用煤基电极从贵金属贫液中电化学沉积钯的研究

宋永辉[1,2]，雷思明[1,2]
(1. 西安建筑科技大学 冶金工程学院，西安 710055；2. 陕西省黄金与资源重点实验室，西安 710055)

摘 要：用孔径分布仪、扫描电镜及能谱和电化学工作站对自制煤基电极材料的孔隙结构、表面形貌、电化学性能及该电极用于处理贵金属贫液中钯的效果进行了研究。结果表明，煤基材料的微孔率大于 80%，电极表面对钯配离子有较强的附着能力，但其内部孔道扩散阻力较大；影响钯去除率的因素依次为时间、温度、电压，当外加电压为 1.6 V，40℃处理 6 h 后，贫液中 145 mg/L 的钯去除率可达到 99.32%，金属钯在阴极和阳极均有沉积。机理探讨认为，在阳极电吸附和阴极电解沉积的共同作用下，溶液中的钯离子沉积到电极表面。

关键词：电化学；煤基结构电极；钯；微孔；吸附；沉积
中图分类号：O646.5 **文献标识码：**A **文章编号：**1004-0676(2019)02-0026-06

Electrochemical Deposition of Palladium from the Barren Solution of Precious Metal Using Coal-based Electrodes

SONG Yonghui[1,2], LEI Siming[1,2]
(1. College of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;
2. Key Lab of Gold and Resource of Shaanxi Province, Xi'an 710055, China)

Abstract: Recovery of Pd from the barren solution of precious metals was studied by using the electrochemical process with the self-made coal-based material as an electrode. The pore structure, shape and performance of the electrode material were investigated with the aid of the pore size distribution, scanning electron microscopy, energy spectrum and electrochemical workstation. The results showed that the microporosity of the material was more than 80%. The palladium ions had strong adhesion ability on the surface but with large diffusion resistance in the internal channel of the electrode. The influence factors of palladium deposition included the depositing time, electro-bath temperature and voltage. Up to 99.32% recovery rate of palladium could be accomplished when the deposition was carried out for 6 hours at 40℃ with the bath voltage of 1.6 V. The deposition of palladium in the anode, was also observed, probably due to the electric attraction of $PdCl_4^{2-}$ on the positively charged anode.

Key words: electrochemical; coal-based electrode; palladium; micropore; adsorption; deposition

电化学水处理技术是一种快速有效地去除废水中污染物或回收有用物质的方法[1]，主要包括电渗析[2]、电沉积[3-4]、电吸附[5-8]及电絮凝等。电化学法具有处理效果好、运行成本低、易于操作管理、金属回收选择性好和能同时除去多种污染物等优点，因而被广泛应用于金属回收、处理有机污染物、悬浮颗粒、各种工业废水和生活废水的处理[9]。

贵金属贫液系金、银及铂族金属等湿法提取过程中所产生的含有低浓度贵金属离子溶液。由于贵金属资源稀缺、需求持续增加，因此贫液中贵金属

收稿日期：2018-08-20
基金项目：国家自然科学青年基金项目(51204130，51504180)、金川公司-西安建筑科技大学预研基金(YY1403)
第一作者：宋永辉，男，博士，教授，博士生导师，研究方向：贵金属冶金、纳米材料制备及冶金资源综合利用。E-mail：syh1231@126.com

的回收一直受到重视，采用的方法主要有离子交换树脂法、萃取法、活性炭吸附法、汞齐法及亚硫酸氢钠法等[10]，其中离子交换树脂法[11]和活性炭吸附法[12-14]研究得较为深入。但树脂存在价格昂贵，再生困难，操作较为复杂等问题；而活性炭吸附对溶液温度、pH 值要求高且再生困难。电化学法不失为一种可行的选择。李海波等[15]采用电渗析法来替代传统的锌粉置换和活性炭吸附-解吸电解法处理含金贵液，在电压为 10 V、20℃下运行 20 min，一段脱金率为 70%以上，三段处理后可达到 99%。刘书敏[16]采用活性炭纤维作阴极直接从含金废液中电解沉积金，金的沉积率可达 97.8%。

电极作为电化学处理装置中的重要组成部分，其性能决定了电化学反应的能耗、速度及处理效果，通常要求电极应具有良好的导电性、耐腐蚀、电流效率高及良好的机械加工性能。煤基电极材料是以煤为原料，通过添加一定的粘结剂和导电剂加压成型，在一定炭化活化条件下制成，具有一定的孔隙结构及表面化学性能[17]。孔结构是影响电荷储存和传输的主要因素。理论上电极材料的比表面积在一定范围内与单位质量比电容成正比，而材料比表面积的增加会使孔径逐渐减小；同时电解质离子与电极材料的孔隙间存在相互匹配的关系，合适的孔径为离子提供通道并构成有效表面积[18]。因此，比表面积和孔径分布是影响电极材料电化学性能的重要因素。

本文对自制的煤基电极材料进行结构和电化学特性表征，并将电极用于电化学处理低浓度贵金属贫液，考察其对钯的沉积效率，降低排放浓度。

1　实验部分

1.1　实验材料及仪器

实验使用的煤基电极以低变质粉煤与煤直接液化残渣为原料，经压制成型、高温炭化、硝酸活化等工艺制备而成[19-21]。

本实验待处理溶液为某贵金属车间的含有铂、钯、金等离子的贫液，溶液 pH 值为 1.09，金属离子主要以阴离子配合物[$RCl_m^{(m-n)-}$]形式存在[22]。各离子主要组成如表 1 所示。

1.2　实验方法及步骤

1.2.1　电化学处理

取贵金属贫液 50 mL，置于 100 mL 烧杯中，将三片煤基电极平行等距插入溶液中，中间的极片与电源正极相连，两侧极片与负极相连，极板入水面积保持一致，间距 10 mm。在给定的电压条件下，开启电源进行实验，定时取溶液分析各离子浓度，计算去除率。

表 1 贵金属贫液的主要组成

Tab.1 Main components of the barren solution of precious metals

Element	Au	Pd	Pt	Ru
ρ/(mg/L)	0.118	144.96	0.331	0.092

1.2.2　表征和测定

采用 JMS-6390LV 扫描电子显微镜(带能谱)分析电极的表面形貌及负载物组成。采用精微高博 JW-132F 型比表面积及孔径分析仪测定电极材料的吸附等温线及孔径分布。用 CS2350 电化学工作站对电极进行循环伏安测试和交流阻抗测试。采用 Optima 7300DV 电感耦合等离子体发射光谱仪测定溶液中贵金属离子浓度。

2　结果与讨论

2.1　煤基电极的孔径分布及表面结构

煤基电极材料 N_2 吸附-脱附曲线及孔径分布曲线分别如图 1、图 2 所示。

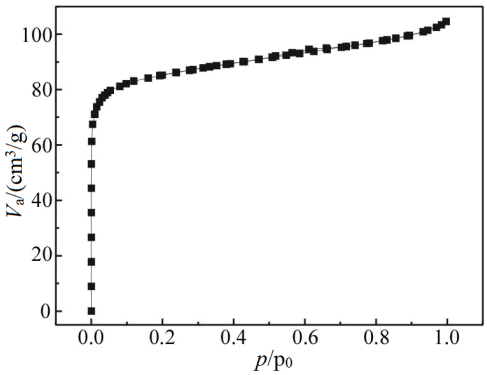


图 1　煤基电极材料的 N_2 吸附-脱附曲线

Fig.1 N_2 adsorption-desorption isotherms of the coal-based electrode

由图 1 可以看出，该电极材料的吸附等温线为 I 类吸附等温线，主要以狭窄微孔为主的吸附。吸附曲线随着相对压力的增大走势逐渐变缓，基本形成接近水平线的平台，在相对压力(p/p_0)大于 0.1 后出现滞后环说明该材料中也含有一定数量的中孔。

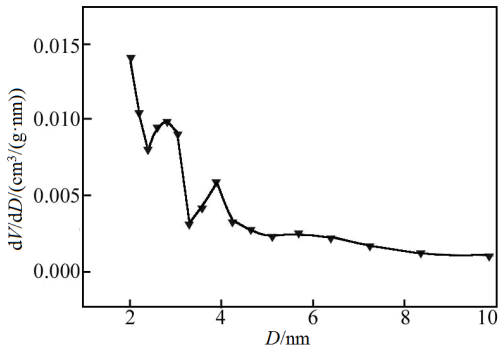


图 2 煤基电极材料孔径分布图

Fig.2 Pore size distributions of the coal base electrode

图 2 的结果表明，煤基电极材料的孔径分布主要集中于 0~5 nm 之间，表示其孔隙主要由微孔和部分中孔组成，比表面积和总孔容分别为 325 m^2/g 和 0.162 m^3/g。由此可以看出，自制的煤基电极材料具有丰富的孔隙结构及较大的比表面积，但孔主要以微孔为主，微孔率达 82.72%。过多的微孔将不利于电解质离子的进入及传输，增加离子迁移阻力。

2.2 煤基电极的循环伏安曲线及交流阻抗谱

以煤基电极为工作电极，铂电极为对电极，Ag/AgCl 电极为参比电极的三电极系统对煤基电极进行循环伏安及交流阻抗测试，2 种电解液分别为 0.1 mol/L 的 HCl 溶液和 0.1 mol/L 的 HCl 溶液与贵金属贫液的混合溶液。循环伏安测试扫描速率 20 mV/s，扫描电压-0.5~1.6 V，测试结果如图 3 所示。交流阻抗测试频率范围 0.001~10000 Hz，振幅 0.01 mV，测试结果如图 4 所示。

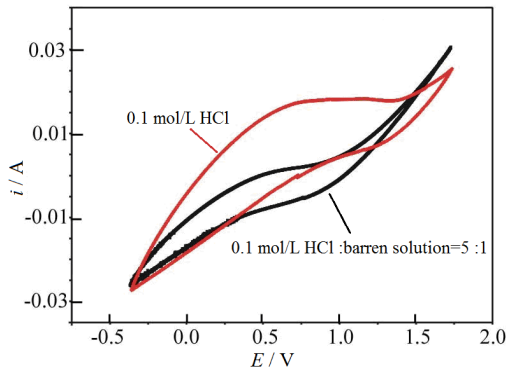


图 3 煤基电极材料的循环伏安曲线

Fig.3 CV curves of the coal-based electrode

从图 3 可以看出，电解液为 HCl 溶液时，煤基电吸附材料活化后表面吸附有一定量的官能团，使其在充放电过程中产生赝电容，循环伏安曲线偏离理想矩形形状，但曲线整体平滑，没有出现明显的氧化还原峰。表明该电极是以双电层形式储存电荷的，具有一定的比电容，电性能良好。当加入贵金属贫液后，循环伏安曲线呈现出一定程度的扭曲变形，在电压为 0.75~1.25 V 区间内出现电流平阶，说明该电压范围内有结晶成核步骤，意味着可能出现了表面沉积反应，即此电压区间内反应不受扩散控制影响或影响程度较小。

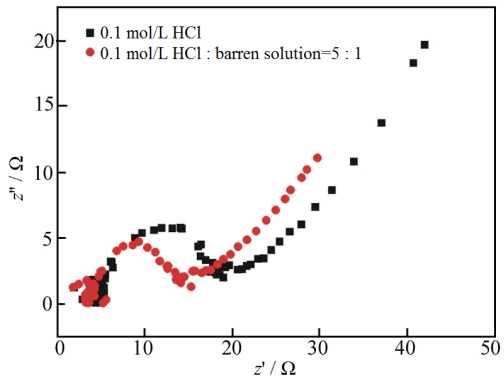


图 4 煤基电极材料的交流阻抗图谱

Fig.4 Electrochemical impedance spectroscopy of the coal-based electrode

交流阻抗图分为高频区和低频区。高频区对应圆弧的大小代表离子向电极表面迁移难易程度，圆弧越大迁移阻力越大；低频区的直线部分在横坐标上的投影长度与离子在电极材料孔隙中的扩散阻力有关，主要受电极材料孔径、溶液特性等的影响[23]。从图 4 可以看出，加入贵金属贫液后，煤基电极材料的交流阻抗谱线圆弧部分和直线部分在横坐标上的投影皆小于原电解质溶液所成图形。低频区的直线部分倾角约为 45°，这表明离子在煤基电极材料中的扩散属于 Warburg 扩散过程(即半扩散过程)；贵金属离子在溶液与电极界面的扩散阻力较小，在电极表面的附着能力较强，可能是因为其所带电荷比氯离子、氢离子的多，电极对其吸引力大。但是，钯离子在溶液中主要以氯配合物形式存在，其空间构型为平面正方形，离子半径大、结构较为复杂，很难进入电极孔隙内部，因此在电极内部阻抗大、扩散能力下降，因而会影响电极对钯离子的电化学吸附效果。

2.3 电化学去除贵金属贫液中的钯

取贵金属贫液 50 mL，考虑外加电压、时间和温度三个影响因素，设计了 $L_9(3^4)$正交实验，以钯离子去除率为研究对象。实验结果如表 2 所列。

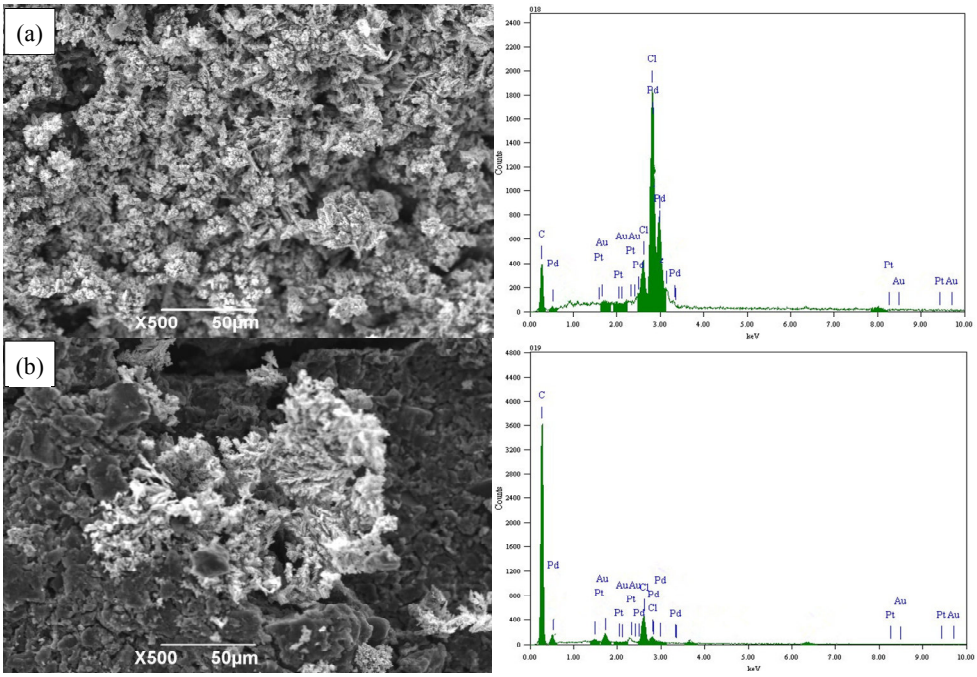
表 2 电化学处理贵金属贫液正交试验

Tab.2 Orthogonal experiment using electrochemical removal of Pd from the barren solution of precious metals

No.	Voltage/V	Time/h	Temperature/℃	Removal rate of Pd/%
1	1.2	2	20	64.61
2	1.2	4	30	78.53
3	1.2	6	40	98.63
4	1.6	2	30	89.14
5	1.6	4	40	98.81
6	1.6	6	20	95.08
7	2.0	2	40	90.71
8	2.0	4	20	86.23
9	2.0	6	30	96.18
K_1	241.77	244.46	245.92	
K_2	283.03	263.57	263.85	
K_3	273.12	289.89	288.15	
k_1	80.59	81.49	81.97	
k_2	94.34	87.86	87.95	
k_3	91.04	96.63	96.05	
R_j	13.75	15.14	14.08	

由表 2 可知，电化学处理贵金属贫液过程中各因素的影响程度由大到小依次为：反应时间、反应温度及反应电压。较好的水平组合为 $A_2B_3C_3$，即电压 1.6 V，40℃处理 6 h 是以煤基电极材料为阴阳极，采用电化学处理贵金属贫液的最佳工艺条件。在该条件下进行两组平行实验，结果表明钯离子的平均去除率为 99.32%，说明实验结果稳定可靠。

图 5 为在该条件下反应后阴阳极板表面扫描电镜照片及能谱谱线。由图 5 可以看出，在外加电场的作用下，阴阳极板表面均有金属负载，阴极表面的结晶状附着物的量远大于阳极表面。由于煤基电极材料表面主要分布的是微孔结构，而 $PdCl_4^{2-}$络合离子半径较大，在溶液中扩散较慢，导致其吸附速率降低，吸附量减少。因此，进一步优化改善煤基电极材料的孔隙结构，提高吸附速率是值得深入研究的问题。



(a). 阴极(Cathode plate)；(b). 阳极(Anode plate)

图 5 电化学反应后阴阳极板扫描电镜图像(左)和元素分布(右)

Fig.5 SEM images (left) and EDS (right) analyses of the electrode after the electrochemical deposition

2.4 机理探讨

实验所用贵金属贫液中钯含量远大于其他离子(如表 1)，由 Pd-Cl-H_2O 系电位-pH 图[22]可以看出，该溶液体系中钯主要以 $PdCl_4^{2-}$形式稳定存在。当外加电压为 1.6 V 时，实际电压超过了 $PdCl_4^{2-}$的理论还原电位，因此，电场作用初期离子 $PdCl_4^{2-}$会发生电解沉积反应，金属钯在阴极表面析出，同时电极表面伴随发生阴极析氢和阳极析氧的电解水反应。此时，阴阳极的电极反应如式(1)~(3)[22]所示。

阳极：$2H_2O\text{-}4e=O_2\uparrow+4H^+$　　$E^0= 0.83V$　(1)

阴极：$2H^+ + 2e^- = H_2\uparrow$ $E^0 = 0.62$ V (2)

$PdCl_4^{2-} + 2e^- = Pd + 4Cl^-$ $E^0 = -0.62$V (3)

同时，在电场作用下，$PdCl_4^{2-}$离子发生定向迁移向阳极运动。由于阳极是多孔的煤基电极材料，反应初始阶段，当充电电极表面与界面液层中的离子形成双电层时，一部分离子会通过静电作用吸附在电极-溶液界面的双电层中，吸附速率相对较快。随着电容的充电完成，吸附双电层逐渐达到饱和状态，吸附速率逐渐减小。

电解沉积反应是在阴极过电位驱动下进行的化学反应，其反应速率远大于依靠静电引力这种物理作用下的电吸附反应。反应初期阴极过电位的存在使电沉积反应占主导作用，随着反应的逐渐进行，阴极极化现象导致钯的过电位逐渐升高，实际析出电位降低，电沉积反应逐渐减弱直至停止，此时开始以阳极的电吸附作用为主导，总体反应速率降低。

总的来说，以煤基电极材料为阴阳极，采用电化学法去除贵金属贫液中的钯离子是可行的，电化学过程是在电解沉积与电吸附共同作用下完成的。

3 结论

1) 煤基多孔电极材料具有一定的孔隙结构及表面活性，其微孔率可达到 82.72%，比表面积和总孔容分别为 325 m^2/g 和 0.162 m^3/g。

2) 以煤基电极材料为阴阳极，采用电化学法去除贵金属贫液中的钯离子是可行的。当外加电压 1.6 V，温度 40℃条件下处理 6 h，溶液中钯离子的去除率可达 99%以上，各因素影响程度由大到小依次为反应时间、反应温度及反应电压。

3) 理论分析表明，钯离子的去除是电极沉积与电吸附共同作用的结果。该研究提出了一种采用多孔煤基电极材料作为阴阳极，在较低电压下对贵金属贫液进行综合处理新方法，为含有多种贵金属离子的贫液处理开辟了新的途径。如何进一步优化改善煤基电极材料的孔隙结构，提高吸附速率是值得深入研究的问题。

参考文献：

[1] 冯玉杰, 李晓岩, 尤宏. 电化学技术在环境工程中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 94-96.
FENG Y J, LI X Y, YOU H. The application of electrochemistry technology in environmental engineering[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 94-96.

[2] DEGHLES A, KURT U. Treatment of tannery wastewater by a hybrid electrocoagulation/electrodialysis process[J]. Chemical engineering & processing process intensification, 2016, 104: 43-50.

[3] ESCOBAR C, SOTO-SALAZAR C, TORAL M I. Optimization of the electroagulation process for the removal of copper, lead and cadmium in natural waters and simulated wasterwater[J]. Journal of environmental management, 2006, 81: 384-391.

[4] JAYAKUMAR M, VENKATESAN K A, SUDHA R, et al. Electrodeposition of ruthenium, rhodium and palladium from nitric acid and ionic liquid media: Recovery and surface morphology of the deposits[J]. Materials chemistry and physics, 2011, 128(1/2): 141-150.

[5] NIU J, CONWAY B E. Adsorptive and electrosorptive removal of aniline and bipyridyls from waste-waters[J]. Journal of electroanalytical chemistry, 2002, 536(1/2): 83-92.

[6] ZOU L, MORRIS G, QI D. Using activated carbon electrode in electrosorptive deionisation of brackish water[J]. Desalination, 2008, 225(1/3): 329-340.

[7] ALFARRA A, FRACKOWIAK E, BÉGUIN F. Mechanism of lithium electrosorption by activated carbons[J]. Electrochimica acta, 2002, 47(3): 1545-1553.

[8] AFKHAMI A. Adsorption and electrosorption of nitrate and nitrite on high-area carbon cloth: an approach to purification of water and waste-water samples[J]. Carbon, 2003, 41: 1320-1322.

[9] BRILLAS E, CARLOS A, MARTINEZ-HUITLE. Decontamination of wastewater containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review[J]. Applied catalysis B: environmental, 2015, 166-167: 603-643.

[10] 谭庆麟. 铂族金属[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990, 113.
TAN Q L. Platinum group metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990: 113.

[11] WOLOWICZ A, HUBICKI Z. Investigation of macroporous weakly basic anion exchangers applicability in palladium(II) removal from acidic solutions-batch and column studies[J]. Chemical engineering journal 2011 (174): 510-521.

[12] 朱云, 胡汉, 郭淑仙. 活性炭吸附铂和钯的实验研究[J]. 稀有金属. 2001, 25(6): 274-277.

ZHU Y, HU H, GUO S X. Experimental study on adsorption of platinum and palladium with active carbon[J]. Chinese journal of rare metals, 2001, 25(6): 274-277.

[13] 郭淑仙, 胡汉, 朱云. 改性活性炭吸附铂和钯的研究[J]. 贵金属, 2002, 23(2): 11-15.
GUO S X, HU H, ZHU Y. A research on adsorption of platinum and palladium by modified active carbon[J]. Precious metals, 2002, 23(2): 11-15.

[14] AKTAS S, MORCALI M H. Platinum recovery from dilute platinum solutions using activated carbon[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2011, 21(11): 2554-2558.

[15] 李海波, 李东梧, 郑洪君, 等. 电渗析法处理含金贵液的研究[J]. 化学工程, 2003, 31(2): 46-52.
LI H B, LI D W, ZHENG H J, et al. Study on a method of dealing with cyanic golden liquid by electrodialysis[J]. Chemical engineering, 2003, 31(2): 46-52.

[16] 刘书敏. 电沉积法从含金废液中回收金的试验研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2008.
LIU S M. Experimental study on gold recovery from solution with electrodeposition technology[D]. Guangdong: Guangdong University of Technology, 2008.

[17] 宋永辉, 田慧, 李延侠, 等. 硝酸浓度对煤基电极材料结构与性能的影响[J]. 煤炭转化, 2015, 38(4): 84-88.
SONG Y H, TIAN H, LI Y X, et al. Effect of nitric acid concentration on structure and properties of coal-based electrode material[J]. Coal conversion, 2015, 38(4): 84-88.

[18] 王六平. 有序介孔炭基超级电容器电极材料的制备及性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
WANG L P. Preparation and capacitive properties of ordered mesoporous carbon-based materials for electrochemical supercapacitors[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2011.

[19] 李延霞. 煤基电极材料制备及其在提金尾液治理中的应用[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2013.
LI Y X. Preparation of coal-based electrode material and application in leaching gold tail solution[D]. Xi`an: Xi`an University of Architecture and Technology, 2013.

[20] 雷思明. 电化学法深度处理低浓度贵金属贫液的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2016.
LEI S M. Advanced treatment of low concentrations of precious metals barren solution by electrochemical method[D]. Xi`an: Xi`an University of Architecture and Technology, 2016.

[21] 宋永辉，李延霞，史军伟, 等. 煤基成型活性炭活化实验研究及性能表征[J]. 材料导报 B 研究篇, 2014, 28(5): 25-28.
SONG Y H, LI Y X, SHI J W, et al. Research on experiment and properties of coal based briquetting activated carbons[J]. Materials review: B, 2014, 28(5): 25-28.

[22] 黎鼎鑫. 贵金属提取与精炼[M]. 3 版. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996, 100-101.
LI D X. Precious metals extraction and refining[M]. 3rd ed. Changsha: Central South University of Technology Press, 1996, 100-101.

[23] 杜嬛, 王成扬, 郭春雨, 等. 超级电容器用活性炭电极表面氧化改性后的电化学性能[J]. 兵器材料科学与工程, 2008, 31(2): 31-36.
DU H, WANG C Y, GUO C Y, et al. Electrochemical performance of surface oxidized activated carbon electrodes for supercapacitor[J]. Ordnance material science and engineering, 2008, 31(2): 31-36.