中加入水合肼和甲酸钠抑制铂的浸出。结果表明, 该法铂在浸出液而损失量为 0.59%。该法反应式为:



董海刚等^[35]采用铵盐焙烧, 将 γ - Al_2O_3 载体转化为易溶解的硫酸铝铵, 酸浸后富集铂。结果表明, 在 350 °C 下, 控制硫酸铵与废催化剂质量比为 7.5, 焙烧 5 h; 液固比 12.5, 浸出温度 80 °C, 硫酸初始浓度为 0.5 mol/L, 浸出 3 h, 铂富集 274 倍。

焙烧-浸出法的优点是能够很好的富集铂, 使得浸出过程中载体的溶解变得更为容易。但该法在焙烧过程中能耗较大, 且难以处理更为稳定的 α - Al_2O_3 载体催化剂, 当催化剂载体晶型变得复杂时, 对铂回收率具有较大的影响。

4.2 生物浸出法

除常规湿法工艺之外, 有部分学者研究了生物浸出法。Malekian 等^[36]以黑曲霉产生的草酸浸出以氧化铝为载体的炼油重整催化剂中的铂, 研究了生物浸出最佳条件。结果表明, 草酸可以作为铂生物浸出剂, 在矿浆浓度为 1%、pH 值为 0.5、温度为 70 °C 的条件下, 铂浸出率为 37%。用盐酸代替硝酸调节 pH 值, 浸出率 41%。Zhuang 等^[37]结果表明, 0.5 mol/L 草酸对铂浸出的效果更好, 温度升高有利于铂的溶出, 以 80 °C 浸出 5 h, 铂浸出率 75%。

生物湿法冶金主要是利用微生物及其代谢产物从固体材料中提取金属, 该方法也被认为比其他传

统的浸出方法更具成本效益且更加环保^[38]。但在回收废氧化铝载体催化剂中的铂时, 由于铂的化学活性较低, 且氧化铝在浸出条件下较易溶解, 会导致铂的回收率较低, 同时由于在产业化应用方面其菌种的生产和保存成本也较高, 现有技术仍不适合大规模产业化应用。

5 结语

从氧化铝载体废催化剂中回收铂能够有效减轻铂资源供求压力, 具有良好市场前景。目前, 对于以氧化铝为载体的废催化剂的回收工艺主要分为湿法工艺和火法工艺。湿法工艺作为主流工艺具有更好的净化效率、更低的能耗和更温和的工艺条件, 但废液难以综合利用、可处理催化剂类型较为局限。火法工艺因氧化铝载体在高温下会转变为更稳定、高熔点的晶型, 导致在熔炼过程中对于设备的要求高, 同时火法需要连续不断的运行熔炼炉, 需要有充足的二次资源。未来废催化剂数量庞大且成分复杂, 开发更加高效清洁的回收工艺是未来的主要发展趋势。

参考文献:

- [1] KOLBADINEJAD S, GHAEMI A. Recovery and extraction of platinum from spent catalysts: A review[J]. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, 2023, 7: 100327.
- [2] JHA M, LEE J, KIM M, et al. Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: A review[J]. Hydrometallurgy, 2013, 133: 23-32.
- [3] 姬长征, 田孝光. 我国铂族金属产业现状及战略储备研究[J]. 中国有色金属, 2022(9): 48-49.
- [4] 周国平, 王锐利, 吴任超, 等. 工业废催化剂回收贵金属工艺及前处理技术研究[J]. 中国资源综合利用, 2011, 29(8): 26-30.
- [5] KALAVROUZOTIS I, KOUKOULAKIS P. The environmental impact of the platinum group elements (Pt, Pd, Rh) emitted by the automobile catalyst converters[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2008, 196(1/4): 393-402.
- [6] 成名. 国内外炼油化工行业连续重整催化剂技术研究发展[J]. 研究与开发, 2021, 47(12): 87-88.
- [7] 杨文建, 孟广莹, 李晓云, 等. 球形氧化铝的制备及其在丙烷脱氢催化剂中的应用[J]. 无机盐工业, 2020, 52(6): 87-91.

- [8] LEE J, JEONG J. 硫酸溶解法从废石油催化剂中回收铂[J]. 中国资源综合利用, 2002, 05: 16-20.
- [9] KIM M, KIM E, JEONG J, et al. Recovery of platinum and palladium from the spent petroleum catalysts by substrate dissolution in sulfuric acid[J]. Materials Transactions, 2010, 51(10): 1927-1933.
- [10] 谭明亮, 王欢, 贺小塘, 等. 选择性溶解 Pt-Re 重整废催化剂工艺研究[J]. 贵金属, 2014, 35(4): 41-44.
- [11] 赵雨, 王欢, 贺小塘, 等. 硫酸加压溶解法从氧化铝基废催化剂中回收铂[J]. 贵金属, 2016, 37(2): 37-40.
- [12] 侯欣怡, 黄灏彬, 李一凡, 等. 稳定与多变- α -氧化铝:从性质、合成到应用[J]. 中国陶瓷工业, 2022, 29(5): 30-38.
- [13] 王欢, 吴喜龙, 熊庆丰, 等. 加压碱溶综合回收失效重整催化剂中的铂和铝[J]. 贵金属, 2021, 42(3): 47-50.
- [14] MOLEKO-BOYCE P, MAKELANE H, NGAYEKA M, et al. Recovery of platinum group metals from leach solutions of spent catalytic converters using custom-made resins[J]. Minerals, 2022, 12(3): 361-374.
- [15] UTOMO J, KURNIAWAN R, NURONI M, et al. Recovery of platinum from spent removing catalyst of Pt/Al₂O₃ by ultrasonic-assisted acid leaching[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, 515: 12052.
- [16] NOGUEIRA C, PAIVA A, OLIVEIRA P, et al. Oxidative leaching process with cupric ion in hydrochloric acid media for recovery of Pd and Rh from spent catalytic converters[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 278: 82-90.
- [17] KIM M, LEE J, PARK S, et al. Dissolution behaviour of platinum by electro-generated chlorine in hydrochloric acid solution[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2013, 88(7): 1212-1219.
- [18] 郑远东, 廖秋玲. 从 α -Al₂O₃ 载体废催化剂中回收铂[J]. 中国资源综合利用, 2015, 33(1): 38-39.
- [19] PAIVA A, PIEDRAS F, RODRIGUES P, et al. Hydrometallurgical recovery of platinum-group metals from spent autocatalysts - Focus on leaching and solvent extraction[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 286: 14.
- [20] DING Y, ZHENG H, LI J, et al. Recovery of platinum from spent petroleum catalysts: Optimization using response surface methodology[J]. Metals, 2019, 9(3): 354-370.
- [21] 张锦云, 谭文进, 李春辉. 从失效丙烷脱氢催化剂中回收铂的除炭工艺研究[J]. 贵金属, 2019, 40(S1): 104-107.
- [22] 杨志平, 李庸华, 唐宝彬. 从废催化剂中回收铂铑的工艺研究[J]. 湿法冶金, 1999(2): 9-13.
- [23] DONG H, ZHAO J, CHEN J, et al. Recovery of platinum group metals from spent catalysts: A review[J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 145: 108-113.
- [24] 沈亚峰, 彭辉强, 赵家春, 等. 从石油重整废催化剂中回收铂铑的研究进展[J]. 贵金属, 2016, 37(4): 78-82.
- [25] 陈景. 火法冶金中贱金属及铑捕集贵金属原理的讨论[J]. 中国工程科学, 2007, 9(5): 11-16.
- [26] 张发志, 张燕, 潘从明, 等. 一种从废催化剂中回收铂族金属的方法: CN105400962A[P]. 2015-11-18.
- [27] 杨壮, 郭宇峰, 王帅, 等. 铂族金属二次资源火法回收技术现状及进展[J]. 贵金属, 2022, 43(1): 76-85.
- [28] 董海刚, 赵家春, 吴跃东, 等. 一种从氧化铝载体废催化剂中回收铂族金属的方法: CN113881856B[P]. 2022-12-09.
- [29] 王帅, 陈凤, 杨凌志, 等. 一种火法回收氧化铝基废催化剂中铂族金属的方法: CN113802014A[P]. 2021-12-17.
- [30] 吴晓峰, 董海刚, 童伟锋, 等. 从氧化铝载体石化催化剂中熔炼提取铂族金属的方法: CN103014352A[P]. 2013-04-03.
- [31] 黄焜, 陈景. 从失效汽车尾气净化催化转化器中回收铂族金属的研究进展[J]. 有色金属, 2004, 56(1): 70-77.
- [32] CHIANG K, CHEN K, CHEN C, et al. Recovery of spent alumina-supported platinum catalyst and reduction of platinum oxide via plasma sintering technique[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2011, 42(1): 158-165.
- [33] 黄昌海. 从废料和废渣中提取贵金属[J]. 矿产综合利用, 1990(6): 56-60.
- [34] 李红梅, 赵金成, 王欢, 等. 从失效石油重整催化剂中分离回收铂和铑的研究[J]. 中国资源综合利用, 2023, 41(2): 1-4.
- [35] 董海刚, 赵家春, 杨海琼, 等. 铵盐焙烧-酸浸法从石油重整废催化剂中富集回收铂的研究[J]. 贵金属, 2014, 35(S1): 23-27.
- [36] MALEKIAN H, SALEHI M, BIRIA D. Investigation of platinum recovery from a spent refinery catalyst with a hybrid of oxalic acid produced by Aspergillus niger and mineral acids[J]. Waste Manage, 2019, 85: 264-271.
- [37] MASUDA C, YONEZU K, WATANABE K, et al. Recovery of platinum from spent reforming catalyst by acid leaching and coprecipitation[J]. Procedia Earth and Planetary Science, 2013, 6: 435-440.
- [38] ZHUANG W, FITTS J, AJO-FRANKLIN C, et al. Recovery of critical metals using biometallurgy[J]. Curr Opin Biotechnol, 2015, 33: 327-335.