

活化-溶解法规模化生产硝酸钯的工艺研究

毕向光^{1,2}, 卿山¹, 杨金富², 王火印², 余建民^{2,3*},
卢军², 李权², 李永庆², 赵云昆², 胡定益³

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093; 2. 昆明贵研催化剂有限责任公司, 昆明 650106;
3. 昆明贵金属研究所, 昆明 650106)

摘要:通过对稀王水控量溶解钯的条件、活性钯粉的还原条件、硝酸溶解钯的条件研究, 解决了部分钯粉不能完全溶解的困难, 建立了活化-溶解法规模化生产硝酸钯的工艺条件。对活化前后钯粉的粒度、比表面积和表面形貌分析的结果表明, 活化后钯粉颗粒变小, 表面积增大, 扫描电镜显示, 活化后钯粉粒径变小, 呈海绵状, 钯的溶解活性提高, 有利于钯粉的完全溶解。

关键词: 无机化学; 钯粉; 溶解活性; 硝酸钯; 规模化生产

中图分类号: O614.82⁺3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)04-0035-06

A Large-scale Production of Palladium Nitrate by Using an Activation-dissolution Method

BI Xiangguang^{1,2}, QING Shan³, YANG Jinfu², WANG Huoyin², YU Jianmin^{2,3*},
LU Jun², LI Quan², LI Yongqing², ZHAO Yunkun², HU Dingyi³

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. Kunming Sino-Platinum Metals Catalyst Co. Ltd., Kunming 650106, China;
3. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: An activation-dissolution method has been established to produce palladium nitrate in a large scale from palladium powder. Palladium powder was activated by treatment with aqua regia and then by reduction with hydrazine hydrate. The activated palladium powder could be completely dissolved in nitric acid, which greatly facilitates a large-scale production of palladium nitrate. The activation mechanism was investigated by comparing the changes in the particle size, specific surface area and surface structure of palladium powder before and after activation. Palladium powder particles diminished and the surface area increased after activation, which led to an acceleration of the dissolution process.

Key words: inorganic chemistry; palladium powder; dissolution activity; palladium nitrate; large-scale production

硝酸钯为微黄棕色或红棕色结晶粉末, 钯质量分数 $\geq 41.0\%$, 易溶于硝酸, 溶于水即水解, 在空气中极易潮解, 溶液为褐色液体。硝酸钯是合成多种钯化合物及配合物的基础原料, 特别是作为多种催化剂的前驱体^[1-3], 也可配制钯镀槽液^[4-5], 做为分析试剂和氧化剂用于氯和碘的分离等。

制备硝酸钯的原料为钯粉, 虽然市售纯度大于

99.95%的钯粉均能达到生产要求, 但由于制备钯粉的方法不同, 在还原、干燥过程中随控制条件的不同, 其粒度及性质有较大差异, 造成其溶解活性差异很大。一些市售钯粉只能部分溶解甚至不溶, 制备出的硝酸钯产品的一致性和稳定性难以控制。硝酸钯作为制造汽车尾气净化催化剂的一个重要活性成分, 对其钯浓度和酸度等指标有着严格的要求。

收稿日期: 2014-05-25

基金项目: 云南省科技计划重点项目(2012FA006)。

第一作者: 毕向光, 男, 硕士研究生, 工程师, 研究方向: 贵金属化合物和冶金生产技术研究。E-mail: 393733065@qq.com

*通讯作者: 余建民, 男, 研究员, 研究方向: 贵金属冶金和化合物技术研究。E-mail: jianminyu1961@126.com

所以, 钯粉的溶解活性对规模化生产硝酸钯具有重要的影响。

目前对于纳米级钯粉的制备研究较多^[6-8], 并取得了较好的效果, 但批量很小, 制备费用较高, 不适合于规模化生产。液相化学还原法因其成本低、设备简单、过程易控制, 常用于金属粉末的制备^[9]。本文采用活化-溶解法, 即先以少量稀王水控量溶解部分钯, 然后用适当的还原剂还原溶解的钯, 使钯粉溶解活性提高, 用硝酸可完全溶解活化后的钯粉。

1 实验部分

1.1 实验仪器

玻璃溶解反应釜, 100 L, ORP 电位计, 0~2000 mV, 上海康仪仪器有限公司; 马尔文激光粒度仪, 马尔文 2000, 英国马尔文公司; 比表面积分析仪, NOVA 2000e, 美国康塔公司; 扫描电镜(SEM), SPM-3400N, 日本日立公司。

1.2 实验原理

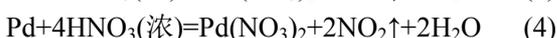
王水溶解钯的反应:



水合肼还原钯的反应:



硝酸溶解活性钯粉的反应:



1.3 实验方法及分析方法

取一定量的纯钯粉(Pd 质量分数>99.95%), 加入计算量的稀王水, 加热使部分钯粉溶解, 反应停止后缓慢加入碱液调节 pH 值至预定值, 然后加入计算量的还原剂。加热煮沸, 还原完全后过滤、洗涤得到活化的钯粉; 活性钯粉加计算量的硝酸, 加热溶解, 溶解完全后过滤, 定容得硝酸钯溶液, 取样分析钯浓度和酸度。

钯的分析采用丁二酮肟沉淀出 EDTA 络合滴定法^[10], 酸度分析采用酸碱滴定法^[11]。

2 结果与讨论

2.1 活性对溶解方法的影响

常用的硝酸钯制备方法是钯粉直接加硝酸溶解, 由于市售钯粉的活性不尽相同, 活性高的溶解率高, 活性低的只能部分溶解甚至不溶, 因此造成硝酸钯的制备方法差异很大。

2.1.1 全部溶解法

对于活性较低的钯粉要用王水溶解→还原→洗涤→活性钯粉→硝酸溶解的方法, 流程如图 1 所示。该法获得的钯粉活性较高, 可制备低酸度产品, 其缺点是钯粉全溶解成本较高, 环保压力较大, 由于需还原物料量多, 还原过程不容易控制。

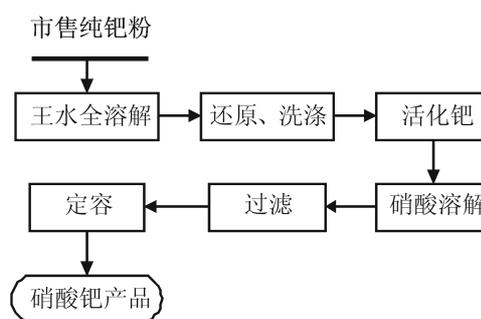


图 1 全部溶解法流程

Fig.1 Flowsheet of full activation-dissolution process

2.1.2 部分溶解法

活性稍高的钯粉加硝酸只能部分溶解, 剩余的钯必须单独处理, 要重复王水溶解→还原→洗涤→活性钯粉→硝酸溶解, 反复处理(如图 2 所示), 不仅生产周期长、生产成本和能耗高, 而且硝酸钯的浓度及酸度不易控制, 不符合节能减排的要求。

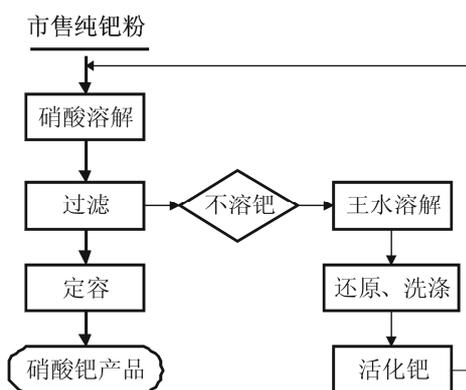


图 2 部分溶解法流程

Fig.2 Flowsheet of partial dissolution process

2.1.3 活化-溶解法

为了提高产品的一致性, 同时保证溶解过程安全可控, 需要对钯粉进行预处理, 保证溶解时活性均一化。对钯粉活化预处理的方法主要有化学法和物理法^[12-15]。液相化学还原法具有成本低、设备简

单、过程易控制的特点，本文基于此采用活化-溶解法，其流程如图 3 所示。

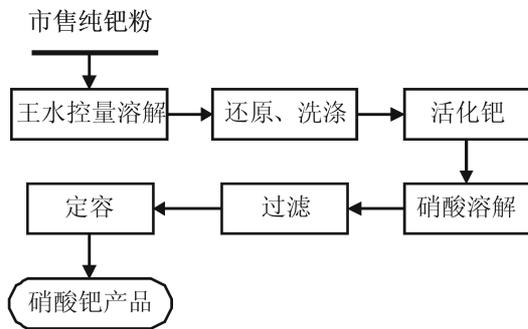


图 3 活化-溶解法流程

Fig.3 Flowsheet of activatin-dissolution process

2.2 控量溶解-活化条件研究

对活化-溶解法进行了各种影响因素的条件实验，考察了不同状态的钯粉在不同比例王水的活化溶解后硝酸溶解情况，结果如表 1 所示。由表 1 可见，0.5~1:1 的王水溶解-还原活化预处理后，不同状态的钯粉用硝酸都能完全溶解。进一步实验明确了溶解-还原的条件：

(1) 用浓盐酸(12 mol/L)与浓硝酸(14 mol/L)体积比为 3:1 配制王水，用时现配。控量溶解的最佳条件为：王水与钯的比例(V/m)为(0.5~1):1，冷态搅拌反应 15~20 min。反应完成后溶液 pH=1~1.5，电位(参比电极为铂电极，下同)为 370~390 mV，容器中还存有部分未溶解的钯，即可用于进行还原活化。

(2) 还原活化条件：① 还原剂可以是甲酸、硼氢化钾、盐酸肼、水合肼、盐酸羟胺等；② 还原前加碱调节溶液 pH=4~5，室温下加还原剂反应后，当溶液 pH=9~10、电位为-(800~850) mV，还原结束，然后加热煮沸 1 h。冷却后过滤、洗涤，即可得到活化钯粉。

表 1 不同状态钯物料在不同比例王水溶解还原活化后，用硝酸溶解情况

Tab.1 The palladium dissolution in nitric acid after activation of different-state palladium in difference ratio of aqua regia

王水:物料 (V/m)	粉状物料	颗粒状物料	片状物料	块状物料
0.2:1	微溶	部分溶解	部分溶解	部分溶解
0.3:1	部分溶解	大量溶解	部分溶解	大量溶解
0.5:1	大量溶解	全溶解	全溶解	全溶解
0.7:1	全溶解	全溶解	全溶解	全溶解
1:1	全溶解	全溶解	全溶解	全溶解

活化钯粉加硝酸后，低温下(40~55℃)开始溶解，依靠溶解放热温度逐渐升高，约 10 kg 的物料在 1.5~2 h 后温度升到 80~90℃时溶解完全。

2.3 硝酸钯产品一致性评价

采用活化-溶解法，共进行了 93 批规模化生产实验，每批钯粉投料量均为 12.5 kg，图 4 和图 5 为不同批次的钯粉通过活化预处理之后所得硝酸钯溶液的钯浓度和酸度变化情况。

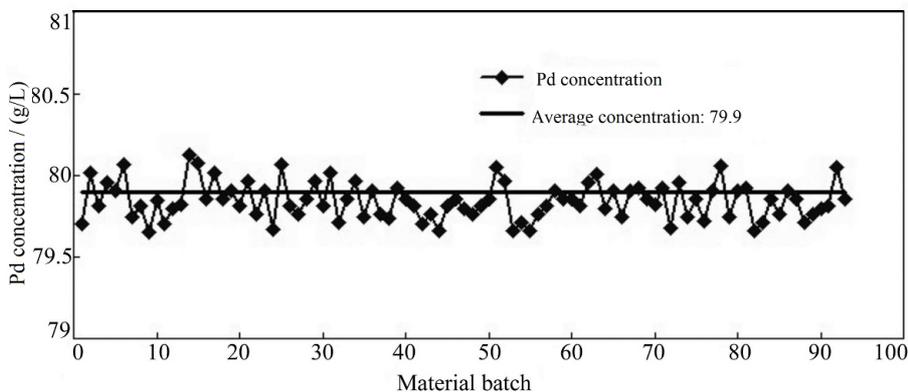


图 4 93 批次硝酸钯的钯浓度分析结果

Fig.4 Pd content analysis results of 93 batch experiments

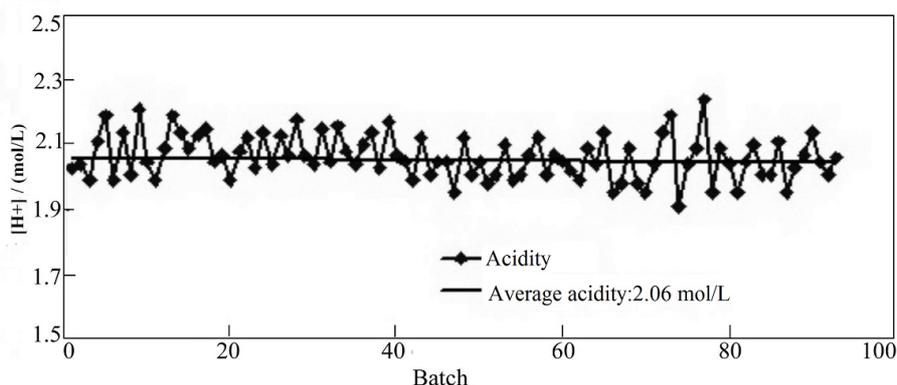


图 5 93 批次硝酸钯的酸度分析结果

Fig.5 Acidity analysis results of 93 batch experiment

生产用硝酸钯中钯的控制浓度为 80 g/L, 图 4 所示 93 批实验得到的硝酸钯定容后钯浓度介于 79.65~80.13 g/L 之间, 平均值为 79.9 g/L, 偏差仅为 $-0.25\sim+0.23$ g/L。图 5 所示硝酸钯产品酸度 (以 $[H^+]$ 表示) 介于 1.96~2.24 mol/L 之间, 平均值为 2.06 mol/L, 偏差仅为 $-0.15\sim+0.18$ mol/L。这一结果表明,

经过活化预处理后, 硝酸钯产品钯含量和酸度都比较稳定、一致性好, 满足规模化生产要求。

2.4 钯粉形貌表征和活化机理探讨

2.4.1 钯粉活化前后的粒度分布

图 6 为活化前后采用激光粒度仪分析所得的钯粉的粒度分布图。

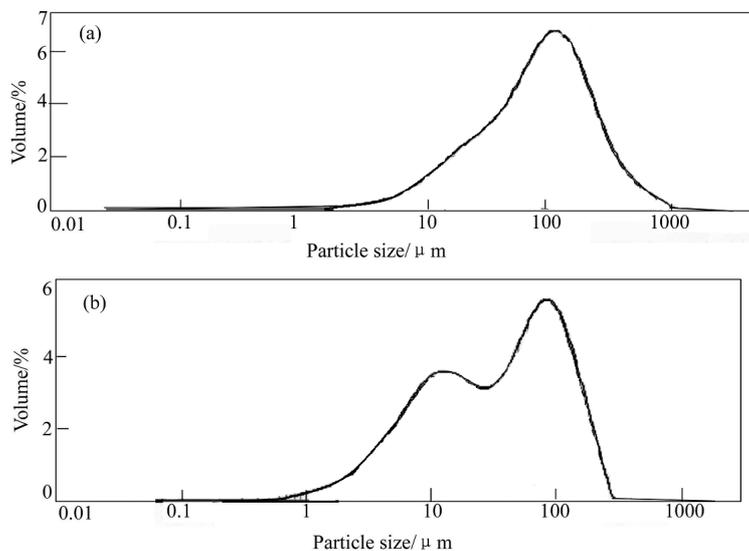


图 6 活化前(a)、后(b)钯粉的粒度分布

Fig. 6 Particle size distribution of palladium powder before (a) and after (b) activation

由图 6 可知, 活化前钯粉粒度主要分布在 15~200 μm 之间, $d_{0.5}$ 为 69.416 μm ; 活化后粒度分布变宽, 主要分布在 5~150 μm , 其中 $d_{0.5}$ 为 36.681 μm , 细颗粒的钯粉数量增多, 大颗粒的钯粉数量减少。利用比表面积分析仪测定, 比表面积由活化前的 1.36 m^2/g 提高到活化后的 2.447 m^2/g 。说明通过活

化之后, 改变了钯的粒度和比表面积, 使其活性增大, 用硝酸可以完全溶解。

2.4.2 钯粉活化前后的微观结构

对比分析了不同颗粒大小的钯粉活化前后的微观结构。结果如图 7、8 所示。

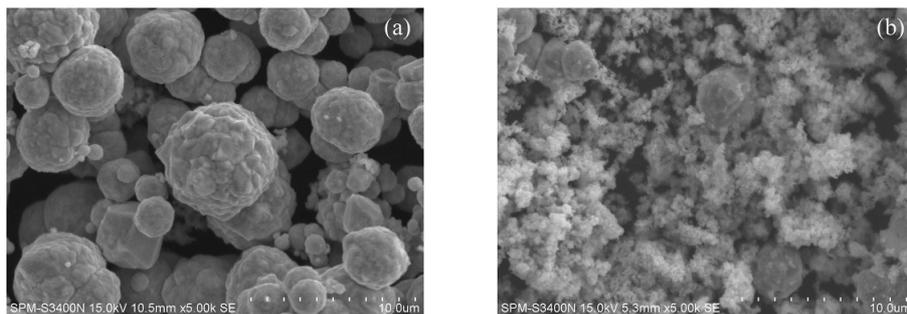


图 7 大颗粒钯粉活化前(a)、后(b)的 SEM 图像

Fig.7 SEM images of large particle of palladium powder before (a) and after (b) activation

图 7 为大颗粒钯粉活化前后的 SEM 图。由于市售钯粉制备工艺的不同，钯粉呈现不同状态，部分小颗粒团聚在一起，导致溶解活性降低，硝酸溶

解不完全；通过液相还原活化之后，颗粒状的钯粉状态发生转变，呈现海绵状，且团聚现象明显减少。

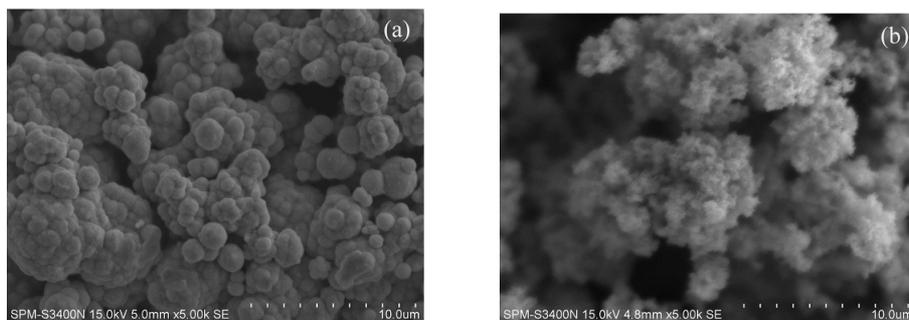


图 8 小颗粒钯粉活化前(a)、后(b)的 SEM 图像

Fig.8 SEM images of small particles of palladium powder before (a) and after (b) activation

小颗粒的钯粉活化之前粒径分布相对比较均匀，团聚现象不是很明显(如图 8 所示)，活化之后完全呈现海绵状，基本看不到颗粒状。对比图 7 和图 8 可见，通过活化预处理之后不同状态的钯粉都发生了明显变化，颗粒状的钯粉转变为活性更高的海绵状，比表面积增大，因此，容易被硝酸完全溶解，且溶解过程相对比较稳定，不会出现反应异常剧烈而无法控制的情况。

3 结论

通过活化预处理之后，不同状态的钯粉均能完全溶解，与常用方法相比整个过程安全可控，有利于规模化生产。对 93 批次硝酸钯产品进行分析，钯浓度和酸度的稳定性、一致性得到了明显提高，过程无异常。对比分析活化前后钯粉的粒度、比表面积和微观结构，结果表明，活化后钯粉颗粒变小，

表面积增大，部分钯粉由颗粒状转变为海绵状，钯的溶解活性提高，有利于钯粉的完全溶解。研究结果表明活化-溶解法适用于规模化生产硝酸钯。

参考文献：

- [1] Ikeda M, Ikegami T, Ikeda M, et al. Catalyst for cleaning internal combustion engine exhaust gas and method for cleaning exhaust gas using said catalyst: US, 2008071867 [P]. 2008-03-19.
- [2] Kubo H, Goto Hi, Mikita K. Exhaust gas cleaning catalyst and process for production the same: US, 2006327782[P]. 2006-12-05.
- [3] Shen J, Fu Q, Zheng J. et al. High surface area tetragonal zirconia and processes for synthesizing same: US, 20060245999[P]. 2006-11-02.
- [4] 岳军, 张良交, 贾莉伟, 等. 制备硝酸钯溶液的方法: 中国, CN102557156A[P]. 2011-12-15.

- [5] 宋丽芝, 艾抚宾, 王海波, 等. 一种硝酸钯的制备方法: 中国, CN102311147A[P]. 2010-07-07.
- [6] 何宝林, 陈益贤, 哈曜, 等. 微波热分解法制备溶剂稳定的钯金属纳米颗粒[J]. 中南民族大学学报: 自然科学版, 2004, 23(1): 1-3.
He B, Chen Y, Ha Y, et al. Preparation of solvent-stabilized colloidal nanoparticles of palladium by microwave-thermal decomposition process[J]. Journal of South-Central University for Nationalities: Nat Sci Edition, 2004, 23(1):1-3.
- [7] 何武强, 何宝林, 陈益贤, 等. 溶剂稳定的钯金属纳米颗粒的制备[J]. 中南民族大学学报: 自然科学版, 2004, 23(4): 12-14.
He W, He B, Chen Y, et al. Preparation of solvent-stabilized palladium nanoparticles[J]. Journal of South-Central University for Nationalities: Nat Sci Edition, 2004, 23(4): 12-14.
- [8] 吕飞, 张庆红, 王野, 等. 应用微乳法制备二氧化硅包裹钯纳米粒子[J]. 化学学报, 2004, 62(18): 1713-1716.
Lv F, Zhang Q, Wang Y, et al. Syntheses of silica-coated palladium nanoparticles using a water-in-oil microemulsion[J]. Acta Chemica Sinica, 2004, 62(18): 1713-1716.
- [9] 欧阳林, 王树茂, 郭秀梅, 等. 制备工艺对钯粉粒径的影响[J]. 稀有金属, 2012, 36(5): 774-779.
Ou Y, Wang S, Guo X, et al. Influence of preparation process on palladium powder particle size[J]. Rare Metals, 2012, 36(5):774-779.
- [10] 林海山, 戴凤英. 铂族金属分析的标准方法概况[J]. 黄金, 2012, 33(4): 55-58.
Lin H, Dai F. Introduction of standard method of PGE assay[J]. Gold, 2012, 33(4): 55-58.
- [11] 刘清, 赵由才, 招国栋, 等. EDTA 络合滴定与酸碱滴定联合测定含锌碱性溶液中游离碱、锌和碳酸钠[J]. 冶金分析, 2006, 26(6): 10-13.
Liu Q, Zhao Y, Zhao G, et al. Determination of free alkali, zinc and sodium carbonate in zinc aqueous alkali by uniting EDTA complexometric titration and acid base titration[J]. Metallurgical Analysis, 2006, 26(6): 10-13.
- [12] 刘杨, 范兴祥, 董海刚, 等. 贵金属物料的溶解技术及进展[J]. 贵金属, 2013, 34(4): 65-72.
Liu Y, Fan X, Dong H, et al. Dissolving techniques of precious metals and their development[J]. Precious Metals, 2013, 34(4): 65-72.
- [13] 邓德贤. 从废 Pd-C 催化剂中回收钯的研究[J]. 稀有金属, 1999, 23(2): 104-107.
Deng D. Study on recovery of palladium from spent Pd-C catalyst[J]. Rare Metals, 1999, 23(2): 104-107.
- [14] 李运玲, 李秋小, 智丽飞. 催化氧化制醇醚羧酸盐废催化剂中钯的回收[J]. 稀有金属, 2009, 33(5): 724-727.
Li Y, Li Q, Zhi L. Recycling of palladium from waste catalyst of catalytic oxidation of alcohol ether carboxylate [J]. Rare Metals, 2009, 33(5): 724-727.
- [15] 张永强, 陈闽子, 李晓博, 等. 从废旧电子元件中提取钯工艺的研究[J]. 稀有金属, 2000, 24(4): 314-316.
Zhang Y, Chen M, Li X, et al. Study of a process for recovery of Pd from spent electronic scrap[J]. Rare Metals, 2000, 24(4): 314-316.