

废 Pd/Al₂O₃ 催化剂综合回收钯研究严海军¹, 周玉娟², 徐斌², 周华荣¹, 李骞², 杨永斌²

(1. 西部矿业集团科技发展有限公司, 青海 西宁 810006;

2. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 钯作为一种稀缺资源, 其二次资源回收利用尤为重要。本文总结了从废 Pd/Al₂O₃ 催化剂中回收钯的方法和技术, 按回收流程, 对预处理、粗提及富集三大部分进行了评述, 详细介绍了粗提工艺。目前三大粗提工艺中, 湿法工艺最为符合当今绿色环保发展理念。湿法工艺中以预处理 + 配位剂选择性浸出钯的工艺综合效果较佳, 其中以湿法氯化法为代表, 且已得到工业化应用。但湿法氯化法对于浸出液中钯的后续回收不具优势, 且提钯之后的浸出液未得到综合利用。因此, 进一步研究出能高效浸出钯、一步法回收浸出液中钯, 兼具实现浸出液综合利用的方法是今后发展方向。

关键词: 废 Pd/Al₂O₃ 催化剂; 钯的回收; 综述

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.01.003

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 01-0016-09

铂族金属 (PGM), 包括铂 (Pt)、钯 (Pd)、钌 (Os)、铱 (Ir)、钌 (Ru)、铑 (Rh) 六种金属元素, 被广泛应用于汽车、化工、石油、电气电子、玻璃制造、首饰、医疗、投资及燃料电池等多个领域。铂族金属在经济金融和科技工业两方面兼具优越的双重功能。由于铂族金属性能的独特性和资源的稀缺性, 在世界上被作为“战略储备金属”, 在高新技术产业发展中, 被誉为“第一高技术金属”。

钯是目前消费量最大的铂族金属。2013 年全球钯消费量达 300 t, 中国 2013 年钯消费量超过 61 t, 占比接近 20%。在未来, 随着中国汽车产量和汽车限排标准的不断提高、石油化工的持续发展以及煤化工的兴起, 作为工业催化剂的钯的需求量将增加。预计在 2020 和 2025 年钯的年需求量将分别达 91 t 和 107 t^[1]。

而在供应链端, 中国铂族金属一次资源稀缺且品位低, 对外依存度大。南非和俄罗斯是目前全球最主要的铂族金属一次资源供应国, 两者 2013 年均供应了全球 37% 的钯^[2], 近些年政策调整, 南非和俄罗斯都将继续控制其铂族金属产量。未来随着中国铂族金属需求量的上升以及矿山产

量的持平, 供需缺口在短期内将进一步扩大, 使得对外存度进一步上升。

与矿产资源相比, 二次资源废钯催化剂具有如下特点: ①品位很高。一般品位最低废料中钯的含量也为数千克/t, 比最富的矿石品位高出数百上千倍; ②成分简单。废催化剂载体一般为三氧化二铝、堇青石、活性炭等简单成分, 无需进行铁镁硅酸盐脉石分离; ③易于收集。废催化剂使用范围比较集中, 一些使用行业可形成循环复用体系^[3]。上述特点使二次资源回收再生具备流程相对简单、产业规模小、工程投资少、生产周期短、环境污染轻、经济效益高等优势。

一些发达国家和地区很重视从废催化剂中回收 PGM, 如美国、日本、欧洲等, 其对汽车催化剂中 PGM 回收的研究始于 20 世纪 70 年代末^[4]。国内的研究则起步较晚, 近几十年来, 中国二次资源回收利用产业呈持续发展的态势, 但在规模、技术、装备及综合实力等方面, 中国企业与国际知名跨国贵金属公司相比仍有较大差距。显然, 发展中国铂族金属二次资源再生回收产业, 不仅是高效快速地保证供需平衡的战略措施, 也是发展“绿色循环经济”的必由之路。

收稿日期: 2018-10-01; 改回日期: 2018-11-31

基金项目: 青海省重大科技专项 (2018-GX-A7); 国家自然科学基金 (51504293); 湖南省自然科学基金 (2018JJ4038)。

作者简介: 严海军 (1975-), 男, 高级工程师, 主要从事矿物加工与有色冶金领域的研究。

通讯作者: 徐斌 (1982-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为有色冶金、矿物加工。E-mail: xubincsu@csu.edu.cn。

1 废 Pd/Al₂O₃ 催化剂概述

1.1 钯的性质和用途

钯位于元素周期表中第五周期第 VIII 族，其密度 (12.02 g/cm³) 大，熔点 (1550℃) 高，是热和电的良导体，同时催化活性也是钯最重要的性质。钯的详细物理性质见表 1^[3]。

表 1 钯的物理性质

Table 1 Physical properties of palladium

物理性质	Pd	物理性质	Pd
原子序数	46	熔点 /℃	1550
电子构型	4d ¹⁰	熔化热 / (KJ/mol)	16.9
原子量	106.4	沸点 /℃	2900
原子体积 /10 ⁻⁶ m ³	8.859	升华热 /KJ/mol	372
原子半径 /nm	0.137	密度 /20℃ / (g/cm ³)	12.02
电负性	2.1	比热 (25℃) / (J/(mol·K))	26.0
晶体结构	面心立方	热导率 (10-100℃)	0.18
晶格常数 a/nm	0.38895	电阻率 (0℃) / (μΩ·cm)	9.93
第一电离 电势 eV	8.33	电阻温度系数 (0-100℃)	0.0038

铂族金属的共同化学特性是其强化学稳定性，而钯是铂族金属中最活泼的一个。见表 2^[3]。

表 2 钯的耐腐蚀性能

Table 2 Corrosion resistance of palladium

腐蚀 介质	温度 /℃	抗蚀 性能	腐蚀 介质	温度 /℃	抗蚀 性能
浓 H ₂ SO ₄	室温	A	NaOH (溶液)	室温	A
	100	B	KOH (溶液)	室温	A
	250	C	NH ₄ OH	室温	A
HNO ₃ (0.1mol/L)	室温	A	HgCl ₂ (溶液)	100	A
(1mol/L)	室温	B	KCN	室温	C
(2mol/L)	室温	C	(溶液)	100	D
(70%)	室温	D	CaCl ₂ (溶液)	100	C
HCl (36%)	室温	A	FeCl ₃ (溶液)	室温	C
(36%)	100	B		100	D
HBr (密度 1.7)	室温	B	NaClO ₃ (溶液)	室温	C
	100	D	熔融苛 性钠	-	B

HI (密度 1.6)	室温	D	熔融苛 性钾	-	B
HClO ₄ (密度 1.6)	100	A	熔融过 氧化钠	-	D
H ₃ PO ₄	室温	A	熔融 硫酸钠	-	C
王水	室温	D	熔融 碳酸钠	-	B
CH ₃ COOH	100	A	熔融 硝酸钠	-	C

注：A- 不腐蚀，B- 轻微腐蚀，C- 腐蚀，D- 严重腐蚀。

室温时钯不被大多数常用试剂如硫酸、盐酸、氢氟酸、醋酸、氢氧化钠溶液等溶解，但可以溶于浓硝酸、热硫酸、熔融碱（盐）。因此，钯的化学稳定性是相对的，它与试剂反应的程度也不完全局限于表 2 的定性描述，很大程度上取决于反应条件以及钯的分散程度等。

钯的主要用途可归纳为：饰品、收藏和金属储备、工业催化剂、仪器仪表材料、电极、氢气净化及牙科材料等领域，且随着国民经济及高新技术产业的发展其应用越来越广泛。

1.2 钯的化合物

钯在化学元素氧化还原电位顺序表中位于氢后，属于正电性金属，即很难失去电子被氧化为阳离子，这表现为优越的化学稳定性。但一旦转化为阳离子后，就具有很高的氧化电位，成为很强的氧化剂。

1.3 废钯催化剂的来源、分类及失效原因

废钯催化剂是再生回收和综合利用钯的重要二次资源。废 Pd/Al₂O₃ 催化剂因其具有效率高、用量少、选择性高等优点，广泛应用于偶联反应、汽车尾气净化、石油化工精炼等领域。该类型催

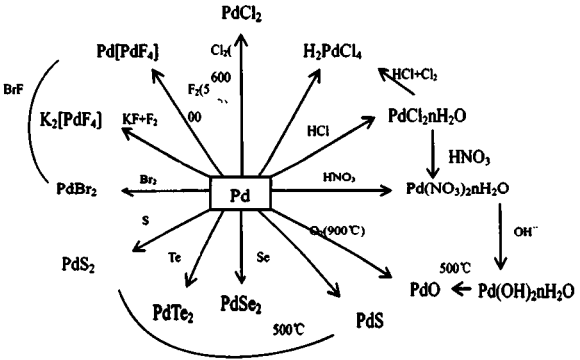


图 1 钯及其化合物

Fig. 1 Palladium and its compounds

表 3 Pd/Al₂O₃ 催化剂详细应用情况
Table 3 Detailed application of Pd/Al₂O₃ catalyst

应用领域	载体	活性组分	贵金属含量 /%	寿命 / 年
异构化反应	Al ₂ O ₃ 、沸石	Pt、Pt / Pd	0.02-1	1~12
加氢裂化反应	SiO ₂ 、沸石	Pd、Pt	0.02-1	1~12
液体天然气发动机燃料技术	Al ₂ O ₃ 、SiO ₂ 、TiO ₂	Co+(Pd、Pt、Ru、Re)	0.02-1	1~12
双氧水	Al ₂ O ₃	Pd	0.3	1
VAM (醋酸乙烯) 工业	Al ₂ O ₃ 、SiO ₂	Pd / Au、Pd / Cd	1~2	4

化剂的应用领域、载体组成、活性组分、贵金属的含量、使用寿命等详细情况见表 3^[5]。

Al₂O₃ 催化剂在使用过程中，伴随着高温等苛刻条件，一方面，Al₂O₃ 载体基的晶体结构可能发生变化，由可溶于酸、碱的 γ -Al₂O₃ 转变成性质稳定，不溶于酸、碱的 α -Al₂O₃，原 γ -Al₂O₃ 周围的钯金属微粒被包裹在难溶的 α -Al₂O₃ 中间，给钯的高效提取带来很大困难；另一方面，钯在此过程中有可能发生局部氧化，生成性质稳定的 PdO，丧失催化活性，也给钯的回收造成困难。此外，污染物（如有机碳质、硫化物等）积聚在催化剂活性表面，阻止钯与反应界面的接触，或堵塞催化剂孔道，从而活性降低以致报废^[6]。

2 废 Pd/Al₂O₃ 催化剂回收概述

废 Pd/Al₂O₃ 催化剂回收流程一般由预处理、粗提和富集三大部分构成。根据不同种类催化剂的物理化学性质或催化剂回收方法，采用细磨、焙烧、溶浸等方法进行预处理，可提高钯的回收率。粗提是使废催化剂中的 PGM 与载体分离并初步富集，得到贵金属精矿。按粗提工艺分为火法工艺、湿法工艺、火-湿联合工艺。其中，火法工艺包括高温氯化挥发法、等离子体熔炼法、金属捕集法、焚烧法，湿法工艺包括选择性溶解载体法、溶解铂族金属法、全溶解法和生物浸出法等。此外，还有火-湿联合工艺、超临界法。富集是分离、浓缩和提纯浸出液中的铂族金属，目前使用的主要方法有还原沉淀法、溶剂萃取法、离子交换法等。

3 预处理

预处理一般包括细磨、焙烧、溶浸等工序中的一种或几种。预处理可消除废催化剂表面积碳、

油污等有害物的影响、打开废催化剂载体对铂族金属的包裹，及扩大浸出液与废催化剂的接触面积。增加预处理工序能在一定程度上提高贵金属浸出率。高温焙烧使 Pd 氧化为 PdO 后难溶于王水，氢还原可恢复易溶活性，这已成定论。此外，焙烧后的氧化钯可用甲酸、水合肼等还原剂还原，一边后续钯的浸出。

4 粗提

废催化剂中钯的回收受回收方法、工艺条件（如温度、浓度、物料配比、时间、氧化剂、预处理）、设备等多种因素的影响，回收技术的难点在于钯与载体的分离，即粗提工艺。因此，相关领域研究者对于钯的粗提做了大量研究，提出诸多回收工艺，分为火法工艺、湿法工艺和火-湿联合三大类。

4.1 火法工艺

火法工艺包括高温氯化法、熔炼富集法、焚烧法。其中，熔炼富集法包括等离子体熔炼铁捕集法、铜熔炼捕集法和铅熔炼捕集法。

4.1.1 高温氯化法

高温氯化法是根据钯的氯化物易挥发的特点，用氯气、氯气与一氧化碳或氧气、二氧化碳、光气的混合气体等作为氯化剂处理废钯催化剂，并配入一定量氯化剂（KCl、NaCl、CaCl₂、NaF、CaF₂ 中的一种）使钯呈氯化物形式挥发，从而达到与载体分离的目的^[7-10]。

钯反应生成相应的氯化物 PdCl₂ 所需温度不是很高（250 ~ 600℃），但要使其从催化剂中挥发，并获得满意的挥发率，需要在 850 ~ 900℃，与氯气作用 1~3 h。平均有 99% ~ 99.9% 的 Pd 转入升华物中，得到的氯化物用 1.5 ~ 2mol/L HCl 吸收得水溶性配合物，然后用置换法从水溶液中分离出 Pd^[3]。该方法即使能达到钯的高回收率指标，但环境污染大，大型耐高温、耐氯化物腐蚀的设备及材质问题很难解决，不具备大规模应用条件。

4.1.2 熔炼富集法

熔炼富集法是利用熔融状态的 Pb，Cu，Fe，Ni 等捕集 PGM 金属或 CuS NiS，Fe₂S₃ 等对 PGM 具有特殊的亲和力实现 PGM 的转移和富集。其工艺包括粉碎、配料、造粒、熔炼造渣、吹炼等过程。

4.1.2.1 等离子体熔炼铁捕集法

用等离子体熔炼失效汽车催化剂，富集回收 PGM，是 20 世纪 80 年代中期出现的技术。用 Fe

捕集某些低品位废催化剂中的贵金属曾有研究^[9]。它利用等离子体产生的极高温(可达 2000 ℃ 以上)使 Al₂O₃ 在等离子体反应炉中直接熔化,而不需要加入其他溶剂降低其熔点,再利用 Fe 作为 PGM 捕集剂,形成合金沉淀,合金与渣的密度相差较大,极易分离。用 H₂SO₄ 或其与空气的混合物溶解铁合金,留下含贵金属的残渣,滤浸后留下贵金属富集物。得到钯的熔炼回收率达 98%^[11-14]。

等离子体熔炼具有温度特高、速度很快、气氛可控等优点。然而,等离子体熔炼炉作为一种特殊设备而非通用设备,其投资大、高温熔炼条件下等离子枪及炉衬耐火材料使用寿命短(等离子枪使用寿命 100~150 h),在能用低温熔炼技术及通用设备处理废催化剂达到富集目的时,等离子体熔炼富集的优势并不明显。此外,熔炼过程速度快,操作过程必须快速应对,较难获得稳定

冶炼设备,节省投资和加工费用,且生产能力大,市场控制力和竞争性强。但铜电解残极率大,阳极泥处理过程的中间产品品种多、数量大,皆在工艺流程中不断返回处理,将增大机械损失,直接导致贵金属回收率低。且废催化剂中涉及贵金属一般只有几种,加入铜熔炼炉后其品位实际被贫化了,使得分离提取的工艺流程复杂化,其提取率也将降低。

4.1.2.3 铅熔炼捕集

铅捕集^[16] 铂族金属除用电弧炉外,还可以用鼓风炉,常用 C 或者 CO 造成炉内还原气氛,铅化合物在还原为铅的过程中捕集贵金属,催化剂载体则通过熔渣分离除去,捕集了贵金属的粗铅,灰吹出去大部分铅,以进一步富集贵金属。铅熔炼捕集法工艺简单、成本低廉、效率高。但高温熔炼环境下, Pb 的挥发不可避免,在劳动安全和环境污染方面存在很大隐患。

镍铈(镍冰铜)也是很好的铂族金属捕集剂,将废催化剂与其他炉料在镍铈炉中熔炼的工艺已经在一些冶炼厂采用。

金属捕集法对物料适用范围广,特别是处理难溶载体和载铂族金属含量非常少的废催化剂,更适用此方法。优点是催化剂可直接送铜、镍冶炼厂处理,无需另外基建投资。当物料中的氧化硅或氧化铝含量极高时,特别是以氧化铝为载体的废催化剂,为了配制易于流动的炉渣,必须配入大量熔剂以降低渣中氧化铝的含量,从而提高贵金属的富集比,且要求较高的熔炼温度。所以对于这类物料不适合用金属捕集法。

4.1.3 焚烧法

焚烧法适用于载体为粒状或片状椰壳活性炭、工业活性炭粉和乙炔炭黑的废催化剂,通过焚烧脱碳再从焚烧渣中回收铂族金属。文献^[17]将废 Pd/C 催化剂置于焙烧炉中自燃焚烧,烧灰率 1%,烧灰用 6~8 mol/L HCl 加少量氧化剂加热浸出钯,浸出率可达 99%。

4.2 湿法工艺

湿法处理汽车催化剂一般是将 PGM 活性组分与载体分离、溶解。由于技术相对简单,设备投资较小,湿法工艺的研究较多。工艺的核心在于浸出过程。

4.2.1 选择性溶解载体

载体溶解法适用于处理载体为 γ-Al₂O₃ 的粒状、柱状或压制的催化剂。对于 Al₂O₃ 这样的两

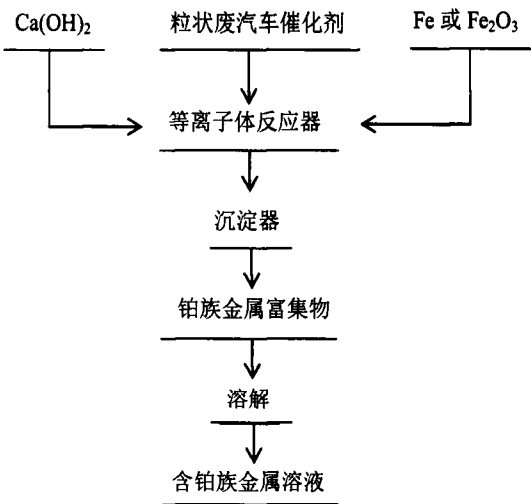


图 2 等离子体熔炼法从废催化剂中回收铂族金属流程
Fig. 2 Flowchart of recovery of platinum group metals from spent catalysts by plasma smelting

的技术指标。

4.1.2.2 铜熔炼捕集

铜熔炼捕集按铜在反应过程的价态变化,分为铜硫化捕集、氧化铜还原熔炼捕集。铜捕集时,将废催化剂与铜或氧化铜及助熔剂、还原剂共熔,捕集了贵金属的铜合金与氧化物炉渣分离。最新的金属捕集工艺研究^[15],是以失效汽车催化剂为研究对象,采用还原熔炼铜捕集法回收铂、钯和铑。在较佳试验条件 CaO/SiO₂=1.05, CuO 配比 35%~40%,还原剂配比 6%,熔炼温度 1400 ℃,熔炼时间 5 h 的条件下, Pt、Pd 和 Rh 回收率分别为 98.2%、99.2% 和 97.6%。

铜捕集的优点是能充分利用已有的有色金属

性氧化物, 又可采用酸溶法或碱溶法。在常温或高温、常压或加压条件下, 湿磨过的催化剂用非氧化性的酸 (如 H_2SO_4) 或碱 (如 NaOH) 溶解, 其中的贵金属不溶解而留在渣中, 渣经进一步处理得到钯富集物。从溶液中得到副产品明矾或铝酸钠。

4.2.1.1 酸溶法

周俊等^[19]采用硫酸盐化焙烧-水浸法, 将废催化剂中的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转化为可溶性的硫酸铝, 用水溶解硫酸铝, 大部分钯留在残渣中, 渣中钯的回收率为 96%。再用 Al 粉于 70 °C 置换 1 h, 回收硫酸铝溶液中低浓度的钯, 钯总回收率达 99%, 浸出液净化后生产 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 废催化剂得到了综合利用。

刘公召等^[20]用 15% 的硫酸溶液浸取预处理后的失活催化剂, 浸取温度 100 °C, 浸取时间 12 h, 液固比为 10:1。浸取后, 再用王水溶解精钯渣, 在最优条件 (反应温度 80 ~ 90 °C, 反应时间 8 h, 钯精渣与王水的比例 1:8) 下, 钯的回收率高于 97%。

酸法溶解的金属回收率较高, 成本低, 副产品明矾可返回催化剂生产厂或销售给造纸厂、自来水厂或污水处理厂等, 但过程较复杂, 其经济性与副产品销售有关。且酸溶法有可能导致铂金属的分散, 并产生大量成分复杂的难处理废液, 增加废催化剂回收成本。

4.2.1.2 碱溶法

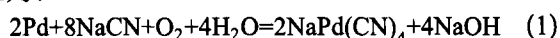
用 220 ~ 300 g/L NaOH 或 KOH 溶液, 再加入 1% ~ 5% CaO , 在 140 ~ 200 °C 温度下热压浸出 Al_2O_3 载体, 铂族金属富集在不溶渣中^[3]。碱法溶解一般需要加压或特殊加热, 对设备要求较高, 生成的偏铝酸钠溶液粘度大, 固液分离较困难, 且成本较高, 副产品铝酸钠价值不大。

4.2.2 溶解铂族金属法

溶解铂族金属法就是用溶剂溶解废催化剂中的 PGM, 使其转入溶液, 再从溶液中提取贵金属的方法。

4.2.2.1 氰化法浸出

在氰化物介质中, CN^- 离子吸附在钯金属表面上, CN^- 离子可与碳原子或氮原子提供的孤对电子与金属原子形成 δ 配键。由此, 金属氰配合物实现相对稳定存在。氧气作氧化剂参与的浸钯反应为:



通过计算反应吉布斯自由能发现, 在标准状态下, Pd 与 CN^- 反应都是自发进行的, 且反应都是非常完全。但是实际上反应在标准状态下较难进行, 说明 Pd 与 CN^- 反应是受动力学控制的^[21]。

美国国家矿务局在上个世纪 90 年代初提出氰化法回收汽车废催化剂中铂族金属。黄昆等^[22]在前期工作的基础上, 采取固定后续加压氰化浸出的工艺条件, 对失效汽车催化剂加压碱浸预处理, 在较佳预处理条件下, 加压氰化浸出条件固定为: 氰化钠浓度 10 g/L, 矿浆液固比 (L:S)=4:1, 浸出反应温度 160 °C, 时间 1 h, 空气气氛, 恒定体系总压 2.0 MPa, 搅拌转速 800 r/min 钯的浸出率达到了 98%, 回收效果显著。新工艺比美国国家矿务局的氰化法更有效。

氰化法对铂族金属选择性浸出率高, 获得的贵金属氰化液成分简单且浓度相对较高, 后续回收流程相对简单。但氰化物剧毒, 不符合绿色环保发展理念。

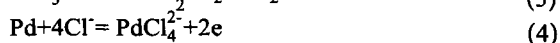
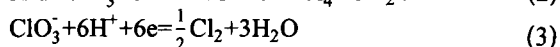
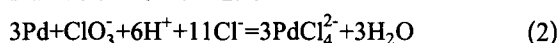
4.2.2.2 氯化法浸出

铂金属的原子结构中电子层有空位, 因而有较强的配位能力, 能生成多种价态及不同配位的可溶性配合物, 因此, 氯化浸出法一般是在盐酸体系下, 添加 Cl_2 、 NaClO 、 NaClO_3 、 H_2O_2 及 HNO_3 等氧化剂溶解废催化剂中的钯, 使其以 PdCl_4^{2-} 氯配离子形式转入溶液, 再从溶液中提取的方法。

张文明等^[23]对载体基主要为 SiO_2 和 Al_2O_3 的拜耳-2 型废催化剂 (钯 80-90 g/t), 采取在室温下用 HCl-Cl_2 流态化强化浸出的回收方案。在流态化浸出反应釜内, 加入 2 mol/L HCl , 并通入 Cl_2 , 用量为 0.02 Kg, 反应 1 h 后, 钯的浸出率一般在 95% 以上, 最高可达 98%。

杨志平等^[24]对载体为圆柱状 Al_2O_3 , 钯以分散的金属微晶存在, 含量为 0.19% 的石油化工催化剂, 提出了不需焙烧、无需加热、无需搅拌的常温柱浸法新工艺。将物料装填于塑料柱中进行常温浸出, 采用 $\text{HCl} + \text{NaClO}_3 + \text{NaCl}$ 的混合溶液作浸出剂, HCl 浓度 4 mol/L、 NaClO_3 用量 2%、液固比 3、浸出时间 16 h, 钯的浸出率可以稳定在 96% 左右。

反应方程式可描述为:



李权等^[25]对以 Al_2O_3 为载体基, 含有铂金属

及其它有价金属的汽车尾气净化催化剂，提出了常规湿法浸出 - 预处理 - 再次湿法浸出的“双湿法”工艺，综合回收多种汽车失效催化剂中的铂金属及有价金属铜、铈和锆。盐酸体系 L/S=(2 ~ 6):1，常温搅拌 1 ~ 3 h，溶液总酸度控制在 0.1 ~ 0.8 mol/L。其中，预处理的对象是湿法浸出渣而不是废催化剂，处理规模、试剂消耗、能耗、生产成本都显著降低。该工艺与同样试验条件下的常规湿法浸出相比，钯的浸出率可提高 2% 左右。

李骞等^[26]用氧化焙烧 - 还原 - 氯化浸出工艺流程从失效催化剂中回收钯。试验结果表明，失效催化剂在 575℃ 下焙烧 2 h，控制还原剂水合肼(N₂H₄·H₂O) 用量为 2.5 g/L，以氯酸钠(NaClO₃) 作氧化剂(用量为 3.0 g/L)，用 5 mol/L 的盐酸进行浸出，钯浸出率在 98% 以上，二段浸出后，钯

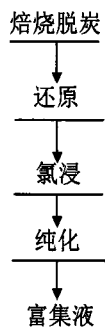


图 3 氯化浸钯流程

Fig. 3 Schematic diagram of palladium leaching process

总回收率达 99% 以上。

氯化法主要步骤见图 3。

需要注意的是，焚烧后不可避免的生成化学惰性的，甚至王水也不溶的 PdO。一般用甲酸、甲醛或水合肼等浸泡还原。

氯化法经济、简单、快速。处理工艺相对简单，研究的工艺大同小异，浸出率指标没有明显优劣。氯化浸出液中的钯用经济环保型离子交换树脂提取^[27]，提取的钯与氯离子会同时吸附在树脂上，需要进行两步解吸才能完成回收。钯如何实现高效快速、绿色经济的回收，是有效缓解钯资源利用紧张的关键。

4.3.3 全溶解法

全溶解法就是控制较强的浸出条件与氧化气氛，使铂金属催化剂的载体和活性组分(铂金属)同时溶解转入溶液，然后再从溶液中提取出铂金属的处理方法^[28]。其目的是，在提取 Pt、Pd 的同时将载体转化为可利用的副产品。

如针对含 Pt 的石油重整催化剂，用 9 mol/L

的 HCl 介质，在固液比 1 : 6 及 80 ~ 90℃ 温度下通氧气氧化全溶 6 ~ 8 h，浸出渣率约 1%，Pt 的浸出率 98%。用铁片置换出粗铂，置换母液浓缩结晶出 AlCl₃+FeCl₃ 副产品，售于水产业作净水剂^[29-30]。

全溶解法载体和铂金属一起溶解，技术简单，铂金属回收率高。但是溶解后的溶液成分复杂，相互干扰，回收难度大。贵金属以极低浓度存在于大体积氯化铝溶液中，会增加贵金属分散损失的可能性。对于废 Pd/Al₂O₃ 催化剂采用全溶解法来处理的文献报道不多。

4.3.4 生物浸出法

生物浸出技术主要是利用微生物或微生物代谢产物与矿化作用，发生还原、氧化、分解、吸附等直接或间接作用，将金属从固体材料中溶浸出来。在废催化剂的资源化方面是一项新技术，有重要的环境与社会经济价值，相关的研究也越来越多。

Doyun Shin 等^[31]开发了氰化物的生物生产和积累系统，并将其用于汽车尾气净化催化剂中铂钯金属的回收。该系统中，DSM 30191T 将甘氨酸作为前体通过氧化脱羧反应来生产 HCN 和 CO，之后用 NaOH 溶液对 HCN 进行捕收。在 DSM 30191 T 较佳生长条件下，该氰化物生产系统的氰化物最高浓度可达 954.8 mg/L 和 6594.5 mg/L。1000 mg / L 的生物氰化物溶液，在温度 150℃，转速 200 rpm 及反应时间 1 h 的条件下，可实现汽车废催化剂中 92.1% 的 Pt、99.5% 的 Pd 被浸出。

生物浸出法与传统湿法浸出工艺相比，浸出反应可在常温常压及低酸条件下进行，反应温和，工艺流程短，设备简单，且环境友好。但与化学工艺相比，其在废催化剂中铂、钯回收的工业应用效果及前景还有待验证。

4.4 火 - 湿联合工艺

火 - 湿联合工艺，在一定程度上可认为是火法预处理，湿法浸出工艺。其流程与湿法工艺无本质区别。

顾华祥^[32]，采用火法富集 - 湿法工艺相结合的工艺，从 Pd/Al₂O₃ 废催化剂中回收钯，Pd 的直收率可达 96%。该法先采用火法熔炼，然后溶解载体金属分离出钯精矿，再用王水溶解钯，富集过程用氨水络合，盐酸沉淀，最后水合肼还原得到海绵钯。

火 - 湿联合工艺流程较长，工艺复杂，不适合工业化大规模应用。

4.5 超临界法

Johnson Matthey 公司^[33]开发了 Aquacat—超临界水氧化法 (SCWO)。在水的超临界温度及压力 (注: 专利原文为 647 K 和 22.1 MPa) 条件下, 通过反应管泵入水和氧气, 含贵金属的废催化剂用水浆化后从 PM 口泵入反应管, 使载体炭和有机物氧化。废催化剂泵入反应管后氧化反应迅速, 产生的热量使氧化反应连续进行。主要成分为二氧化碳和氮气的高温气体, 导入转换器使原料升温, 然后通过蒸汽锅炉利用余热后排放。罐 5 中积存的粒状贵金属氧化物过滤回收并精炼为纯金属。W.S. Jennifer Li 等^[34]研究了在超临界二氧化碳中利用功能性亲二氧化碳高聚物提取废催化剂中的钯。人工合成的三种氟高聚物 PFDA-SH、P(FDA-co-DPPS)、P(FDA-co-DPPS)-SH 用于提取钯。提取过程发生在超临界二氧化碳环境下, 处于相对温和的环境中 (40 ℃、25 MPa), 从催化剂中提取得到钯, 其回收率为 40%, 提取的钯 100% 被回收。

同火法、湿式催化氧化相比, 超临界水氧化法的优势还有: ①在超临界水中进行的氧化反应速率快, 水中几乎所有的有机物在几秒至几分钟内完成氧化、分解, 有机毒物转化成无害物质等; ②金属或无机物以固体形式被分离和回收; ③氧化反应在密闭容器中进行, 不造成二次污染。劣势在于, 超临界水氧化法进行的高压、封闭的反应条件, 对设备要求高。且目前暂处于试验研究阶段, 工艺并不成熟, 离工业化应用遥远。

5 富集

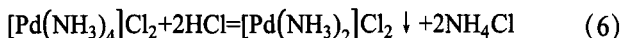
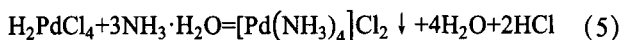
富集是为了浓缩和提纯浸出液中铂族金属, 目前研究的主要方法有还原沉淀法、溶剂萃取法、离子交换法等。

5.1 还原沉淀法

还原沉淀法是提钯的传统方法, 按加入的还原剂分为氯钯酸铵沉淀法和二氯二氨配亚钯法。两者的区别是, 前者在加入氯化铵之后根据钯离子在溶液中的价态的高低, 决定是否加入氧化剂; 后者主要是基于 Pd^{2+} 的氯配合物, 可与氢氧化铵配合生成可溶性钯盐。

张正红^[35]将经过高温处理的含钯废催化剂, 加入还原剂进行还原, 然后用王水在温度为 90 ℃、时间为 2.5 h 的条件下浸出钯, 钯的浸出率可达到 99% 以上。液固分离后, 再往滤液中先后加入氨水、盐酸使钯沉淀出来。

沉淀反应如下:

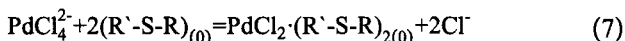


氨络合、盐酸酸化重复三次, 得到的钯回收率均大于 98%。

5.2 溶剂萃取法

萃取法主要用于分离溶液中有一种或多种铂族金属的体系。常用的萃取剂有肟类、硫代磷酸、膦酸、亚砷类、硫醚 (R_2S)、硫醇 (R_2SH)、硫脲等^[36]。

硫醚是具有 S^{2-} 键的有机硫化物, 通常稳定的 Pd-S 键形成 $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{R}'\text{-S-R})_2$ 中性萃合物, 萃取选择性很强, 萃取时可从含大量贱金属及其他铂族金属的混合溶液中高选择性地萃取分离钯。萃取反应^[37]如下:



硫醚类萃取剂萃钯, 动力学速度慢, 这由自身结构所决定。此外, 硫醚由相应的醇合成, 控制条件严格, 否则会夹带有臭味的硫醇。

徐志广等^[38]研究了合成亚砷 BSO 萃取 Pd 的性能。结果表明, 在 $\text{C}(\text{HCl}) = (0.1 \sim 4.0) \text{ mol/L}$ 内, 随酸度的上升, BSO 对 Pd^{2+} 的萃取率逐渐增加; 在 $\text{C}(\text{HCl}) = 4.0 \text{ mol/L}$ 时, Pd 的萃取率 > 99%。

Reddy 等^[39]用王水浸出废汽车催化剂, 浸出液中含有铂、钯、铁、锰、镍等离子, 他们向浸出液中加入 LIX 841 和煤油混合液, 当 LIX 841 在煤油中的含量 > 0.2% 时, 就能把钯萃取出来, 当 LIX 841 的浓度升至 0.5%, 钯的相对分离因子从 50.7 升至 2658.4, 铂和其他离子则留在萃余液中, 向萃取液中加入硫脲和盐酸的混合液反萃取, 得到含钯水溶液, 钯的反萃率 > 99%。

萃取法的关键是选择对钯选择性好、萃取能力强的萃取剂, 减少钯回收过程中的酸使用量, 萃取剂可以循环使用, 但是有些萃取剂价格昂贵, 成本高, 挥发性强, 对人体有毒有害。

5.3 离子交换法

离子交换法是利用离子交换剂与溶液中的离子发生交换反应而进行分离的方法。离子交换树脂根据其所含官能团的性质, 可分为强酸性、弱酸性、强碱性、弱碱性、螯合性、酸碱两性和氧化还原性 7 类。因为离子交换发生在同类离子之间, 而铂族金属易形成络合阴离子, 所以在铂族金属分离中, 所用到的树脂以阴离子交换树脂居多。

姚占海等^[40]用合成的聚乙烯醇胺肟 (PVAO)

螯合纤维吸附钯，钯的吸附率 > 99%。用 5% 硫脲与 0.50 mol/L 硝酸溶液洗脱，回收率达 99% 以上。洗脱后，再用去离子水将纤维洗至中性，纤维即可再生，用于下次分离、富集。

甘树才等^[41]研究了 DT-1016 型阴离子交换树脂对超痕量 Pt、Pd 的吸附性能。结果显示，在 0.025 mol/L HCl 介质中，流出速度为 0.5 ~ 1.0 mL/min 时，Pt 和 Pd 的富集效果较佳，吸附率分别为 99.60% 和 97.95%。

Ramachandra 等^[39]用 LIX 841 和 Ala-mine 336 在 A/O 为 3 的条件下二段吸附铂和钯，分别用 0.5 mol/L 硫脲和 0.1 mol/L 盐酸溶液洗脱，回收率均在 99% 以上。

Nikoloski 等^[42]对四氨功能性树脂 (Lewatit Mono Plus (M+) MP 600)、聚胺功能性树脂 (Purolite S985)、硫脲类功能性树脂 (XUS 43600.00) 进行了对比研究，并且研究了它们的解吸体系。发现硫脲类功能性树脂 (XUS 43600.00) 在试验中对铂、钯的吸附效果较佳，并研究了吸附热力学。

6 讨 论

经过多年的工艺研究与技术发展，对于废催化剂中钯的回收，已有了相对成熟可靠的工艺。火法工艺处理废钯催化剂处理能力大，废水废气少，钯回收率高，但富集过程需要大量贱金属作为捕集剂，并且需要灰吹进一步富集，过程繁冗，设备要求高，其投资大，能耗成本高，回收周期长，需考虑污染控制等问题。湿法工艺（多为酸性介质 + 氧化剂浸出）由于技术较为简单，成本低，流程短，已经成为中小型企业从汽车催化剂中回收钯最普遍的方法。湿法工艺的主要缺点是不溶渣中钯含量仍偏低，浸出率不够稳定。另外，产生的大量废水和废渣也限制了湿法工艺的应用。火 - 湿联合工艺流程冗长，不适合大规模工业化应用。超临界法需进一步研究完善。

众多浸出工艺中，湿法溶解铂族金属的氯化法，其工艺简单、快速高效，且试剂消耗量低、设备投资成本低、效益高，易产业化应用。但在下一步的分离回收工艺中，氯化浸出液中钯的分离回收过程相对复杂，且浸出液中的副产物未得到综合利用。纵观整体，研究开发一种简单高效、绿色环保、能等同氯化浸出效果，且浸出液中钯回收容易的新方法是未来的发展方向。

参考文献：

- [1] 张若然, 全球主要铂族金属需求预测及供需形势分析 [J]. 资源科学, 2015(5): 1018-1029.
- [2] 贺小塘, 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(2): 82-89.
- [3] 刘时杰, 铂族金属冶金学 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2013. 441-454.
- [4] M·西丁, 李杯先译. 金属与无机废物回收百科全书金属分册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989. 170-174, 275-306.
- [5] 胡龙, 废 Pd/Al₂O₃ 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.
- [6] 李骞, 从失效催化剂中回收钯的试验研究 [J]. 湿法冶金, 2017(1): 41-45.
- [7] Nixon W G, Method of removing platinum from a composite alumina. United States, US2860045[P], 1958.
- [8] Bond G R, Treatment of Platinum containing catalyst[P]. British GB, 2214173, 1958.
- [9] M Dubrovsky. Recovery of Platinum from a spent catalyst by chlorination with high temperature[P]. United States, US5074910, 1987.
- [10] Shoji Toru. Recovering method of PGMs[P]. Japan, JP2301527, 1990.
- [11] Ezawa N. Treatment of a spent catalyst by Fe smelting[P]. Japan, JP 6228671-A, 1994.
- [12] James Saville. Recovery of PGMs by plasma smelting[J]. Precious Metals, 1985: 157-167.
- [13] Mishra R K, Reddy R.G., Pyrometallurgical processing and recovery of PGMs from auto-catalysts using plasma arc smelting[C]. USA: IPMI 10th International Precious Metals Conference. Precious Metals, 1986: 217-230.
- [14] Bousa M, Kurilla P, Vesely F. PGMs catalysts treatment in plasma heated reactors, in IPMI 32th International Precious Metals Conference. Precious Metals, 2008: 85-87.
- [15] 赵家春, 催浩, 保思敏. 铜捕集法从失效催化剂中回收铂、钯和铑的研究 [J]. 贵金属, 2018, 39(1): 56-60.
- [16] 吴国元, 陈景. 一种从废汽车三元催化剂中提取铂族金属的方法. 中国, 200910094112.7[P]. 2009-02-19.
- [17] 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(1): 70-77.
- [18] 冯才旺, 俞继华, 从含铂废催化剂中回收铂 [J]. 贵金属, 1997. 18(3): 32-33.
- [19] 周俊, 任鸿九, 从粒状汽车废催化剂中回收铂族金属 [J]. 有色金属冶炼部分: 1996(2): 31-35.
- [20] 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(1): 47-49.

- [21] 颜莉, 赵吉寿. 金属铂、钯氰化溶解的热力学问题研究 [J]. 中国化学会 2008 年中西部地区无机化学、化工学术交流会 2008: 中国新疆乌鲁木齐. 3.
- [22] 黄昆. 加压碱浸处理 - 氰化浸出法回收汽车废催化剂中的贵金属 [J]. 中国有色金属学报, 2006(2):363-369.
- [23] 张文明. 常温氯化法从拜耳废催化剂中回收金钯 [J]. 贵金属, 2001(3): 26-29.
- [24] 杨志平, 唐宝彬, 陈亮. 常温柱浸法从废催化剂中回收钯 [J]. 湿法冶金, 2006(1):36-38.
- [25] 权李, 余建民, 娇沙. 双湿法从汽车失效催化剂中回收铂族金属及有价金属 [J]. 贵金属, 2015. 36(3).
- [26] 李睿. 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.
- [27] Nikoloski, A.N., K. Ang and D. L, Recovery of platinum, palladium and rhodium from acidic chloride leach solution using ion exchange resins. Hydrometallurgy, 2015(152): 20-32.
- [28] 于泳. 铂族金属催化剂的回收技术进展 [J]. 河北化工, 2011(2): 50-55.
- [29] 黄燕飞. 空气 - 盐酸介质浸出法回收废铂催化剂中的铂 [J]. 中国物资再生, 1997(9):9-10.
- [30] 傅建国. 从石油重整废催化剂中回收铂 [J]. 中国有色冶金, 2006(2):43-50.
- [31] Shin, D., et al., A biological cyanide production and accumulation system and the recovery of platinum-group metals from spent automotive catalysts by biogenic cyanide. Hydrometallurgy, 2015(158):10-18.
- [32] 顾华祥, 陆跃华, 贺小塘. 化工废催化剂中钯的回收 [J]. 贵金属, 2016, 37(S1): 92-93.
- [33] Kolard, S., The aquacat process for precious metals recovery, in the 7th International Symposium on Supercritical Fluids. 2005: Orlando FL.
- [34] Li, W.S.J., et al., Extraction of palladium from alumina-supported catalyst in supercritical CO₂ using functional fluorinated polymers. The Journal of Supercritical Fluids, 2018(138):207-214.
- [35] 张正红. 废催化剂中钯的分离与提纯 [J]. 矿冶, 2002(3):60-62.
- [36] Jin Young Lee, B.Raju, B.Nagaphani Kumar. Solvent extraction separation and recovery of palladium and platinum from chloride leach liquors of spent automobile catalyst [J]. Separation and Purification Technology, 2010(73):213-218.
- [37] 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.
- [38] 徐志广. 合成亚砷 BSO 萃取钯铂机理研究 [J]. 贵金属, 2007(3):6-9.
- [39] B.Ramachandra Reddy, B.Raju, Jin Young Lee. Process for the separation and recovery of palladium and platinum from spent automobile catalyst leach liquor using LIX 84I and Alamine 336 [J]. Journal of Hazardous Materials [J], 2010(180):253-258.
- [40] 姚占海. 聚乙烯醇胺脒螯合纤维的合成及对钯的吸附 [J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(1):23-28.
- [41] 甘树才. DT-1016 型阴离子交换树脂分离富集金铂钯 [J]. 岩矿测试, 2002(2): 113-116.
- [42] Nikoloski, A.N., K. Ang and D. L, Recovery of platinum, palladium and rhodium from acidic chloride leach solution using ion exchange resins [J]. Hydrometallurgy, 2015(152):20-32.

Review of Recovery of Palladium from the Spent Pd/Al₂O₃ Catalysts

Haijun Yan¹, Zhou Yujuan², Xu Bin², Zhou Huarong¹, Li Qian², Yang Yongbin²

(1. Technology Development of Western Mining Group Co., Ltd., Xining, Qinghai, China;

2. Central South University School of Minerals Processing and Bioengineering, Changsha, Hunan, China)

Abstract: As one of the rare resources, the second resource of Palladium recycling is particularly important. In this paper, the methods and techniques of palladium recovery from the spent Pd/Al₂O₃ catalysts are summarized. Three parts of pretreatment, crude mentation and enrichment are reviewed according to the recycling process, especially the crude extraction process is introduced in detail. At present, hydrometallurgy is the one that fit the current green development most. The synthetic effect of selective extraction of palladium by pretreatment + coordination agent is the most promising one. However, the chlorination method of hydrometallurgy has no advantage for the subsequent recovery of palladium in the leachate, and the leachate after palladium extraction has not been used comprehensively. Therefore, further research on high efficiency leaching of palladium and one-step recovery of palladium in leached liquid is the future development direction.

Keywords: Spent Pd/Al₂O₃ catalysts; Recovery of Palladium; Review