



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108950232 B

(45)授权公告日 2020.07.31

(21)申请号 201810670273.5

审查员 陈少东

(22)申请日 2018.06.26

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108950232 A

(43)申请公布日 2018.12.07

(73)专利权人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路30号

(72)发明人 张深根 丁云集 刘波

(74)专利代理机构 北京金智普华知识产权代理

有限公司 11401

代理人 皋吉甫

(51)Int.Cl.

G22B 11/00(2006.01)

G22B 7/00(2006.01)

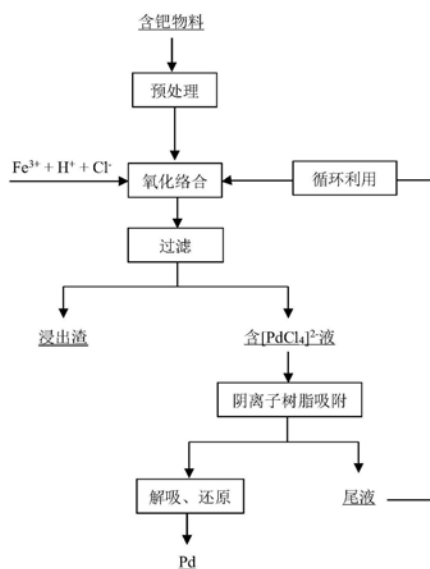
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种含钯废料绿色回收钯的方法

(57)摘要

本发明主要属于再生贵金属领域,涉及一种含钯废料绿色回收钯的方法,所述方法首先将含钯废料进行球磨、焙烧、还原、蒸馏等预处理,然后以Fe³⁺为氧化剂,在酸性体系中钯被氧化并与氯离子络合进入液相,浸出液通过阴离子交换树脂选择性吸附[PdCl₄]²⁻,最后解吸、还原得到单质钯,Fe²⁺被氧化为Fe³⁺后循环利用。本发明采用环保无污染Fe³⁺氧化剂,利用阴离子树脂吸附钯,尾气循环利用,具有经济、环保、节能减排等优点,适合于工业化应用。



1. 一种含钯废料绿色回收钯的方法,其特征在于,所述方法采用钯氧化络合剂用于提供氧化剂 Fe^{3+} 以及提供酸性环境;所述钯氧化络合剂的组分包括 FeCl_3 、酸、氯盐;所述钯氧化络合剂中各组分的浓度为: Fe^{3+} 0.1-1.0mol/L; H^+ 0.1-10.0mol/L; Cl^- 0.1-6.0mol/L;

通过采用所述钯氧化络合剂对所述含钯废料进行浸出反应,在酸性环境中,钯被 Fe^{3+} 氧化并与氯离子络合生成 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 进入液相,得到含有 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的含钯浸出液,采用阴离子交换树脂选择性吸附所述含钯浸出液中的 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$,对吸附 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的阴离子交换树脂进行解吸、还原,得到高纯度单质钯;

所述解吸产生的尾液的成分包括 H^+ 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 和 Cl^- ,所述方法还包括对解吸产生的尾液经过处理后循环利用步骤,具体为:通过空气、氧气或双氧水将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,氧化后尾液能够用于所述浸出过程,用于所述含钯废料中钯的氧化络合。

2. 根据权利要求1所述一种含钯废料绿色回收钯的方法,其特征在于,所述钯氧化络合剂中,所述氯盐为氯化钠、氯化镁、氯化钾中一种或一种以上;所述酸为盐酸、硫酸、磷酸中一种或一种以上。

3. 根据权利要求1或2所述一种含钯废料绿色回收钯的方法,其特征在于,控制浸出的过程中,浸出反应温度40-100℃,浸出时间30-240min。

4. 根据权利要求1所述一种含钯废料绿色回收钯的方法,其特征在于,所述阴离子树脂为R₄₁₀螯合哌啶树脂、9335型树脂、聚酰胺树脂和P₉₅₀哌啶树脂中的一种。

5. 根据权利要求1所述一种含钯废料绿色回收钯的方法,其特征在于,对吸附 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的阴离子交换树脂进行解吸、还原,得到纯度 $\geq 99\%$ 的单质钯,回收率 $\geq 95.3\%$ 。

6. 根据权利要求1所述一种含钯废料绿色回收钯的方法,其特征在于,所述含钯废料包括废含钯催化剂、电子元器件和废旧钯合金中的一种或一种以上。

7. 根据权利要求1所述一种含钯废料绿色回收钯的方法,其特征在于,在对所述含钯废料中的钯氧化络合之前,所述方法还包括预处理步骤,以实现与所述含钯废料进行除杂、活化;

根据含钯废料成分及物化性质,选择所述预处理的方式,所述预处理的方式包括球磨、焙烧、还原、破碎、蒸馏中的一种或一种及以上。

一种含钯废料绿色回收钯的方法

技术领域

[0001] 本发明主要属于再生贵金属领域,涉及一种含钯废料绿色回收钯的方法,具体涉及一种铁离子氧化、阴离子交换树脂选择吸附钯和尾气循环的方法。

背景技术

[0002] 钯由于其独特的物化性能如抗腐蚀、良好的热稳定性和催化活性,广泛应用于航空航天、军工、电子电器、交通、石油化工等现代科技和工业领域中,被称为“现代工业维他命”,是重要的战略金属。

[0003] 钯主要产于南非、美国、加拿大、俄罗斯、澳大利亚等国,在这些国家,钯的储量占全球总量的99%以上。2017年,我国钯消耗量为82吨,预计到2025年将达到110吨,而我国钯资源极其匮乏,对外依存度高达98%以上,严重威胁我国钯的供给安全。从含钯废料中回收钯是解决我国钯资源短缺的最重要的途径之一。

[0004] 近年来,钯回收成为研究的重点。中国发明专利(201410199551.5)公开了一种从失效贵金属催化剂中回收钯的方法,将焙烧后的含钯催化剂在HCl(4-7 mol/L)溶液中通入含氯气体浸出钯,再用铁粉或锌粉置换得到钯富集物,最后用HCl-NaClO₃对富集物进行提纯。该方法具有钯回收率高的特点,但通入的含氯气体利用效率不高,环境污染严重,同时置换得到的钯富集物纯度不高,需要更一步纯化处理,物耗能耗高、废水量大。

[0005] 中国发明专利(201410428312.2)公开了一种从废钯/氧化铝催化剂中回收钯的方法,采用氯气、氯酸钠、氯酸钾、双氧水等为氧化剂溶解钯,硫化钠沉淀得到硫化钯,再对钯进行精炼。该方法回收率高,但在反应过程中会生成大量的氯气,并产生大量的废水,环境负担重。中国发明专利(201410269689.8)公开了一种先溶解氧化铝载体,再用HCl-NaClO₃氧化浸出钯的方法。该方法钯的回收率高、产品纯度高,但溶解载体消耗大量的试剂,且氧化浸出钯会生成氯气,同时废水不能循环使用。中国发明专利(03126465.4)公开了一种钯碳催化剂回收钯的方法,采用焚烧-甲酸钠还原-王水溶解-阳离子交换树脂除杂-还原等工序得到钯纯度99.95%以上的钯。该工艺钯回收率高,但王水溶解存在环境污染严重且浸出液不能循环利用,废水产生量大。

[0006] 中国发明专利(申请号201510188567.0)公开了一种铜镍合金中钯回收工艺,采用硫酸和硝酸对铜镍合金进行溶解,调节pH值后用硫化钠沉淀,最后用王水溶解硫化钯。该方法虽能有效将钯回收,但工艺流程长,废水量大,且使用王水存在严重的环境问题。中国发明专利(201610515116.8)公开了一种从废旧手机电子元器件中回收钯的方法,先将电子元器件破碎、球磨后,再用HCl-CuCl₂-NaClO₃氧化浸出钯,最后用入T0A-TBP-磺化煤油体系萃取分离钯。该方法流程较短、毒性较低,但反应过程中仍会产生氯气,同时浸出率低(<95%),钯的总回收率仅92%左右。中国发明专利(201010523220.4)公开了一种用王水溶解废旧计算机及其配件中贵金属的方法,贵金属回收率高(>98%),但环境污染严重,废水量大。

[0007] 综上,现有的钯提取工艺存在氧化剂毒性大或反应过程生成有毒气体、物耗能耗高、环境污染严重、废水产生量大等问题。因此,亟需研发无毒、绿色氧化剂、物耗能耗低、废

水循环利用的钯高效提取方法。

发明内容

[0008] 针对传统回收钯工艺采用王水、氰化物、氯酸钠、氯气、双氧水等为氧化剂提取钯存在产生氯气、酸消耗量大、废水量高等问题,本发明提供一种绿色、经济、环保的回收钯的方法,本发明所述方法采用 Fe^{3+} 为氧化剂,杜绝了生成氯气的副反应发生;同时用阴离子交换树脂选择性吸附 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$,实现尾液循环利用;最后经解吸、还原得到单质钯。

[0009] 本发明的原理如下。

[0010] 氧化络合: $\text{Pd} + 4\text{Cl}^- + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow [\text{PdCl}_4]^{2-} + 2\text{Fe}^{2+}$

[0011] 阴离子交换树脂吸附 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (以 R_{410} 哌啶树脂为例): $[\text{PdCl}_4]^{2-} + 2\text{RC1} \rightarrow \text{R}_2\text{PdCl}_4 + 2\text{Cl}^-$

[0012] 阴离子交换树脂脱附钯: $\text{R}_2\text{PdCl}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{RC1} + [\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$

[0013] 钯的还原(以水合肼为例): $2[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{Pd}\downarrow + \text{N}_2\uparrow + 4\text{NH}_3\uparrow + 4\text{NH}_4\text{Cl}$ 。 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} (以氧气为例): $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$

[0014] 本发明是通过以下技术方案实现的:

[0015] 一种含钯废料绿色回收钯的方法,所述方法采用钯氧化络合剂用于提供氧化剂 Fe^{3+} 以及提供酸性环境;

[0016] 通过采用所述钯氧化络合剂对所述含钯废料进行浸出反应,在酸性环境中,钯被 Fe^{3+} 氧化并与氯离子络合产生 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 进入液相,得到含有 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的含钯浸出液,采用阴离子交换树脂选择性吸附所述含钯浸出液中的 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$,对吸附 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的阴离子交换树脂进行解吸、还原,得到高纯度单质钯。

[0017] 进一步地,所述钯氧化络合剂的组分包括 FeCl_3 、酸、氯盐,各组分的浓度为: Fe^{3+} 0.1-1.0 mol/L; H^+ 0.1-10.0 mol/L; Cl^- 0.1-6.0 mol/L;

[0018] 钯氧化络合剂中同时包括了酸、氯盐,与传统技术中单纯采用酸相比,添加氯盐能够提高氯离子浓度,同时降低了酸使用量,进而可以降低氢离子浓度和避免氯气产生,并且提高了对钯的氧化络合能力。

[0019] 其中,所述氯盐为氯化钠、氯化镁、氯化钾中一种或一种以上;所述酸为盐酸、硫酸、磷酸中一种或一种以上。

[0020] 进一步地,控制浸出的过程中,浸出反应温度40-100 °C,浸出时间30-240 min。

[0021] 进一步地,所述阴离子树脂为 R_{410} 螯合哌啶树脂、9335型树脂、聚酰胺树脂和 P_{950} 哌啶树脂中的一种。用阴离子交换树脂选择性吸附钯,能够实现钯离子与阳离子高效分离。

[0022] 进一步地,所述解吸产生的尾液的成分包括 H^+ 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 和 Cl^- ,所述方法还包括对解吸产生的尾液经过处理后循环利用步骤,具体为:通过空气、氧气或双氧水将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,氧化后尾液能够用于所述浸出过程,用于所述含钯废料中钯的氧化络合。

[0023] 进一步地,对吸附 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的阴离子交换树脂进行解吸、还原,得到纯度 $\geq 99\%$ 的单质钯,回收率 $\geq 95.3\%$ 。

[0024] 进一步地,所述含钯废料包括废含钯催化剂、电子元器件和废旧钯合金中的一种或一种以上。

[0025] 进一步地,在对所述含钯废料中的钯氧化络合之前,所述方法还包括预处理步骤,

以实现对所述含钯废料进行除杂、活化；通过所述预处理步骤能够提高钯的回收率；

[0026] 根据含钯废料成分及物化性质，选择所述预处理的方式，所述预处理的方式包括球磨、焙烧、还原、破碎、蒸馏中的一种或一种以上。

[0027] 本发明的有益技术效果：

[0028] 1) 本发明所述方法以 Fe^{3+} 为氧化剂，在酸性体系中钯被氧化并与氯离子络合进入液相，浸出液通过阴离子交换树脂选择性吸附 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ，最后解吸、还原得到单质钯， Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} 后循环利用。开发了 Fe^{3+} 氧化络合、阴离子树脂选择性吸附钯工艺，实现了钯绿色回收和尾液循环利用；具有物耗能耗低、贵金属提取率高、成本低、绿色环保等优点，适合于工业化生产。

[0029] 2) 与传统技术中采用氯气、氯酸钠、氯酸钾等为氧化剂溶解钯相比，本发明所述方法采用 Fe^{3+} 为氧化剂，能够杜绝氯气的生成，具有经济、绿色和环保的特点；

[0030] 3) 本发明所述方法以阴离子交换树脂选择性吸附 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ，能够实现 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 与溶液中阳离子分离完全，经解吸、还原得到的钯产品纯度大于99%；

[0031] 4) 本发明所述方法将尾液中 Fe^{2+} 经氧化为 Fe^{3+} 后，循环利用，杜绝废水排放。

附图说明

[0032] 图1为本发明实施例中一种绿色回收钯的方法的工艺流程图。

具体实施方式

[0033] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本发明进行进一步详细描述。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用于解释本发明，并不用于限定本发明。

[0034] 相反，本发明涵盖任何由权利要求定义的在本发明的精髓和范围上做的替代、修改、等效方法以及方案。进一步，为了使公众对本发明有更好的了解，在下文对本发明的细节描述中，详尽描述了一些特定的细节部分。对本领域技术人员来说没有这些细节部分的描述也可以完全理解本发明。

[0035] 实施例1

[0036] 报废双氧水含钯催化剂经蒸馏除去有机物。配制钯的氧化络合剂，其配方为 FeCl_3 1.0 mol/L、盐酸0.5 mol/L、 NaCl 6.0 mol/L。将蒸馏去除有机物的含钯催化剂与氧化络合剂搅拌加热到 100°C ，反应30 min后过滤得到滤渣和含 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 滤液，然后用 R_{410} 哌啶阴离子树脂选择性吸附滤液中的 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 。吸附 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的 R_{410} 哌啶阴离子树脂经8% NH_3 +40 g/L NH_4Cl 解吸、水合肼还原得到单质钯，钯的纯度为99.5%，钯回收率为97.8%。尾液通入空气将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 后循环用于氧化络合剂。

[0037] 实施例2

[0038] 报废石化加氢含钯催化剂经球磨、焙烧和还原除去有机物和提高钯的反应活性。配制钯的氧化络合剂，其配方为 FeCl_3 0.8 mol/L、盐酸1.0 mol/L、 NaCl 5.0 mol/L。将活化后的含钯催化剂与氧化络合剂搅拌加热到 95°C ，反应40 min后过滤得到滤渣和含 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 滤液，然后用9335型阴离子树脂选择性吸附滤液中的 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 。吸附 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的9335型阴离子树脂经8% NH_3 +40 g/L NH_4Cl 解吸、甲醛还原得到单质钯，钯的纯度为99.2%，钯回收率

为98.4%。尾液通入空气将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 后循环用于氧化络合剂。

[0039] 实施例3

[0040] 报废硝酸工业含钯催化剂经破碎、还原提高钯的反应活性。配制钯的氧化络合剂，其配方为 FeCl_3 0.7 mol/L、盐酸3.0 mol/L、 NaCl 2.0 mol/L、 KCl 1.0 mol/L。将活化后的含钯催化剂与氧化络合剂搅拌加热到 90°C ，反应60 min后过滤得到滤渣和含 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 滤液，然后用聚酰胺树脂选择性吸附滤液中的 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 。吸附 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的聚酰胺树脂经5% 硫脲+0.5mol/L HCl 解吸、甲酸还原得到单质钯，钯的纯度为99.7%，钯回收率为99.3%。尾液通入氧气将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 后循环用于氧化络合剂。

[0041] 实施例4

[0042] 废旧钯合金经破碎后加入到钯氧化络合剂中。配制钯的氧化络合剂，其配方为 FeCl_3 0.5 mol/L、盐酸5.0 mol/L、 NaCl 1.0 mol/L。将废旧钯合金与氧化络合剂搅拌加热到 80°C ，反应90 min后过滤得到滤渣和含 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 滤液，然后用P950哌啶树脂选择性吸附滤液中的 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 。吸附 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的P950哌啶树脂经5% 硫脲+0.5mol/L HCl 解吸、水合肼还原得到单质钯，钯的纯度为99.3%，钯回收率为96.7%。尾液通入氧气将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 后循环用于氧化络合剂。

[0043] 实施例5

[0044] 报废精细化工钯碳催化剂经焙烧、还原除去炭。配制钯的氧化络合剂，其配方为 FeCl_3 0.3 mol/L、盐酸6.0 mol/L、 MgCl_2 1.0 mol/L。将除去炭后的含钯催化剂与氧化络合剂搅拌加热到 75°C ，反应120 min后过滤得到滤渣和含 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 滤液，然后用 R_{410} 哌啶树脂选择性吸附滤液中的 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 。吸附 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的 R_{410} 哌啶树脂经8% NH_3 +40 g/L NH_4Cl 解吸、甲醛还原得到单质钯，钯的纯度为99.6%，钯回收率为98.2%。尾液加入双氧水将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 后循环用于氧化络合剂。

[0045] 实施例6

[0046] 废旧钯合金经破碎后加入到钯氧化络合剂中。配制钯的氧化络合剂，其配方为 FeCl_3 1.0 mol/L、硫酸4.0 mol/L、 NaCl 2.0 mol/L、 MgCl_2 1.0 mol/L。将破碎后的废旧钯合金与氧化络合剂搅拌加热到 100°C ，反应180 min后过滤得到滤渣和含 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 滤液，然后用9335型阴离子树脂选择性吸附滤液中的 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 。吸附 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的9335型阴离子树脂经8% NH_3 +40 g/L NH_4Cl 解吸、还原得到单质钯，钯的纯度为99.4%，钯回收率为98.5%。尾液加入双氧水将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 后循环用于氧化络合剂。

[0047] 实施例7

[0048] 含钯电子废料经破碎后加入到钯氧化络合剂中。配制钯的氧化络合剂，其配方为 FeCl_3 0.9 mol/L、硫酸3.0 mol/L、 KCl 2.0 mol/L、 MgCl_2 2.0 mol/L。将破碎后的含钯电子废料与氧化络合剂搅拌加热到 80°C ，反应240 min后过滤得到滤渣和含 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 滤液，然后用聚酰胺树脂选择性吸附滤液中的 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 。吸附 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的聚酰胺树脂经5% 硫脲+0.5mol/L HCl 解吸、甲酸还原得到单质钯，钯的纯度为99.8%，钯回收率为96.9%。尾液通入空气将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 后循环用于氧化络合剂。

[0049] 实施例8

[0050] 报废双氧水含钯催化剂经蒸馏除去有机物。配制钯的氧化络合剂，其配方为 FeCl_3 0.2 mol/L、硫酸2.0 mol/L、 KCl 2.0 mol/L。将蒸馏除去有机物的含钯催化剂与氧化络合

剂搅拌加热到70℃,反应180 min后过滤得到滤渣和含 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 滤液,然后用P₉₅₀型哌啶树脂选择性吸附滤液中的 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 。吸附 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的P₉₅₀型哌啶树脂5% 硫脲+0.5mol/L HCl解吸、水合肼还原得到单质钯,钯的纯度为99.1%,钯回收率为99.1%。尾液通入氧气将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 后循环用于氧化络合剂。

[0051] 实施例9

[0052] 含钯电子废料经破碎后加入到钯氧化络合剂中。配制钯的氧化络合剂,其配方为 FeCl_3 0.6 mol/L、硫酸1.0 mol/L、NaCl 5.0 mol/L、KCl 1.0 mol/L。将破碎后的含钯电子废料与氧化络合剂搅拌加热到90℃,反应150 min后过滤得到滤渣和含 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 滤液,然后用R₄₁₀哌啶阴离子树脂选择性吸附滤液中的 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 。吸附 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的R₄₁₀哌啶阴离子树脂经8% NH_3 +40 g/L NH_4Cl 解吸、甲醛还原得到单质钯,钯的纯度为99%,钯回收率为98.4%。尾液通入空气将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 后循环用于氧化络合剂。

[0053] 实施例10

[0054] 废旧钯合金经破碎后加入到钯氧化络合剂中。配制钯的氧化络合剂,其配方为 FeCl_3 0.75 mol/L、磷酸3.0 mol/L、NaCl 3.0 mol/L、KCl 2.0 mol/L。将破碎后的废旧钯合金与氧化络合剂搅拌加热到80℃,反应240 min后过滤得到滤渣和含 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 滤液,然后用9335型阴离子树脂选择性吸附滤液中的 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 。吸附 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的9335型阴离子树脂经8% NH_3 +40 g/L NH_4Cl 解吸、甲酸还原得到单质钯,钯的纯度为99.7%,钯回收率为97.6%。尾液通入空气将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 后循环用于氧化络合剂。

[0055] 实施例11

[0056] 报废双氧水含钯催化剂经蒸馏除去有机物。配制钯的氧化络合剂,其配方为 FeCl_3 0.35 mol/L、磷酸2.0 mol/L、KCl 2.0 mol/L。将蒸馏除去有机物的含钯催化剂与氧化络合剂搅拌加热到60℃,反应100 min后过滤得到滤渣和含 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 滤液,然后用聚酰胺树脂选择性吸附滤液中的 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 。吸附 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的聚酰胺树脂5% 硫脲+0.5mol/L HCl解吸、水合肼还原得到单质钯,钯的纯度为99.5%,钯回收率为98.9%。尾液通入氧气将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 后循环用于氧化络合剂。

[0057] 实施例12

[0058] 报废石化加氢含钯催化剂经球磨、焙烧和还原除去有机物和提高钯的反应活性。配制钯的氧化络合剂,其配方为 FeCl_3 0.15 mol/L、磷酸1.0 mol/L、NaCl 4.0 mol/L。将活化后的含钯催化剂与氧化络合剂搅拌加热到50℃,反应180 min后过滤得到滤渣和含 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 滤液,然后用P₉₅₀哌啶树脂选择性吸附滤液中的 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 。吸附 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的P₉₅₀哌啶树脂经5%硫脲+0.5mol/L HCl解吸、甲醛还原得到单质钯,钯的纯度为99.2%,钯回收率为96.8%。尾液通入氧气将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 后循环用于氧化络合剂。

[0059] 实施例13

[0060] 含钯电子废料经破碎后加入到钯氧化络合剂中。配制钯的氧化络合剂,其配方为 FeCl_3 0.55 mol/L、盐酸1.0 mol/L、硫酸1.0 mol/L、KCl 3.0 mol/L、 MgCl_2 1.5 mol/L。将破碎后的含钯电子废料与氧化络合剂搅拌加热到70℃,反应200 min后过滤得到滤渣和含 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 滤液,然后用R₄₁₀哌啶阴离子树脂选择性吸附滤液中的 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 。吸附 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的R₄₁₀哌啶阴离子树脂经8% NH_3 +40 g/L NH_4Cl 解吸、甲酸还原得到单质钯,钯的纯度为99.4%,钯回收率为97.8%。尾液通入氧气将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 后循环用于氧化络合剂。

[0061] 实施例14

[0062] 报废精细化工含钯催化剂经焙烧除去有机物和还原活化钯。配制钯的氧化络合剂,其配方为 FeCl_3 0.2 mol/L、盐酸2.0 mol/L、硫酸3.0、 KCl 2.0 mol/L。将活化后的含钯催化剂与氧化络合剂搅拌加热到40 °C,反应240 min后过滤得到滤渣和含 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 滤液,然后用聚酰胺树脂选择性吸附滤液中的 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 。吸附 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的聚酰胺树脂经5%硫脲+0.5mol/L HCl 解吸、水合肼还原得到单质钯,钯的纯度为99.2%,钯回收率为95.8%。尾液通入氧气将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 后循环用于氧化络合剂。

[0063] 实施例15

[0064] 废旧钯合金经破碎后加入到钯氧化络合剂中。配制钯的氧化络合剂,其配方为 FeCl_3 0.85 mol/L、盐酸2.0 mol/L、硫酸4.0 mol/L、 MgCl_2 2.0 mol/L。将破碎后的废旧钯合金与氧化络合剂搅拌加热到70°C,反应240 min后过滤得到滤渣和含 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 滤液,然后用聚酰胺树脂选择性吸附滤液中的 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 。吸附 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的聚酰胺树脂经5%硫脲+0.5mol/L HCl 解吸、甲醛还原得到单质钯,钯的纯度为99.2%,钯回收率为95.8%。尾液加入双氧水将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 后循环用于氧化络合剂。

[0065] 实施例16

[0066] 报废精细化工含钯催化剂经焙烧除去有机物和还原活化钯。配制钯的氧化络合剂,其配方为 FeCl_3 0.45 mol/L、盐酸1.0 mol/L、磷酸2.0、 NaCl 2.5 mol/L。将活化后的含钯催化剂与氧化络合剂搅拌加热到100 °C,反应30 min后过滤得到滤渣和含 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 滤液,然后用 R_{410} 哌啶阴离子树脂选择性吸附滤液中的 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 。吸附 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的 R_{410} 哌啶阴离子经8% NH_3 +40 g/L NH_4Cl 解吸、甲酸还原得到单质钯,钯的纯度为99.0%,钯回收率为99.6%。尾液通入空气将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 后循环用于氧化络合剂。

[0067] 实施例17

[0068] 报废硝酸工业含钯催化剂经破碎、还原提高钯的反应活性。配制钯的氧化络合剂,其配方为 FeCl_3 0.55 mol/L、盐酸1.0 mol/L、磷酸2.0 mol/L、 NaCl 1.0 mol/L、 MgCl_2 2.0 mol/L。将活化后的含钯催化剂与氧化络合剂搅拌加热到95°C,反应180 min后过滤得到滤渣和含 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 滤液,然后用9335型阴离子树脂选择性吸附滤液中的 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 。吸附 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的9335型阴离子树脂经8%氨水+40 g/L NH_4Cl 解吸、水合肼还原得到单质钯,钯的纯度为99.3%,钯回收率为99.5%。尾液通入空气将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 后循环用于氧化络合剂。

[0069] 实施例18

[0070] 含钯电子废料经破碎后加入到钯氧化络合剂中。配制钯的氧化络合剂,其配方为 FeCl_3 0.65 mol/L、硫酸1.0 mol/L、磷酸2.0 mol/L、 NaCl 5.0 mol/L。将破碎后的含钯电子废料与氧化络合剂搅拌加热到90°C,反应200 min后过滤得到滤渣和含 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 滤液,然后用聚酰胺树脂选择性吸附滤液中的 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 。吸附 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的聚酰胺树脂经5%硫脲+0.5mol/L HCl 解吸、甲醛还原得到单质钯,钯的纯度为99.5%,钯回收率为98.4%。尾液加入双氧水将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 后循环用于氧化络合剂。

[0071] 实施例19

[0072] 废旧钯合金经破碎后加入到钯氧化络合剂中。配制钯的氧化络合剂,其配方为 FeCl_3 0.25 mol/L、盐酸1.0 mol/L、硫酸1.0 mol/L、磷酸1.0 mol/L、 MgCl_2 1.0 mol/L。将破碎后的废旧钯合金与氧化络合剂搅拌加热到85 °C,反应220 min后过滤得到滤渣和含

[PdCl₄]²⁻滤液,然后用P₉₅₀型哌啶树脂选择性吸附滤液中的[PdCl₄]²⁻。吸附[PdCl₄]²⁻的P₉₅₀型哌啶树脂经5%硫脲+0.5mol/L HCl解吸、甲酸还原得到单质钯,钯的纯度为99.6%,钯回收率为96.2%。尾液通入空气将Fe²⁺氧化为Fe³⁺后循环用于氧化络合剂。

[0073] 实施例20

[0074] 含钯电子废料经破碎后加入到钯氧化络合剂中。配制钯的氧化络合剂,其配方为FeCl₃ 0.5 mol/L、盐酸0.5 mol/L、硫酸2.0 mol/L、磷酸0.5 mol/L、NaCl 2.0 mol/L、KCl 1.0 mol/L。将破碎后的含钯电子废料与氧化络合剂搅拌加热到60℃,反应240 min后过滤得到滤渣和含[PdCl₄]²⁻滤液,然后用9335型阴离子树脂选择性吸附滤液中的[PdCl₄]²⁻。吸附[PdCl₄]²⁻的9335型阴离子树脂经8%氨水+40 g/L NH₄Cl解吸、水合肼还原得到单质钯,钯的纯度为99.8%,钯回收率为95.3%。尾液加入双氧水将Fe²⁺氧化为Fe³⁺后循环用于氧化络合剂。

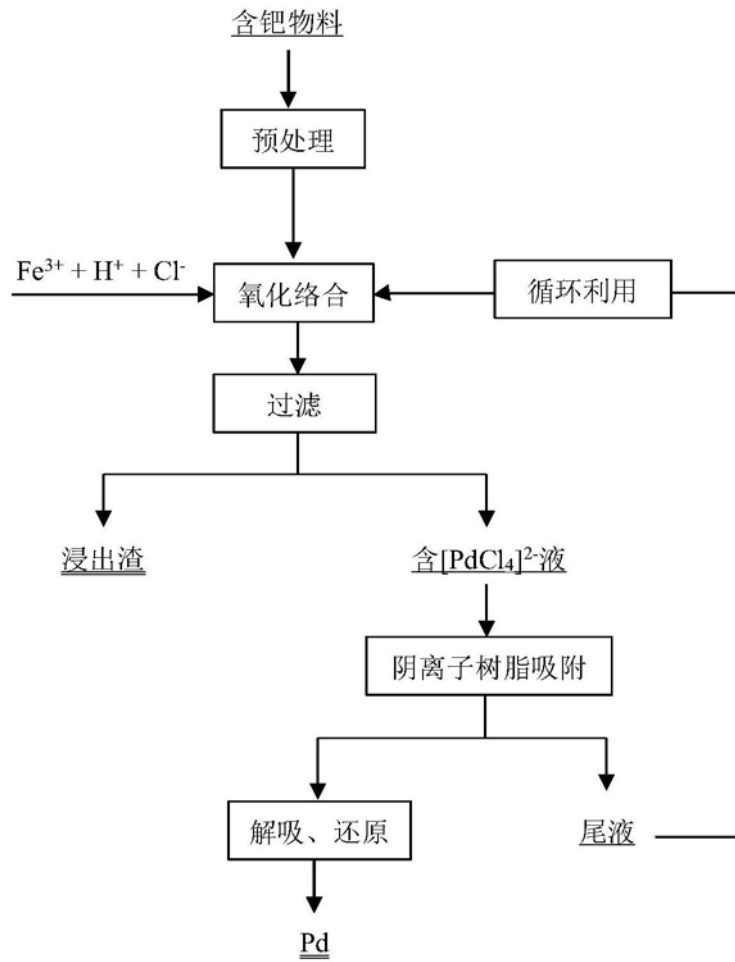


图1