离子交换树脂法吸附、解吸钯工艺研究

徐 涛
(昆山鸿福泰环保科技有限公司，江苏 昆山 215300)

摘 要：用 9335 型阴离子交换树脂吸附经王水溶解的含钯物料，可以选择性吸附钯，铜、镍等杂质不被吸附。用 8%氨水、40 g/L 氯化铵解吸，98%以上的钯被解吸。吸附操作简单，解吸后的树脂可重复使用。

关键词：离子交换树脂；吸附；解吸；回收率
中图分类号：TF836 **文献标识码：**A **文章编号：**1004-0676(2016)S1-0102-03

Study on Adsorption and Desorption of Palladium by Ion Exchange Resin

XU Tao
(Kunshan Hongfutai Environmental Protection Technology Co. Ltd., Kunshan 215300, Jiangsu, China)

Abstract: Palladium containing materials were dissolved by aqua regia and then adsorbed by 9335 anion exchange resin. Palladium can be selectively adsorbed, copper and nickel cannot be adsorbed. More than 98% palladium can be desorbed by 8% ammonia water and 40g/L ammonium chloride. The operation of adsorption is simple, and the desorbed resin can be reused.

Key words: ion exchange resin; adsorption; desorption; recovery

工业上应用的离子交换树脂是人工合成的，在酸、碱性溶液中都为稳定的固态三维聚合物，其组成中含有在溶液中能离解的离子化基团。离子化基团由与树脂的聚合物骨架牢固结合的固定离子和与固定离子电荷符号相反的反离子所构成。反离子就是与溶液中离子进行交换的离子。

阳离子交换树脂大都含有磺酸基(-SO_3H)、羧基(-COOH)或苯酚基(-C_6H_4OH)等酸性基团，其中的氢离子能与溶液中的金属离子或其他阳离子进行交换。例如苯乙烯和二乙烯苯的高聚物经磺化处理得到强酸性阳离子交换树脂，其结构式可简单表示为：R-SO_3H，其中 R 代表树脂母体，其交换原理为：

$$2R\text{-}SO_3H+Ca^{2+}\rightarrow(R\text{-}SO_3)_2Ca+2H^{+} \quad (1)$$

阴离子交换树脂含有季胺基[-$N(CH_3)_3OH$]、胺基(-NH_2)或亚胺基(-NH_2)等碱性基团。它们在水中能生成 OH-离子，可与各种阴离子起交换作用，其交换原理为[1-2]：

$$R\text{-}N(CH_3)_3OH+Cl^{-}\rightarrow R\text{-}N(CH_3)_3Cl+OH^{-} \quad (2)$$

9335 型钯离子交换树脂优点是：钯选择性好，且对铜、镍的选择性差。含钯废液通过硫化钠沉淀法或电解法将钯富集后用王水溶解；含钯固体物料通过炭化、王水溶解后采用传统的氯化铵法回收钯工艺，此工艺过程较多且控制条件不当会导致钯的回收率降低。采用离子交换树脂法将王水溶解后的含钯液吸附后，再将离子交换树脂吸附的钯解吸出来。此工艺过程简单、容易控制，而且大大降低了钯的损耗。针对以上问题，进行工艺研究确保将回收钯过程中每个步骤钯的损耗减少到最低，确保钯回收率≥98%。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验所用含钯物料的主要成分见表 1。

收稿日期：2016-07-10
第一作者：徐 涛，男，中级工，研究方向：贵金属分离与精炼。E-mail：czxutao@163.com

表 1 含钯物料主要成分

Tab.1 Main content in palladium /%

元素	Pd	Cu	Ni	其他
含量	82.68	8.37	2.69	6.35

从表 1 可以看出，含钯物料成分含有较多的铜、镍等贱金属造成了钯回收、精炼工艺的困难和复杂。

氨水的配制：将质量浓度为 25%的分析纯氨水用去离子水稀释，配制成浓度分别为 6%、7%和 8%的氨水。

氯化铵溶液的配制：分别称取一定量的分析纯氯化铵溶于去离子水中，用容量瓶定容，配制成浓度分别为 10、20、30 和 40 g/L 的氯化铵溶液。

含钯溶液的配制：将 1 kg 实验用的含钯物料用 2.5 L 王水完全溶解后过滤、洗涤，合并滤液，用去离子水定容至 10 L。

1.2 吸附实验

1.2.1 溶解

根据物料的量，先将王水按一定比例加入反应釜内，加热至约 40℃。边搅拌边加入含钯物料，物料加完后保持温度在 65℃左右，保持反应数小时以实现脱硝，发生的反应为：

$$3Pd+12HCl+2HNO_3=3H_2PdCl_4+4H_2O+2NO\uparrow \quad (3)$$

$$3Pd+18HCl+4HNO_3=3H_2PdCl_6+8H_2O+4NO\uparrow \quad (4)$$

反应和脱硝时间依据物料的重量确定。反应完成后，冷却至室温后经过滤、洗涤得到含钯液，并将含钯液稀释至 10 L。

1.2.2 吸附

实验使用 9335 型阴离子交换树脂，此树脂已经过厂家预处理，可以直接使用。

将 10 L 的含钯液加入至吸附槽内，并将 1000 g 阴离子交换树脂加入至小型树脂吸附塔内，控制流量为 1 t/h，进行吸附。每 10 min 测定吸附后溶液中 Pd 的含量。计算树脂对 Pd 的吸附率 R 和吸附量 Q：

$$R=(\rho_0-\rho)/\rho_0\times100\% \quad (5)$$

式中，ρ_0 和 ρ 分别为初始溶液和吸附后的溶液浓度，mg/L。

$$Q=(\rho_0-\rho)V/m \quad (6)$$

式中，V 为溶液体积，L；m 为初始树脂的湿重，g。

2 结果与讨论

2.1 树脂对溶液中 Pd 的吸附

吸附前后液体中的钯含量经原子吸收分光光度法(AAS)分析，结果如表 2 所示。

表 2 树脂的吸附率和吸附量

Tab.2 Adsorption rate and capacity of the resin

元素	吸附前含量/(mg/L)	吸附后含量/(mg/L)	吸附率/%	吸附量/(g/kg)
Pd	826.89	4.35	99.47	8.22
Cu	0.087	0.084	3.44	0.003
Ni	0.025	0.021	16	0.004

由表 1 可知，1 kg 离子交换树脂可吸附 8.22 g 钯，树脂对钯的吸附率达 99%以上，而对铜、镍的吸附率较低，实现了钯的选择性吸附，有利于钯的回收。

2.2 解吸实验

吸附后离子交换树脂含钯量为 8.22 g/kg，为了将钯从离子交换树脂中解吸出来，向 50 g 含钯树脂加入 1 L 不同浓度氨水、1 L 不同浓度氯化铵溶液，常温下进行不同时间的解吸，测定解吸液中的钯含量，结果如表 3 所示。

表 3 不同条件下树脂中钯的解吸率

Tab.3 The desorption rate of palladium in resin by different condition

$\rho(NH_4Cl)$	解吸时间/h	解吸后溶液中钯含量/(g/L)			解吸率/%		
		$\omega(NH_3)$=6%	$\omega(NH_3)$=7%	$\omega(NH_3)$=8%	$\omega(NH_3)$=6%	$\omega(NH_3)$=7%	$\omega(NH_3)$=8%
10	1	0.021	0.034	0.041	20.48	33.17	40.00
	2	0.023	0.037	0.043	22.43	36.09	41.95
20	1	0.033	0.048	0.058	32.19	46.82	56.58
	2	0.035	0.051	0.061	34.14	49.75	59.51
30	1	0.046	0.067	0.081	44.87	65.36	79.02
	2	0.051	0.071	0.092	49.75	70.24	89.75
40	1	0.072	0.091	0.101	70.24	88.78	98.53
	2	0.076	0.095	0.101	74.14	92.68	98.53

由表 3 可见：1) 随着加入氨水浓度增加，解吸液中钯浓度增加，解吸率提高。2) 随着氯化铵加入量增加，解吸液中钯浓度增加，解吸率提高。3) 随着解吸时间延长，解吸液中钯的浓度增加，解吸率提高。

当氨水浓度为 8%，氯化铵浓度为 40 g/L 时，经过 2 h 解吸，钯的解吸率可以达到 98%以上。此结果符合实验预期，因此不再进行提高试剂浓度、延长解吸时间的试验。

2.3 树脂再生

吸附后的树脂经碱处理后，用去离子水洗涤后再生，含少量钯的树脂可以重复吸附钯。

2.4 盐酸沉淀、过滤

将经氨水、氯化铵解吸后的含钯液，缓慢加入盐酸，直至二氯四氨络亚钯转化成二氯二氨络亚钯黄色沉淀：

$$[Pd(NH_3)_4]Cl_2+2HCl=[Pd(NH_3)_2]Cl_2\downarrow+2NH_4Cl \quad (7)$$

反应完成后控制溶液的 pH=0.5~1，此时铜、镍等杂质大部分仍留在溶液中。氨络合和盐酸酸化反复 2~3 次，可得到钯含量 99.98%以上的纯钯产品。

盐酸酸化后溶液中钯含量较高，其原因是：二氯二氨络亚钯有顺式和反式两种，顺式二氯二氨络亚钯溶解于水，而反式二氯二氨络亚钯不溶解于水，由于酸化过程是放热反应，盐酸加入过快使得溶液温度升高，有利于可溶性的顺式的二氯二氨络亚钯生成。分别各取 1 L 氨水络合液，用快速和慢速加入盐酸 2 种方式进行酸化沉淀，测定尾液的主要成分，结果列于表 4。由表 4 可见，采用缓慢加入盐酸的方式，钯沉淀更充分。

表 4 尾液中主要成分的浓度

Tab.4 Main compositions in the tail solution /(mg/L)

加盐酸速度	温度/℃	Pd	Ni	Cu
快速	50	614	0.12	0.11
缓慢	35	98	0.12	0.11

为此，采取措施了以下措施：缓慢加入 1:1 的盐酸，如温度升高至 35℃时应停止加入，待温度降低后再加入盐酸，直至溶液 pH=5，此时有少量黄色反式的二氯二氨络亚钯沉淀生成。继续加入盐酸，直至溶液的 pH 为 0.5~1。沉淀完成后静置 30 min，过滤。

2.5 氨络合、水合肼还原

酸化后过滤，在滤出的 $Pd(NH_3)_2Cl_2$ 中加入氨水络合，控制溶液的 pH 值在 8~9，将络合溶液加热至 50℃左右，缓慢加入水合肼，直至溶液成无色，澄清，此时钯完全被还原。静置半小时后过滤、洗涤，在 105℃恒温干燥 4 h 后得纯海绵钯粉。还原后液体中各金属化学成分见表 5。

表 5 还原后溶液中各金属化学成分

Tab.5 Main compositions in solution after reduction /(mg/L)

元素	Pd	Cu	Ni
含量	0.26	0.11	0.12

2.6 烘干、称重

将过滤后钯粉放入恒温干燥箱内在 105℃烘干 2 h 称重，钯粉质量为 8.10 g，按此工艺钯的回收率为 98.06%

3 结论

1) 9335 型阴离子交换树脂对钯吸附选择性好、吸附容量大，钯易解吸、再生。吸附和解吸操作简单，树脂可以重复使用。

2) 常温下用 8%氨水，40 g/L 氯化铵解吸 2 h，钯的解吸率在 98%以上。钯的回收率可以达到 98%以上。

参考文献：

[1] 宾万达, 卢宜源. 贵金属冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2011: 114-121.

[2] 周全发, 熊洁羽, 傅江. 贵金属深加工工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 105-106.