

一种含钯物料中钯的回收

徐 涛

(昆山鸿福泰环保科技有限公司, 江苏 昆山 215300)

摘 要: 对传统的氯化铵法回收钯工艺进行了改进, 采用添加氧化剂的方式将钯调整为 Pd(IV) 形态, 控制加入盐酸的速度, 减少钯在尾液中的量, 使钯的回收率达到 98.5% 以上。

关键词: 钯; 氧化; 氨水络合; 回收率

中图分类号: TF836 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)S1-0167-03

Recovery of Palladium from a Palladium Material

XU Tao

(Kunshan HongFuTai Environmental Protection Technology Co. Ltd., Kunshan 215300, Jiangsu, China)

Abstract: The traditional method of ammonium chloride recovery of palladium process was improved. By adding oxidant palladium adjusted to Pd(IV) morphology, and speed of adding HCl was slowed down to reduce Pd content in tail solution. The recovery rate palladium reached 98.5%

Key words: palladium; oxidize; ammonia complex; recovery rate

钯是第五周期Ⅷ族铂系元素的成员, 是由 1803 年英国化学家武拉斯顿从铂矿中发现的。其在地球上的储量稀少, 采掘冶炼较为困难, 属稀贵金属系列金、银、铂、钯、钌、铑的范畴。钯在地壳中的含量为 $1 \times 10^{-6}\%$, 常与其他铂系元素一起分散在冲积矿床和砂积矿床的多种矿物(如原铂矿、硫化镍铜矿、镍黄铁矿等)中。独立矿物有六方钯矿、钯铂矿、一铅四钯矿、铋钯矿、铋铅钯矿、锡钯矿等, 还以游离状态形成自然钯。

钯是航天、航空、航海、兵器 and 核能等高科技领域以及汽车制造业不可缺少的关键材料, 也是国际贵金属投资市场上的不容忽视的投资品种。主要用于制造催化剂, 还用于制造牙科材料、手表和外科器具等。

钯在化学中主要做催化剂; 钯与钌、铑、银、金、铜等熔成合金, 可提高钯的电阻率、硬度和强度, 用于制造精密电阻、珠宝首饰等。而最常见和最有市场价值钯金首饰的合金是钯金。

氯化钯还用于电镀; 氯化钯及其有关的氯化物用于循环精炼并作为热分解法制造纯海绵钯的来

源。一氧化钯(PdO)和氢氧化钯[Pd(OH)₂]可作钯催化剂的来源。四硝基钯酸钠[Na₂Pd(NO₃)₄]和其它络盐用作电镀液的主要成分。

采用传统的氯化铵法回收钯工艺, 由于化学反应过程中钯有多种形式存在, 如果回收过程中工艺使用不当, 钯回收率会大大降低。如王水溶解后溶液中 Pd 存在形式有 Pd²⁺、Pd⁴⁺两种^[1], 由于 Pd²⁺的存在氯化铵无法将 Pd²⁺沉淀, 导致钯回收率大大降低, 需在溶液中加入氧化剂将 Pd²⁺氧化成 Pd⁴⁺后, 再加入氯化铵沉淀, 此时钯沉淀率 $\geq 99\%$; 酸络合过程中钯的存在形式有顺式和反式两种, 如果加入盐酸过快导致溶液中温度升高, 过多顺式形态的钯存在于沉淀尾液中, 导致钯回收率降低。针对以上问题, 进行工艺研究确保将回收钯过程中每个步骤钯的损耗减少到最低, 确保钯回收率 $\geq 98.5\%$ 。

1 实验部分

1.1 实验物料

含钯物料的主要成分见表 1。

表 1 含钯物料主要成分

Tab.1 main compositions of palladium						/%
元素	Pd	Au	Cu	Ni	Sn	其他
含量	10.8	0.13	15.47	7.32	0.1	65.18

从表 1 可以看出，含钯物料成分复杂，除含有较多的铜、镍、锡等贱金属外，还有少量的金，造成了钯回收、精炼工艺的困难和复杂。

1.2 钯回收工艺流程

从含钯物料中回收钯的流程见图 1。

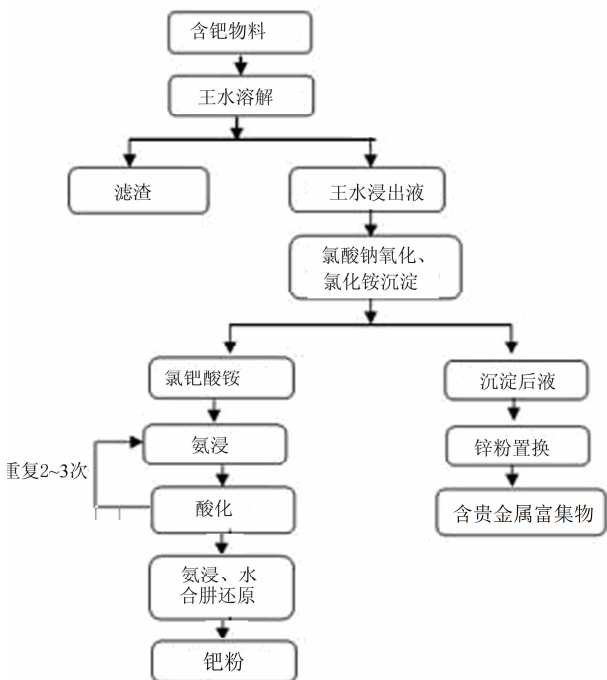


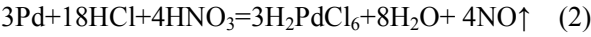
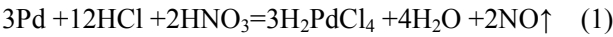
图 1 含钯物料回收钯的流程
Fig.1 Flow chart for refining of palladium

在该流程中，物料用王水溶解后，物料中的贱金属溶解在溶液中，增加了回收、精炼的难度。通过氯钯酸铵沉淀法与二氯二氨络亚钯沉淀法的联合流程将贱金属离子逐步除去，最终得到纯度为 99.9%~99.99%海绵钯。

2 结果与讨论

2.1 溶解

根据物料的重量先将王水按一定比例加入反应釜内加热至 40℃左右，边搅拌边加入含钯物料，物料加完后保持反应温度在 65℃左右反应、脱硝数小时(反应和脱硝时间依据物料的重量确定)，冷却至室温后经过滤、洗涤得到含钯液。发生的反应为：



含钯液中各金属化学成分见表 2。由表 1、表 2 的数据计算出钯的溶解率为 99%。

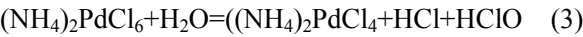
表 2 含钯液中各金属化学成分

Tab.2 Main compositions of palladium's liquid						/(mg/L)
元素	Pd	Au	Cu	Ni	Sn	
含量	21537	110	31853	17684	85	

2.2 氯化铵沉淀

为了将溶液中的钯与其他金属离子分离，进行氯化铵沉淀时分别做了如下两组实验：

(1) 取 1 L 上述含钯液，在搅拌条件下加入 5 倍理论重量的氧化剂，反应 2~3 h，将溶液中钯从二价氧化成四价。再在搅拌条件下加入 5 倍理论重量固体氯化铵，发生的反应为：



反应 4~6 h 后将沉淀后的氯钯酸铵过滤，过滤后的液体中各金属的浓度见表 3。

表 3 氧化后滤液中各金属的浓度

Tab.3 Main compositions in the filtrate after oxidation						/(mg/L)
元素	Pd	Au	Cu	Ni	Sn	
含量	12.32	110	30853	15684	80	

由表 3、表 2 的数据计算出氧化时钯的沉淀率为 99.5%。

(2) 取 1 L 上述含钯液，在搅拌条件下加入 5 倍理论重量固体氯化铵，反应 4~6 h 后将沉淀后的氯钯酸铵过滤，过滤后的液体中各金属化学成分见表 4。

表 4 未氧化的滤液中各金属的浓度

Tab.4 Main compositions in the filtrate without oxidation						/(mg/L)
元素	Pd	Au	Cu	Ni	Sn	
含量	2751	110	31453	17284	83	

由表 4、表 2 的数据计算出不氧化时钯的沉淀率为 73.2%。综上所述，氧化与不氧化，钯的沉淀率相差 26.4%。

从实验(1)和(2)得出，实验(2)中由于含钯液中存在 Pd(II)，不能与氯化铵形成氯钯酸铵沉淀，从而导钯沉淀不完全。在饱和的氯化铵溶液中，Pd(IV)

与氯化铵能生成氯钯酸铵沉淀，过滤后从而将氯钯酸铵与其他可溶杂质分离。此外由于氯钯酸铵在水中不稳定，易分解生成易溶于水的氯亚钯酸铵(式(3))，故在过滤完成后需用饱和的氯化铵溶液洗涤沉淀，将沉淀中吸附和夹杂着大部分其他金属离子洗涤除去，提高分离效果。

2.3 氨水络合、过滤

先加入少量纯水，将氯钯酸铵浆化^[2]。在搅拌条件下将氨水缓慢加入，直至氯钯酸铵完全溶解，控制溶液的 pH=8~9，此时料液中重金属杂质离子部分以氢氧化物形式沉淀于渣中，钯以二氯四氨络亚钯形式存在于溶液中，通过过滤、洗涤后实现了钯与重金属离子的部分分离：



2.4 盐酸酸化、过滤

氨络合时，Cu、Ni 等金属离子与氨络合能力也很强，从而使得氨络合后溶液成绿色。这些杂质的存在严重影响了钯的纯度。酸化是在酸性条件下，二氯四氨络亚钯转化成二氯二氨络亚钯沉淀：



反应完成后控制溶液的 pH=0.5~1。而铜镍等杂质仍留在溶液中。通常氨络合和盐酸酸化需反复 2~3 次，才能得到纯度在 99.98% 以上的纯钯产品。

盐酸酸化后溶液中钯含量较高的原因是：二氯二氨络亚钯有顺式和反式两种，顺式二氯二氨络亚钯溶解于水，而反式二氯二氨络亚钯不溶解于水，由于酸化过程是放热反应，盐酸加入过快使得溶液温度升高，有利于可溶性的顺式的二氯二氨络亚钯生成。

对此故采取措施是：缓慢加入 1:1 的盐酸，如果温度升高至 35℃ 时应停止加入，待温度降低后再加入直至溶液 pH=5，此时有少量黄色反式的二氯二氨络亚钯沉淀生成，继续加入盐酸，直至溶液的 pH 在 0.5~1 左右。沉淀完成后静置 30 min 后过滤。分别各取 1 L 氨水络合液通过以下 2 种方式进行酸化实验，沉淀完成后经过滤后，尾液中主要成分的对比见表 5。

表 5 尾液中主要成分的浓度 / (mg/L)

Tab.5 Main compositions in the tail solution

加盐酸速度	温度/℃	Pd	Au	Ni	Sn	Cu
快速	50	713	0.16	0.14	0.15	0.11
缓慢	35	112	0.16	0.14	0.15	0.11

2.5 氨络合、水合肼还原

酸化后过滤，在滤出的 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 中加入氨水络合，控制溶液的 pH 值在 8~9，将络合溶液加热至 50℃ 左右，缓慢加入水合肼，直至溶液成无色澄清，此时钯完全被还原。静置半小时后过滤、洗涤，在 105℃ 恒温干燥 4 小时后得纯海绵钯粉。还原后液体中各金属化学成分见表 6。钯的还原沉淀率为 99.8%。

表 6 还原后液体中各金属化学成分 / (mg/L)

Tab.6 Main compositions in solution after reduction

元素	Pd	Au	Cu	Ni	Sn
含量	0.26	0.03	0.11	0.12	0.08

两种方式钯的酸化沉淀率分别为 92.1%、98.7%。

3 结语

采用传统的氯化铵法回收钯工艺，由于化学反应过程中钯有多种形式存在，如果回收过程中工艺使用不当，钯回收率会大大降低。如王水溶解后溶液中 Pd 存在形式有 Pd(II)、Pd(IV) 两种，由于 Pd(II) 的存在氯化铵无法将 Pd(II) 沉淀，导致钯回收率大大降低，需在溶液中加入氧化剂将 Pd(II) 氧化成 Pd(IV) 后，再加入氯化铵沉淀，此时钯沉淀率 $\geq 99\%$ ；酸络合过程中钯的存在形式有顺式和反式两种，如果加入盐酸过快导致溶液中温度升高，过多顺式形态的钯存在于沉淀尾液中，导致钯回收率降低。针对以上问题，进行工艺研究确保了回收钯过程中每个步骤损耗减少到最低，确保钯回收率 $\geq 98.5\%$ 。

参考文献：

- [1] 余建民. 贵金属分离与精炼工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 120-124.
- [2] 宾万达, 卢宜源. 贵金属冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2011: 267-273.