

从钯银合金废料中回收钯的实验研究

陈昆昆, 张卜升, 孟晗琪
(西北有色金属研究院, 西安 710016)

摘要: 以钯银合金废料为原料, 采用硝酸溶解-盐酸沉银-二氯二氨络亚钯法提纯-水合肼还原工艺回收钯。结果表明, 当浓盐酸用量为 2 mL/200 mL 混合酸液, 反应时间 1 h 时, 银沉淀率为 99.98%; 当氨络合和盐酸酸化沉淀过程溶液最佳 pH 分别为 8 和 1.5, 并经温水洗涤 3 次, 二氯二氨络亚钯纯度达到 99.99% 以上; 该工艺钯回收率大于 90%, 并制得纯度大于 99.99% 的海绵钯, 其平均粒径不大于 0.5 μm 。

关键词: 钯; 钯银合金; 废料; 回收

中图分类号: TF836 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)S1-0153-04

Study on Recovery of Pd from Pd-Ag Alloy Scrap

CHEN Kunkun, ZHANG Bosheng, MENG Hanqi
(Northwest Institute for Non-ferrous Metal Research, Xian 710016, China)

Abstract: Palladium was recovered by the process of dissolution with nitric acid, precipitation of AgNO_3 with hydrochloric acid, purification of Pd with the method of dichloro-diammine palladium and reduction with hydrazine hydrate from Pd-Ag alloy scrap. The results show that when the amount of hydrochloric acid is 2 mL/200 mL mixed acid solution and the reaction time of 1h, the precipitation rate of Ag reaches 99.98%. When the optimum solution pH are controlled at 8 and 1.5 respectively during the process of ammonia complexation and hydrochloric acid acidification precipitation, the purity of dichloro-diammine palladium washed by warm water 3 times reaches more than 99.99%. The recovery rate of palladium of the whole process is greater than 90% and sponge palladium of which purity greater than 99.99% and average particle size no lager than 0.5 μm is prepared.

Key words: palladium; Pd-Ag Alloy; scrap; recovery

钯是一种色值高雅、高熔点、高密度的贵金属, 呈银白色, 具有良好的延展性和可塑性^[1-2]。钯能吸收比其体积大 2800 倍的氢, 且氢可以在钯中自由通行, 还具有只让氢气选择性透过的能力, 是储氢和透氢的重要材料。目前钯在工业上主要用作催化剂如钯炭催化剂等^[3-5]。

钯银合金是提纯氢气的净化材料, 在加工过程会产生钯银合金废料如废丝、废管、边角料等, 这些废料含钯 75%~80%^[6-10], 回收价值很高。因此研究从钯银合金废料中回收钯十分有意

义, 本实验主要探讨从钯银合金废料中回收钯。

1 实验部分

1.1 实验原料、试剂及设备

实验原料为生产 PdAg_{20-25} 过程产生的废料, 经便携式荧光光谱仪检测, 其成分主要为 22% 银和 78% 钯。

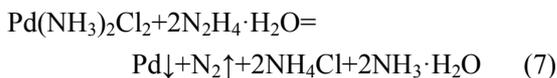
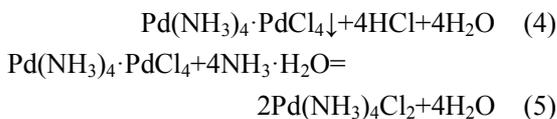
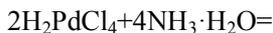
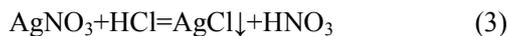
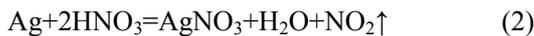
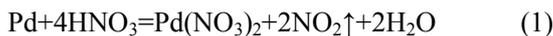
主要试剂硝酸、盐酸、氨水和水合肼均为分析纯, 实验用水为去离子水。

实验主要设备有 JJ-1 型机械搅拌器、PHS-3C 型酸度计、DK-98-II 型电炉等。

1.2 实验方法

采用硝酸溶解钯银合金废料,过滤去除不溶物,得到硝酸银和硝酸钯混合溶液,向混合溶液中缓慢添加浓盐酸,直至不再出现新的沉淀为止,液固分离分别得氯化银沉淀和硝酸钯溶液,氯化银经氨水络合-水合肼还原得到银粉;将硝酸钯溶液加热赶硝,待赶硝彻底后,一边搅拌一边缓慢加入氨水络合,再向氨络合液中边搅拌边缓慢加入浓盐酸,控制一定 pH 值,过滤得到二氯二氨络亚钯黄色沉淀,并用盐酸洗液和去离子水依次洗涤得到纯净化的二氯二氨络亚钯。

将二氯二氨络亚钯倒入一定量的水中,搅拌加热至 80℃ 后缓慢加入水合肼还原,直至观察到溶液清亮为止。过滤并用去离子水洗涤 3 次得到海绵钯,在 100℃ 下烘干得到钯粉。该过程涉及如下反应:



1.3 分析与检测

采用美国热电公司的 Intrepid II XSP 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)和 I 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)分析化学成分;分别采用 X-射线衍射仪(XRD)和电子扫描电镜(SEM)对海绵钯进行物相分析和微观形貌分析。

2 结果与讨论

2.1 酸溶废料及钯银分离

将钯银合金废料在浓硝酸中溶解,控制溶解温度 80℃,待溶解完全后过滤去除不溶物,并用适量去离子水稀释得到硝酸银和硝酸钯混合酸液;向 200 mL 混合酸液中缓慢添加一定量的浓盐酸(36%~38%),搅拌反应 1 h。考察浓盐酸用量对银沉淀率的影响,其结果如表 1 所示。

由表 1 可知,当浓盐酸用量小于 2 mL 时,银沉淀率随浓盐酸用量增加而增加,当浓盐酸用量为

表 1 浓盐酸用量对银沉淀率的影响

Tab.1 Effect of amount of HCl on Ag precipitation rate

浓盐酸 用量/mL	沉银后液含 钯浓度/(g/L)	沉银后液含 银浓度/(g/L)	银沉淀 率/%
0	39.36	11.12	0
1	39.12	3.56	67.99
2	38.56	0.002	99.98
3	39.02	0.28	97.48
4	38.73	1.05	90.56

2 mL 时,银沉淀率最大,为 99.98%;继续增加浓盐酸用量,由于过量的 Cl⁻和 AgCl 络合反应生成 [AgCl₂]⁻,导致银沉淀率降低^[11]。此外,在沉银过程中,由于 AgCl 沉淀会夹杂少量钯,导致钯损失,因此必须对 AgCl 沉淀进行反复清洗,避免钯损失。

2.2 氨络合过程溶液 pH 值对钯损失率的影响

量取 150 mL 沉银后硝酸钯溶液,将溶液加热至沸腾,进行蒸发浓缩赶硝 30 min,待赶硝结束及溶液温度降至 50~60℃,添加一定用量的浓氨水进行络合反应 30 min,考察溶液 pH 对钯损失率的影响,其结果如图 1 所示。

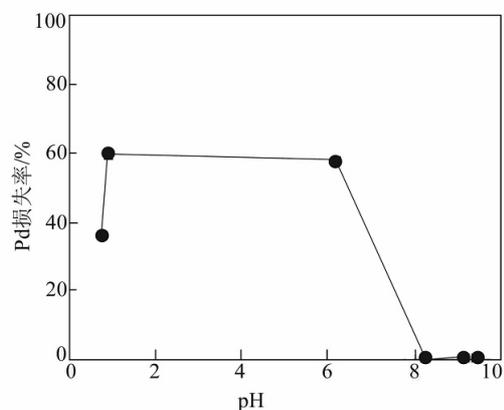


图 1 溶液 pH 对钯损失率的影响

Fig.1 Effect of pH of the solution on Pd loss rate

由图 1 可知,当溶液 pH<8 时,由于氨络合过程会产生肉红色的 Pd(NH₃)₄·PdCl₄ 沉淀,导致钯损失;当控制溶液 pH=8 时,钯损失率最小;继续增大溶液 pH,对钯损失率基本没影响,但增加了浓氨水用量,不利于后续盐酸酸化沉淀。因此,氨络合过程控制溶液 pH=8。

2.3 酸化沉淀过程溶液 pH 值对钯回收率的影响

量取 150 mL 上述氨络合液并倒入 500 mL 烧杯中,启动搅拌,缓慢加入一定量的浓盐酸,反应 30

min 后静置冷却，再过滤得到二氯二氨络亚钯黄色沉淀，考察溶液 pH 对钯回收率的影响，其结果如图 2 所示。

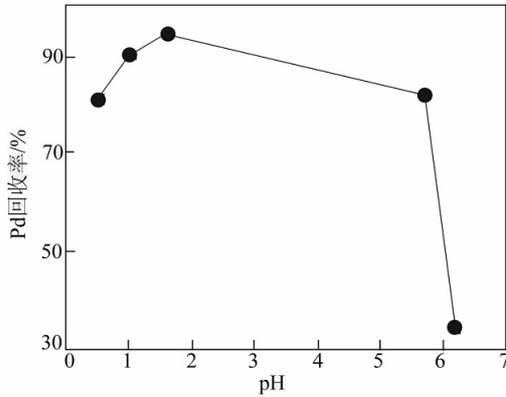


图 2 溶液 pH 对钯回收率的影响

Fig.2 Effect of pH of the solution on Pd recovery rate

由图 2 可知，盐酸酸化沉淀过程钯回收率随溶液 pH 减小而增加，当溶液 pH 为 1.5 时，钯回收率最大，钯沉淀最完全；继续减小溶液 pH 值，二氯

二氨络亚钯沉淀会部分溶解，导致钯回收率降低。因此，盐酸酸化沉淀过程最佳溶液 pH 控制为 1.5。

将上述得到的二氯二氨络亚钯用温水洗涤 3 次后，其纯度达到 99.99% 以上，有利于下一步水合肼还原制备高纯海绵钯。

2.4 海绵钯制备

将二氯二氨络亚钯倒入一定量的水中，启动搅拌并加热至 80℃，再分批添加 2 倍理论用量的水合肼还原，得到海绵钯，其化学成分、微观形貌及 X-射线衍射谱分别如表 2、图 3 所示。

表 2 海绵钯化学成分(质量分数) /%

Tab.2 Chemical components (mass fraction) of sponge palladium

Pd	Pt	Rh	Ir	Ru	Au	Ag
99.9904	0.0002	0.0005	0.0001	0.0002	0.0002	0.0001
Cu	Fe	Ni	Al	Pb	Mn	Cr
0.0003	0.0005	0.0005	0.0009	0.001	0.0005	0.0008
Mg	Sn	Si	Zn	Bi	Ca	杂质总量
0.001	0.0003	0.0016	0.0005	0.0004	—	0.0096

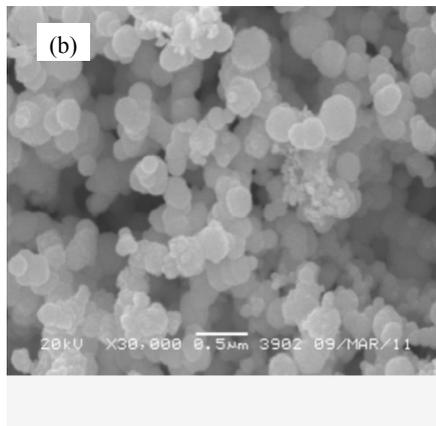
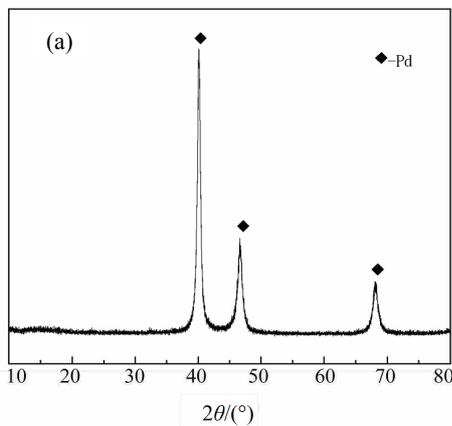


图 3 海绵钯(a) XRD 图谱及(b) SEM 图像

Fig.3 XRD pattern and SEM image of the sponge palladium

由表 2 可知，由水合肼还原二氯二氨络亚钯制得的海绵钯化学成分符合 GB/T 1420-2004 SM-Pd 99.99 要求。由图 3 可知，采用水合肼还原二氯二氨络亚钯制得的海绵钯，其主要物相成分为单质态钯，为平均粒径不大于 0.5 μm 的球状体。

在钯银合金废料回收钯的过程中，钯回收率大于 90%，钯损失主要集中在 AgCl 沉淀洗涤液、盐酸酸化沉淀后液和二氯二氨络亚钯洗涤液中，通常采用水合肼处理回收钯，直至观察反应后的溶液清亮透明为止，即可停止添加水合肼，并过滤

得到粗钯粉，返回精炼。

3 结论

1) 采用硝酸溶解-盐酸沉淀工艺分离钯银，其适宜工艺参数为浓盐酸用量为 2 mL/200 mL 混合酸液，反应时间 1 h，此时银沉淀率最高，为 99.98%。

2) 采用二氯二氨络亚钯法提纯钯，其适宜工艺参数为氨络合过程最佳溶液 pH 控制为 8，盐酸酸化沉淀过程最佳溶液 pH 控制为 1.5，经温水洗涤 3 次，

二氯二氨络亚钯纯度达到 99.99%以上。

3) 采用水合肼还原二氯二氨络亚钯制备海绵钯,其成分符合 GB/T 1420-2004 SM-Pd 99.99 要求,且其主要物相成分为单质态钯,为平均粒径不大于 0.5 μm 的球状体。

参考文献:

- [1] 卢宜源, 宾万达. 贵金属冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2004.
LU Y Y, BIN W D. Noble metal metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2004.
- [2] 黎鼎鑫. 贵金属提取与精炼[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2000.
LI D X. Noble metal extraction and refining[M]. Changsha: Central South University Press, 2000.
- [3] 张林震, 朱骥, 董学锋. 从钯银金镍合金废料中再生提纯钯[J]. 贵金属, 1981, 2(1): 22-25.
ZHANG L Z, ZHU J, DONG X F. Regeneration and purification of palladium from Pd-Ag-Au-Ni alloy scrap[J]. Precious metals, 1981, 2(1): 22-25.
- [4] 吴贤. 钯银铜金铂锌六元合金分离提纯工艺[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(s2): 374-376.
WU X. Separation and purification process of Pd-Ag-Cu-Au-Pt-Zn hexabasic alloy[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 1998, 8(s2): 374-376.
- [5] 岳传明. 钯银金镍合金分离提纯[J]. 上海金属(有色分册), 1981, 2(4): 20-24.
YUE C M. Separation and purification of Pd-Ag-Au-Ni alloy[J]. Shanghai metal (nonferrous volume), 1981, 2(4): 20-24.
- [6] 李世鸿, 易联寿. 含大量有机物的钯银废料的回收[J]. 有色金属(冶炼部分), 1999,(1): 23-24.
LI S H, YI L S. Recovery of Pd-Ag waste containing large amounts of organic compounds[J]. Nonferrous metals (extractive metallurgy), 1999,(1): 23-24.
- [7] 陶厚裕, 刘继生. 从废钯银铜合金中制取超细纯钯粉[J]. 电子元件与材料, 1990, 9(5): 47-50.
TAO H Y, LIU J S. Preparation of ultrafine pure palladium powder from waste Pd-Ag-Cu alloy[J]. Journal of electronic components and materials, 1990, 9(5):47-50.
- [8] 李传祚. 分离钯合金为原料制取氯化钯试剂工艺探讨[J]. 有色矿冶, 1992(2): 32-34.
LI C Z. Study on preparation of palladium chloride reagent from palladium alloy[J]. Nonferrous mining, 1992(2): 32-34.
- [9] 蒋志建. 从含钯、铜、银等贵金属废料中回收钯和银[J]. 湿法冶金, 2003, 22(3):155-158.
JIANG Z J. Recovery of palladium and silver from waste containing noble metals[J]. Hydrometallurgy of China, 2003, 22(3): 155-158.
- [10] 杨晓霞, 董蔚, 闫应科, 等. 银铜钯合金中钯的回收工艺研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2001, 30(3):203-204.
YANG X X, DONG W, YAN Y K, et al. Study on recovery process of Pd in the lower-Pd alloy wastes[J]. Rare metal materials and engineering, 2001, 30(3): 203-204.
- [11] 张正红. 粗钯中银的分离[J]. 有色金属(冶炼部分), 2002(5): 35-36.
ZHANG Z H. Silver separating from crude palladium[J]. Nonferrous metals (extractive metallurgy), 2002(5): 35-36.