

## 在 DMF 中用氯化铜氧化浸出钯的研究

周永杰<sup>1</sup>, 张承龙<sup>1\*</sup>, 王瑞雪<sup>1</sup>, 马 恩<sup>1</sup>, 童 俊<sup>2</sup>, 蒋家超<sup>2</sup>, 白建峰<sup>1</sup>, 王景伟<sup>1</sup>

(1. 上海第二工业大学 资源循环科学与工程中心 上海电子废弃物资源化协同创新中心, 上海 201209;

2. 中国矿业大学 环境与测绘学院, 江苏 徐州 221116)

**摘 要:** 在 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂的无水体系中, 用氯化铜( $\text{CuCl}_2$ )氧化浸出钯; 以单因素试验及响应面优化法进行了浸出条件优化研究。结果表明, 钯在浸出液中以 Pd(II)形态存在; 钯的浸出率随  $\text{CuCl}_2$  浓度升高而增加, 随温度升高而增加, 随浸出时间增加而增加, 随固液比增大而增加。在  $\text{CuCl}_2$  浓度为 1.25 mol/L, 固液比为 1:700 g/mL, 80℃浸出 90 min 的优化条件下, 钯的浸出率可以达到 98.5%。浸出液中加入丁二酮肟溶液后, 96.3%的钯和 5%的铜能够沉淀下来, 方法可为电子废料中钯的回收提供参考。

**关键词:** 有色金属冶金; 浸出钯; 有机溶剂; 氯化铜; 沉淀

**中图分类号:** TF831 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2020)04-0031-06

### Research on the Leaching of Palladium in Anhydrous DMF-Copper Chloride System

ZHOU Yong-jie<sup>1</sup>, ZHANG Cheng-long<sup>1\*</sup>, WANG Rui-xue<sup>1</sup>, MA En<sup>1</sup>,  
TONG Jun<sup>2</sup>, JIANG Jia-chao<sup>2</sup>, BAI Jian-feng<sup>1</sup>, WANG Jing-wei<sup>1</sup>

(1. Resource Recycling Science and Engineering Center, Shanghai Cooperative Centre for WEEE Recycle, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China; 2. School of Environment Science and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China)

**Abstract:** In anhydrous N,N-dimethylformamide (DMF) solvent, palladium was extracted by oxidizing copper chloride ( $\text{CuCl}_2$ ). Using single factor test and response surface optimization method, the optimal leaching conditions were studied. The results showed that palladium existed in the form of Pd(II) in the leaching solution, and that the leaching rate of palladium increased with  $\text{CuCl}_2$  concentration, leaching temperature, leaching time, and the solid-liquid ratio. Under the optimized conditions:  $\text{CuCl}_2$  concentration of 1.25 mol/L, solid-to-liquid ratio of 1:700 g/mL, and leaching 90 min at 80℃, the leaching rate of palladium can reach 98.5%. By adding diacetyloxime to the leaching solution, 96.3% of palladium and 5% of copper can be precipitated. The proposed method can provide a reference for the recovery of palladium from electronic waste.

**Keywords:** non-ferrous metal metallurgy; leaching palladium; organic solvent; copper chloride; precipitation

贵金属钯是一种重要的战略资源, 在汽车尾气净化处理、化学催化剂、电子零件和材料等领域有重要的应用<sup>[1-2]</sup>。贵金属资源稀缺, 在矿产中的含量品位极低, 通常为 0.X~1X g/t<sup>[3]</sup>。另一方面, 当钯进入环境后, 极易通过植物根部的吸收进入生物圈,

从而威胁人类健康<sup>[4]</sup>。随着电子产品更新换代时间加快, 电子废弃物产生量巨大。电子废弃物相较于矿产资源贵金属含量较高, 其中电脑线路板中含有金 450 g/t、银 450 g/t、钯 110 g/t、铂 30 g/t<sup>[5]</sup>, 其经济价值非常可观。因此, 加强从废弃二次资源中获

收稿日期: 2019-12-14

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC1902300); 上海第二工业大学研究生项目基金(A01GY18F022-d04); 上海第二工业大学校重点学科建设项目(XXKZD1602)

第一作者: 周永杰, 男, 硕士研究生, 研究方向: 电子废弃物资源化。E-mail: 741409618@qq.com

\*通讯作者: 张承龙, 男, 博士, 教授, 研究方向: 电子废弃物资源化。Email: clzhang@sspu.edu.cn

取贵金属的绿色工艺的研究具有重要的意义<sup>[6-7]</sup>。

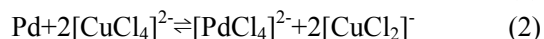
贵金属的回收主要包括火法和湿法两种方法。火法回收的基本原理是利用高温加热剥离非金属物质,该法贵金属回收率高达 90%以上。但也存在很多缺点<sup>[8]</sup>,如能耗高,废气、废渣产生量大。湿法浸出技术主要有氰化法<sup>[9]</sup>、王水法<sup>[10-11]</sup>、生物法<sup>[12]</sup>等。氰化法主要用于矿石中金的回收,其技术成熟,但使用的氰化物为剧毒物质,废水处理的环保压力较大;王水凭借其强氧化性和腐蚀性能够溶解线路板中所有金属,对设备防腐要求高,并有环境有害的氮氧化物排放;微生物法费用低、操作简单,但浸出时间较长,浸出率低,尚未实现广泛工业应用。

因此选择性提取贵金属,并且浸出液可以循环利用的工艺具有重要的研究价值。相关研究<sup>[13-16]</sup>显示,用无水  $\text{CuCl}_2\text{-DMSO}$ (二甲基亚砜)、 $\text{CuCl}_2\text{-DMF}$ (N,N-二甲基甲酰胺)体系可以溶解金,在浸出液中加入去离子水后,浸出液中金离子又被还原成金单质,金的回收率达 97.6%。本文采用相似的体系,利用  $\text{Cu(II)}$ 在非水溶剂中的氧化性,以 DMF 为溶剂,用  $\text{CuCl}_2$ 将钯氧化浸出,对浸出条件的优化进行研究。尝试以丁二酮肟乙醇溶液选择性沉淀浸出液中的钯。为二次资源物料中钯的回收提供参考。

## 1 实验

### 1.1 反应原理

DMF 是一种极性非质子亲水性溶剂,具有良好的热稳定性和化学稳定性,并且能够溶解  $\text{CuCl}_2$ 。 $\text{CuCl}_2$ 作为氧化剂在有机溶剂中能够降低钯的氧化电位,使金属钯在有机溶剂中被  $\text{Cu(II)}$ 氧化成  $\text{Pd(II)}$ 离子<sup>[17]</sup>。理论上 0.025 g  $\text{CuCl}_2$ 能够完全溶解 0.02 g 钯,本实验  $\text{CuCl}_2$ 均已过量。浸出反应式为:



### 1.2 实验试剂及设备

N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,纯度(质量分数,下同)>99.5%;乙醇,分析纯;无水氯化铜,分析纯,纯度>99%;丁二酮肟( $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ ),分析纯,纯度>98%;金属钯丝,纯度>99.99%。实验使用恒温磁力搅拌水浴锅,表征用 X 射线光电子能谱仪为美国赛默飞世尔公司 ESCALAB250XI 型 XPS。

### 1.3 实验方法

1) 浸出实验。准确称取 0.02 g (精确至 0.02 mg, 记为  $m_0$ )钯丝于 50 mL 的锥形瓶中,加入  $\text{CuCl}_2\text{-DMF}$  溶液,置于恒温磁力搅拌水浴锅中,加

热浸出一段时间。用镊子取出未溶解的钯丝,然后用卫生纸擦拭钯丝沾染上的溶液,称量未溶解的钯的质量( $m_1$ )。根据设定的方案,加入不同质量的无水氯化铜、采用不同体积的 DMF(调整液固比)、改变加热温度( $T$ )和时间( $t$ ),每组设置一对平行样进行浸出实验。钯的浸出率计算公式为:

$$R_L = (m_0 - m_1) / m_0 \times 100\% \quad (3)$$

2) 沉淀析出实验。量取 20 mL 钯的浸出液于 50 mL 锥形瓶内,取 1 mL 浸出液加入到坩埚中,然后向钯的浸出液加入一定量的丁二酮肟乙醇溶液,反应静置一段时间后,取 1 mL 加入到坩埚中,分别在马弗炉中 500℃煅烧 0.5 h,然后向坩埚中加入 8 mL 王水,在设置温度为 200℃的加热板上消解剩余固体,后续稀释、定容、取样,使用 ICP-AES 测定溶液中钯的含量,并计算沉淀率,计算公式为:

$$R_P = (\rho_0 - \rho_1) / \rho_0 \times 100\% \quad (4)$$

式中,  $\rho_0$  为沉淀前溶液中钯的浓度, mg/L;  $\rho_1$  为沉淀后由于体积变化,实测浓度经折算后得出的钯的浓度, mg/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XPS 表征

取少量溶解钯的饱和  $\text{CuCl}_2\text{-DMF}$  溶液干燥后用 XPS 检测,得到的浸出液中钯元素在 3d 轨道的 XPS 图,结果如图 1 所示。

对照 NIST 标准图谱,并参考相关文献<sup>[18]</sup>,单质钯结合能为 335 eV,当失去电子,其结合能会向高场方向偏移,结合能会变大, $\text{PdCl}_2$ 的结合能为 337.8 eV,且由于 d 轨道自旋裂分效应会有双峰谱线,双峰谱线间距为 5.3,说明金属钯在  $\text{CuCl}_2\text{-DMF}$  浸出液中被氧化为  $\text{Pd(II)}$ 。

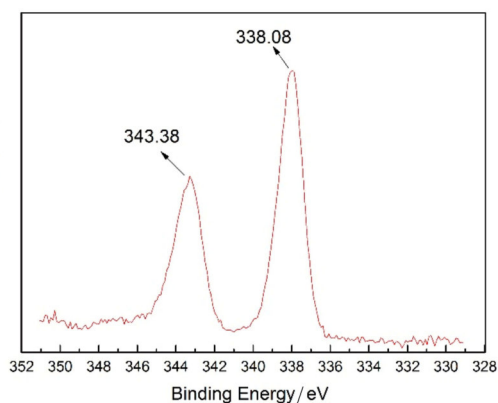


图 1 钯浸出液中 Pd 元素的 XPS 图

Fig.1 XPS of Pd element in palladium leaching solution

## 2.2 单因素条件实验

### 2.2.1 $\text{CuCl}_2$ 浓度对钯浸出率的影响

固定 DMF 溶剂用量为 14 mL(固液比为 1:700 g/mL), 在 70℃ 搅拌浸出 90 min, 改变  $\text{CuCl}_2$  加入量, 考察  $\text{CuCl}_2$  浓度对钯浸出率的影响, 结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,  $\text{CuCl}_2$  浓度对浸出率有较大的影响, 浸出率随  $\text{CuCl}_2$  浓度升高而增加。在  $\text{CuCl}_2$  浓度为 0.75 mol/L 时, 浸出率为 82.19%。 $\text{CuCl}_2$  浓度为 1 mol/L 时, 钯浸出率达到 89.53%。

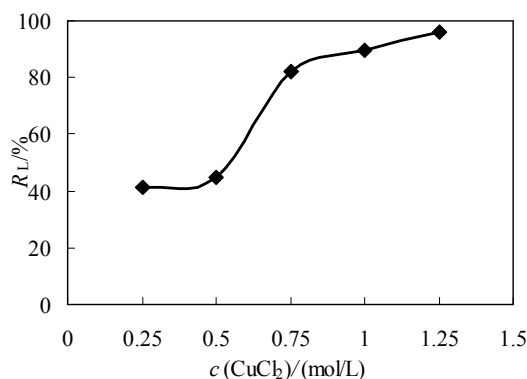


图 2  $\text{CuCl}_2$  浓度对钯浸出率的影响

Fig.2 The influence of  $\text{CuCl}_2$  concentration on the leaching rate of palladium

### 2.2.2 浸出时间对钯浸出率的影响

在  $\text{CuCl}_2$  浓度为 1 mol/L, 固液比 1:700 (g/mL), 反应温度 70℃ 的条件下, 考察了反应时间对浸出率的影响, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 随着时间的延长, 浸出效率显著增加。当浸出时间 30 min 时浸出率仅为 20.68%, 浸出时间延长至 75 min 浸出效率为 87.61%, 90 min 时浸出率缓慢升高至 89.32%。

### 2.2.3 反应温度对钯浸出率的影响

在  $\text{CuCl}_2$  浓度为 1 mol/L, 固液比 1:700(g/mL), 反应时间为 90 min 条件下, 研究了钯的浸出效率随温度的变化的趋势, 结果如图 4 所示。由图 4 可以得出, 反应温度升高, 钯的浸出效率明显增加, 当温度达到 90℃ 时, 钯的溶解效率可达 96.25%, 这也说明  $\text{CuCl}_2$ -DMF 体系浸出钯的反应是一个吸热的过程。

### 2.2.4 液固比对钯浸出率的影响

在  $\text{CuCl}_2$  浓度为 1 mol/L, 反应温度 70℃, 反应时间为 90 min 条件下, 研究了有机溶剂的用量(8、10、12、14、16 mL, 调整液固比)对钯浸出效率的影响, 结果如图 5 所示。图 5 显示, 溶剂量的增加能够增加钯的浸出效率, 当液固比超过 700 (mL/g) 后, 液固比对浸出率的影响趋于平稳。

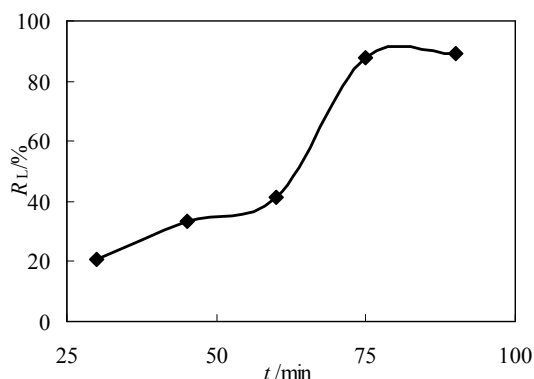


图 3 浸出时间对钯浸出率的影响

Fig.3 The influence of leaching time on the leaching rate of palladium

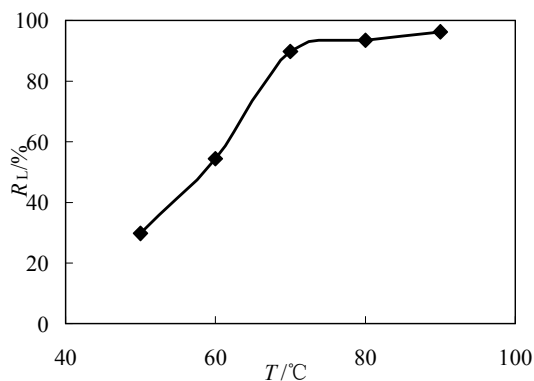


图 4 反应温度对钯浸出率的影响

Fig.4 The influence of reaction temperature on the leaching rate of palladium

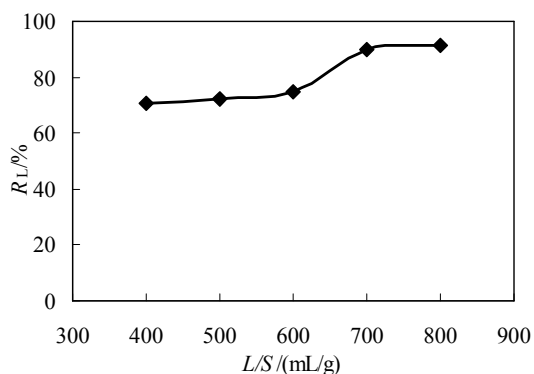


图 5 液固比对钯浸出率的影响

Fig.5 The influence of liquid-solid ratio on the leaching rate of palladium

基于上述单因素条件试验的结果, 最佳浸出条件为: 对 0.02 g 金属钯, 加入浓度为 1 mol/L  $\text{CuCl}_2$ -DMF 溶液 14 mL(液固比为 700:1 mL/g), 在 90℃ 搅拌浸出 90 min。钯的溶解浸出率为 96.25%。

## 2.3 响应面优化实验

### 2.3.1 响应面优化实验影响因素的选取

在单因素实验的基础上,采用 Design-Expert V8.0.6 软件,选用  $\text{CuCl}_2$  的浓度、反应时间、反应温度、液固比影响因素为自变量,以钯的浸出率为响应值,依据 Box-Behnken 的中心组合设计原理,设计四因素三水平的响应面实验优化工艺参数<sup>[19]</sup>,如表 1 所列。

表 1 Box-Behnken 设计因素水平表

Tab.1 Factor level of Box-Behnken design

| 水平 | 因素 A<br>浓度/<br>(mol/L) | 因素 B<br>液固比/<br>(mL/g) | 因素 C<br>时间/<br>min | 因素 D<br>温度/<br>℃ |
|----|------------------------|------------------------|--------------------|------------------|
| -1 | 0.75                   | 600:1                  | 60                 | 60               |
| 0  | 1                      | 700:1                  | 75                 | 70               |
| 1  | 1.25                   | 800:1                  | 90                 | 80               |

### 2.3.2 Box-Behnken 中心组合设计和试验

Box-Behnken 中心组合设计和试验结果如表 2 所示,每次实验做 2 个平行样,钯的浸出率取 2 个实验结果的平均值,根据实验结果进行显著性检验,检验计算结果表明,  $P(P_i > F) < 0.05$ ,表明模型效应差异显著,且拟合度良好。根据  $F$  检验值排序,影响钯浸出工艺的各因素主效关系为温度(D) > 提取时间(C) > 浓度(A) > 液固比(B),且除了液固比因素外其他 3 因素的影响均显著。

### 2.3.3 各因素交互作用分析

A、B、C、D 等 4 个因素之间的交互作用对钯的浸出率影响的响应面图,如图 6 所示,在所选的两因素范围内响应面图存在最高点,即钯浸出率极值。可以通过考察响应面的形状分析各因素间交互作用对提取工艺的影响,椭圆形表示因素的交互作用显著,圆形则表示交互作用不显著,可以看出各因素对响应值交互作用不明显。

基于响应面优化的结果,得到的最优条件为,对 0.02 g 金属钯,加入浓度为 1.25 mol/L  $\text{CuCl}_2$ -DMF 溶液 14 mL (液固比为 700:1),在 80℃ 搅拌浸出 90 min。钯的溶解浸出率为 98.5%。

## 2.4 丁二酮肟沉淀析出浸出液中钯

$\text{CuCl}_2$ -DMF 体系浸出钯后,在浸出液中加入去离子水,还原为金属钯的比例只有 53.6%,不宜作为析出方法。因此,本文采用丁二酮肟-乙醇溶液进行钯的选择性沉淀。

表 2 Box-Behnken 实验设计与实验结果

Tab.2 Experimental design and experimental results of Box-Behnken

| 编号 | A  | B  | C  | D  | $R_L/\%$ |
|----|----|----|----|----|----------|
| 1  | 0  | -1 | 1  | 0  | 80.6     |
| 2  | 0  | 0  | 1  | -1 | 53.0     |
| 3  | -1 | 0  | -1 | 0  | 54.5     |
| 4  | 0  | -1 | 0  | -1 | 62.8     |
| 5  | 0  | -1 | -1 | 0  | 51.3     |
| 6  | 0  | 0  | -1 | -1 | 34.8     |
| 7  | 0  | 1  | -1 | 0  | 63.8     |
| 8  | 0  | 0  | 0  | 0  | 68.7     |
| 9  | 1  | 0  | 1  | 0  | 76.4     |
| 10 | 0  | 1  | 1  | 0  | 76.7     |
| 11 | 0  | 0  | -1 | 1  | 59.6     |
| 12 | 0  | -1 | 0  | 1  | 88.5     |
| 13 | -1 | 1  | 0  | 0  | 55       |
| 14 | 0  | 0  | 0  | 0  | 68.7     |
| 15 | 0  | 0  | 0  | 0  | 61.8     |
| 16 | 1  | 0  | -1 | 0  | 70.2     |
| 17 | -1 | 0  | 1  | 0  | 65.2     |
| 18 | -1 | 0  | 0  | 1  | 67.8     |
| 19 | -1 | -1 | 0  | 0  | 58.9     |
| 20 | 1  | 0  | 0  | 1  | 90.9     |
| 21 | 0  | 1  | 0  | 1  | 71.5     |
| 22 | 0  | 0  | 0  | 0  | 59.3     |
| 23 | 0  | 1  | 0  | -1 | 36.5     |
| 24 | 1  | 0  | 0  | -1 | 61.4     |
| 25 | -1 | 0  | 0  | -1 | 49.1     |
| 26 | 0  | 0  | 1  | 1  | 100.0    |
| 27 | 0  | 0  | 0  | 0  | 56.9     |
| 28 | 1  | -1 | 0  | 0  | 68.7     |
| 29 | 1  | 1  | 0  | 0  | 66.8     |

称取 0.1 g 钯丝溶于 100 mL 浓度为 1mol/L 的  $\text{CuCl}_2$ -DMF 中,其中  $\text{CuCl}_2$  加热条件下完全溶解,移取 20 mL 的浸出液研究 0.1 mol/L 丁二酮肟乙醇溶液加入量(与有机溶液的体积比)对沉淀效果的影响,结果如图 7 所示。

称取 0.1 g 钯丝加热完全溶于 100 mL 浓度为 1 mol/L 的  $\text{CuCl}_2$ -DMF 中,移取 20 mL 浸出液,加入 20 mL 不同浓度的丁二酮肟,考察丁二酮肟浓度对沉淀效果的影响,结果如图 8 所示。

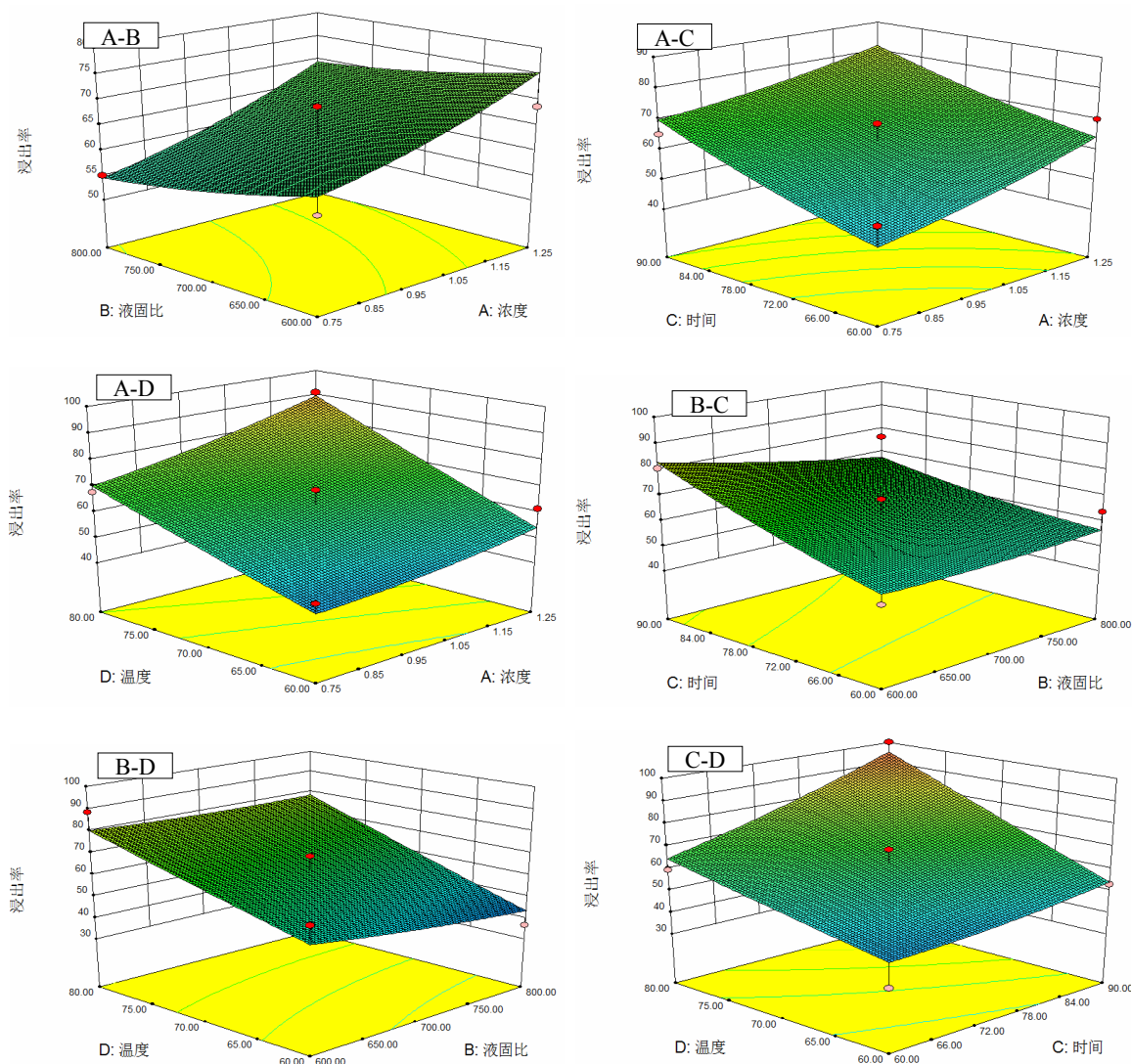


图6 各因素对钯浸出率影响的响应面图

Fig.6 Response surface of the influence of various factors on palladium leaching rate

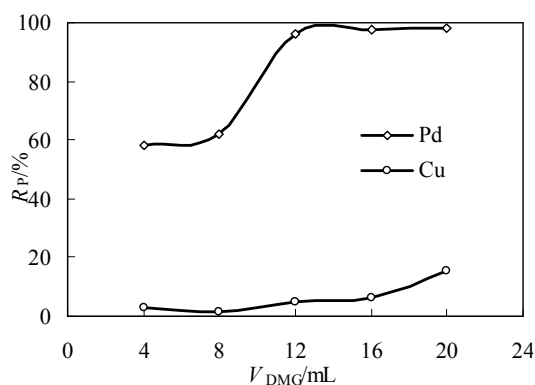


图7 丁二酮肟加入量对钯、铜沉淀率的影响

Fig.7 The influence of the amount of diacetyldioxime added on the precipitation rate of palladium and copper

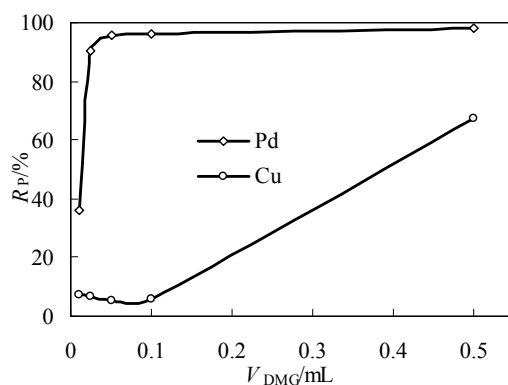


图8 丁二酮肟浓度对钯、铜沉淀率的影响

Fig.8 The influence of the concentration of diacetyldioxime on the precipitation rate of palladium and copper

从图 7 结果可以看出, 丁二酮肟乙醇溶液对钯有很好的沉淀效果, 同时又能减少  $\text{CuCl}_2\text{-DMF}$  溶液中铜离子的沉淀, 在加入量为 40% 时, 铜的沉淀率仅为 1.6%, 但钯的沉淀率为 62%, 在加入量为 60% 时, 铜的沉淀率为 5%, 钯的沉淀率达到 96.3%, 所以, 考虑丁二酮肟加入量为 60%, 钯的沉淀率较高, 同时也减少了铜的沉淀。

从图 8 可以看出, 丁二酮肟浓度分别为 0.01、0.025、0.05、0.1 和 0.5 mol/L, 除了在 0.01 mol/L 浓度条件下钯的沉淀率比较低外, 其他浓度对钯的沉淀率几乎没有影响, 沉淀率都在 90% 以上, 丁二酮肟浓度对铜的沉淀率影响较大, 在 0.1 mol/L 时为 5%, 但在 0.5 mol/L 时可以达到 67.5%。

### 3 结论

1) X 射线光电子能谱(XPS)表征结果显示, 钯在  $\text{CuCl}_2\text{-DMF}$  体系中以 Pd(II)形态存在, 金属钯可被  $\text{CuCl}_2$  氧化浸出。

2) 条件对比和优化试验表明: 钯的浸出率随  $\text{CuCl}_2$  浓度升高而增加, 随温度升高而增加, 随浸出时间增加而增加, 随固液比增大而增加。响应面优化法分析表明, 各因素相互作用不明显, 影响钯浸出工艺的各因素主效关系为温度(D)>提取时间(C)>浓度(A)>液固比(B)。最优条件为:  $\text{CuCl}_2$  浓度 1.25 mol/L, 液固比 700:1 (mL/g), 80℃ 搅拌浸出 90 min, 钯的浸出率达到 98.5%。

3) 丁二酮肟沉淀试验表明: 无水  $\text{CuCl}_2\text{-DMF}$  有机浸出体系中溶解的钯通过加入丁二酮肟乙醇溶液直接沉淀下来, 浓度和用量均对沉淀效率有影响, 在浓度 0.1 mol/L, 用量为有机溶液体积的 60% 时, 钯的沉淀率为 96.3%, 铜的沉淀率为 5%, 有利于后续的分选和提纯。

### 参考文献:

- [1] SHIRATORI T, NAKAMURA T. WEEE 中の金属リサイクルに関する研究[J]. Journal of MMIJ, 2007(123): 171-178.
- [2] SHIRATORI T, NAKAMURA T. Study on recycling of metal in WEEE[J]. Journal of MMIJ, 2007(123): 171-178.
- [3] SAGURU C, NDLOVU S, MOROPENG D. A review of recent studies into hydrometallurgical methods for recovering PGMs from used catalytic converters[J]. Hydrometallurgy, 2018, 182(2): 44-56.
- [4] 曹人平, 肖士民. 废旧手机中金钯银的回收[J]. 贵金属, 2005, 26(4): 16-18.
- [5] CAO R P, XIAO S M. Recovery of gold, palladium and silver from waste mobile phone[J]. Precious Metal, 2005, 26(4): 16-18.
- [6] ZHOU L, XU J, LIANG X, et al. Adsorption of platinum(IV) and palladium(II) from aqueous solution by magnetic cross-linking chitosan nanoparticles modified with ethylenediamine[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182(1/3): 518-524.
- [7] 刘旸, 刘静欣, 郭学益. 电子废弃物处理技术研究进展[J]. 金属材料与冶金工程, 2014, 42 (2): 44-49.
- [8] LIU Y, LIU J X, GUO X Y. Progress of electronic waste treatment[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2014, 42(2): 44-49.
- [9] SENANAYAKE G. Gold leaching by copper(II) in ammoniacal thiosulphate solutions in the presence of additives. Part I: A review of the effect of hard-soft and Lewis acid-base properties and interactions of ions[J]. Hydrometallurgy, 2010, 96(4): 1-20.
- [10] SYED S. Recovery of gold from secondary sources - A review[J]. Hydrometallurgy, 2010, 96(4): 30-51.
- [11] 胡天觉, 曾光明, 袁兴中. 从家用电器废物中回收贵金属[J]. 中国资源综合利用, 2001, 7(7): 12-14.
- [12] HU T J, ZENG G M, YUAN X Z. Recycling precious metals from household appliances waste[J]. Comprehensive Utilization of Resources in China, 2001, 7(7): 12-14.
- [13] 周全法, 尚通明. 废电脑及配件与材料的回收利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 166.
- [14] ZHOU Q F, SHANG T M. Recycling of used computers and accessories and materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 166.
- [15] SALISBURY H B, DUCHENE L J, BILBREY J H. Recovery of copper and associated precious metals from electronic scrap[R]. Washington DC: U.S. Government Science and Technology Report, 1981: 1-18.
- [16] HILLIARD H E, DUNNING BW, JR KRAMERAND D A, et al. Report of investigation, RI8940[R]. Washington DC: U.S. Bureau of Mines, 1985.