

# 从失效催化剂中回收贵金属的工艺研究及应用现状

赵鹏飞

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

**摘要:** 失效催化剂已成为贵金属循环再生的重要原料。介绍了从废催化剂中回收贵金属的主要方法, 包括载体分离、活性成分分离和整体处理法, 根据其优缺点比较, 阐述了工业化应用发展方向。

**关键词:** 有色金属冶金; 失效催化剂; 回收; 贵金属

**中图分类号:** TF83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)S1-0086-06

## Research and Application Status on Recovery Technique on Precious Metals from Spent Catalysts

ZHAO Pengfei

(China ENFI engineering corporation, Beijing 100038, China)

**Abstract:** The spent catalysts are a main kind material of reclaiming the precious metals. Technologies' developments of metallurgical processes to recovery the precious metals from spent catalysts, including carrier separation, active constituent separation and complete treatment, wrer reviewed. Based on comparison of these methods, the development direction for industrial application is prospected.

**Key words:** nonferrous metallurgy; spent catalysts; recovery; precious metals

贵金属以其高熔点、高沸点、低蒸汽压、抗氧化和耐腐蚀的特性, 广泛应用于现代工业中。随着石油、化工、环保等产业的发展, 贵金属催化剂的用量逐年增加, 催化剂在使用过程中由于中毒、载体易构、炭质积累等问题而失去活性, 需要定期对其进行更换, 更换下来的催化剂中含有比贵金属矿石更高的贵金属, 因此失效的催化剂成为贵金属循环利用的重要原料, 失效催化剂中贵金属的回收利用成为贵金属冶金领域的研究热点<sup>[1-5]</sup>。

贵金属回收的方法根据载体的处理方式可归纳为3种<sup>[6-11]</sup>: 1) 分离载体法, 用适当的溶剂将载体溶解或者将载体燃烧后, 从剩余物中回收贵金属的方法; 2) 分离活性组分法, 利用贵金属的特性使用适当捕收剂、氯化剂或溶剂将贵金属捕收、挥发收集或选择性溶出进行回收的方法; 3) 整体处理法, 采用适当溶剂将催化剂进行全部溶解再选择适当方法将贵金属进行回收的方法。

常见催化剂成分及应用领域见表 1<sup>[12]</sup>。本文对

现行的失效催化剂中贵金属回收工艺进行总结研究归纳, 并对工艺流程的优缺点及工艺应用情况进行阐述。

表 1 常见工业催化剂使用情况

Tab.1 The usage of common industrial catalysts

No.	载体	种类	贵金属含量/%	应用领域
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt、Pt/Re、Pt/Ir	0.02~1	重整反应
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd	100	双氧水
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ag		烯烃氧化
4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、沸石	Pt、Pt/Pd	0.02~1	异构化
5	SiO <sub>2</sub> 、沸石	Pd、Pt	0.02~1	加氢裂化
6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、SiO <sub>2</sub>	Pd/Au、Pd/Cd	10~15	醋酸乙烯
7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、TiO <sub>2</sub>	Pd、Pt、Ru、Re	100	燃料技术
8	网	Pt/Rh、Pt/Pd/Rh	0.3	硝酸工业
9	网	Pt/Pd/Rh	0.5	氰化工业

(续表 1 Tab.1 continued)

No.	载体	种类	贵金属含量/%	应用领域
10	均相	Rh	$(1\sim5)\times 10^{-4}$	羧基合成醇
11	均相	Rh、Ir/Ru	0.5~10	醋酸工艺
12	活性炭	Pd、Pt、Pt/Pd	0.5~10	加氢反应
13	活性炭			氧化反应
14	活性炭	Ru、Rh、Ir		脱苄反应
15	活性炭	Ru	$(1\sim5)\times 10^{-4}$	氨合成
16	椰壳炭	Pd	1~2	精对苯二甲酸

## 1 分离载体法

由表 1 可知, 工业催化剂中载体有多种成分, 针对可溶性的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及可燃性炭质载体, 可选用适当的溶剂将载体溶出或者将炭质载体燃烧后, 再对富含贵金属的残余物进行回收<sup>[13-14]</sup>。

### 1.1 可溶性载体的选择性溶解法

载体氧化铝是一种两性氧化物, 可采取酸溶或碱溶的方法溶解, 使其转入溶液与活性组分分离, 达到富集贵金属的目的。

LEE Jae-Chun<sup>[15]</sup>研究了不同类型氧化铝载体的溶解条件及综合回收铂和硫酸铝的工艺。研究发现, 在 6.0 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、温度 100℃ 条件下, 当催化剂载体为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  时, 2 h 后大约 95% 的氧化铝溶解; 当载体为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的混合物时, 4 h 后大约 92% 的氧化铝溶解。结果表明,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  比  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  更难溶解, 为保证载体的溶出率, 工艺需用浓硫酸对残渣进行再度溶解, 铂最终回收率可达 99%, 同时获得硫酸铝产品。

研究表明对于载体为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  时, 使用溶解载体的方法较为有效, 若载体为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 则溶解率较低。现在催化剂的载体种类多样, 单靠溶解载体来回收贵金属法适用范围极小, 并不被选择; 另外碱溶法需要耐压设备及高压蒸汽或特殊的加热方式, 生成的偏铝酸钠(钾)溶液粘度大, 固液分离较为困难, 实际生产中应用并不多。

### 1.2 炭质载体焚烧法

以活性炭为载体的废催化剂可以采用焚烧除碳的方式对贵金属进行富集。炭质载体催化剂经热解炉热解后, 燃烧气采用吸收洗涤方式处理, 残余固体采用适合的体系浸出, 浸出后液进入贵金属精炼工序, 工业生产中常使用的处理工艺流程如图 1。图 1 的工艺流程中, 采用吸收, 洗涤的方式处理燃

烧气, 并将吸收洗涤液作为浸出液循环使用, 不仅解决了尾气处理问题, 同时也预防了炭不完全燃烧而导致的贵金属损失。

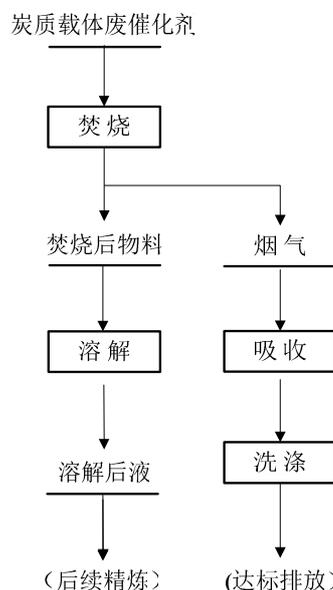


图 1 炭质载体催化剂回收贵金属工艺流程

Fig.1 The technological process of recycling precious metals from carbonaceous carrier catalyst

在炭质载体焚烧工艺中, 碳一般都是直接进行焙烧, 若燃烧不充分则冒出大量黑烟, 导致贵金属损失量较大, 同时还存在尾气处理问题。对碳焚烧后尾气处理问题, 国内一般采用喷淋吸收法处理尾气, 国外公司则采用分级焚烧的方式。国内某公司还在原有的基础上深入研究, 制造了微负压高温焚烧炉, 来解决尾气处理问题, 取得良好效果, 处理后的尾气符合《大气污染物综合排放标准(GB 16297-1996)》<sup>[12]</sup>。

## 2 分离活性组分法

分离活性组分法是针对不溶性的载体, 选用适当的溶剂, 将活性组分溶出或者将其转化为可溶性盐后转入溶液, 再从溶液中提取贵金属的方法。

### 2.1 活性组分选择性溶出法

活性组分选择性溶出法是研究较多的一种工艺, 主要是采用酸与强氧化剂混合选择性浸出的一个过程, 通常强氧化剂采用  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{NaClO}_3$ 、 $\text{HNO}_3$ 、氧化钠等, 浸出剂采用的是硫酸、盐酸等, 溶出后液则采用沉淀、过滤、还原等方式得到贵金属产品,

通常采用的还原剂主要有硫酸亚铁、草酸、氨水、水合肼、甲醛、甲酸等。

活性组分选择性溶出法针对不同的物料选择不同的工艺流程，含铂、钯、金、银等贵金属原料的失效催化剂的处理方法一般选用盐酸体系和硝酸体系进行溶解，而对于含有钨、铌、钽等贵金属元素的催化剂的处理方法一般选用碱熔融法进行处理。

盐酸体系活性组分溶出法工艺中，先对物料进行煅烧，去除催化剂表面的积碳，再在酸及有氧化助剂的情况下进行选择溶解，溶解后渣浆进行过滤，过滤后滤液则作为贵金属回收的粗料，再通过沉淀、离子交换等富集工序后还原或者制备成其他贵金属产品，不溶固体渣主要成分为氧化硅或者氧化铝等，可经过洗涤后作为其他工业原料进行出售，工艺流程图见图 2。

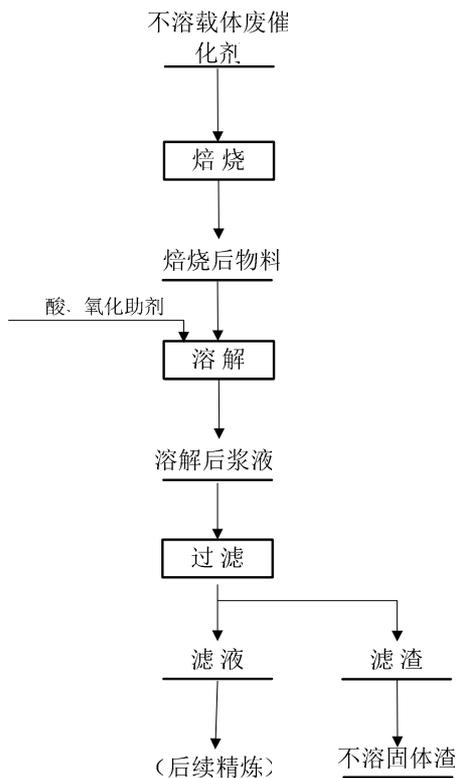


图 2 盐酸体系活性组分溶出法工艺流程

Fig.2 The method of active component dissolved by HCl

对于硝酸体系活性组分溶出工艺，由于溶解过程中会产生氮氧化物的原因，现在一般只应用于含银的失效催化剂，银离子与氯离子反应生成氯化银，

因此只能采用硝酸体系选择性浸出。含银催化剂在硝酸体系中溶解，溶解后浆液过滤，滤液用沉淀剂（一般是氯盐或盐酸）沉淀，过滤后生成的氯化银进入后续精炼，获得银及其产品，不溶渣洗净后可作为其他工业材料出售，此工艺中为减少氮氧化物生成及后续残液处理负担，可采用盐酸作为沉淀剂，反应后可生成含有硝酸的沉淀后液，将其返回溶解工序则可使硝酸根得到最大限度的循环利用，工艺流程图见图 3。

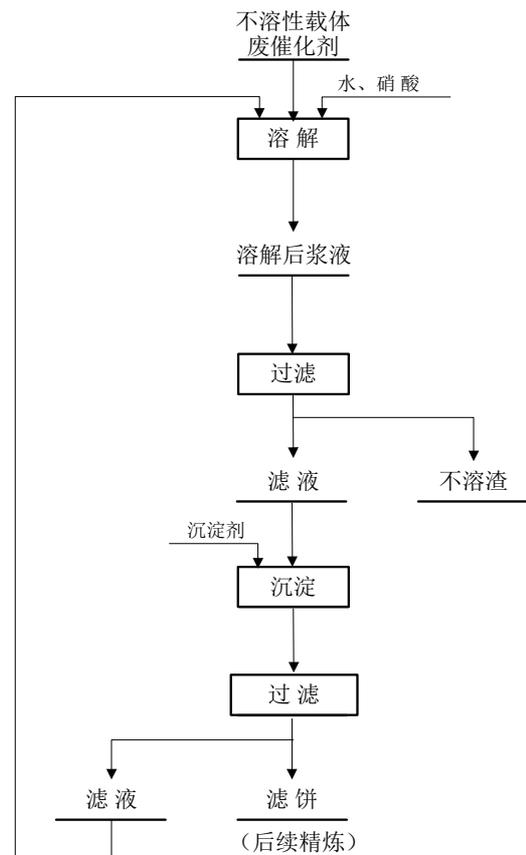


图 3 硝酸体系活性组分溶出法工艺流程

Fig.3 The method of active component dissolved by HNO<sub>3</sub>

对于含有钨、铌、钽等贵金属元素的催化剂一般采用与氢氧化钠/过氧化钠(1:1)体系，在 700~750℃左右熔融的方法，将贵金属转化为贵金属盐，用水或者盐酸浸出得到贵金属溶液，溶液经净化、分离进入精炼系统处理得到相应的贵金属及贵金属产品，不溶渣经过洗涤后可作为其他工业原料出售，工艺流程图见图 4。

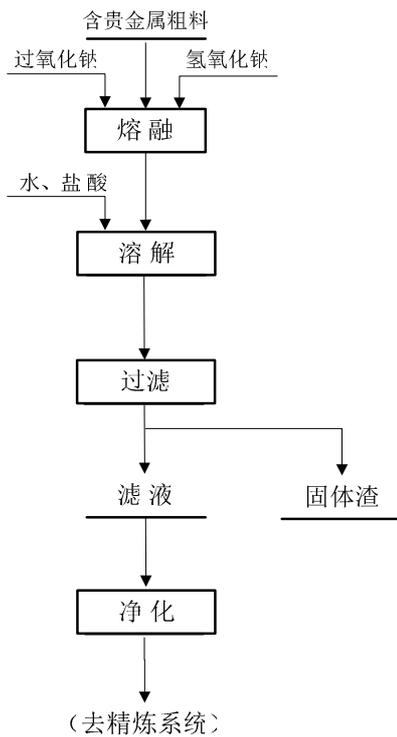


图 4 碱熔融体系活性组分溶出法工艺流程

Fig.4 The method of active component dissolved by alkali fusion

分离活性组分法试剂消耗少，处理工艺短，回收成本低，但是这种方式仅针对载体不可溶的催化剂，适用范围小，与此同时，在浸出贵金属时，由于贵金属能够吸附在载体上，影响了其回收率，若不能合理回收，将造成很大的浪费。

2.2 载体转型选择性溶出法

选择合适的浸出剂及辅助剂可以将不溶载体催化剂中的活性成分溶出，但由于载体成分并非单一，为使废催化剂中的载体不溶或少溶，可将废催化剂的载体晶型进行转化以保证贵金属的溶出率。

由前面介绍可知载体  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  可溶而  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  不可溶，在酸浸出活性组分之前，可将载体中氧化铝的晶型进行转变使其不溶于酸，一般采用高温焙烧法将氧化铝进行晶型转变，与此同时，一些积存在催化剂表面的有机物也在焙烧过程中脱除。范孝娣等<sup>[16]</sup>、吴冠民等<sup>[17]</sup>、孙尊庭等<sup>[18]</sup>都研究了使载体晶型进行转变来处理失效催化剂，但是这种方式需要对载体进行高温处理，增加了处理工序，加大了工艺难度和能耗，因此工业上使用的很少。

2.3 氯化法

氯化法是利用贵金属与氯气或含氯气体在高温条件下形成可溶性氯化物，再使用水、碱液、氯化

物配合剂或吸附剂进行吸收，从而选择性处理催化剂中活性成分的方法，具体处理工艺见图 5。

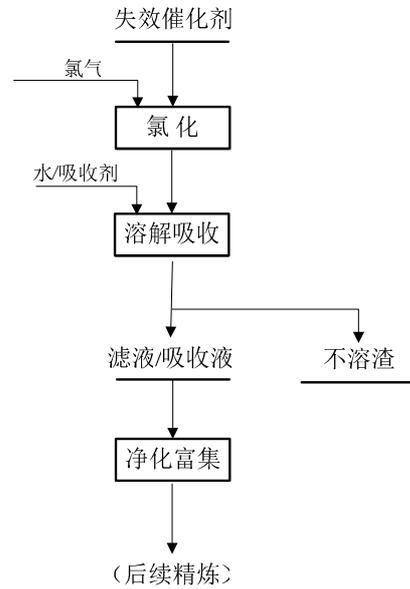


图 5 氯化法工艺流程图

Fig.5 The technological process of chloridized method

此工艺一般采用氯气或者氯气/氯盐混合体系对含贵金属原料进行氯化，氯化后催化剂中贵金属转化为可溶性盐或者生成挥发性物质，再采用水浸或者吸收液吸收，得到贵金属盐溶液，溶液经过净化富集后进入贵金属的精炼工序，通过还原得到金属产品，还原剂可选用水合肼、甲醛以及氢气等；多次氯化后的不溶渣经过洗涤后作为其他工业原料出售。

氯化法具有工艺流程短，金属回收率高等优点，但由于氯气的强氧化性及毒性导致该工艺对反应设备材质及操作水平要求很高，同时还要合理的处理氯化尾气，一般采用碱液吸收法进行处理，吸收液循环使用。

3 整体处理法

整体处理法是将催化剂载体及活性成分一起溶解后，再根据物质特性使用沉淀、萃取、离子交换、还原等操作获得贵金属产品的方法。整体处理法一般是在氧化剂的存在下，用一种或两种酸混合，将废催化剂的载体和活性组分同时溶解转入溶液。常用的酸为盐酸、硫酸，氧化助剂有氯酸盐、双氧水、硝酸，其中硝酸容易产生较难处理的氮氧化物，因

此现行的工艺主要以氯酸盐作为氧化溶解助剂。

整体处理法工艺过程为：失效催化剂先通过焙烧脱除表面积碳，烟气进入烟气吸收洗涤系统处理达标后排放，焙烧后物料在酸及氧化助剂体系中全部溶解，溶液后液经过净化富集后，进行相应的精炼及深加工提纯，得到贵金属产品，具体工艺流程如图 6 所示。

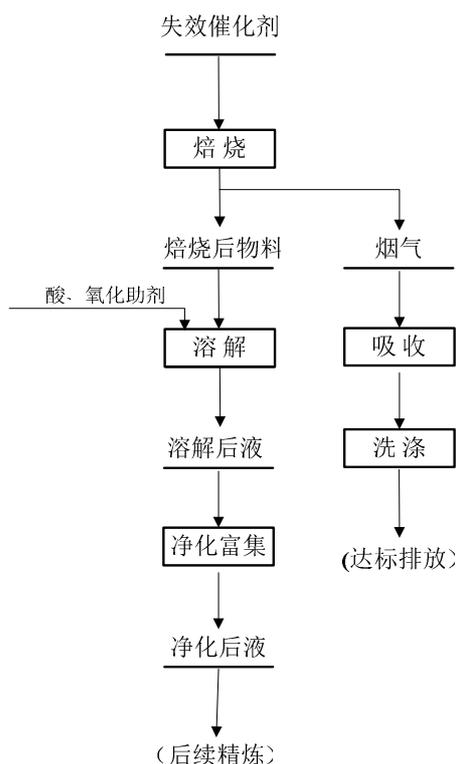


图 6 整体处理法工艺流程图

Fig.6 The technological process of the overall method

对比发现整体处理法与酸体系活性组分选择性溶出法相似，不同点在于整体处理法的体系使用范围相对更大，它可适用于载体部分溶解和全部溶解。整体处理法的优点是可以保证贵金属的高回收率，同时也可以适用于载体不溶或部分可溶的催化剂，适用范围较大，但将载体和活性物质全部溶解，试剂消耗量大，处理成本相对较高，且溶液的后续处理复杂。

#### 4 结语

综上所述，经过多年研究，我国已经形成一套从失效催化剂中回收贵金属的工艺流程，建立了成

型的工业生产线，但随着各工业的发展，工业催化剂的种类及成分变得多样化，从而导致从失效催化剂中回收贵金属还存在问题：

1) 贵金属回收原料种类繁多、成分差异大，从而导致回收工艺繁琐，适用范围小，能耗高。

2) 多数回收工艺针对性强，且忽略副产物的处理方法，很容易带来二次污染。

3) 失效催化剂综合回收利用率不高，且集中度不高。

若要高效回收失效催化剂中的贵金属，预计未来工艺发展趋向于以下几个方面：

1) 分类综合处理工艺。针对贵金属原料种类繁多、分散等特点将相似工序进行合并，建立分类处理工艺，从而减短回收工艺流程、降低能耗、减少投资。

2) 高效清洁处理工艺。针对贵金属回收工艺中污染源，建立循环利用工艺，减少产生，并建立三废处理工艺以保证贵金属回收工艺的清洁性。

3) 贵金属物料综合利用。相对于贵金属，失效催化剂中其他物质的回收容易被忽略，综合回收利用除贵金属以外的副产物是建立贵金属物料综合利用工艺的关键，建立综合回收工艺，以实现其他有价资源的同步回收和综合利用。

#### 参考文献：

- [1] 吴晓峰, 汪云华, 范兴祥, 等. 贵金属提取冶金技术现状及发展趋势[J]. 贵金属, 2007, 28(4): 63-68.
- [2] 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]. 有色金属工程, 2004, 56(1): 70-77.
- [3] 于泳, 彭胜, 严加才, 等. 铂族金属催化剂的回收技术进展[J]. 煤炭与化工, 2011, 34(2): 50-55.
- [4] 杜欣, 张晓文, 周耀辉, 等. 从废催化剂中回收铂族金属的湿法工艺研究[J]. 中国矿业, 2009, 18(4): 82-85.
- [5] 汪云华, 吴晓峰, 童伟锋. 铂族金属催化剂回收技术及发展动态[J]. 贵金属, 2011, 32(1): 76-81.
- [6] 张方宇, 李耀星, 郑远东. 从含铂废渣中回收铂和铝[C]// 中国有色金属学会. 全国贵金属学术研讨会会议论文集, 西安: 全国贵金属学术研讨会, 2002: 157-159.
- [7] 王永录. 废汽车催化剂中铂族金属的回收利用[J]. 贵金属, 2010, 31(4): 55-63.
- [8] 赵桂良, 高超, 史建公, 等. 含铂废催化剂综合利用技术进展[J]. 中外能源, 2010, 15(3): 65-71.

- [9] 朱书全, 张正红. 氯酸钠氧化法从废氧化铝-铂催化剂中提取铂[J]. 贵金属, 2006, 27(1): 6-9.
- [10] 杨洪飏. 从失效催化剂回收铂的工艺及应用研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2005.
- [11] 张钰, 徐家振, 贺家齐, 等. 从钯含量低的失效催化剂中回收钯[J]. 中国有色金属学报, 1998(S2): 412-414.
- [12] 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, 34(2): 82-89.
- [13] 王金利, 刘洋. 国内废催化剂中铂的回收及提纯技术[J]. 化学工业与工程技术, 2011, 32(1): 20-24.
- [14] 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.
- [15] LEE JAE-CHUN, JEONG JINKI, 蔡艳秀. 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(5): 16-19.
- [16] 范孝嫦, 张敏敏, 柏焰焰. 从废催化剂中回收铂的方法: CN1114362[P]. 1996-06-22.
- [17] 孙萼庭. 从失效催化剂中回收铂的工艺[J]. 贵金属, 1996, 17(2): 32-34.
- [18] 吴冠民, 周正根. 从废催化剂回收铂的方法: CN 1067926[P]. 1991-06-24.