

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.08.010

# 化学还原法制备重质钯粉新工艺

陈治毓<sup>1</sup>,王得瑜<sup>2</sup>,潘从明<sup>2</sup>,高向乾<sup>2</sup>,方潇<sup>2</sup>,李丽<sup>2</sup>,李睿<sup>2</sup>,白伟道<sup>2</sup>

(1. 金川集团上海金属资源有限公司,上海 200061;  
2. 金川集团铜贵有限公司,甘肃 金昌 737100)

**摘要:**采用国内某铂族金属钯提炼过程中的络合液为原料,通过试验探究了不同条件下制备的高振实密度重质钯粉的粒径与密度,筛选出最佳的制备工艺路线与技术条件。结果表明,以 pH=8 为起点,通过水合肼直接还原钯络合液生成海绵钯为晶种,再通过盐酸肼进一步还原,可制备出颗粒均匀,振实密度高达 3.25 g/cm<sup>3</sup> 左右的高密度重质钯粉。

**关键词:**化学还原法;盐酸肼;提纯;重质钯粉

中图分类号:TF836

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2024)08-0080-06

## New Technology for Preparation of High Compacted Density Palladium Powder by Chemical Reduction Method

CHEN Zhiyu<sup>1</sup>, WANG Deyu<sup>2</sup>, PAN Congming<sup>2</sup>, GAO Xiangqian<sup>2</sup>,  
FANG Xiao<sup>2</sup>, LI Li<sup>2</sup>, LI Rui<sup>2</sup>, BAI Weidao<sup>2</sup>

(1. Jinchuan Group Shanghai Metal Resources Limited Company, Shanghai 200061, China;

(2. Jinchuan Group Copper and Precious Metals Limited Company, Jinchang 737100, Gansu, China)

**Abstract:** The particle size and density of high compacted density palladium powder prepared under different conditions were investigated by using the complex solution in the refining process of platinum group metal palladium as raw material, and the optimal preparation process and technical conditions were selected through experiments. The results show that high compacted density palladium powders with uniform particles and compacted density up to about 3.25 g/cm<sup>3</sup> can be prepared by direct reduction of palladium complex solution with hydrazine hydrate to form palladium sponge as crystal seed at pH=8 and further reduction with hydrazine dihydrochloride.

**Key words:** chemical reduction method; hydrazine dihydrochloride; refine; high compacted density palladium powder

贵金属催化剂可分为均相催化剂和非均相催化剂,均相贵金属催化剂主要形态为可溶性化合物(盐或者配合物),如醋酸钯、双(三苯基膦)二氯化钯、四(三苯基膦)钯等等。在生产均相催化剂时,第一步需要将海绵钯进行溶解<sup>[1-3]</sup>。受限于钯的化学性

质,在化学法还原及高温煅烧过程中都极易生成氧化钯,且海绵钯呈粉状,密度小,漂浮在溶液表面不易反应,导致溶解不彻底,整个生产过程中造成钯的直收率偏低。因此,如何能够生产出密度大、颗粒度均匀的钯粉(以下简称重质钯粉)显得尤为重要<sup>[4-6]</sup>。

收稿日期:2024-04-15

基金项目:甘肃省科技计划项目联合科研基金资助项目(23JRRC0008)

作者简介:陈治毓(1985-),男,硕士,高级工程师;通信作者:潘从明(1970-),男,正高级工程师

重质钯粉制备过程中涉及的化学方法为液相还原法,主要的两个步骤是混合和陈化。在这两个过程中,钯被还原、成核、并逐渐长大,形成最终的粒子。在液相中生长固体颗粒的过程中,成核与生长往往同时进行,在晶体生长的过程中,根据能斯特方程可知,除反应物本身性质外,反应物浓度对反应驱动力也有影响,伴随这一过程发生的则是系统吉布斯自由能的降低。因此,任何使反应体系中钯原子的过饱和度增加的措施都将促进钯粉颗粒的形成与生长<sup>[7-8]</sup>。

本文探索了重质钯粉制备过程中的相关工艺参数,优化了重质钯粉的制备过程,可稳定产出纯度符合 GB/T 1420—2015 标准要求的重质钯粉产品。

## 1 试验

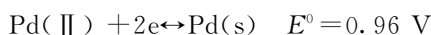
### 1.1 原料

试验原料为国内某厂产出的钯络合液,钯的主品位约为 51.32 g/L,其他主要成分为(mg/L): Cu 0.20、Ni 0.18、Pt 0.20、Rh 0.12、Ir 0.023。

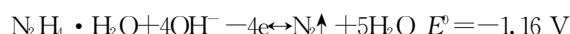
主要试剂有分析纯水合肼和盐酸、工业级氨水、盐酸肼(水合肼及盐酸按照一定比例配制)。

### 1.2 原理

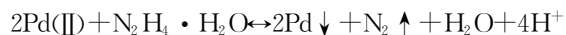
钯络合液主要成分为二氯四氨合钯,分子式为  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ ,其含有的+2价钯具有一定的氧化性,因此可完成氧化还原反应<sup>[9]</sup>,其电极反应为:



水合肼分子式为  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,还原性强,其电极反应如下:



水合肼还原钯的反应方程式为:



### 1.3 试验方法

在一定条件下,加入不同还原剂对钯络合液进行还原,可制备出重质钯粉,通过调整制备过程的转速、初始 pH 等,筛选最优的制备方案,并利用水合肼还原制备晶种,再采用盐酸肼还原长晶,可生产出高密度的重质钯粉。

## 2 结果讨论

### 2.1 反应 pH 对于钯粉振实密度的影响

钯粉制备过程中,初始 pH 是还原剂开始反应的重要条件,生产过程表明,不同 pH 还原下的钯粉物理形态存在明显的差异。基于试验研究,采用水合肼和盐酸肼探索高密度重质钯粉的制备。由表 1 中的数据可以看出,当还原初始 pH 相同时,对比不同还原剂产出的钯粉可以发现,盐酸肼还原产出的钯粉粒径、振实密度相对较大。初始 pH 由 7 升至 11 的过程中,钯粉的振实密度会随之上升,在 pH 趋于 11 时基本稳定,且还原后液中浓度达到 0.000 5 g/L 以下,反应过程损失最小,直收率最高,相对来说 pH 达到 10 以后盐酸肼还原出来的钯粉密度较大,因此后续选择盐酸肼作为还原剂进行研究。

表 1 初始 pH 对钯粉振实密度的影响

Table 1 Effects of initial pH values on compacted densities of palladium powder

初始 pH	水合肼还原			盐酸肼还原		
	粒径/mm	振实密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	后液浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	粒径/mm	振实密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	后液浓度/(g·L <sup>-1</sup> )
7	0.086	0.61	2.58	0.072	0.86	7.36
8	0.092	0.77	1.32	0.073	0.92	2.11
9	0.100	0.93	0.56	0.121	0.95	0.47
10	0.103	0.96	0.002 10	0.135	1.13	0.001 80
11	0.102	0.95	0.000 35	0.144	1.11	0.000 21
12	0.105	0.96	0.000 37	0.143	1.15	0.000 21

### 2.2 还原温度对于钯粉振实密度的影响

温度是控制化学反应的关键参数<sup>[10-11]</sup>,大量探索试验表明,较高的温度下可以快速获得钯粉,但反应温度升高会导致反应速度加快,长晶和陈化的过程都快速完成,反而无法获得高密度的重质钯粉,同时高温下溶液易沸,也不利于反应的进行。温度较低反应缓慢,部分形成片状黏连,不利于实际生产的应用,从表 2 数据分析认为,适宜的温度在 50~55 ℃。

### 2.3 盐酸肼还原时钯络合液浓度对钯粉振实密度的影响

化学还原过程中,物料体系的浓度影响着化学反应速率,增加反应物的浓度可增加反应活性分子的碰撞几率,因此控制好反应浓度可以保证反应速率,基于前期的研究,将反应 pH 设定为 11,探究不同浓度下反应生成的钯粉情况。由试验结果(表 3)可知,随着钯络合液中钯浓度的增大,反应物浓度增大,粒子的扩散速率降低,粒子易于团聚,平均粒径

有增大的趋势;当钯浓度增大至 200 g/L 以上后,钯粉的粒径和振实密度呈减小的趋势;而当钯浓度继续增加至 250 g/L 以上时,钯粉的振实密度及粒径降低的趋势趋缓。因此,最佳反应浓度应选择 200 g/L。

表 2 不同温度对应的钯粉粒径及振实密度

Table 2 Particle sizes and compacted densities of

palladium powder corresponding to different temperatures			
温度/°C	粒径/mm	振实密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	备注
25	0.058	0.63	反应缓慢
30	0.070	0.67	反应缓慢
35	0.082	0.71	反应缓慢
40	0.086	0.93	反应平稳
45	0.090	0.98	反应平稳
50	0.138	1.35	反应平稳
55	0.128	1.39	反应平稳
60	0.084	0.82	反应剧烈
65	0.085	0.67	反应剧烈
70	0.058	0.66	反应剧烈

表 3 不同钯浓度对应的钯粉粒径及振实密度

Table 3 Palladium particle sizes and compacted densities

corresponding to different palladium concentrations

钯浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	粒径/mm	振实密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	备注
25	0.065	0.64	抽滤时极易团聚
50	0.077	0.68	抽滤时较易团聚
100	0.089	0.73	抽滤时易团聚
150	0.093	0.94	抽滤时团聚
200	0.145	1.39	抽滤时不发生团聚
250	0.097	1.23	抽滤时不发生团聚
300	0.081	1.21	抽滤时不发生团聚

### 2.4 直接引入海绵钯为晶种制备高密度重质钯粉的探索性试验

相关的资料表明,重质钯粉制备过程中,可引入少量低密度钯粉作为晶种,通过控制还原剂加入量、加入速度等参数,可实现高密度钯粉的制备。因此,在初始 pH 为 10、转速 180 r/min、络合液体积 500 mL 的条件下,按照一定的体积分数直接引入低密度的海绵钯粉作为晶种,制备重质钯粉。但从表 4 数据来看,直接引入低密度的海绵钯粉作为晶种,制备出的钯粉振实密度和粒径变化都不大,为此需寻求其他晶种引入方式,来制备振实密度更大的钯粉。

### 2.5 直接生成海绵钯做为晶种制备高密度重质钯粉的探索性试验

考虑到直接加入海绵钯不存在长晶过程,我们通过调整络合液 pH 并利用少量水合肼还原制备海绵钯,缓慢均匀地加入盐酸肼制备钯粉。

络合液体 500 mL,转速 180 r/min,不同 pH 下产出的钯粒径和振实密度如图 1 所示。从图 1 可以

看出,控制初始 pH=8,水合肼加入量 0.2%(体积分数,下同),所得到的钯粉振实密度相对较高,达到 1.94 g/cm<sup>3</sup>。试验结果表明,直接生成海绵钯做为晶种制备超重质钯粉的思路相对有效。

表 4 直接引入海绵钯为晶种制备高密度重质钯粉试验结果

Table 4 Test results of preparation high compacted density palladium powder by directly introducing

palladium sponge as crystal seed

编号	晶种质量/g	粒径/mm	振实密度/(g·cm <sup>-3</sup> )
1	0.5	0.111	1.11
2	1.0	0.132	1.09
3	1.5	0.125	1.13
4	2.0	0.127	1.11
5	2.5	0.110	1.12

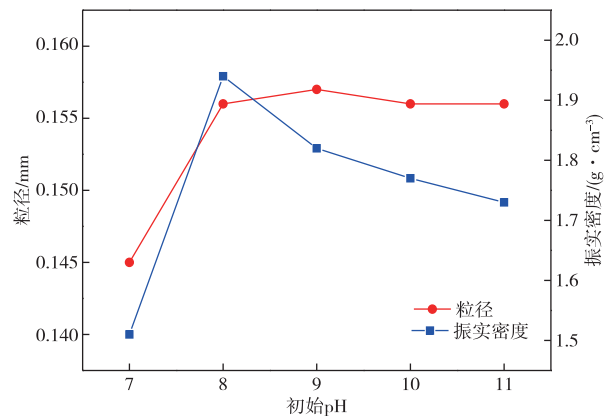


图 1 直接生成海绵钯做为晶种制备高密度重质钯粉试验结果

Fig. 1 Test results of preparation high compacted density palladium powder by directly generating palladium sponge as crystal seed

### 2.6 高密度重质钯粉制备条件的优化组合及研究

基于上述探索试验研究,对直接生成海绵钯为晶种制备高密度重质钯粉的条件进一步优化完善,采取初始 pH=8,控制钯络合液的浓度 200 g/L,先加少量水合肼,再缓慢均匀加入盐酸肼的方式来制备高密度重质钯粉。

#### 2.6.1 水合肼加入时转速对高密度重质钯粉的影响

从表 5 中的数据可以看出,控制钯络合液的浓度 200 g/L,初始 pH=8,水合肼加入量 0.2%(500 mL 钯络合液水合肼加入量 1 mL),转速对钯粉的振实密度有一定的影响,在适宜的低转速下加入水合肼对于制备高密度重质钯粉有利。根据试验结果确定转速为 60 r/min,但当转速过低时,制备的钯粉振实密度反而不高。

表5 水合肼加入时转速对钯粉振实密度的影响

Table 5 Effects of stirring speed on compacted density of palladium powder when adding hydrazine hydrate

编号	转速/(r·min <sup>-1</sup> )	粒径/mm	振实密度/(g·cm <sup>-3</sup> )
1	30	0.145	1.93
2	60	0.178	2.32
3	90	0.175	2.11
4	120	0.161	2.05
5	150	0.163	2.03
6	180	0.156	1.92
7	210	0.152	1.81

## 2.6.2 水合肼加入量对高密度重质钯粉的影响

从图2中的数据可以看出,控制钯络合液的浓度 200 g/L,钯络合液 500 mL,初始 pH=8,水合肼加入转速 60 r/min,水合肼的用量大于 0.3%后,对钯粉的振实密度基本没有影响,但是水合肼加入量在 0.5%以后,产出钯粉在物理外观上明显优于 0.5%之前的,由此综合考虑,确定水合肼的用量为 0.5%。

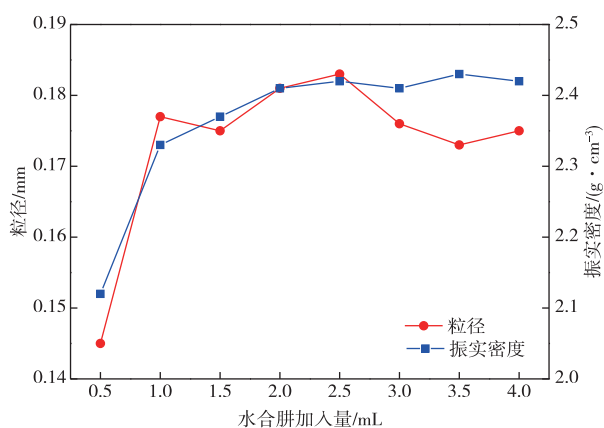


图2 水合肼加入量对钯粉振实密度的影响

Fig. 2 Effects of dosage of hydrazine hydrate on compacted density of palladium powder

## 2.6.3 加入盐酸肼时转速对高密度重质钯粉的影响

在前文确定的条件下,固定初始 pH=8,水合肼加入量 0.5%,水合肼加入转速 60 r/min,继续优化转速及速率。从表6中的数据可以看出,控制钯络合液的浓度 200 g/L,初始 pH=8,水合肼加入量 0.5%,盐酸肼加入转速对钯粉的密度有一定的影响。从试验结果来看,随转速的增大钯粉的振实密度增大,但当转速增至 270 r/min 后,钯粉的振实密度反而下降,这是由于转速过高反而不利于晶体成长过程。同时,转速在 240 r/min 时,钯粉的粒径为 0.177 mm,振实密度可达 2.67 g/cm<sup>3</sup>。出于对实际生产过程以及经济成本的考虑,确定盐酸肼转速采

用 240 r/min。

表6 盐酸肼加入时转速对高密度重质钯粉的影响

Table 6 Effects of stirring speed on high compacted density palladium powder when adding hydrazine dihydrochloride

编号	转速/(r·min <sup>-1</sup> )	粒径/mm	振实密度/(g·cm <sup>-3</sup> )
1	30	0.077	1.31
2	60	0.085	1.44
3	90	0.122	1.63
4	120	0.153	2.12
5	150	0.176	2.38
6	180	0.173	2.43
7	210	0.175	2.52
8	240	0.177	2.67
9	270	0.155	2.51
10	300	0.131	2.42

## 2.6.4 盐酸肼加入速率对重质钯粉密度的影响

从图3中的数据可以看出,控制钯络合液的浓度 200 g/L,初始 pH=8,水合肼加入量 0.5%,水合肼加入转速 60 r/min,盐酸肼加入转速 240 r/min,以 5 mL/min 的速度加入盐酸肼可获得振实密度高达 3.25 g/cm<sup>3</sup> 的高密度重质钯粉。

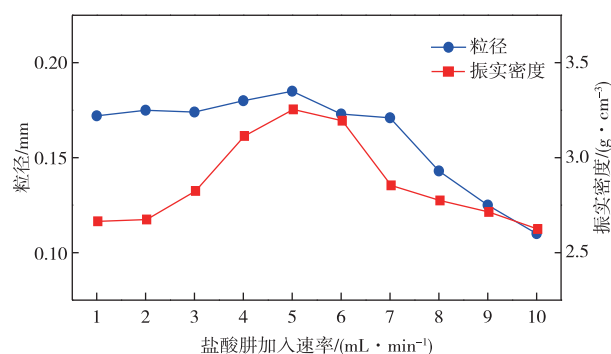


图3 盐酸肼加入速率对重质钯粉密度的影响

Fig. 3 Effects of adding rate of hydrazine dihydrochloride on density of high compacted density palladium powder

## 2.7 化学还原法制备重质钯粉的表征

制备的重质钯粉的 XRD 谱如图4所示,从图4可以清晰地看出其具有与钯晶体基本相吻合的3个峰,证明制备的最终产物为钯的金属粉末,同时钯峰存在偏移,这是由于在符合海绵钯国家质量标准(GB/T 1420—2015)的前提条件下钯粉中含有的微量杂质也同步沉淀析出及氧化,造成钯峰偏移,也说明杂质存在易造成钯的氧化。

同时采用扫描电子显微镜观察了重质钯粉的形貌(图5),发现制备的重质钯粉呈现圆球状颗粒,颗

粒大小不一,分布基本均匀,同时圆球不同程度地黏结在一起,形成大颗粒的高密度重质钯粉。

所制备的高密度重质钯粉中其他元素化学分析

结果如表 7 所示,其化学分析的结果达到 GB/T 1420—2015 产品牌号 SM-Pd99.95 要求的标准,灼烧损失量低于 0.05%。

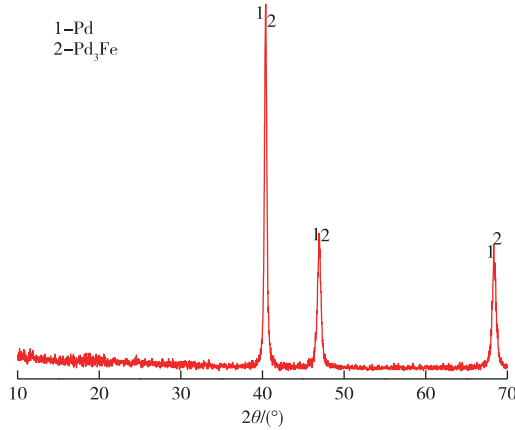


图 4 重质钯粉的 XRD 谱

Fig. 4 XRD pattern of high compacted density palladium powder

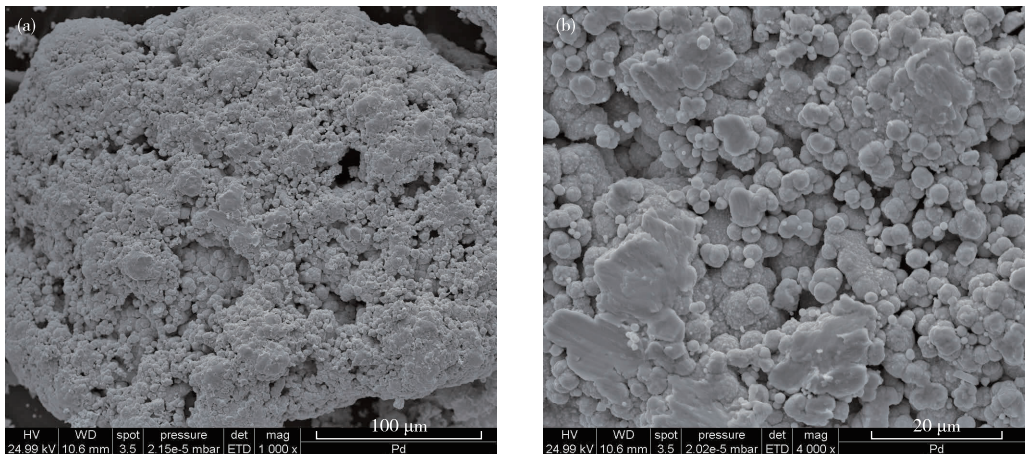


图 5 重质钯粉的 SEM 形貌

Fig. 5 SEM morphologies of high compacted density palladium powder

表 7 高密度重质钯粉成分分析结果

Table 7 Chemical element analysis results of high density heavy palladium powder

样品	Ag	Au	Pt	Rh	Ir	Ru	Ni	Cu	Fe	Pb	Zn	Bi	Cr	Sn	Al	Mg	Mn	Si	烧损
2024-234	0	0.001 1	0.005 7	0.000 59	0.000 058	0.000 067	0.000 025	0.000 12	0.000 3	0.000 26	0.000 033	0	0	0	0.000 13	0.000 12	0	0.000 63	0.031
2024-235	0	0.002	0.006 3	0.000 62	0.000 11	0.000 067	0.000 033	0.000 15	0.000 42	0.000 31	0.000 092	0	0.000 017	0	0.000 22	0.000 14	0	0.000 44	0.026
2024-238	0.000 025	0.000 33	0.005 6	0.001	0.000 083	0.000 14	0.000 017	0	0.000 52	0.000 18	0.000 033	0	0.000 025	0	0.000 13	0.000 16	0	0.001 1	0.022
2024-239	0.000 05	0.000 15	0.007 3	0.001 8	0.000 13	0.000 18	0	0	0.000 55	0.000 18	0.000 025	0	0.000 041	0	0.000 12	0.000 18	0	0.001	0.025

### 3 结论

控制水合肼加入量为 0.5%、加入转速为 60 r/min 还原制备晶种,再通过控制盐酸肼加入速率为 5 mL/min、加入转速为 240 r/min 还原长晶,即采用“低转速加少量水合肼”形成晶种,再配合“高转速加盐酸肼”进行长晶的工艺路线可还原制备出粒径均

匀、密度高达 3.25 g/cm<sup>3</sup> 的高密度重质钯粉。工艺路线稳定可靠,可操作性强,易于实现工业化生产

#### 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.

BING W D, LU Y Y. Preciousmetal metallurgy [M].

- Changsha: Central South University Press, 2011.
- [2] 余建民. 贵金属化合物及配合物合成手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- YU J M. The separation and refining technology of precious metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2016.
- [3] 赵栋云, 相亚波, 王建忠, 等. 回收制备二氯二氨合钯(II)前驱体材料的工艺研究[J]. 中国资源综合利用, 2017, 35(4): 114-115, 118.
- ZHAO D Y, XIANG Y B, WANG J Z, et al. Process study on recovery and preparation of dichlorodiamine palladium(II) precursor materials[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2017, 35(4): 114-115, 118.
- [4] 王海北, 李贺, 王玉芳. 稀贵金属加压浸出技术现状及展望[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(6): 1-9.
- WANG H B, LI H, WANG Y F. Status and prospect on pressure leaching technologies for rare and precious metals[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(6): 1-9.
- [5] 杨丽虹, 陈大林, 陈国梁, 等. 制备四氯合钯酸铵的工艺研究[J]. 中国金属通报, 2019(2): 6-7.
- YANG L H, CHEN D L, CHEN G L, et al. Process study on the preparation of ammonium tetrachloropalladium palladate[J]. China Metal Bulletin, 2019(2): 6-7.
- [6] CHO C W, KANG S B, KIM S, et al. Reusable polyethylenimine-coated polysulfone/bacterial biomass composite fiber biosorbent for recovery of Pd(II) from acidic solutions [J]. Chemical Engineering Journal, 2016; S1385894716307276. DOI: 10. 1016/j. cej. 2016. 05. 091.
- [7] 刘培生. 多孔材料比表面积和孔隙形貌的测定方法[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(增刊2): 25-29.
- LIU P S. Method for determination of specific surface area and pore morphology of porous materials[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(Suppl. 2): 25-29.
- [8] 杨明, 许亚兰. 铂空心微球的合成与表征[J]. 武汉轻工大学学报, 2019, 38(1): 42-45.
- YANG M, XU Y L. Synthesis and characterizations of hollow microspheres of platinum particles[J]. Journal of Wuhan Polytechnic University, 2019, 38(1): 42-45.
- [9] 李涛, 张杰磊, 彭少君. 从含钯废催化剂中回收钯的工艺设计[J]. 中国有色冶金, 2020, 49(3): 44-48.
- LI T, ZHANG J L, PENG S J. Process design for recovery of palladium from palladium-containing waste catalysts [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2020, 49(3): 44-48.
- [10] 李绍伟, 潘从明, 李生民, 等. 高纯海绵铂的短流程制备工艺研究及应用[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(10): 64-69.
- LI S W, PAN C M, LI S M, et al. Study on short process preparation and application of high purity sponge platinum [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(10): 64-69.
- [11] 梁源. 金精炼尾渣综合回收铂、钯、铑[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(7): 63-67.
- LIANG Y. Comprehensive recovery of platinum, palladium, and rhodium from gold refining tailings[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(7): 63-67.