



S300 树脂对汽车失效催化剂浸出液中 Pd(II) 的吸附行为

熊延杭, 侯雪, 程衍锟, 徐亮, 张福元, 田勇攀, 赵卓

(安徽工业大学 冶金工程学院, 马鞍山 243032)

摘要: 基于实验室合成的 S300 树脂对汽车失效催化剂浸出液中 Pd²⁺ 吸附过程进行研究, 考察温度、溶液体系中 HCl 浓度、吸附时间等因素对 Pd²⁺ 在 S300 树脂上吸附行为的影响, 并对 Pd²⁺ 在 S300 树脂中的动力学特性、交换等温线、复杂体系中的选择性以及解吸过程进行研究, 根据表征结果分析在盐酸体系下 S300 树脂的吸附机理。结果表明: 温度对 Pd²⁺ 吸附过程影响较小, 溶液体系中的 HCl 浓度在 0~1 mol/L 范围内, S300 树脂的平衡吸附量随 HCl 浓度升高而显著增加, 平衡吸附时间约为 30 min。S300 树脂吸附过程符合准二级动力学模型与 Langmuir 等温模型, 对汽车失效催化剂浸出液中 Pd²⁺ 的吸附分配系数 $D_M=68.66$, 静态解吸过程中, 解吸 3 min 后, Pd²⁺ 解吸率达到 98.79%。研究结果表明, 溶液中 Pd(II) 以 [PdCl₄]²⁻ 形式通过离子-偶极作用与 S300 树脂发生吸附反应。

关键词: 钯; 汽车失效催化剂; 离子交换树脂; 吸附

文章编号: 1004-0609(2021)-01-0151-10

中图分类号: TF09; TQ028.3

文献标志码: A

引文格式: 熊延杭, 侯雪, 程衍锟, 等. S300 树脂对汽车失效催化剂浸出液中 Pd(II) 的吸附行为[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(1): 151-160. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37753

XIONG Yan-hang, HOU Xue, CHENG Xian-kun, et al. Selective recovery of Pd(II) from leach liquors of spent automobile catalyst by S300[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(1): 151-160. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37753

铂族金属铂、钯、铑能够将汽车尾气中的 CO、未燃烧的烃类(CH)、NO_x 等通过催化作用氧化或还原为对人体无害的 CO₂、N₂ 和 H₂O, 被作为活性组分广泛应用于汽车尾气催化剂中, 占全球铂族金属消耗总量的 60% 以上^[1-3]。随着国家机动车污染物排放标准的不断提高, 汽车尾气催化剂中铂族金属的使用量的不断增加, 高品位铂族金属矿床濒临枯竭。汽车失效催化剂(Spent automobile catalyst, SAC) 中的铂族金属含量在 1000~3000 g/t, 是铂族金属原生矿含量的近千倍, 且 SAC 中的杂质含量远少于铂族金属的原生矿石, 被誉为“运动着的铂族金属矿山”^[4-6]。目前, 市场中汽车尾气催化剂使用里程通常为 $5 \times 10^7 \sim 8 \times 10^7$ m, 随着汽车工业的快速

发展, SAC 的报废量正逐年增加, 目前每年报废的 SAC 中铂族金属含量达 25~40 t^[7]。因此, 从 SAC 中回收铂族金属不仅能够缓解市场供需矛盾, 同时, 能够避免 SAC 等固体废物对环境造成污染。

目前, 回收 SAC 中的铂族金属的方法主要分为火法和湿法两大类^[1, 3, 8]。火法工艺主要采用向 SAC 中加入铁、铜、铅等金属捕集剂或金属硫化物进行高温熔炼, 利用铂族金属与溶渣和捕集剂的亲和力的差异实现富集分离的过程, 使 SAC 中的铂族金属被金属熔体捕集回收, 而 SAC 中堇青石等载体成分进入熔渣相中分离^[9]。火法工艺主要包括铁捕集法(通常采用等离子熔炼法)^[10]、铅捕集法^[11]、铜捕集法^[3]、镍铈捕集法^[12]等。火法工艺具有处理量

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1703130, 51904003, 51704011); 中国博士后科学基金资助项目(2019M651466)

收稿日期: 2020-03-27; 修订日期: 2020-09-17

通信作者: 赵卓, 教授, 博士; 电话: 13855505238; E-mail: zhaozhuo1018@163.com

大、回收率高的优点,但熔炼过程耗能高,易产生烟气污染,且最终捕集回收得到的铂族金属与捕集剂形成合金相,还需要进一步精炼才能最终实现铂、钯、铑的分离回收。湿法工艺主要利用在氧化酸性体系(如盐酸+Cl₂)下使 SAC 中的 Pt、Pd、Rh 等以配阴离子形式进入溶液中,再利用沉淀法或溶剂萃取等方法分离回收。目前,开发的湿法工艺主要包括全溶法^[7]、载体溶解法^[13]、活性组分溶解法^[14]、高温氧化法^[15]等。湿法工艺具有能耗低,操作简单等优点,但在进行铂族金属分离回收时沉淀法流程冗长、回收效率极低,而萃取法具有动力学慢、选择性较差、易造成生产环境污染等问题。

相较于常规湿法工艺, SAC 强化浸出-离子交换树脂选择性吸附法具有选择性强、产品纯度高、环境友好等优点^[16-17]。该方法主要利用离子交换树脂通过嫁接在特定的载体骨架上的官能团选择性吸附 SAC 浸出液中的铂族金属离子,然后通过解吸过程实现金属离子与树脂的分离,而解吸后的空白离子交换树脂返回吸附过程循环使用。本文在实验室合成的 S300 型离子交换树脂基础上,系统研究其对 SAC 浸出液中 Pd²⁺的吸附性能。考察了温度、盐酸浓度、吸附时间等因素对 Pd²⁺吸附效果的影响,并建立了 S300 树脂吸附 Pd²⁺的离子交换动力学模型和吸附等温线模型,最后通过 FT-IR、XPS 等分析表征结果明确了 S300 树脂吸附 Pd²⁺的机理。

1 实验

1.1 主要原料及设备

S300 型树脂,由实验室制备得到,主要官能团为硫醚(—C—S—C—)基团,基本参数如下表 1 所列;盐酸(分析纯)、氯化钠(分析纯)、氯化铁(分析纯)、氯化镍(分析纯)、氯化铜(分析纯)等均购买于国药集团化学试剂有限公司;氯化钡(纯度>98%)、氯铂酸(纯度>99%)等购买于 Adamas 公司。主要设

表 1 25 °C 下 S300 树脂的基本参数

Table 1 Basic parameters of S300 resin at 25 °C

Apparent density/(g·mL ⁻¹)	Granularity/mm	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Aperture/nm	Porosity/%
2.57	6	0.037	1.9	3.9

备为数显恒温水浴锅(新瑞仪器厂生产), JJ-1 精密增力电力搅拌器(方科仪器有限公司生产)。

1.2 溶液制备

S300 树脂的吸附条件实验采用单一配制溶液;选择性吸附采用实际 SAC 浸出液,本实验汽车失效催化剂由国内某汽车回收厂提供,经破碎、研磨至粒径 500 μm 后与盐酸(质量分数为 35%~37%)和 1%(体积分数)的 H₂O₂ (质量分数为 30%)混合溶液在 65 °C 下搅拌浸出 3 h,过滤分离浸出液。调节浸出液 pH=1,稀释 5 倍后备用,浸出液成分如表 2 所列。

表 2 稀释 5 倍后汽车失效催化剂浸出液成分

Table 2 Concentrations of metal ions in leached liquors of automotive catalysts after dilution by a factor of 5 (mg/L)

Pd ²⁺	Pt ⁴⁺	Rh ³⁺	Ce ⁴⁺	Ba ²⁺
222.9	102.5	65.4	774.3	523.5
Al ³⁺	La ³⁺	Y ³⁺	Zr ⁴⁺	
557	15.1	5.4	46.6	

1.3 S300 树脂预处理

量取一定体积 S300 树脂置于去离子水中浸泡 24 h 后,再将其置于饱和 NaCl 溶液中浸泡 24 h,过滤后将 S300 树脂浸泡在实验所需 pH 值的盐酸溶液中浸泡 24 h,使 S300 树脂充分溶胀,激活树脂表面离子交换位点,备用。

1.4 S300 树脂吸附及解吸 Pd²⁺

量取一定体积预处理后的 S300 树脂,在实验考察的温度, pH 值条件下加入一定浓度的 Pd²⁺标准溶液中,机械搅拌下静态吸附 120 min 至平衡。抽滤分离吸附后的 S300 树脂,采用 ICPS 测定滤液中的 Pd²⁺含量。计算单位体积(mL)S300 树脂的静态吸附量 q (mg)和 Pd²⁺吸附率 E 。

$$q = \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \times (\rho_0 - \rho_e) \quad (1)$$

$$E = \frac{(\rho_0 - \rho_e)}{\rho_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: V_1 为 Pd²⁺标准溶液体积(L); V_2 为吸附前 S300 树脂的体积(mL); ρ_0 为 Pd²⁺溶液的起始质量浓度(mg/L), ρ_e 为平衡时滤液中的 Pd²⁺质量浓度(mg/L)。

为考察 S300 型树脂对实际 SAC 浸出液中的 Pd^{2+} 的选择性吸附效果, 向其成分为表 2 的 SAC 浸出液(pH=1 的盐酸体系)中加入一定量 S300 树脂, 静态吸附 120 min 达到平衡, 采用 ICP 检测吸附余液中各离子浓度。根据分配系数 D_M 判断 S300 树脂对模拟 SAC 浸出液中各离子的吸附选择性。

$$D_M = \frac{q_e}{\rho_e} \quad (3)$$

式中: q_e 为吸附平衡时单位体积 S300 树脂上的离子吸附量(mg)。

解吸过程中使用浓度为 1 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 1 mol/L NH_4Cl 混合溶液作为解吸剂, 机械搅拌下静态解吸 30 min 至平衡, 计算单位体积 S300 树脂 Pd^{2+} 脱附率为 B 。

$$B = \frac{\rho_1}{(\rho_0 - \rho_e)} \times 100\% \quad (4)$$

式中: ρ_1 为达到平衡时洗脱液中 Pd^{2+} 浓度(mg/L)。

1.5 分析测试与表征

本工作中, 吸附余液中的离子浓度通过日本岛津公司 ICPS-7510 Plus 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定; S300 树脂吸附前后表面的元素组成及分子结构通过赛默飞公司 Thermo Fisher Nexsa 光电能谱分析仪和日本岛津公司 UV3600 近红外分光光谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 温度的影响

适宜的温度范围是 S300 树脂高效吸附 Pd^{2+} 的重要条件。图 1 所示为 pH=1 的盐酸体系中初始 Pd^{2+} 浓度为 200 mg/L 时单位体积 S300 树脂对溶液中 Pd^{2+} 的平衡吸附量 q_e 与温度之间关系。从图 1 中可以看出, S300 树脂的单位体积平衡吸附量随温度变化不大, 基本维持在 12 mg 左右。这表明 S300 树脂具有较强的耐热性, 其表面的官能团较为稳定, 在较宽的温度范围内对溶液中的 Pd^{2+} 表现出比较好的吸附效果。当温度达到 40 °C 后, S300 树脂平衡吸附量略有下降, 这是由于吸附过程为放热反应, 升高温度不利于反应的进行, 使得 S300 树脂的平衡吸附量 q_e 出现波动。

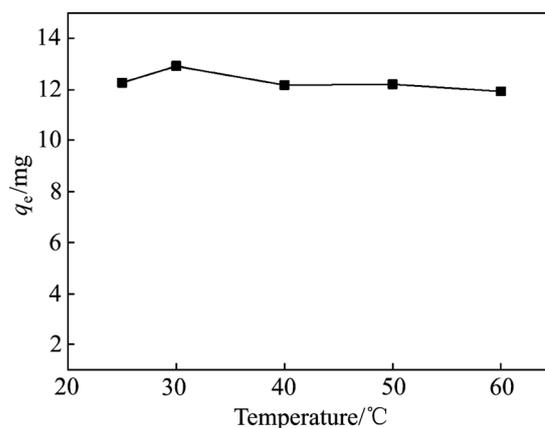


图 1 温度对 S300 平衡吸附量的影响

Fig. 1 Effect of temperature on equilibrium absorption capacity of S300

2.2 HCl 浓度的影响

固定溶液体系中 Pd^{2+} 浓度为 200 mg/L、温度为 25 °C 时, 考察溶液体系中 HCl 浓度(0.1~3 mol/L)对 S300 树脂平衡吸附量的影响。图 2(a)所示为在不同 HCl 浓度体系与单位体积 S300 树脂平衡吸附量 q_e 的关系。从图 2(a)可以看出, 随着溶液体系中的 HCl 浓度的不断增加, S300 树脂的平衡吸附量呈现上升趋势, 当溶液体系中 HCl 浓度达到 1 mol/L 时逐渐趋于稳定; 随着 HCl 浓度的继续增加, S300 树脂平衡吸附量略有下降。

图 2(b)所示为盐酸体系中 Pd^{2+} 与溶液中 Cl^- 浓度组分关系图, 在 Cl^- 浓度在 0.1~1 mol/L 之间时, 溶液中 Pd^{2+} 主要以 $[\text{PdCl}_3]^-$ 和 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 络合离子的形式存在。随着溶液中 Cl^- 浓度不断增加, 溶液中 $[\text{PdCl}_3]^-$ 组分逐渐减少。研究表明, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 为平面正方形结构, 树脂中带正电荷的基团容易与其中轴方向未被充满的电子轨道发生吸附反应^[18]。因此, 当溶液体系中 Cl^- 浓度在 0.1~1 mol/L 时, 随着体系中 HCl 浓度的增加, S300 平衡吸附量逐渐上升。当达到 1 mol/L 时, 溶液体系中 Pd^{2+} 已完全转化为 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 络合离子, S300 树脂的平衡吸附量逐渐趋于平稳。当溶液体系 HCl 浓度大于 1 mol/L 时, 溶液中的 Cl^- 与 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 络合离子形成竞争吸附, 占据了部分 S300 树脂表面吸附位点, 这是 S300 树脂平衡吸附量略有下降的原因。

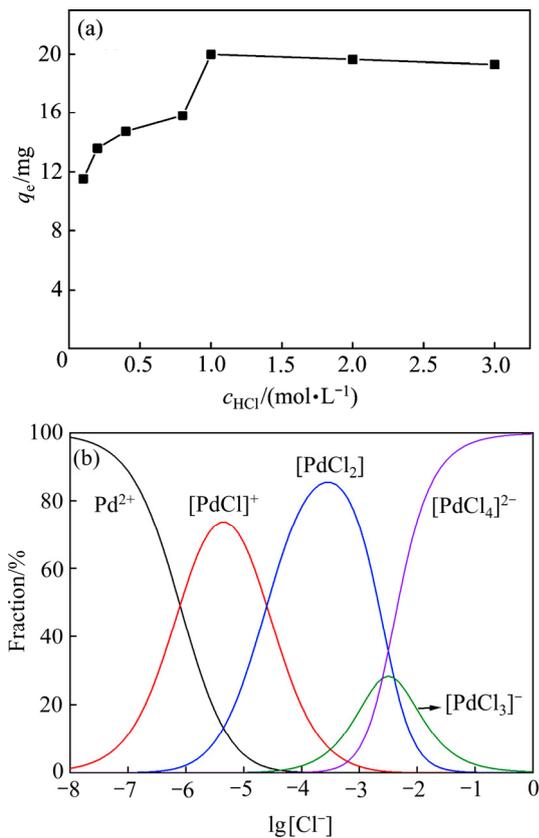


图2 溶液体系中盐酸浓度对 S300 平衡吸附量的影响和 Pd²⁺在盐酸体系中组分图

Fig. 2 Effect of hydrochloric acid concentration on equilibrium absorption capacity of S300(a) and speciation diagrams for palladium in hydrochloric acid solutions(b)

2.3 吸附时间的影响

平衡吸附时间是评估树脂吸附效率的重要影响因素。图3所示为温度为25℃、溶液盐酸浓度为0.1 mol/L、Pd²⁺初始浓度为400 mg/L条件下向溶液中加入4 mL预处理后的S300树脂,静态吸附60 min过程中间隔取样,测定得到吸附时间与单位体积树脂吸附量 q 和吸附率 E 之间关系。根据图3可以看出,树脂吸附量随着吸附时间的延长而不断增长,当吸附时间到达30 min后,树脂的吸附量逐渐趋于稳定,达到平衡状态,吸附率达到99%以上。

结果表明,在该条件下S300树脂吸附溶液中Pd²⁺达到平衡时所需的时间值约为30 min,这对S300树脂实际应用过程的参数确定具有直接的参考意义。此外,在静态吸附的过程中S300树脂能够在短的时间内充分吸附溶液中Pd²⁺,具有较高的吸附效率。

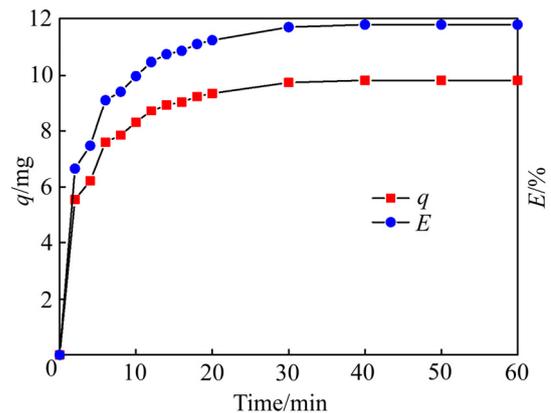


图3 25℃时吸附时间对S300吸附量与吸附率的影响
Fig. 3 Effect of sorption time on equilibrium absorption capacity and sorption rate of S300 at 25℃

2.4 吸附动力学

为了考察S300树脂吸附溶液中Pd²⁺过程中的传质、化学反应等控制机理,需要建立动力学模型对实验结果进行拟合分析,准一级动力学模型和准二级动力学模型是两种广泛用于金属离子吸附过程和量化吸附程度的模型。准一级动力学方程表达式如下:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (5)$$

准一级动力学方程的线性形式表示为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

准二级动力学方程其方程表达式为:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

准二级动力学方程的线性形式表示为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (8)$$

式中: q_t 为吸附 t 时刻后S300树脂中离子吸附量(mg); k_1 为准一级动力学常数(min^{-1}); k_2 为准二级动力学常数($\text{g}/(\text{mL}\cdot\text{min})$); t 为吸附时间(min)。

图4所示为实验温度为25℃,初始浓度为400 mg/L条件下,利用准一级动力学方程和准二级动力学方程对S300树脂吸附溶液中Pd²⁺的数据拟合结果。如表3所列,准一级动力学模型与准二级动力学模型相关系数 R^2 分别为0.97736和0.99965。表明S300树脂吸附Pd²⁺的过程与准二级动力学模型

具有更好的相关性。根据对动力学模型拟合结果计算得到平衡时单位体积树脂的 Pd²⁺吸附量 q_e 为 6.808 mg/mL 和 10.244 mg/mL。结果表明, 准二级动力学模型经过拟合结果计算得到的单位体积平衡吸附量 q_e 与实验测得值 9.825 mg/mL 较为接近。因此, 准二级动力学模型更适合于描述 S300 树脂吸附溶液中 Pd²⁺的过程。这是由于准二级动力学模型是在固相吸附容量的基础上推导得到的, 较为适用于存在饱和位点的 S300 树脂的吸附过程。准二级动力学模型假设吸附速率由吸附剂表面未被占

有的吸附空位点数目平方值决定, 吸附过程受化学吸附机理的控制, 这种化学吸附涉及到吸附剂与吸附质之间的电子共用或电子转移。

2.5 吸附等温线

吸附等温线能够反映溶液中的初始 Pd²⁺浓度对 S300 树脂吸附过程的影响, 图 5 所示为 25 °C 时, 溶液初始 Pd²⁺浓度(0~1000 mg/L)与单位体积树脂平衡吸附量 q_e 的关系。结果表明, 初始浓度在 0~800 mg/L 时, 随着初始浓度的不断增加, 树脂平衡吸附量也不断上升, 单位体积树脂吸附量与初始浓度基本呈线性关系。表明树脂表面吸附位点充足, 能够完全吸附溶液中的 Pd²⁺。当溶液中初始浓度达到 800 mg/L 后, 平衡吸附量逐渐趋于稳定。此时, S300 树脂表面的吸附位点数量成为限制环节, 树脂已经达到吸附饱和状态。

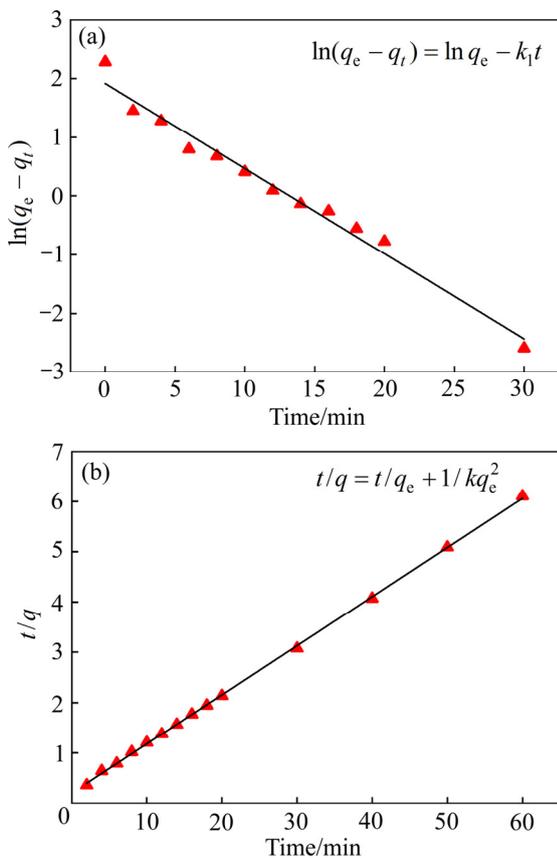


图 4 S300 吸附 Pd²⁺的准一级动力学和准二级动力学拟合图

Fig.4 Pseudo first-order(a) and pseudo second-order fitting plot(b) for palladium ion sorption on S300

表 3 S300 树脂吸附 Pd²⁺的准一级动力学模型与准二级动力学模型拟合参数

Table 3 Pseudo first-order and pseudo second-order constants and R² values for sorption of palladium onto S300

Pseudo first-order			Pseudo second-order		
$k_1/$ min^{-1}	$q_e/$ $(\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1})$	R^2	$K_2/$ min^{-1}	$q_e/$ $(\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1})$	R^2
-0.14509	6.808	0.97736	0.04701	10.244	0.99965

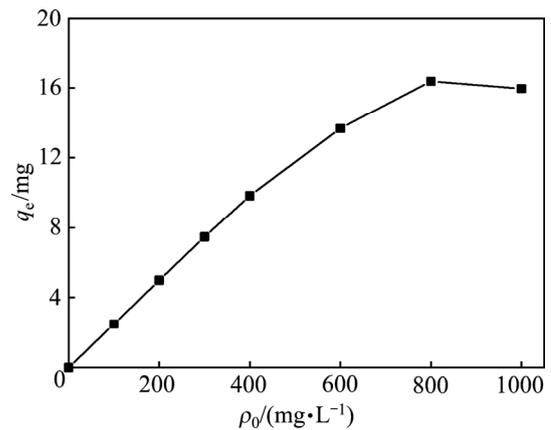


图 5 初始 Pd²⁺浓度对 S300 平衡吸附量的影响

Fig. 5 Effect of initial concentration on initial Pd²⁺ concentration

Langmuir 吸附等温线模型和 Freundlich 吸附等温线模型是常用的两种吸附等温线模型。通过吸附等温线模型方程对实验结果进行线性拟合, 分析 S300 树脂对溶液中 Pd²⁺的吸附类型。

Langmuir 吸附等温线模型表达式如下:

$$q_e = q_{\max} \frac{k_L c_e}{1 + k_L c_e} \tag{9}$$

其线性形式为:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_{\max}} + \frac{1}{k_L q_{\max}} \tag{10}$$

吸附平衡参数 R_L 可以判断吸附系统是否有利于树脂吸附溶液中 Pd^{2+} 的进行, 当 $0 < R_L < 1$ 时, 表明吸附系统对吸附过程起促进作用。其表达式如下:

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L c_0} \quad (11)$$

Freundlich 等温模型是广泛用于描述吸附过程的经验模型, 该方程如下所示:

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (12)$$

其线性形式为:

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg c_e \quad (13)$$

式中: q_{max} 为单位体积树脂表面上全部覆盖单分子层吸附质的吸附量(mg/mL); k_L 为 Langmuir 吸附平衡常数(1/mg); K_F 为 Freundlich 吸附系数; n 为相关特征常数。

图 6 和表 4 所示为 25 °C 下 S300 树脂吸附 Pd^{2+} 的 Langmuir 等温方程和 Freundlich 等温方程拟合结果。由表 4 拟合参数可以看出, S300 树脂吸附 Pd^{2+}

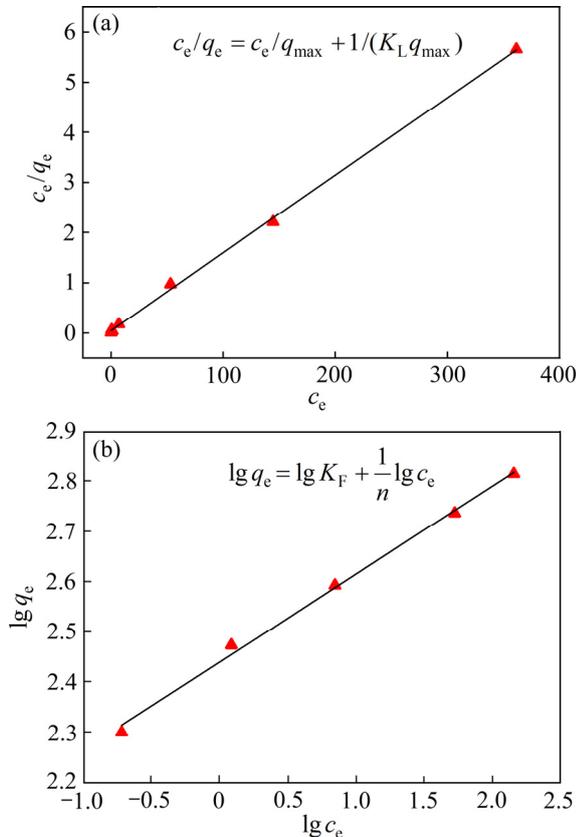


图 6 Langmuir 等温模型和 Freundlich 等温模型拟合图
Fig.6 Langmuir isotherm model(a) and Freundlich isotherm model(b) fitting plot

表 4 Langmuir 模型与 Freundlich 模型拟合参数

Table 4 Fitting parameters of Langmuir and Freundlich model

Langmuir model			Freundlich model		
$K_L/$ (L·mg ⁻¹)	$q_{max}/$ (mg·mL ⁻¹)	R^2	$K_F/$ (mg·mL ⁻¹)	N	R^2
0.3272	16.149	0.99908	11.4956	5.7208	0.99497

过程与 Langmuir 等温模型和 Freundlich 等温模型拟合相关系数分别为 0.99908 和 0.99497, 表明其吸附过程与两模型相关性均较好。Freundlich 等温模型是一个经验模型, 其相关特征常数 n 表示吸附过程进行的难易程度, 经过拟合结果计算得到其相关特征常数 n 为 5.7208, 表明 S300 树脂吸附溶液中 Pd^{2+} 过程容易进行。相较于 Freundlich 等温模型, Langmuir 等温模型能够量化树脂的吸附性能, 根据拟合结果过计算得到树脂最大吸附量 q_{max} 为 16.149 mg/mL, 与实验实际最大吸附量 16.387 mg/mL 相符合。表明 S300 树脂的对于溶液中的 Pd^{2+} 的吸附过程与 Langmuir 等温模的单层吸附假设一致。这是由于 S300 树脂中的 SiO_2 基体具有较小的比表面积, 硫醚官能团连接在其表面, 溶液中的钯离子只在其表面吸附富集。吸附平衡参数 R_L 在初始浓度考察范围内均介于 0~1 之间, 因此, 吸附系统能够促进吸附过程的进行。

2.6 汽车失效催化剂浸出液中 Pd^{2+} 的选择性吸附与解吸

采用成分如表 1 的汽车失效催化剂浸出液对 S300 树脂吸附 Pd^{2+} 的选择性进行考察。图 7 给出了在 pH=1 的盐酸体系中实际失效汽车催化剂浸出液中 S300 树脂静态吸附 120 min 后各离子分配系数 D_M 。由图 7 可以看出, S300 树脂具有较好的 Pd^{2+} 选择性, Pd^{2+} 分配系数为 68.65。而对 Rh^{3+} 、 Pt^{4+} 、 Ce^{4+} 、 Ba^{2+} 等离子的分配系数均小于 1, 几乎不表现出选择性。实验结果证明, 利用 S300 树脂在盐酸体系下选择性吸附废旧催化剂浸出液中的 Pd^{2+} 的可行性。

解吸率是评价 S300 树脂脱附 Pd^{2+} 过程的重要指标, 实验考察了 S300 树脂解吸过程, 将单位体积 S300 树脂置于 25 °C、pH=1 的盐酸体系的 Pd^{2+}

溶液中吸附至平衡, 过滤干燥后加入 100 mL 1 mol/L 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 1 mol/L NH_4Cl 混合解吸剂中, 静态洗脱 30 min。在 25 °C 下解吸 3 min 后, 树脂中 Pd^{2+} 的解吸率达到 98.79%。实验结果表明, S300 树脂在 1 mol/L 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 1 mol/L NH_4Cl 混合洗脱剂中具有较好的解吸效率。

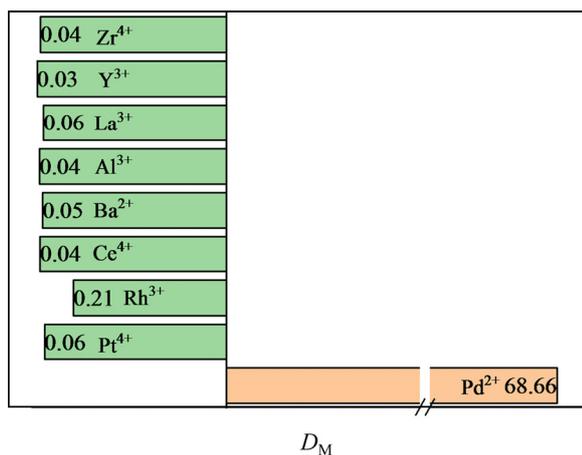


图7 S300树脂在模拟SAC浸出液中离子分配系数
Fig. 7 Distribution coefficient of different elements present in spent automobile catalyst dissolver solution elements

3 吸附机理分析

图8所示为S300树脂吸附 Pd^{2+} 前后的扫描红外光谱。3430 cm^{-1} 处的吸收峰为水的—OH伸缩振动, 1629 cm^{-1} 处的弱吸收峰为C=C的伸缩振动, 1097 cm^{-1} 处的强吸收峰是—Si—O—Si—和—C—S—C—特征基团的反对称伸缩振动所产生的, 799 cm^{-1} 、470 cm^{-1} 处的吸收峰为S300树脂 SiO_2 基体中Si—O的对称伸缩振动峰, 689 cm^{-1} 的弱吸收峰为S—C特征伸缩振动峰。研究表明, 硫醚基团中的硫原子具有孤对电子, 可能与溶液中的 Pd^{2+} 形成配位键而造成硫原子上的负电荷向 Pd^{2+} 方向偏移, 从而削弱了S—C, 使得 $\nu_{\text{S—C}}$ 向高频方向移动^[19]。通过比较吸附前后S300树脂的红外光谱可以看出, 在吸附前后各吸收峰位置并未发生明显偏移且无新峰出现, 表明树脂中的硫并未直接和钯配位。由于溶液中的钯氯配阴离子的面电荷密度低于氯离子的面电荷密度, 两种离子的交换可以降低体

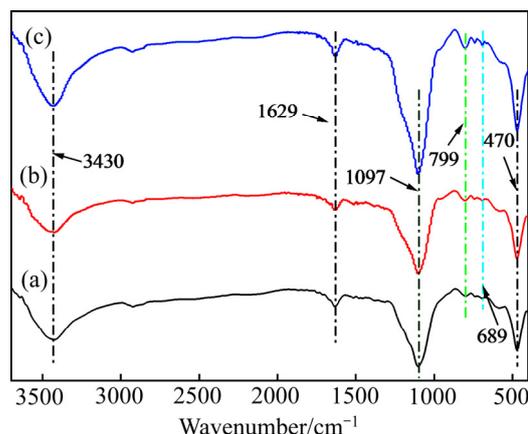


图8 S300树脂吸附前、吸附后和洗脱后的红外光谱图
Fig. 8 FT-IR spectra for S300 before(a) and after(b) sorption and after elution(c) of Pd(II)

系的自由能, 因此, S300树脂吸附过程可能是表面官能团以离子缔合的形式和溶液中 Pd^{2+} 形成络合物进行的^[18]。

图9所示为S300树脂吸附 Pd^{2+} 前后的XPS谱图。比较图9(a)中S300树脂吸附前后的XPS全谱图可以看出, 吸附前后都主要包含到O、C、S、Si等元素, 吸附后的S300树脂中在337.36 eV处可观察到Pd的衍射峰, 并在198.42 eV处检测到Cl的衍射峰, 而吸附前空白树脂与洗脱后的S300树脂中均未检测到Pd与Cl的衍射峰, 这说明Cl参与S300树脂的吸附过程。图9(b)和(c)分别给出了S300树脂吸附 Pd^{2+} 后的Pd和Cl的XPS谱图。图9(b)中的Pd 3d峰分解为Pd 3d_{5/2}(342.2 eV)和Pd 3d_{3/2}(337.0 eV) 2个分量, 表明S300树脂中吸附钯为正二价。图9(c)中Cl 2p衍射峰分解为197.6 eV和199.1 eV的2个分量, 分别为 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 和HCl中的氯元素^[20]。

图9(d)给出了吸附 Pd^{2+} 后的S300树脂中S 2p的XPS谱图, 其中S 2p衍射峰被分解为2个分量, 分别在163.8 eV和163.1 eV处观察到S—S和S—C键, 这也证明S并未直接与 Pd^{2+} 发生配位, 与红外光谱结果一致^[21]。综上所述, 溶液中的 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 和树脂表面吸附位点上的Cl与树脂官能团中的硫原子的亲和力存在差异性, 硫原子提供的孤电子对与 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 键合能力强于Cl的, 并通过偶极-离子作

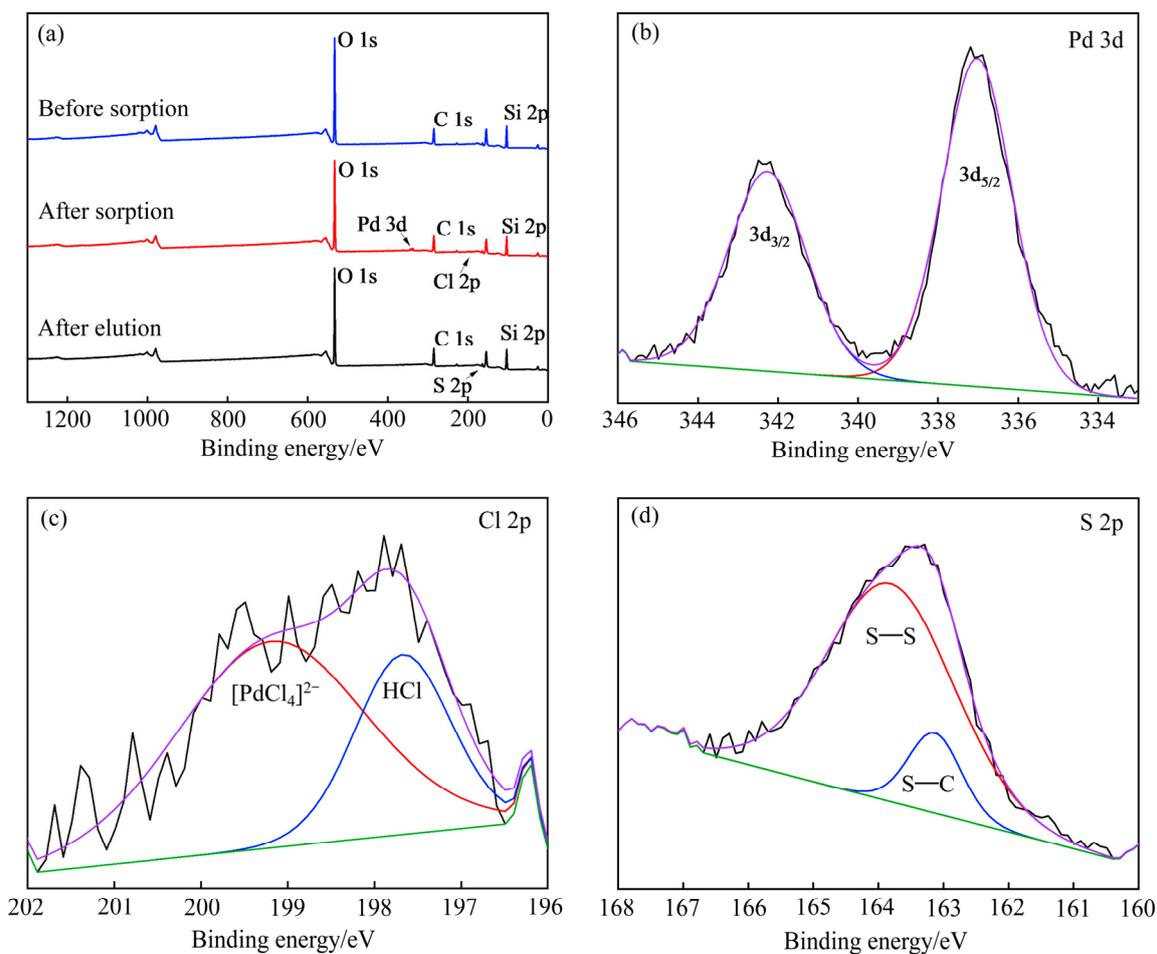


图9 S300树脂对Pd(II)吸附前、吸附后、洗脱后的XPS全谱图以及吸附后S2p谱图、Cl2p谱图和Pd3d谱图
 Fig. 9 Wide XPS spectra for S300 before and after sorption and after elution of Pd(II)(a) and XPS spectra of S300 S2p(b), Cl2p(c) and Pd3d(d) after sorption of Pd(II)

用发生离子交换反应过程。溶液中的钯以 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的形式吸附在S300树脂上。

4 结论

1) 在较宽的温度范围内, S300树脂都具有较高的 Pd^{2+} 平衡吸附量; 体系中盐酸浓度的升高能够促进S300树脂的平衡吸附量的增加, 但 Cl^- 浓度过高会与 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 形成竞争吸附造成平衡吸附量下降; 在实验条件下, S300树脂就达到吸附平衡时间约为30 min, Pd^{2+} 平衡吸附率超过99%。

2) Pd^{2+} 的吸附动力学过程符合准二级动力学模型, 吸附等温线模型符合Langmuir模型, S300树脂吸附 Pd^{2+} 过程符合单层吸附理论, 溶液与树脂表面 Pd^{2+} 浓度差为离子交换过程的动力, 对废汽车催

化剂中 Pd^{2+} 的选择性较高, 解吸过程简单, 以1 mol/L的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和1 mol/L NH_4Cl 混合溶液解吸3 min解吸率达到98.79%, 效率较高, 具有较好的应用前景。

3) 从表征结果可以看出, 溶液中的 Pd^{2+} 以 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 络合离子的形式与S300树脂上的 Cl^- 发生离子交换, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 络合离子与S300树脂表面官能团的结合, 使得 Pd^{2+} 在S300树脂表面得到富集。

REFERENCES

- [1] 薛虎, 董海刚, 赵家春, 等. 从失效汽车尾气催化剂中回收铂族金属研究进展[J]. 贵金属, 2019, 40(3): 76-83.
 XUE Hu, DONG Hai-gang, ZHAO Jia-chun, et al. Research progress in recovery of platinum group metals from spent

- automotive exhaust catalysts[J]. *Precious Metals*, 2019, 40(3): 76–83.
- [2] 李 权, 余建民, 沙 娇, 等. 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): 1–9.
LI Quan, YU Jian-min, SHA Jiao, et al. Recovery of platinum group metals and valuable metals from spent automotive catalysts by double hydrometallurgical method[J]. *Precious Metals*, 2015, 36(3): 1–9.
- [3] 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.
WANG Yong-lu. Recovery and utilization of platinum group metals from waste auto catalysts[J]. *Precious Metals*, 2010, 31(4): 55–63.
- [4] KONONOVA O N, MELNIKOV A M, DEMITRICHENKO D S. Simultaneous ion exchange recovery and subsequent separation of platinum(II, IV), rhodium(III), and nickel(II) from chloride and sulfate-chloride solutions[J]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2013, 31(3): 306–319.
- [5] OMRANI M, GORIAUX M, LIU Yao, et al. Platinum group elements study in automobile catalysts and exhaust gas samples[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 257(113477): 1–21.
- [6] REDDY B R, RAJU B, LEE J Y, et al. 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*, 2010, 180: 253–258.
- [7] TRINH H B, LEE J C, SRIVASTAVA R R, et al. Total recycling of all the components from spent auto-catalyst by NaOH roasting-assisted hydrometallurgical route[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 379(120772): 1–11.
- [8] 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 Xin-zhou, YANG Zi-xian, HU Qiu-fen, et al. The latest advance in methods of separation and enrichment of palladium[J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2013, 40(1): 30–35.
- [9] 李 勇, 贺小塘, 熊庆丰, 等. 熔炼法从失效汽车尾气催化剂中富集回收铂钯铑[J]. *有色金属*, 2017, 8: 40–43.
LI Yong, HE Xiao-tang, XIONG Qing-fen, et al. Recovery of platinum group metals from spent auto-catalysts by smelting[J]. *Nonferrous Metals*, 2017, 8: 40–43.
- [10] 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 Xiao-tang, LI Yong, WU Xi-long, et al. Study on the process of enrichment platinum group metals by plasma melting technology[J]. *Precious Metals*, 2016, 37(1): 1–5.
- [11] 管有祥, 徐 光, 王应进, 等. 用金作保护剂铅试金富集汽车尾气净化催化剂中铂钯铑的研究[J]. *贵金属*, 2011, 32(2): 67–71.
GUAN You-xiang, XU Guang, WANG Ying-jin, et al. Study on gold as protective reagent for enrichment Pt, Pd and Rh by lead assaying for automobile exhaust-purifying catalysts[J]. *Precious Metals*, 2011, 32(2): 67–71.
- [12] 徐 莲, 沙 娇, 黄 瑶, 等. 火法富集汽车废催化剂浸出渣铑相样品的分解及其 Pt、Pd、Rh 的测定[J]. *贵金属*, 2010, 31(3): 46–51.
XU Lian, SHA Jiao, HUANG Yao, et al. Dissolution of the sulfonium produced by pyro-concentration of the leaching residue of automobile exhausted catalysts and determination of Pt, Pd and Rh[J]. *Precious Metals*, 2010, 31(3): 46–51.
- [13] 王亚军, 李晓征. 汽车尾气净化催化剂贵金属回收技术[J]. *稀有金属*, 2013, 37(6): 1004–1015.
WANG Ya-jun, LI Xiao-zheng. Progress in recycling of precious metals in automobile catalysts[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2013, 37(6): 1004–1015.
- [14] JIMENEZ A D, PINEDO R, RUIZ L I, et al. Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters[J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24(6): 505–513.
- [15] NOGUEIRA C A, PAIVA A P, OLIVEIRA P C, 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.
- [16] HUBICKI Z, LESZCZYŃSKA M, ŁODYGA B, et al. Palladium(II) removal from chloride and chloride-nitrate solutions by chelating ion-exchangers containing N-donor atoms[J]. *Minerals Engineering*, 2006, 19(13): 1341–1347.
- [17] SINGH K K, RUHELA R, DAS A, et al. Separation and recovery of palladium from spent automobile catalyst dissolver solution using dithiodiglycolamide encapsulated polymeric beads[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3(1): 95–103.
- [18] 余建民. *贵金属萃取化学*[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 91.

- YU Jian-min. Solvent extraction chemistry of precious metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 91.
- [19] 陈柱慧, 古国榜, 刘琳, 等. 不对称亚砷BSO萃取钯的性能及机理研究[J]. 稀有金属材料科学与工程, 2012, 41(8): 1367–1370.
- CHEN Zhu-hui, GU Guo-bang, LIU Lin, et al. Study on behavior and mechanism of extraction of palladium(II) with unsymmetrical sulfoxide BSO[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(8): 1367–1370.
- [20] WAGNER C D, RIGGS W M, MOULDER L E, et al. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy[M]. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 1979: 110–111.
- [21] CHEN Mu-han, YE Qun, JIANG Shao-song, et al. Two-step elution recovery of cyanide platinum using functional metal organic resin[J]. Molecules, 2019, 24(15): 1–15.

Selective recovery of Pd(II) from leach liquors of spent automobile catalyst by S300

XIONG Yan-hang, HOU Xue, CHENG Xian-kun, XU Liang, ZHANG Fu-yuan, TIAN Yong-pan, ZHAO Zhuo

(School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Anhui 243000, China)

Abstract: A novel functional ion exchange resin, S300, was synthesized under laboratory conditions. The adsorption process of Pd(II) from the leaching solution of spent automobile catalyst was investigated. Batch adsorption experiments were carried out to understand the effects of temperature, HCl concentration in the solution, and reaction time on the adsorption behavior of palladium. In addition, the kinetic characteristics, exchange isotherm, and selectivity towards Pd(II) in the complex system of the adsorption process were investigated. XPS analysis was applied to study the adsorption mechanism in detail. The results show that temperature has little effect on the adsorption process. The equilibrium capacity of the S300 resin increases significantly as the increase of the concentration of HCl within the range of 0–1 mol/L. The equilibrium adsorption time is about 30 min. The kinetic analysis indicate that the pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir isotherm model shows the best agreement with the experimental data. The distribution ratio of Pd(II) is 68.66, showing very high selectivity of the S300 resin towards palladium. In the static desorption process, the desorption rate of Pd²⁺ reaches 98.79% after 3 min desorption. Furthermore, characterization results show that the adsorption of palladium is proceeded following the mechanism of ion-dipole action between [PdCl₄]²⁻ and the S300 resin.

Key words: palladium; spent automobile catalyst; ion exchange resin; sorption

Foundation item: Projects(U1703130, 51904003, 51704011) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2019M651466) supported by the China Postdoctoral Science Foundation

Received date: 2020-03-27; **Accepted date:** 2020-09-17

Corresponding author: ZHAO Zhuo; Tel: +86-13855505238; E-mail: zhaozhuo1018@163.com

(编辑 王超)