

从钯废料中回收钯的实验研究

张卜升, 吴永谦, 陈昆昆, 赵盘巢, 操齐高
(西北有色金属研究院, 西安 710016)

摘要: 我国铂族金属储量低, 钯的二次资源回收利用意义显著。以多种不含银的钯合金废料为原料, 针对钯合金废料中钯含量不同这一特点, 选取不同的工艺对其中的钯进行了回收。考察了液固比、反应时间对钯浸出率的影响, 并对钯和杂质分离及还原步骤下的试剂消耗量进行了考察, 所得还原产物经 X 荧光分析, 钯纯度大于 99.3%, 按原料中钯含量计, 其回收率超过 96%。

关键词: 有色金属冶金; 钯; 回收; 含量

中图分类号: TF836 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)S1-0157-06

Research on Recovery of Palladium from Palladium Scrap

ZHANG Bosheng, WU Yongqian, CHEN Kunkun, ZHAO Panchao, CAO Qigao
(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: It's significant to recovery of palladium from palladium scrap for that the reserves abundance of platinum group metal in our country is less. Different kinds of alloy scrap were used as the raw material, proper and efficient technologies to recovery of palladium had been carried out, which were choose based on the content of palladium alloy scrap. The effect of liquid-solid ratio and reaction time to leaching efficiency were researched, reagent consumption in separation and restore process were researched, the purity of palladium was 99.3% through the analysis of XRF, the yield of palladium was over 96%.

Key words: non-ferrous metallurgy; palladium; recovery; content

钯属于铂族元素, 因具有良好的塑性、稳定性及催化活性, 广泛应用于航空航天、核能、电子及催化剂等领域^[1-2]。如钯有较高的催化活性, 在催化剂领域主要作为主催化剂; 钯与金、银、铜、钨、铱等形成合金, 可提高其强度、硬度及电阻率, 用于精密电阻的制造, 如 Pd-Au 合金用于制造人造纤维拉模、Pd-Ag 合金可用来制造光学仪器耐蚀零件、Pd-Ir 合金用作电接触点; 钯有较好的吸气性, 纯钯的机械性能又差、易氢脆, 因此一般将钯与其它元素形成合金又可以作为钯管^[3-5]。钯的工业应用范围广, 已成为现代化国民建设所需的重要材料^[6-7]。

目前全球已探明的铂族金属储量中, 99%集中在南非、美国、加拿大等国家^[8-9]。我国铂族金属储量低, 资源严重匮乏, 主要依赖国外进口。含钯废

料中成为重要的二次资源, 相关回收技术已实现产业化应用^[10-11]。

本文以多种不含银的钯合金废料为原料, 针对钯合金废料原料组成, 选用合适的工艺, 对其中的钯进行回收, 考察液固比、反应时间对钯浸出率的影响, 对试剂消耗进行了考察。所采用工艺流程短、钯回收率高、应用性强。

1 实验

1.1 实验原料、试剂及仪器

以含钯合金废料为原料, 合金牌号主要有 Pd₃₇NiCrSiB、Pd_{93.3}Y、PdRu₅、Pd_{92.5}YRu、PdCu₄₀等。实验原料按钯含量分为 2 类: 高含量(钯质量分

数>70%)钯合金以及中低含量(钯质量分数<70%)钯合金。

试剂: HNO₃(ω=63%~68%, 分析纯); HCl(ω=36%~38%, 分析纯); NH₄Cl(分析纯); NH₃·H₂O(ω=28%, 分析纯); 水合肼(ω=80%, 分析纯); 实验用水为去离子水。

设备: 电子天平、循环水真空泵、电热鼓风干燥箱等。

1.2 钯的测定

ICP-AES(美国 Thermo Fisher 公司 IRIS Intrepid 型)、X 荧光光谱仪(天瑞公司 1050 型)用于钯的含量

测定。

1.3 实验流程

1.3.1 高含量钯废料回收流程

本实验中高含量钯合金包含 Pd_{93.3}Y、PdRu₅、Pd_{92.5}YRu 牌号, 其杂质含量较少, 部分杂质在王水下不溶, 其它杂质离子在氨水存在下以沉淀物状态存在, 而钯在氨水存在下以络离子状态存在, 据此可实现钯的分离回收^[12], 回收流程如图 1 所示。该流程回收高含量钯合金废料, 所耗试剂量少, 氨水沉淀过程中沉淀物杂质较少, 能有效提升过滤效率, 所制备海绵钯纯度较高。

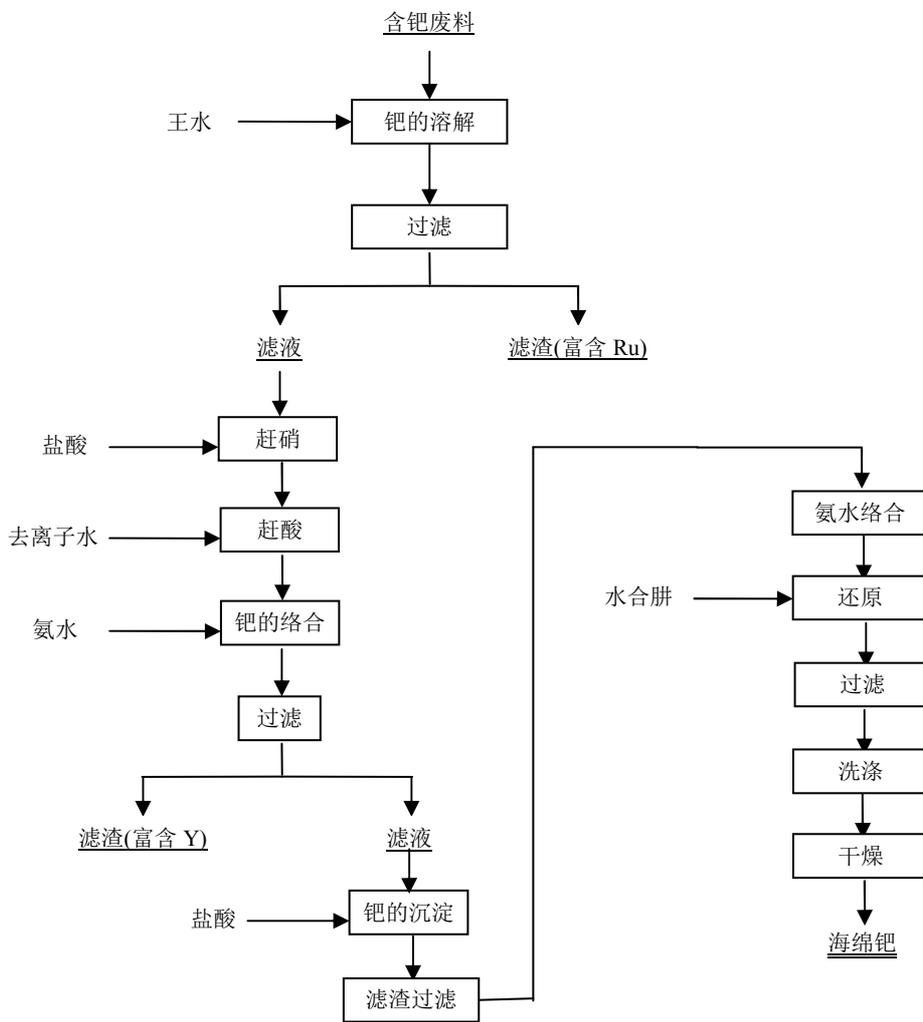


图 1 高含量钯合金废料中钯的回收流程

Fig.1 Recovery of palladium from high contents palladium alloy scrap

1.3.2 中低含量钯废料回收流程

中低含量钯合金包含 Pd₃₇NiCrSiB 和 PdCu₄₀, 其杂质含量较多, 若采用上述步骤, 不但氨水消耗

量多, 而且沉淀物杂质含量多, 不利于含钯络合液的过滤, 因此考虑将较低含量的钯进行沉淀从而实现钯和其它杂质元素的分离, 回收流程如图 2 所示。

该流程回收中低含量钯合金废料，将低含量钯转化为沉淀物实现与其它杂质元素的分离，所耗试剂量少，流程短，回收效率高，所制备海绵钯纯度较高。

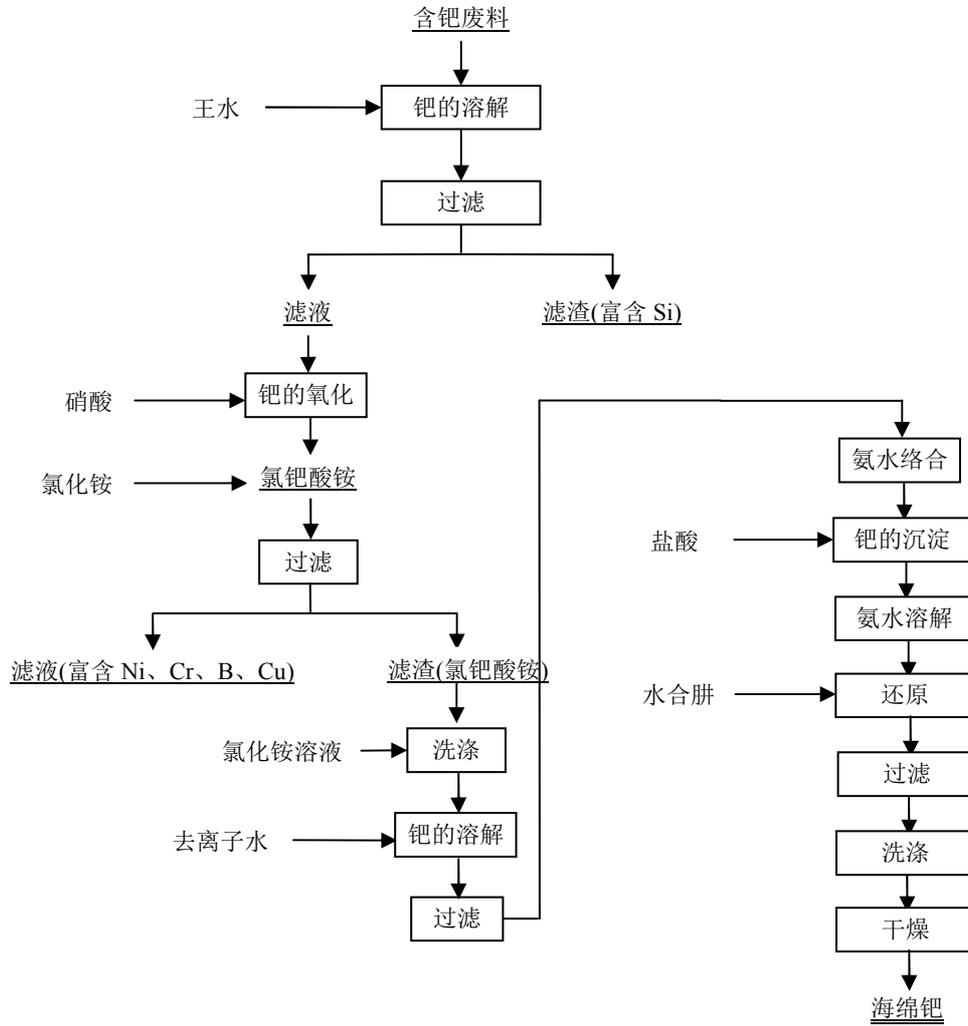


图 2 中低量钯合金废料中钯的回收流程

Fig.2 Recovery of palladium from middle and low contents palladium alloy scrap

2 结果与讨论

2.1 高含量钯合金废料回收

2.1.1 浸出实验

Pd_{93.3}Y、PdRu₅、Pd_{92.5}YRu 合金废料均为屑状，3 种牌号合金废料混匀后作为原料，通过单因素实验考察了液固比及浸出时间对钯浸出率的影响，结果如图 3 所示。浸出过程中，钇不溶于王水，钯和钌完全溶解，对浸出液进行过滤，可实现钯和钌的分离，钯溶解反应如式(1)所示：



取合金废料 20 g，用王水溶解，反应在玻璃烧杯中进行，采用电炉加热，反应时间 2 h，反应结束后将浸出液过滤送 ICP-AES 分析溶液中钯含量，考察液固比对钯浸出率的影响。由图 3(a)可知，当液固比为 9 时，钯的浸出率达到 99%以上，选择液固比为 9。固定液固比 9，将不同反应时间下的浸出液过滤送 ICP-AES 分析溶液中钯含量，考察反应时间对钯浸出率的影响，由图 3(b)可知，液固比为 9 时反应 2 h 可保证钯有较高的回收率。

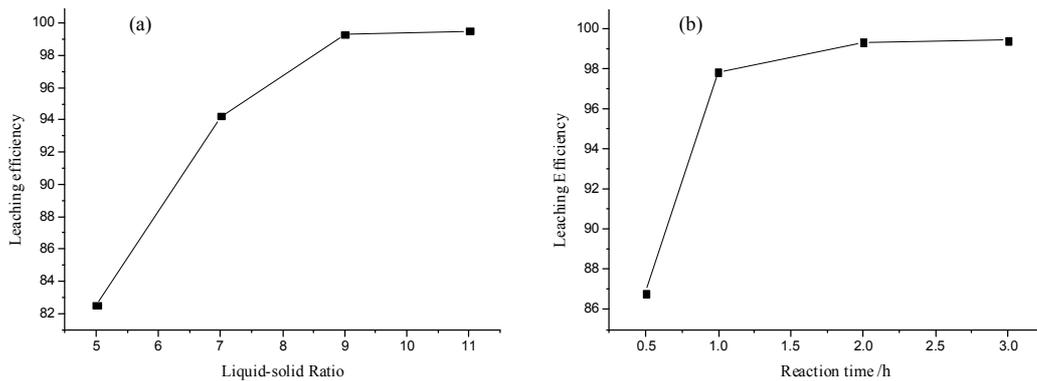


图 3 液固比(a)和反应时间(b)对钯浸出率的影响

Fig.3 The effect of liquid-solid ratio (a) and reaction time (b) on the leaching efficiency of palladium

2.1.2 钯钌分离实验

过滤后,钯富集于浸出液中,其中二价钯离子和氨水可形成二氯四氨络亚钯可溶性盐,而钌离子在氨水中形成氢氧化物沉淀,据此可实现钯和钌的分离,为保证氨水络合过程中钯以二氯四氨络亚钯形态存在且降低氨水用量,需要降低滤液中硝酸和盐酸的含量,采用盐酸赶硝,采用去离子水赶酸。实验过程考察了盐酸、去离子水用量对赶硝和赶酸效果的影响及氨水用量对钯钌分离效率的影响。

取合金废料 20 g,用王水溶解,反应在玻璃烧杯中进行,电炉加热,反应时间 2 h,液固比为 9 条件下滤液为研究对象,加热条件下,向滤液中分次加入 20 mL 盐酸,每次加入盐酸时间间隔为 10 min,发现当浓盐酸第 5 次加入时,滤液中黄烟冒出极少,可以认为赶硝结束;向赶硝结束后的滤液中加入等量的去离子水,将其蒸发到原体积,重复此过程 3 次,检测滤液 pH 呈弱酸性,赶酸结束;赶酸后液添加氨水进行络合,氨水添加方式为分次加入 20 mL,发现前 4 次添加后,溶液颜色由深黑色依次转变为黑褐色、红褐色、红色及黄红相间色,溶液从红色沉淀到红色沉淀逐渐减少,当氨水第 5 次加入时,溶液全部转化为黄色,其中夹杂絮状沉淀物,沉淀 0.5 h 后,将其过滤,实现钯和钌的分离。实验过程所用赶硝、赶酸及氨水用量如表 1 所示,钯络合的反应如式(2)所示:



表 1 钯钌分离过程试剂消耗

Tab.1 Reagent consumption in separation Pd from Y

项目	合金 废料	赶硝用 盐酸	赶酸用 去离子水	氨水
消耗量	20 g	100 mL	600 mL	100 mL

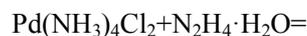
2.1.3 海绵钯的制备

为保证钯的纯度,可通过钯络合液-盐酸沉淀-氨水络合步骤进一步提升钯的纯度,二氯四氨络亚钯在盐酸下可生成二氯二氨络亚钯沉淀,钌在此条件下以离子状态存在于溶液中,过滤后可进一步提升钯的纯度。实验过程考察了盐酸添加量对二氯二氨络亚钯沉淀生成量的影响及水合肼用量对钯回收率的影响。

以 2.1.2 获得的二氯四氨络亚钯溶液为研究对象,分次向其中加入 10 mL 盐酸,每次加入盐酸并搅匀后 5 min,用 pH 试纸测溶液 pH,当第 3 次加入后,溶液始终为酸性, pH≈1,可作为反应终点。沉淀反应如式(3)所示:



沉淀经过滤后,再次采用氨水络合,然后添加水合肼对溶液中的钯进行还原,分次向其中加入 10 mL 水合肼,当加入 4 次后,溶液颜色变为无色澄清,证明钯基本被完全还原。还原反应如式(4):



还原后加热煮沸约 1 h 后过滤、洗涤,沉淀物在 120°C 下烘箱中烘干 2 h,烘干后产物经 X 荧光分析,钯纯度大于 99.5%,按原料中钯含量计,其回收率超过 97%。

2.2 中低含量钯合金废料回收

2.2.1 浸出实验

$\text{Pd}_{37}\text{NiCrSiB}$ 和 PdCu_{40} 合金废料均为屑状,两种牌号合金废料混匀后作为原料,通过单因素实验考察了液固比及浸出时间对钯浸出率的影响,结果如图 4 所示。

取合金废料 20 g，用王水溶解，反应在玻璃烧杯中进行，采用电炉加热，反应时间 2 h，反应结束后将浸出液过滤送 ICP-AES 分析溶液中钯含量，考察液固比对钯浸出率的影响。由图 4(a)可知，当液固比为 11 时，钯的浸出率达到 99%以上，选择液固比为 11。相比于高含量钯合金废料，中低含量钯合金废料耗酸量更大，这是由于相同质量下杂质元

素的酸消耗量更高。固定液固比为 11，将不同反应时间下的浸出液过滤送 ICP-AES 分析溶液中钯含量，考察反应时间对钯浸出率的影响。由图 4(b)可知，选择液固比 11，反应 2 h 可保证钯有较高的回收率。浸出过程，硅不溶于王水，钯和其它元素完全溶解，对浸出液进行过滤，可实现钯和硅的分离。

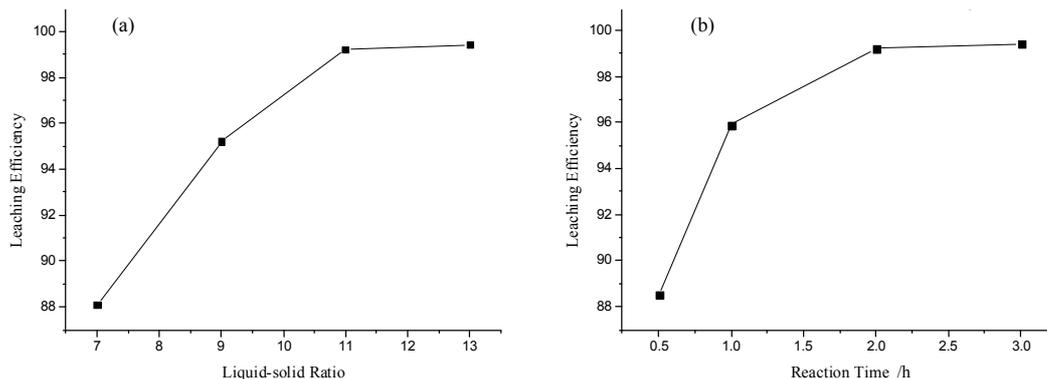
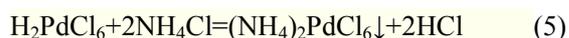


图 4 液固比(a)和反应时间(b)对钯浸出率的影响

Fig.4 The effect of liquid-solid ratio(a) and reaction time(b) on the leaching efficiency of palladium

2.2.2 钯的分离实验

过滤后，钯富集于浸出液中，如果选择上述二氯二氨络亚钯法沉淀钯，杂质含量较高，氨水络合后生成的沉淀物会很多，会大大降低过滤效率，其次硼和铜在氨水存在下也会以离子形态存在于溶液中，使钯的分离不彻底。四价钯在氯化铵存在下会生成氯钯酸铵沉淀：



而其它元素均以离子形态存在于溶液中，据此实现钯的分离。实验过程考察了氯钯酸铵沉淀过程氯化铵用量，氯钯酸铵沉淀洗涤次数等实验变量。

钯和硅过滤分离后，需保证滤液中钯均以四价形态存在，向含 200 mL 滤液烧杯中加入 40 mL 浓硝酸，将其置于电炉上加热，加热约 20 min 后，溶液沸腾，钯的氧化结束。分次向滤液中加入 10 g 氯化铵，刚开始缓慢加入，溶液中有大量泡沫产生，氯化铵添加过程中采用去离子水抑制泡沫的上涌逸出，当氯化铵第 5 次加入时，溶液中几乎没有泡沫生成且泡沫颜色变为白色，烧杯中生成红色的氯钯酸铵沉淀，继续加热 0.5 h 后自然冷却、过滤、洗涤，由于氯钯酸铵易溶于水，其洗涤应采用饱和氯化铵溶液，分次向布氏漏斗中加入 150 mL 的饱和氯化铵溶液，将氯钯酸铵浸泡 5 min 后将洗涤液抽滤，

采用 pH 试纸测滤液 pH，对第 6 次洗涤液进行检测时，溶液接近中性，洗涤结束，实现钯和其它杂质元素的分离。实验过程所需氯化铵、洗涤次数及洗涤液用量如表 2 所示。

表 2 钯分离过程影响因素

Tab.2 Factors in separation of Pd

项目	合金废料	氯化铵用量	洗涤次数	洗涤液用量
消耗量	20 g	50 g	6	900 mL

2.2.3 海绵钯的制备

对钯进一步提纯，将过滤的氯钯酸铵采用去离子水重新溶解，采用氨水络合-盐酸沉淀-氨水络合步骤对氯钯酸铵沉淀中镍、铬、铜进行深度分离，最后采用水合肼还原钯的氨水络合溶液得到海绵钯，考察了水合肼用量对钯回收率的影响。

以 2.2.2 步骤下最终得到的二氯四氨络亚钯溶液为研究对象，分次向其中加入 10 mL 水合肼，当加入 3 次后，溶液颜色变为无色澄清，证明钯基本被完全还原，还原后钯加热煮沸约 1 h 后过滤、洗涤，沉淀物在 120℃ 下烘箱中烘干 2 h，烘干后产物经 X 荧光分析，钯含量大于 99.3%，按原料中钯含量计，其回收率超过 96%。

3 结论

本文将高含量(钯质量分数>70%)及中低含量(钯质量分数<70%)的钯合金废料,采用不同的工艺进行了钯回收实验,结果表明:

1) 高含量含钯废屑,采用王水溶解,电炉加热,液固比 9,反应时间 2 h,钯的浸出率为 99.3%;对于中低含量含钯废屑,采用王水溶解,电炉加热,液固比 11,反应时间 2 h,钯的浸出率为 99.2%,低含量含钯废料耗酸量更高的原因是杂质元素酸消耗量更高。

2) 对于 20 g 高含量钯合金废料,经浸出过滤后进行赶硝、赶酸、氨水络合、盐酸沉淀、水合肼还原,各步骤下盐酸、去离子水、氨水、盐酸及水合肼的用量分别为 100、600、100、30 及 40 mL。

3) 对于 20 g 中低含量钯合金废料,经浸出过滤后进行氯化铵沉淀、氯钯酸铵洗涤及水合肼还原,各步骤下氯化铵、洗涤次数、洗涤量及水合肼的用量分别为 50g、6 次、900 及 30 mL。

4) 回收的海绵钯经 X 荧光分析,其纯度大于 99.3%,按原料中钯含量计,其回收率超过 96%。

参考文献:

- [1] PARAJULI D, HIROTA K, INOUE K. Trimethylamine-modified lignophenol for the recovery of precious metals[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2009, 48(23): 10163-10168.
- [2] ANA P P, OSVALDO O, GONCALO I C, et al. Recovery of palladium from a spent industrial catalyst through leaching and solvent extraction[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 171(8): 394-401.
- [3] 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, 56(1): 70-77. HUANG K, CHEN J. Progress in PGM recovery from spent automobile catalytic converters[J]. *Nonferrous metals*, 2004, 56(1): 70-77.
- [4] 付光强, 范兴祥, 董海刚, 等. 贵金属二次资源回收技术现状及展望[J]. *贵金属*, 2013, 34(03): 75-81. FU G Q, FAN X X, DONG H G et al. Recovery technique and prospect on secondary resources of precious metals[J]. *Precious metals*, 2013, 34(3): 75-81.
- [5] 山田耕司, 狄野正彦, 江泽信泰, 等. 回收铂族元素的方法和装置: CN1675385A[P]. 2005-09-28.
- [6] 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, 25(1): 36-38. YANY ZP, TANG BB, CHEN L. Recovery of palladium from spent catalyst by leaching in column at normal temperature[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2006, 25(1): 36-38.
- [7] 陈学源, 刘振华. 贵金属合金废料中钯的回收[J]. *中国资源综合利用*, 1984(3): 14-20. CHEN XY, LIU ZH. Recovery of palladium in precious metal alloy waste[J]. *China resources comprehensive utilization*, 1984(3): 14-20.
- [8] ZHANG LX, TAKASHI O, FUMIHIRO N, et al. Recovery of palladium, cesium, and selenium from heavy metal alkali borosilicate glass by combination of heat treatment and leaching processes[J]. *Journal of hazardous materials*, 2017, 331(5): 171-181.
- [9] NATALE F D, OREFICE M, MOTTA F L, et al. Unveiling the potentialities of activated carbon in recovering palladium from model leaching solutions[J]. *Separation and purification technology*, 2017, 174(3): 183-193.
- [10] TERRAZAS J E, GRANADOS S, ALATORRE M A, et al. A comparison of the electrochemical recovery of palladium using a parallel flat plate flow-by reactor and a rotating cylinder electrode reactor[J]. *Electrochimica acta*, 2011, 56(25): 9357-9363.
- [11] AWUAL M R, KHALEQUE M A, RATNA Y, et al. Simultaneous ultra-trace palladium(II) detection and recovery from wastewater using new class meso-adsorbent [J]. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 2015, 21(25): 405-413.
- [12] DONG B F, ASHER F, PAUL L, et al. Sono-electrochemical recovery of metal ions from their aqueous solutions[J]. *Journal of hazardous materials*, 2016, 318(15): 379-387.