doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.07.011

金精炼尾渣综合回收铂、钯、铑

梁源[1,2]

(1. 紫金铜业有限公司,福建 上杭 364204;
2. 铜绿色生产及伴生资源综合利用福建省重点实验室,福建 上杭 364204)

摘要:探索了从金精炼尾渣中全湿法综合回收 Pd、Pt、Rh、Au、Ag 等有价金属的技术工艺路线,研究了纯钯和纯铂的制取、铑的富集,以及提高钯、铂回收率的工艺控制条件。结果表明,在新工艺参数条件下,海绵钯品位≥99.95%,回收率≥98%;海绵铂品位≥99.99%,回收率≥98%;金、银回收率>98%;铑在王水浸出不溶渣中富集。该工艺路线结构合理清晰,可操作性强,生产成本低,金属直收率高,产品质量稳定可靠,有明显的经济效益,可作为金精炼尾渣铂、钯、铑等贵金属提取的工艺。

关键词:金精炼尾渣;全湿法;综合回收;铂;钯;铑

中图分类号:TF83;TF803.2　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1007-7545(2023)07-0063-05

Comprehensive Recovery of Platinum, Palladium, and Rhodium from Gold Refining Tailings

LIANG Yuan[1,2]

(1. Zijin Copper Co., Ltd., Shanghang 364204, Fujian, China;
2. Fujian Key Laboratory for Green Production of Copper and Comprehensive Utilization of Associated Resources, Shanghang 364204, Fujian, China)

Abstract: The technological process of comprehensive recovery of Pd, Pt, Rh, Au, and Ag from the tailings of gold refining by total wet process was studied. The preparation of pure palladium and platinum, enrichment of rhodium, and the technological control conditions to improve the recovery of palladium and platinum were studied. The results show that under the new process parameters, the grade of sponge palladium is ≥99.95%, and the recovery rate is ≥98%. The grade of sponge platinum is ≥99.99%, and the recovery rate is ≥98%. The recovery rate of gold and silver is both 98% above, and rhodium is enriched in the insoluble residue of aqua regia leaching. The process route has the advantages of reasonable and clear structure, strong operability, low production cost, high metal direct yield, stable and reliable product quality, and obvious economic benefits, which can be used as a process for extracting precious metals such as platinum, palladium, rhodium and other precious metals from gold refining tailings.

Key words: gold refining tailings; total wet process; comprehensive recycling; platinum; palladium; rhodium

作为铜阳极泥金银提取、精炼过程中产出的一种副产品,金精炼尾渣中金、银、铂、钯、钌、铑等贵金属的含量较高[1-2],是当前提取铂族金属、贵金属的重要原料。随着工业制造向高端高质量发展的转型,铂族金属的应用范围不断扩大[3-5],价格不断攀升,人们对金精炼尾渣的处理和贵金属的回收也更

收稿日期:2023-05-05

作者简介:梁源(1984-),男,工程师

加关注。由于铜阳极泥来源不同,金精炼尾渣成分存在差异,针对金精炼尾渣中铂族金属、贵金属的提取工艺甚多,且各具特点,主要可分为火法、湿法、选冶联合法及其他方法[6-9],各工厂可根据原料的具体特点,结合生产实践选用适当的处理工艺。

国内某厂对金精炼尾渣中的金、银、铂、钯、铑等金属的提取未有较成熟的工艺,本文根据该厂金精炼尾渣的特点,提出了钯、铂、金王水浸出,浸出液亚钠还原分金,氯化铵沉铂、钯,铂煅烧—浸出—氯化铵沉淀精炼,钯氨溶—酸化精炼,浸出渣还原氨浸回收银、铑的工艺,回收金精炼尾渣中的有价金属,并确定了较优工艺参数,为金精炼尾渣中的金、银、铂、钯、铑的回收提供技术支撑。

1 试验原料与工艺流程

1.1 原料

各厂金、银精炼的原料及工艺技术路线不同,尾渣的化学成分也千差万别。本研究采用了国内某厂金精炼尾渣,主要化学成分(%):金 2.84、铂 5.87、钯 56.81、铑 1.93、铱 0.21、钌 0.19、银 1.10、铜 6.28、铅 1.58、硒 0.66、碲 2.84、锑 0.005、铋 1.98。该金精炼尾渣中主要元素为钯,其含量高达 56.81%,金、银、铂、铑含量均超过 1%,此外还含有铜、碲、铅及其他元素少许。

1.2 工艺流程

通过开展铂、钯、铑浸出反应机理研究、技术开发、探索试验、小型试验、工业试验等,结合各工厂生产实践中的经验,研究提出了图 1 所示工艺流程。

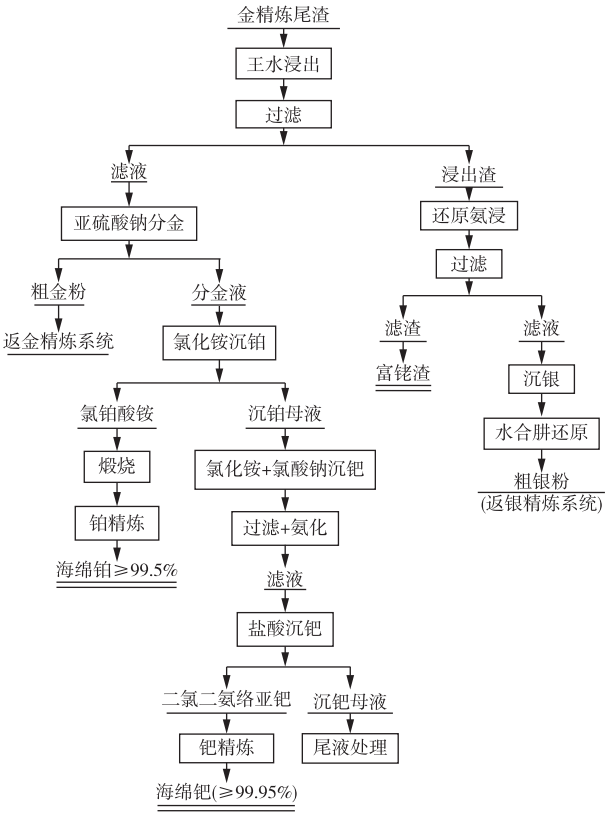

图 1 金精炼尾渣综合回收铂、钯、铑工艺流程图

Fig. 1 Process flow chart of comprehensive recovery of platinum, palladium and rhodium from gold refining tailings

2 结果与讨论

2.1 王水浸出金、铂、钯

Au、Pt、Pd 在王水中发生如下反应:

$Au+HNO_3+4HCl=HAuCl_4+NO\uparrow+2H_2O$

$3Pt+18HCl+4HNO_3=3H_2PtCl_6+4NO\uparrow+8H_2O$

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

取金精炼尾渣物料 500 g,按设定的液固体积质量比(单位为 mL/g)配入王水若干,加热至一定温度后进行溶解反应,反应结束后,加热,用盐酸赶硝,盐酸加入 600 mL,赶硝完成后过滤备用。

2.1.1 液固比对浸出率的影响

在反应温度 80~90 ℃、搅拌速度 200 r/min、反应时间 3 h、金精炼尾渣 500 g 的条件下,考查液固比分别为 4、5、6、7、8、9 时,尾渣中金、铂、钯浸出率的变化,结果如图 2 所示。从图 2 可见,随着液固比逐渐增大,金、铂、钯的浸出率呈先增大后趋于稳定的变化趋势。当液固比为 4 时,物料为糊状,黏度较大,搅拌困难,金、铂、钯的浸出率分别仅为 45.6%、33.8%、32.4%。随着液固比的增大,物料黏度降低,当液固比接近 8 时,尾渣中的金、铂、钯基本被浸出进入溶液,浸出率大于 99.9%,再增大液固比,浸出率维持稳定,因此,浸出过程液固比控制为 8 较适宜。

2.1.2 温度对浸出率的影响

在反应液固比 8、搅拌速度 200 r/min、反应时间 3 h、金精炼尾渣 500 g 的条件下,考查反应温度分别为 22、40、60、80、90 ℃时,尾渣中金、铂、钯浸出率的变化,结果如图 3 所示。从图 3 可看出,随着温度的升高,金、铂、钯的浸出率呈先增大后趋于稳定的趋势,当温度为 22 ℃时,金、铂、钯的浸出率均低于 50%,尤其是铂浸出率才 20%,而温度达到 80 ℃时,金、铂、钯的浸出率均大于 99.9%;这是由于反应

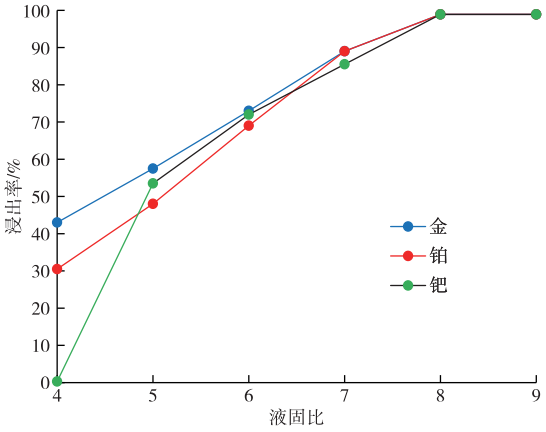

图 2　液固比对浸出率的影响

Fig. 2　Effects of ratio of liquid to solid on leaching rate

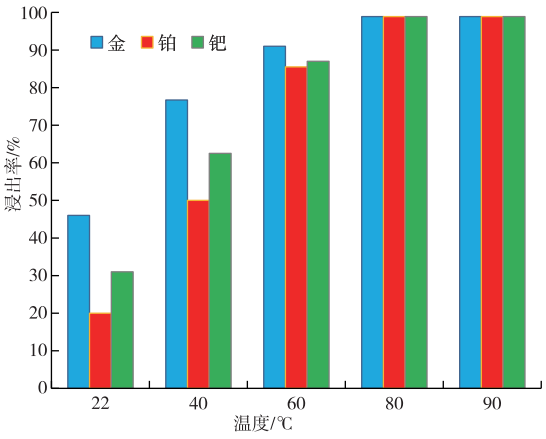

图 3　反应温度对浸出率的影响

Fig. 3　Effects of reaction temperature on leaching rate

温度升高，液体的黏度和表面张力降低，液体更容易渗透到固体内部，促进浸出反应进行；当温度升到 80 ℃时，由于尾渣中金、铂、钯基本都进入溶液，浸出率达到 99.9%以上，再提高浸出温度，浸出率趋于稳定。因此，浸出过程温度控制在 80～90 ℃较为适宜。

2.1.3　反应时间对浸出率的影响

在反应液固比 8、反应温度 80～90 ℃，搅拌速度 200 r/min、金精炼尾渣 500 g 的条件下，考查反应时间分别为 0.5、1、2、3、4、5 h 时，尾渣金、铂、钯浸出率的变化，结果如图 4 所示。图 4 表明，随着反应时间延长，金、铂、钯的浸出率呈先增大后趋于稳定的趋势，当反应时间为 3 h 时，金、铂、钯的浸出率均大于 99.9%，尾渣中金、铂、钯基本都被浸出，此时再增加反应时间，金铂钯的浸出率趋于稳定。因此，浸出过程反应时间控制为 3 h 较为适宜。

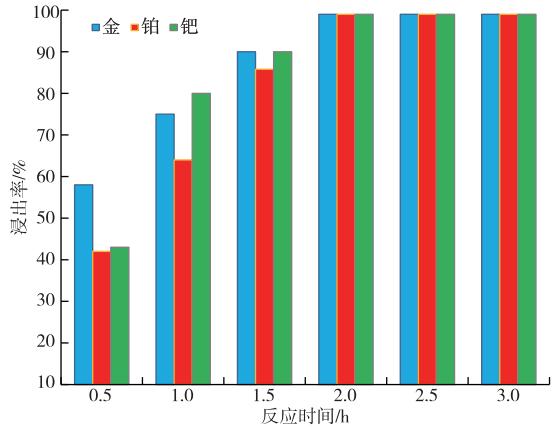

图 4　反应时间对浸出率的影响

Fig. 4　Effects of reaction time on leaching rate

通过以上试验可得该厂金精炼尾渣最佳的王水浸出工艺条件为：反应液固比 8、反应温度 80～90 ℃、反应时间 3 h，在此条件下，金、铂、钯的浸出率均大于 99.9%，金属总收率大于 99.9%。

2.2　亚钠还原分金

因 Au 比 Pt、Pd 易还原沉淀，先分离可避免后续 Pt、Pd 分离时出现 Au 的分散及沉淀干扰，以及氨络合法分离 Pd 时，如果溶液中含有大量 Au 会生成易爆的“雷金”($Au_2O_3 \cdot 4NH_3$)带来操作危险。因此选择亚硫酸钠将溶液中的金先进行还原沉淀。亚钠还原分金主要发生以下反应：

$$2HAuCl_4 + 3Na_2SO_3 + 3H_2O = 2Au + 2HCl + 3H_2SO_4 + 6NaCl$$

$$H_2PdCl_6 + Na_2SO_3 + H_2O = H_2PdCl_4 + H_2SO_4 + 2NaCl$$

本试验采用亚硫酸钠作为还原剂分金，在还原沉淀之前，经过蒸发浓缩至金浓度高于 20 g/L，并用碱中和，使溶液酸度低于 0.5 mol/L，避免还原时产出细粒黑金或胶体金。控制还原温度为 50～60 ℃、还原时间为 1 h，考查还原剂用量对金还原率的影响，结果如图 5 所示。图 5 表明，当还原剂用量为理论用量的 1.75 倍时，金的还原率大于 99.9%，还原后液中金含量小于 0.5 mg/L。同时，针对试验得出较优亚硫酸钠分金参数进行 3 批次平行试验，试验结果如表 1 所示。从表 1 可看出，试验重现性较好，粗金粉品位大于 97%，直收率大于 98%，回收率大于 99.9%，达到研究目标预期要求。

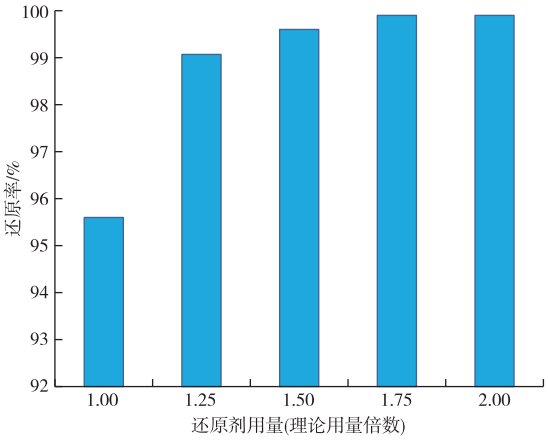

图 5 还原剂用量对还原率的影响

Fig. 5 Effects of reducing agent dosage on reduction rate

2.3 铂精炼

2.3.1 氯化铵沉铂

金精炼尾渣王水浸铂、赶硝后,铂在溶液中主要以可溶性氯配合物(H_2PtCl_6)形式存在,当溶液中额外引进氯化铵时,H_2PtCl_6会与氯化铵发生反应,生成蛋黄色的氯铂酸铵沉淀,其反应为:

$$H_2PtCl_6+2NH_4Cl=(NH_4)_2PtCl_6\downarrow+2HCl$$

将分金后液进行蒸发浓缩,控制含铂 50～80 g/L,加热至沸腾后加入一定量的氯化铵,使铂沉淀,反应结束后过滤并用 5%氯化铵溶液洗涤,过程考察不同氯化铵用量对氯铂酸铵沉淀率的影响,结果如图 6所示。图 6 表明,当氯化铵用量为理论用量的 1.2 倍时,氯铂酸铵沉淀率大于 99.9%,沉淀完毕后过滤并用 5%氯化铵溶液洗涤,得到氯铂酸铵固体。

表 1 平行试验结果

Table 1 Parallel test results

批次	理论含金量/g	粗金粉/g	粗金粉品位/%	直收率/%	回收率/%	
					浸出渣计>	排放液计>
1	5.43	5.46	98.20	98.70	99.90	99.90
2	5.43	5.52	97.20	98.80	99.90	99.90
3	5.43	5.41	99.10	98.70	99.90	99.90

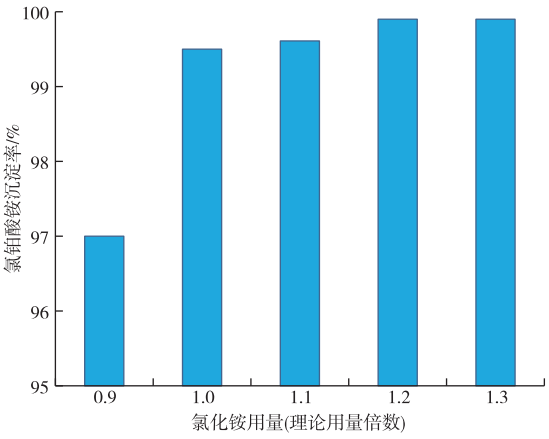

图 6 氯化铵用量对氯铂酸铵沉淀率的影响

Fig. 6 Effects of ammonium chloride dosage on precipitation rate of ammonium chloroplatinate

2.3.2 铂精炼

将氯铂酸钠置于马弗炉内,控制升温条件使氯铂酸铵在 750 ℃下煅烧 1 h 得到海绵铂,通过反复浸出—沉淀—煅烧 2～3 次,可得到纯度大于 99.99%的海绵铂。

2.4 钯精炼

2.4.1 氯化铵沉钯

金精炼尾渣王水浸钯、赶硝后,钯在溶液中主要以可溶性氯配合物(H_2PdCl_6、H_2PdCl_4)形式存在,其中,H_2PdCl_6与氯化铵形成氯钯酸铵沉淀($(NH_4)_2PdCl_6$)、H_2PdCl_4与氯化铵形成可溶性亚氯钯酸铵($(NH_4)_2PdCl_4$),此时需要额外加入氧化剂(氯酸钠)将$(NH_4)_2PdCl_4$氧化为$(NH_4)PdCl_6$沉淀[10]:

$$2NH_4Cl+H_2PdCl_6=(NH_4)_2PdCl_6\downarrow+2HCl$$

$$2NH_4Cl+H_2PdCl_4=(NH_4)_2PdCl_4+2HCl$$

$$(NH_4)_2PdCl_4+Cl_2=(NH_4)_2PdCl_6\downarrow$$

将沉铂后液加热至 70～80 ℃后加入氯酸钠和氯化铵,氯酸钠用量为(按物料 50 g 计)15 g,氯化铵用量为钯量的 1.3 倍,反应 3 h,沉淀得到血红色$(NH_4)_2PdCl_6$沉淀。

2.4.2 钯煮

将$(NH_4)_2PdCl_6$与纯水按固液比 1∶4 浆化、煮沸后冷却至<50 ℃,加氨水调节 pH=9.0,反应过程控制温度在 50～60 ℃,反应 1 h,过滤得到滤液进行下一步精炼。

1)酸化:在钯煮滤液中加盐酸调 pH=0.5～1.0,控制反应温度<40 ℃,反应 1 h,过滤并用 10%盐酸溶液洗涤,得到黄色粉末状的二氯二氨络亚钯盐。

2)氨化:将二氯二氨络亚钯盐按固液比 1∶2 加水,搅匀,加入氨水调 pH=9～10,温度 50～60 ℃,反应 1 h 后过滤,滤液进行下一次酸化,酸化、氨化共重复 3 次。

3)水合肼还原:将高纯二氯二氨络亚钯盐再次

氨化过滤,加热至 40 ℃左右,加入水合肼还原,用量为钯质量的 1.1 倍,过程控制反应温度＜70 ℃,反应 1～2 h,过滤洗涤,得到海绵钯。

在沉铂后液中加入一定量氯化铵和氯酸钠进行沉钯,然后进行钯的精炼,氨化控制终点 pH 为 9～10,过滤,含钯滤液用盐酸缓慢中和到 pH＝0.5～1.0,重新沉淀出黄色粉末状的二氯二氨络亚钯盐,将沉淀过滤洗涤,二氯二氨络亚钯盐重新用氨水溶解,再酸化沉淀。

上述过程重复 3 次,最后加水合肼还原,可获得纯度大于 99.95%的海绵钯。

2.5　铑回收

金精炼尾渣在王水浸出过程中,铑、铱、银不溶解而残留在不溶渣中得到富集,得到富铑渣,但因量较少,无法进行深入的试验研究,可将该部分含铑铱渣积累进行集中回收处理,其成分分析结果为(%):金＜0.005、铂＜0.005、钯＜0.005、铑 7.02、铱 1.09、钌 1.43、银 9.60、铜＜0.005、铅 0.007、硒＜0.005、碲＜0.005、锑＜0.005、铋＜0.005。

2.6　尾液处理

将金、银、铂、钯回收过程各批次尾液收集集中处理,控制溶液酸度 pH 小于 1,冷态下用锌锭置换 24 h,过滤取上清液送分析,结果为(g/L):金＜0.005、银＜0.005、铂＜0.005、钯＜0.005。可见,尾液经锌锭置换后各贵金属含量均小于分析下限,达到排放标准,以排放液计算,金、铂、钯等贵金属回收率大于 99.9%,达到指标要求。

3　结语

生产实践表明,研究提出的金精炼尾渣王水浸出钯、铂、金,亚硫酸钠还原分金;氯化铵沉铂、钯;铂煅烧—浸出—氯化铵沉淀精炼;钯氨溶—酸化精炼;浸出渣还原氨浸回收银、铑的全湿法处理工艺,金属直收率高(金大于 98%,铂大于 95%,钯大于 97%),产品质量稳定可靠(海绵铂纯度大于 99.99%,海绵钯纯度大于 99.95%)、设备简单、可操作性强、原料组分适应性强、技术指标先进,有明显的经济效益,可作为金精炼尾渣铂、钯、铑等贵金属提取的首选工艺。

参考文献

[1] 吴思鸿.铂钯精矿提纯工艺与产业化设计[J].有色冶金节能,2021,37(2):16-19.
WU S H. Purification process and industrial design of platinum-palladium concentrate[J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy,2021,37(2):16-19.

[2] 刘艳敏,覃波.铂金属提纯及回收工艺研究进展[J].有色设备,2021,35(3):92-98.
LIU Y M, QIN B. Research progress of purification and recovery technology of platinum resources[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment,2021,35(3):92-98.

[3] 谭涛.贵金属铂、钯、铑含量检测及判定规范[J].化工管理,2021(30):147-148.
TAN T. Specification for the detection and determination of platinum, palladium and rhodium content of precious metals[J]. Chemical Management,2021(30):147-148.

[4] 田茂江,崔得锋,张晓辉.贵/廉金属层状复合材料的发展现状及趋势[J].电工材料,2021(5):3-7.
TIAN M J, CUI D F, ZHANG X H. Development status and trend of noble/base metal layered clad metal[J]. Electrical Engineering Materials,2021(5):3-7.

[5] KOMENDOVA R. Recent advances in the preconcentration and determination of platinum group metals in environmental and biological samples[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2019, 122: 115708. DOI: 10.1016/j.trac.2019.115708.

[6] 孙敬韬,黄绍勇,陈善文,等.铂钯精矿制备高纯铂的工艺研究[J].有色金属(冶炼部分),2021(6):78-83.
SUN J T, HUANG S Y, CHEN S W, et al. Study on preparation of high purity platinum from Pt-Pd concentrate[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(6):78-83.

[7] 王立,季婷,李睿,等.从复杂铂钯精矿中高效提取钯的新工艺研究[J].有色金属(冶炼部分),2019(5):28-32.
WANG L, JI T, LI R, et al. Study on new technology of efficient extraction of palladium from complex platinum-palladium concentrate[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2019(5):28-32.

[8] 周向前.复杂铂钯精矿的提取工艺研究[D].昆明:昆明理工大学,2016.
ZHOU X Q. Study on the extraction process of complex platinum-palladium concentrate[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology,2016.

[9] 解雪,曲志平,张邦胜,等.氯化焙烧法从汽车尾气废催化剂中回收铂族金属[J].中国资源综合利用,2020,38(7):19-21.
XIE X, QU Z P, ZHANG B S, et al. Recovery of platinum group metals from spent automotive catalysts by chloridizing roasting method[J]. China Resources Comprehensive Utilization,2020,38(7):19-21.

[10] 刘时杰.铂族金属冶金学[M].长沙:中南大学出版社,2013:259-260.
LIU S J. Metallurgy of platinum group metals[M]. Changsha: Central South University Press,2013:259-260.