

银钯合金靶材废料的综合回收研究

行卫东, 赵振华, 王 杰, 朱 刘

(广东先导稀材股份有限公司 国家稀散金属工程技术研究中心, 广东 清远 511517)

摘 要: 采用硝酸浸出-选择性分离钯-沉淀分离铟-抗坏血酸还原银的湿法工艺分离回收银钯合金靶材废料中贵金属银钯。结果表明, 用 4 mol/L 硝酸, 90°C 加热, 120 min 即可完全浸出所有金属; 浸出液采用理论量 1.6 倍的丁二酮肟可以完全沉淀分离 99.9% 以上的钯; 将滤液调节至 pH=5, 其中的铟、铁、镓等可被沉淀分离得到纯净的硝酸银溶液; 控制富银液 pH 8~10, 用 0.8 倍银质量的抗坏血酸可将银完全还原, 银粉直收率大于 96%。

关键词: 有色金属冶金; 靶材废料; 银钯合金; 选择性沉淀钯; 还原银粉

中图分类号: TF836 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2021)04-0032-05

Research on the integrated recovery of waste AgPd alloy targets scraps

XING Wei-dong, ZHAO Zhen-hua, WANG Jie, ZHU Liu

(National Engineering & Technology Research Center of Scattered Metals,
First Rare Materials Co. Ltd., Qingyuan 511517, Guangdong, China)

Abstract: The separation and recovery of Ag and Pd from the waste materials of Ag-Pd alloy targets was studied by the process of nitric acid leaching, Pd selective separation, In precipitation separation, and Ag reduction by ascorbic acid. The results showed that all the metals could be completely leached in the conditions of 4 mol/L nitric acid, 90°C within 120 min. More than 99.9% of Pd can completely precipitated with 1.6 times theoretical amount of dimethylglyoxime (DMG) from leaching liquid. In, Ga and Fe can be effectively separated by adjusting the solution pH to 5. Silver powder then obtained from the pH 8~10 solution with 0.8 times ascorbic acid, silver can be completely reduced with powder recovery of above 96%.

Key words: non-ferrous metallurgy; waste targets; AgPd alloy; selective Pd precipitation; reduced silver powder

贵金属银钯合金靶材因其优异的性能, 在电子元器件领域具有重要的应用^[1-2]。在合金靶材生产过程中有大量废料或切削料产生, 其中含有丰富的稀贵金属。根据目前半导体靶材溅射的工艺, 一般靶材的利用率只有 30% 左右, 剩余的残靶只能经过重新回收提纯精炼后再利用。并且靶材生产加工过程中, 涉及多个环境, 会产生多种切削料、边角料等贵金属废料。同时, 此种废料一般含有较高纯度的单一金属, 避免了常规原矿冶炼精炼过程中涉及的其他铂族金属难分离的问题, 在后续精炼提纯过程中有很大的优势。近年来, 随着电子工业的快速发

展, 技术的不断更新换代, 贵金属银、钯纯度要求越来越高, 需求也日益增长。因此, 为了提高稀贵金属材料的利用率, 节约成本, 研究从银钯合金靶材废料中高效回收稀贵金属的工艺路线具有客观的经济价值, 也符合国家环境保护、二次资源充分利用的要求。

目前工业中从银钯合金中回收银钯的工艺方法主要有硝酸溶解-盐酸沉银-二氯二氨络亚钯法提纯-水合肼还原工艺回收银钯、王水溶解-钯络合-氯化沉淀回收废料中的钯和熔炼电解银-硝酸溶解-氯化铵沉钯等^[3-8]。然而针对银钯合金废料硝酸浸出银钯

液，在氯化沉银过程中，因产生微米级氯化银沉淀容易包覆或者裹挟其他贵金属离子，从而造成其他贵金属的分散而损失，且后期需要多次清洗、重新溶解等过程，都会产生大量废水，造成环境压力。电解回收银过程中，也需要多次铸造、电解阳极板，且银电解不彻底，得到富含贵金属阳极泥仍需进一步回收其中的贵金属，过程繁琐，回收时间长，设备要求高。

本文提出采用硝酸浸出，丁二酮肟分离钯，沉淀分离铜镓，抗坏血酸还原银粉的工艺针对银钯合金靶材废料中的贵金属银钯进行分离回收，同时富集有价稀散金属铜镓。

1 实验

1.1 材料及仪器

实验所用的原料为某公司银钯铜锆合金靶材生产加工中的切削料和边角料约 2 kg，含银 99%、钯 0.5%，其他杂质金属主要为铜、锆、镓等。主要试剂硝酸(68%)、碳酸钠(99%)、丁二酮肟(DMG, 99%)、盐酸(35%)、氨水(14%)等均为市售分析纯试剂，实验用水为蒸馏水。主要使用的回收器材有玻璃器皿、加热套、搅拌机、真空抽滤机、温度计、干燥箱、pH 计等。各元素浓度的测定使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES, 德国斯派克 ARCOS 型)。

1.2 实验原理及方法

1.2.1 靶材废料预处理

银钯合金靶材废料熔炼过程中采用氧化铝坩埚，因而其切削料和边角料等含有少量氧化铝、氧化硅以及机加工过程中引入的加工用油等，直接浸出后会影响到浸出液的过滤分离效率及得到银粉的纯度。因此，该合金废料及边角料先用稀氢氧化钠溶液加热，清洗除去表面残留的机油、氧化铝和氧化硅等杂质。用水洗净后烘干备用。

1.2.2 浸出及分离

取一定量预处理后的银钯合金靶材废料，用硝酸加热浸出。浸出结束后，用真空抽滤机抽滤分离。向浸出液中添加丁二酮肟(10 g/L)选择性沉淀钯，根据钯沉淀前后溶液中浓度的差异得到钯的沉淀率。钯盐沉淀过滤得到的滤液为富银液，用氨水调节溶液 pH 4~8 选择性沉淀分离铜、铁、镓等金属，并通过测定(高含量银采用容量法测定)沉淀前后溶液中各金属元素的浓度，根据其差异计算对应金属沉淀率。向过滤得到的滤液中添加抗坏血酸，还原得到

银粉。富钯渣用盐酸-氯酸钠浸出，钯浸出液浓缩富集后待回收。流程如图 1 所示。

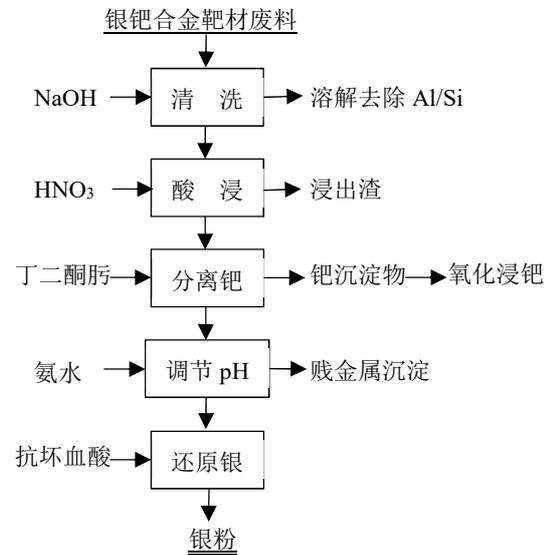


图 1 从银钯合金靶材废料中分离回收银钯的工艺流程

Fig.1 The flowsheet for the separation and recovery of Ag and Pd from the waste AgPd alloys targets

1.2.3 还原回收银粉

杂质分离后的分离的硝酸银液通过添加氨水调节溶液 pH 到 8~10 后过滤少量不溶物，滤液在常温搅拌条件下缓慢添加还原剂抗坏血酸进行还原制备银粉，还原制备的银粉经过体积比 1.5~2 倍纯水洗涤 3 次后洗液接近中性后烘干，烘干后的银粉在温度 900°C~1000°C 中频感应熔炼炉中进行熔炼，得到银锭。

2 结果与讨论

2.1 碱液洗涤预处理

取若干银钯合金靶材废料置于烧杯中，按照液固比 5:1 加入 50 g/L NaOH 溶液进行预处理清洗。浸出温度控制在 90°C 左右，浸出时间 2 h。冷却后过滤，用蒸馏水洗涤合金废料至中性，得到的碱浸液成分如表 1 所列。碱浸液可循环使用，当金属离子达到一定浓度时进行回收。

表 1 NaOH 溶液预处理银钯合金靶材废料后液成分

Tab.1 Chemical composition of the solution of waste AgPd alloy targets scraps by pretrated by NaOH		/(mg/L)							
元素	Ag	Al	Cu	Fe	Ge	Mg	Pd	Si	Zn
浓度	<1	1380	1	2	19	<1	<1	20	2

2.2 硝酸浸出过程

取一定量预处理后的合金废料,以液固比 3:1 加入 4 mol/L 的 HNO_3 溶液,在 90°C 浸出,考察不同浸出时间对物料中各金属元素浸出率的影响,结果如图 2 所示,最优条件浸出后,滤液中金属浓度列于表 2 (银浓度采用滴定法检测)。

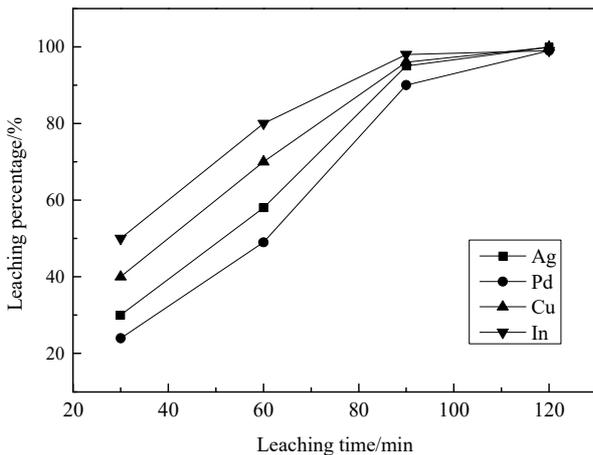


图 2 浸出时间对物料中金属浸出率的影响

Fig.2 Effect of leaching time on the leaching percentage of metals

表 2 硝酸浸出液中金属元素浓度

元素	Ag*	Al	Cu	Fe	Ga	Pd	In
浓度	197.2	<1	755	1	78	1078	870

*Ag: g/L。

从图 2 可以看出,当浸出时间 30 min 时,约有 50% 的铟进入硝酸溶液,银浸出率约 30%,钯的浸出率 24% 左右。随着时间的延长,各金属元素的浸出率都快速增大。当浸出时间延长到 90 min 时,银、铟、铜的浸出率溶液已经超过 95%,钯浸出率也超过 90%;继续延长浸出时间到 120 min 时,全部金属的浸出率基本稳定在 99.9% 以上,溶液底部只有微量黑色渣约 0.2 g,溶液 pH 为 0.22。由表 2 数据可见,硝酸浸出过程中,物料基本可以全部溶解,银、钯、铜和铟的浸出率均大于 99.9%。

2.3 选择性分离钯过程

2.3.1 丁二酮肟分离钯

将硝酸浸出液加热至 45°C ,在搅拌条件下加入丁二酮肟,有黄色絮状的钯沉淀生成。丁二酮肟加

入量与理论量的比率为 R ,考察丁二酮肟加入量对硝酸浸出液中钯沉淀率的影响,结果如图 3 所示,选择性沉淀钯之后滤液成分如表 3 所列。

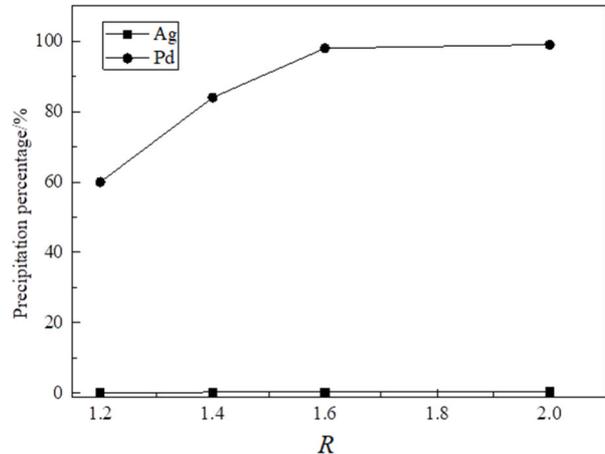


图 3 丁二酮肟加入倍数(R)对钯沉淀率的影响

Fig.3 Effect of the DMG dosage ratio (R) on the precipitation percentage of Pd

表 3 硝酸浸出液选择性沉钯后液中金属离子浓度

元素	Ag*	Al	Cu	Fe	Ga	Pd	In
浓度	196.9	<1	720	3	74	<1	874

*Ag: g/L。

从图 3 中可以看出,当丁二酮肟是理论量的 1.2 倍时,钯的沉淀率约为 60%; R 由 1.2 逐渐升高到 1.6 时,钯沉淀率快速增长至 99% 以上;继续增加丁二酮肟用量,钯沉淀率基本保持恒定。同时,在整个钯沉淀过程中,随着丁二酮肟加入量由理论量的 1.2 倍升高到 2 倍时,溶液中银浓度前后变化计算可知沉淀钯盐中夹杂的银由 0.1% 缓慢升高至 0.4%,也可能由于银溶液浓度过高,滴定法检测浓度有微量变化导致。因此为了有效地分离钯银,选择丁二酮肟加入量为理论量的 1.6 倍为最优条件。根据表 3 数据,丁二酮肟加入后,溶液中钯浓度降低到小于 1 mg/L,钯在沉淀分离过程夹杂了少量银、铜、镓,导致其浓度稍有降低。

2.3.2 沉淀物中氧化浸出钯

通过选择性沉淀得到的钯沉淀物先用沸水煮沸除去沉淀中夹带的少量硝酸银,钯盐沉淀经过滤后采用盐酸-氯酸钠氧化浸出钯,盐酸浓度 5 mol/L,

氯酸钠用量为理论量的 1.5 倍，浸出温度控制在 90°C 以上，浸出时间对钯浸出率的影响如图 4 所示。

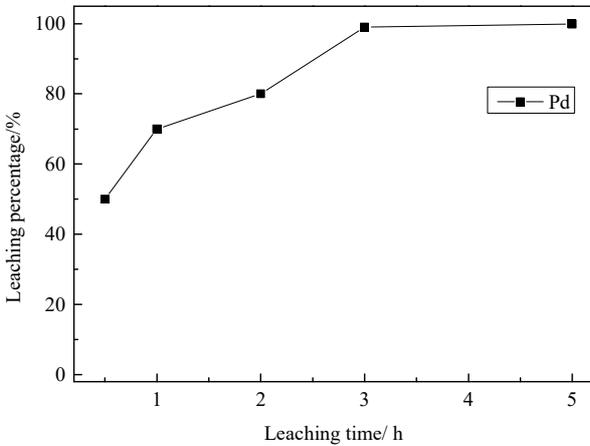


图 4 浸出时间对钯浸出率的影响

Fig.4 Effect of leaching time on the leaching percentage of Pd

从图 4 可以看出，随着浸出时间的延长，钯的浸出率不断升高。当浸出时间为 30 min 时，钯浸出率只有 50% 左右，当时间逐渐延长到 3 h 时，钯浸出率增长到 99% 以上；再延长时间，浸出率基本保持恒定。浸出 4 h 后得到的浸出液成分如表 4 所列，钯盐中有少量银、铜和铁夹杂，需要进一步提纯分离回收钯。

表 4 含钯沉淀经盐酸-氯酸钠浸出 4 h 后浸出液成分

Tab.4 Composition of solution leached by HCl-NaClO₃ for 4 hours of Pd precipitate

元素	Ag	Cu	Fe	Ga	Pd	In
浓度	16	7	10	<1	5097	<1

2.3.3 选择性沉淀分离钨

分离钯后的溶液还有少量杂质铜、铁、镓和钨等，如果直接还原硝酸银制备银粉，溶液中金属钨、铁和镓会夹杂在银粉中，而铜也会被还原影响其纯度。因此采用氨水作为沉淀剂进行选择性沉淀分离以上杂质金属，溶液 pH 对金属杂质的沉淀率影响如图 5 所示。

从图 5 中可以看出，当溶液 pH 调节到 1.5 时，约 40% 的镓和 51% 的钨沉淀进入渣中；当 pH 调节到 3.2 时，98% 以上的钨和镓已经进入渣中，同时，溶液中铜液开始缓慢沉淀；继续调节溶液 pH 到 5，

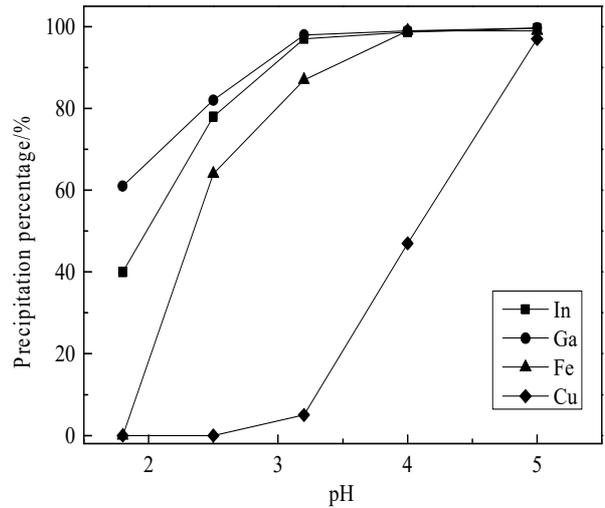


图 5 不同溶液 pH 变化对金属离子沉淀率的影响

Fig.5 Effect of solution pH on the precipitation percentage of metal ions

钨、镓和铁沉淀率基本保持恒定，铜离子沉淀还继续升高，考虑到再升高 pH 溶液中的镓会复溶进入溶液，并且银离子液开始沉淀。在调节溶液 pH 的过程中，有雪花状白色悬浮沉淀生成，随着溶液 pH 的不断升高，钨、镓、铁沉淀越来越多，而溶液中沉淀逐渐变成黑色。因此，溶液 pH 控制在 4，得到的氢氧化钨沉淀主体为钨，同时含有有一定量的铜、铁、镓等，测定如表 5 所列。

表 5 氢氧化钨沉淀分析结果

Tab.5 The analysis results of In(OH)₃ precipitate

元素	Ag	Cu	Fe	Ga	Pd	In
浓度	45	3400	1460	114	<1	6.97×10 ⁵

2.4 还原制备银粉

选择性分离 Pd 及其他杂质后的硝酸银溶液继续通过添加氨水调节 pH 至 8~10 后，得到的富银液测定结果列于表 6。

在常温搅拌条件下，向富银液中缓慢添加抗坏血酸，还原制备银粉。抗坏血酸用量为银质量的 0.8 倍，反应 45 min 后溶液变成清亮透明，取少量还原后液加入到盐酸溶液中，没有白色沉淀说明银已经还原完全。烘干后的银粉置于石墨坩埚中，在中频炉中于 900°C~1000°C 熔炼，得到表面光滑的银锭，直收率 96%，杂质测定数据一并列于表 6。

表 6 提纯后的硝酸银溶液与还原得到的银粉中金属元素含量

Tab.6 The content of metal elements in the purified AgNO₃ solution and the reduced silver powder

名称	Ag	Cu	Fe	In	Mg	Si	Pd	Bi	Zn
硝酸银溶液/(mg/L)	197500	1	<1	<1	<1	<1	<1	<3	<1
银粉/(mg/kg)	/	3	<1	<1	<1	<1	<1	<3	<1

3 结论

针对银钯合金靶材废料,采用硝酸浸出-选择性分离钯-沉淀分离铟-抗坏血酸还原银的湿法工艺能有效分离回收废料中贵金属银钯及富集回收稀散金属铟。

1) 采用氢氧化钠溶液预处理,可以有效去除银钯合金靶材机加工夹杂的油污及少量硅铝等杂质。

2) 液固比 3:1 加入 4 mol/L HNO₃ 溶液, 90℃ 浸出 120 min, 银钯铟等金属浸出率高于 99.9%。

3) 采用丁二酮肟选择性分离钯,钯沉淀率达到 99%以上,可用盐酸-氯酸钠氧化浸出钯,后续提纯需分离少量银、铜和铁。

4) 氨水调节 pH 到 4 时,沉淀分离铟等杂质后,用抗坏血酸还原银,得到 4N 以上银粉,直收率 96%,总回收率 99.8%以上。

参考文献:

- [1] 金永中,刘东亮,陈建. 溅射靶材的制备及应用研究[J]. 四川理工学院学报(自然科学版), 2005, 18(3): 22-24.
JIN Y Z, LIU D L, CHEN J. Studying on manufacture and application of sputtering targets materials [J]. Journal of Sichuan University of Science & Engineering (Natural Science Edition), 2005, 18(3): 22-24.
- [2] 熊庆丰,林智杰,姬爱青,等. 亚微米级球形银钯合金粉末的制备[J]. 材料与冶金学报, 2013, 12(2): 124-127.
XIONG Q F, LIN Z J, JI A Q, et al. Synthesis of sub-micrometer sized spherical silver-palladium alloy powders [J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2013, 12(2): 124-127.
- [3] 陈昆昆,张卜升,孟晗琪. 从钯银合金废料中回收钯的实验研究[J]. 贵金属, 2017, 38(S1): 153-156.
CHEN K K, ZHANG B S, MENG H Q. Study on recovery of Pd from Pd-Ag alloy scrap [J]. Precious Metals, 2017, 38(S1): 153-156.
- [4] 张卜升,吴永谦,陈昆昆,等. 从钯废料中回收钯的实验研究[J]. 贵金属, 2017, 38(S1): 157-162.
ZHANG B S, WU Y Q, CHEN K K, et al. Research on recovery of palladium from palladium scrap [J]. Precious Metals, 2017, 38(S1): 157-162.
- [5] 衷水平,王俊娥,吴健辉,等. 从银阳极泥中回收银、铂、钯新工艺[J]. 中国有色冶金, 2017(4): 44-47.
ZHONG S P, WANG J E, WU J H, et al. New process of recovery silver, platinum and palladium from silver anode slime [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2017(4): 44-47.
- [6] 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.
- [7] 刘庆杰,曹秀红,贾玲,等. 从银电解阳极泥中回收铂和钯[J]. 有色矿冶, 2010, 26(4): 35-38.
LIU Q J, CAO X H, JIA L, et al. Recovering platinum and palladium from silver anode mud [J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2010, 26(4): 35-38.
- [8] 李栋. 银电解过程中钯的回收[J]. 有色金属(冶炼部分), 2012(10): 30-33.
LI D. Recovery of palladium from silver electrolysis process [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2012(10): 30-33.