

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.06.013

铂钯精矿制备高纯铂的工艺研究

孙敬韬, 黄绍勇, 陈善文, 刘永平

(江西铜业股份有限公司 贵溪冶炼厂, 江西 贵溪 335424)

摘要:针对传统“王水溶解—氯化铵反复沉淀法”从铂钯精矿提取铂的过程中存在氮氧化物难治理、赶硝不彻底造成钯超标等问题,提出了“氯酸钠溶解—水解—丁二酮肟除钯—水合肼还原精炼”全湿法短流程,从铂钯精矿提取高纯铂的新工艺方案。结合工业生产实践对该新工艺的流程和原理进行详细分析,并确定了各阶段的最佳反应条件。该工艺可以稳定产出满足 SM-99.95 的海绵铂,铂直收率高达 98%。新工艺流程简单,原料适应性强,成本低、易操作。

关键词:铂;水解;直收率;还原精炼;湿法工艺

中图分类号:TF833

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)06-0078-06

Study on Preparation of High Purity Platinum from Pt-Pd Concentrate

SUN Jing-tao, HUANG Shao-yong, CHEN Shan-wen, LIU Yong-ping

(Guixi Smelter, Jiangxi Copper Company Limited, Guixi 335424, Jiangxi, China)

Abstract: To address difficult treatment of nitric oxide and palladium in platinum products exceed standard due to incomplete denitration during prepare platinum from Pt-Pd concentrate by traditional process of dissolving with aqua regia and repeated precipitation with ammonium chloride, a new hydrometallurgy short process for extracting high purity platinum from Pt-Pd concentrate, sodium chlorate dissolution, hydrolysis, palladium removal with dimethylglyoxime and reduction refining with hydrazine hydrate, was proposed. Combined with industrial production practice, technological process and principle of new scheme were analyzed and the optimum reaction conditions in each stage were determined. The plant practices show that sponge platinum meeting standard of SM-99.95 with direct recovery rate of platinum of 98% is stably prepared. New process has the advantages of simple, strong adaptability to raw materials, low cost and easy to operate.

Key words: platinum; hydrolysis; direct recovery rate; reduction refining; hydrometallurgy

铂在汽车、石化、航空、医学、电子等很多领域都有广泛的应用^[1]。自然界的铂常以金属互化物、半金属互化物、硫化物及砷化物等形式存在于矿石中。由于铂具有较强的化学稳定性和高温抗氧化性,常与金、银、钯、钌等贵金属一起形成贵金属精矿。

国内某铜冶炼厂在生产过程中,铜精矿中的铂、钯最后主要进入铜阳极泥中^[2],铜阳极泥经预处理

脱杂—硫酸化焙烧蒸硒—氯化分金—金还原—铜粉置换后就得到铂钯精矿。该厂采取的是纯碱焙烧—水浸分碲—酸浸分铜—氧化造液—还原沉金—S201萃钯—氯化铵沉铂的主干工艺来处理铂钯精矿。传统的氯化铵沉铂工艺对化学性质极其相似的贵金属尤其是铂族金属分离效果较差,导致海绵铂产品质量达不到国标质量要求。为此,本研究针对

收稿日期:2020-12-25

作者简介:孙敬韬(1985-),男,山东龙口人,高级工程师

传统氯化铵沉铂精炼工艺存在的不足进行工艺研究,解决当前工艺存在的铂产品质量不达标的问题,制备符合国标的高纯海绵铂。

1 试验原料及技术路线

1.1 试验原料成分

试验原料是通过以氯化溶解优质萃钯原液,再以体积分数为 30% 二异戊基硫醚(S201)为萃取剂进行钯萃取,萃钯余液即为铂提取精炼的原料,其化学成分见表 1 所示。由表 1 可知,精炼原料中铂含量在 3 693 mg/L 左右,同时还含有大量碲、铅和硒

等杂质,以及少量钼、铈、银、铜、铟、钕等杂质。

1.2 技术路线

由于萃钯余液中铂含量较低,为提高铂精炼效率,首先利用氯化铵沉铂将萃钯余液中的铂进行富集,再利用氯化铵沉铂和水解除杂的主线工艺,将萃钯余液中金、银、铈、铟、钕等贵金属和铜、硒、碲、铅等贱金属进行有效分离,从而达到制取高纯海绵铂的目的。铂精制的流程为:氯化铵沉铂→氯化溶解→水解除杂→酮肟除钯→氯化铵沉铂→甲醛还原→硝酸洗涤→高纯海绵铂,具体工艺流程见图 1 所示。

表 1 萃钯余液的主要成分

Table 1 Main components of palladium extraction solution										/(mg · L ⁻¹)
序号	Ag	Pt	Pd	Te	Se	Cu	Pb	Ir	Rh	Ru
1	87	3 882	201	574	324	36	804	29	156	108
2	63	3 903	93	768	362	33	660	19	238	97
3	52	3 521	156	865	662	33	594	23	95	86
4	57	3 459	156	798	462	33	712	25	106	90
5	61	3 703	156	798	462	33	660	19	108	94
平均值	64	3 693	152.4	760.6	454.4	33.6	686	23	140.6	95

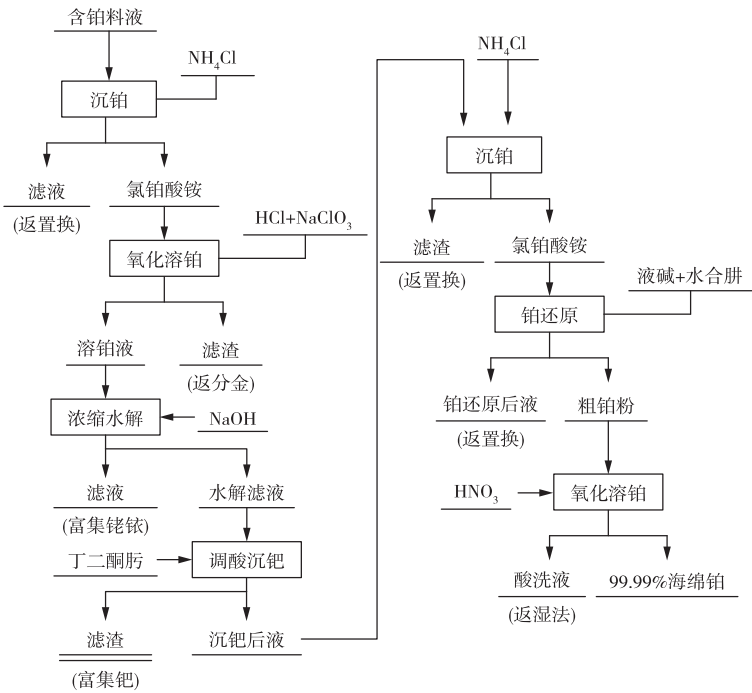


图 1 铂精炼新工艺流程图

Fig. 1 New process flowcharts of platinum refining

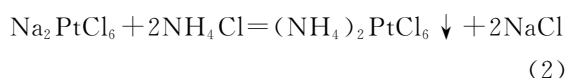
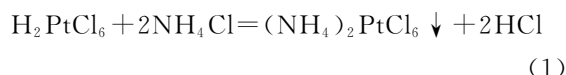
2 试验过程及讨论

2.1 氯化铵用量对沉铂的影响

通过改变氯化铵加入量(以氯化铵与溶液中铂

金质量比表示)考察对沉铂效果的影响,温度控制 50 ℃,反应时间 60 min,试验结果如图 2 所示。由图 2 可知,随着氯化铵加入量的增加,铂回收率逐渐增加,当氯化铵的加入比例达到 1 : 4 时,铂回收率

达到 99.85%, 氯铂酸铵的品位达到 99.96%; 当添加比例达到 1:3 和 1:2 后, 铂的回收率略有提高但氯铂酸铵品位下降, 其他铂族金属沉淀量增加。原因在于: 氯化铵沉淀法的原理是利用铂族金属离子高价态时, 生成难溶的氯络酸氨沉淀的特性, 实现铂族金属与普通金属分离^[3]。当氯化铵加入到氯铂酸钠溶液中时, 溶液中 Pt(IV) 会与氯化铵生成微溶于水的氯铂酸铵而沉淀下来, 高价的钯、铑、铱会与氯化铵作用生产相应的铵盐沉淀; 低价的钯、铑、铱则与氯化铵作用生成可溶性的铵盐。主要反应^[4]如下:



随着氯化铵用量的增加, 其他铂族金属沉淀量增加, 直接导致氯铂酸铵的品位会下降。综合考虑, 氯酸钠加入 1:4 为最优沉铂条件。

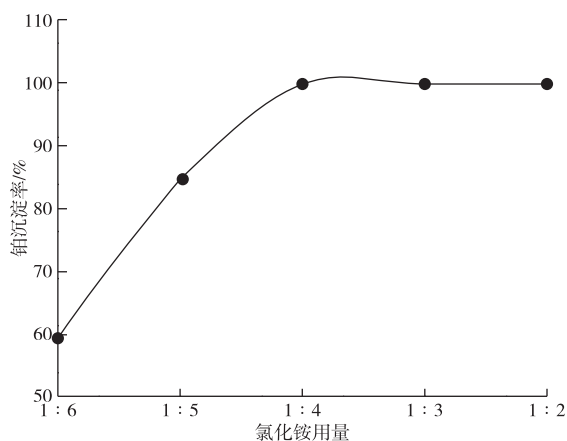


图2 氯化铵加入量对沉铂的影响

Fig. 2 Effect of ammonium chloride dosage on platinum precipitation

2.2 氯铂酸铵氯化溶解的条件

溶铂反应时间条件设定在 3 h, 试验通过改变氯铂酸铵溶解过程盐酸浓度、反应时间和氧化电位等试验参数, 考察氯铂酸铵溶解条件的影响, 结果见图 3。由图 3 可知, 氯铂酸铵的溶解率随着盐酸浓度和反应电位的增加逐步增加, 当盐酸的浓度达到 3 mol/L 时, 氯铂酸铵的溶解度达到 99.76%; 当反应电位达到 1 100 mV 时, 氯铂酸铵的溶解度达到 99.81%。通过对氯铂酸铵溶解的正交条件试验(试验过程略)可以得出最佳反应参数为: 温度 80~85 °C、盐酸浓度 3 mol/L、反应时间 3 h、氧化电位 1 100 mV, 氯铂酸铵的溶解度可以达到 99.83%。

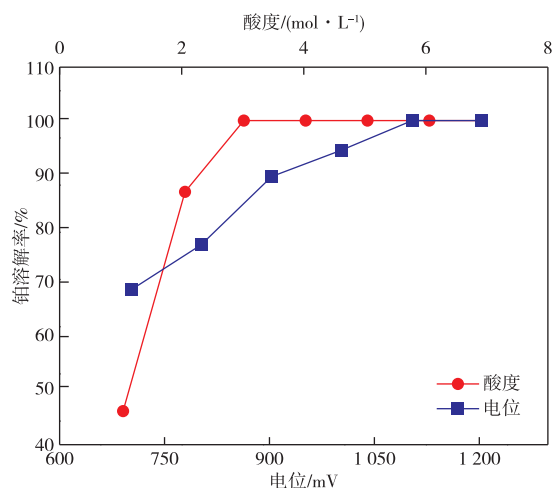


图3 酸度和电位对铂溶解的影响

Fig. 3 Effects of acidity and potential on platinum dissolution

氯铂酸铵溶解的原理是, 在常压和酸性介质中加入氯酸钠, 在硫酸和盐酸(或氯化钠)混合介质中加热(一般为 80~90 °C), 将贵金属氯化溶解造液, 为提取贵金属提供料液^[5]。氯化浸出的实质是氧化还原过程, Cl_2 是一种强氧化剂, 其还原电位 $\varphi^0(\text{Cl}/\text{Cl}_2) = 1.358 \text{ V}$, 大于除金以外的各类贵金属(表 2)。此外, Cl_2 溶于水后, 分解产生 HClO , 具有更大的还原电位(1.63 V)。25 °C 时 $\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 系标准电位 pH 图如图 4 所示^[1]。

表2 贵金属 25 °C 时的标准电位

Table 2 Standard potentials for precious metals at 25 °C

电极	Au^+/Au	Au^{3+}/Au	Pt^{4+}/Pt	Ir^{3+}/Ir	Pd^{2+}/Pd
标准电位/V	1.58	1.4	1.2	1.15	0.98

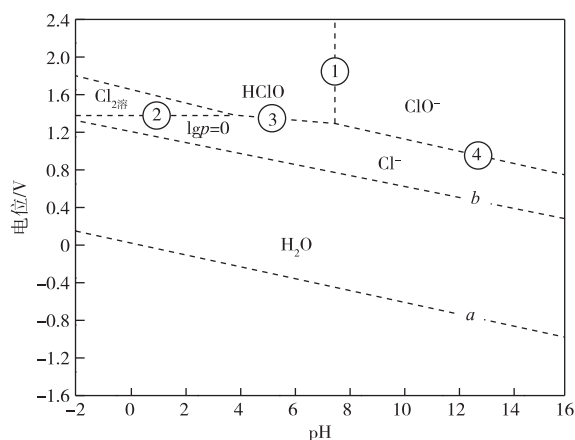
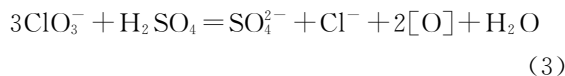


图4 25 °C 时 $\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 系电位—pH 图

Fig. 4 Curves of potential—pH of $\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ system at 25 °C

在酸性介质中氯酸盐可以发生如下反应^[6]产生新生态的氯[Cl]与氧[O]:



[Cl]与[O]的氧化性极强,可以将铂氧化络合而溶解,氯化溶解后,铂金属形成氯的配合物 H_mMCl_n , 进入到溶液中,银、铅形成了难溶的氯化银和硫酸铅,从而达到了贵金属与部分杂质分离。说明酸性介质中硫酸和盐酸的加入可以抑制铅和银的浸出,从而净化提纯含铂溶液。

2.3 pH 对除杂的影响

氯铂酸钠溶解浓缩至含铂 500~900 g/L,冷却至 30~40 °C,采用 5%~20% 液碱缓慢调节溶液 pH 至试验条件,反应时间为 3 h,试验结果如图 5 所示。由图 5 可知, pH=8~9 比较适合含铂溶液的净化,此时铂的损失仅为 0.042 g/L,而钯、铑、铱、钇、银等其他杂质元素在原液中含量比较低,随着 pH 的继续增加就会导致铂损失量大幅增加。综合考虑,水解除杂的 pH 控制在 8~9。

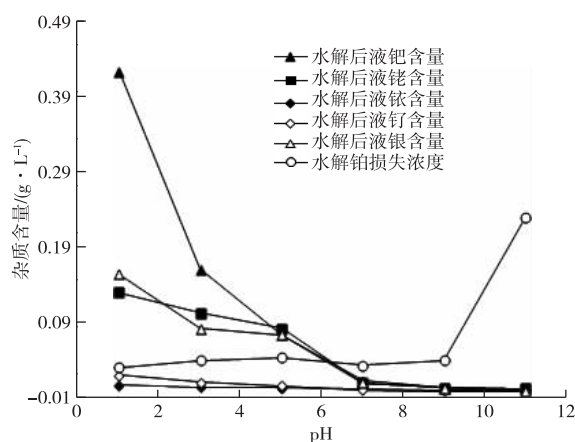


图 5 水解 pH 对杂质含量的影响

Fig. 5 Effects of hydrolytic pH value on impurity content

含铂溶液在通过与丁二酮肟除钯处理后,使用水合肼进行彻底还原,过滤、洗涤、烘干,即得纯度在 99.99% 以上的铂金。

为研究铂氢氧化物的生存条件及其影响,首先须对铂—氯—水系电位—pH 图进行研究。根据图 6 分析表明,在一定 pH 条件下,铂的氯络离子水解生成稳定的氢氧化物沉淀,同样,其他铂族金属的氯络离子也会水解生成水解相应的氢氧化物^[7-8]。

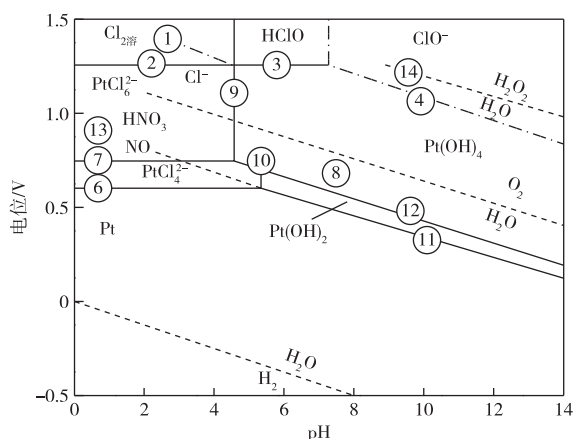


图 6 25 °C Pt-Cl-H₂O 系电位—pH 图

Fig. 6 Curves of potential—pH value of Pt-Cl-H₂O system at 25 °C

表 3 为各种铂族金属氯络离子水解反应、pH⁰ 及平衡 pH 方程。根据表 3 数据,各种铂族金属氯络离子进行水解时的 pH 不同。随着溶液 pH 的增大,高价氯络离子最先水解生成氢氧化物,如 PtCl_6^{2-} 优先于低价态的 PtCl_4^{2-} 按下式水解:



实际生产中,因为 $\text{Pt}(\text{OH})_4$ 为两性氢氧化物,当 pH=2~3 时,与水能结合成 $\text{Pt}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (或写成 $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$,称为羟铂酸)^[10]。羟铂酸不溶于水,与碱作用后生成可溶性的 $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$,即使控制 pH=8~9, Pt^{4+} 水解时也不会生成 $\text{Pt}(\text{OH})_4$ 沉淀。而 $[\text{RhCl}_6]^{2-}$ 在 pH=8~9 时完全水解生成 $\text{Rh}(\text{OH})_4$ 沉淀,因此,可以利用这一特性来分离铂与其他贵金属、贱金属。即,当将铂族氯络离子的强酸性溶液调节至弱碱性时, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 将以 $\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$ 离子的形式留于溶液中,而 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ 、 $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ 等将水解成相应的氢氧化物而沉淀出来,达到将 Pt 与 Pd、Rh、Ir 分离的目的。水解过程发生反应如下:

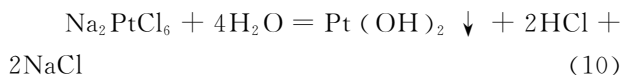
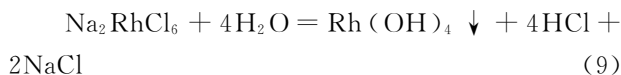
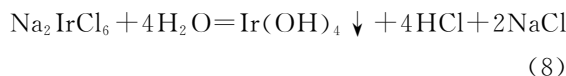
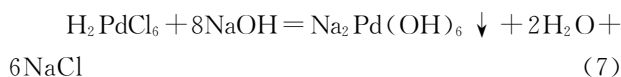
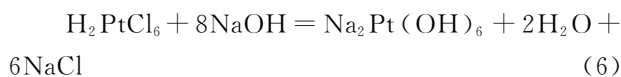


表3 铂族金属氯络离子水解反应 pH° 及 pH 平衡方程^[9]
Table 3 pH° and pH equilibrium equations of chloride ion hydrolysis
reaction of platinum-group metals^[9]

水解反应	pH°_{298}	pH 的平衡方程式
$\text{PtCl}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}^+ + 4\text{Cl}^- + \text{Pt}(\text{OH})_2$ (黄色)	4.29	$\text{pH} = 4.29 - 0.51\lg a_{\text{Pt}_6^{2-}} + 2\lg a_{\text{Cl}^-}$
$\text{PtCl}_5^- + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}^+ + 6\text{Cl}^- + \text{Pt}(\text{OH})_4$ (棕红色)	3.88	$\text{pH} = 3.88 - 0.25\lg a_{\text{Pt}_5^-} + 1.5\lg a_{\text{Cl}^-}$
$\text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}^+ + 4\text{Cl}^- + \text{Pd}(\text{OH})_2$ (褐色)	5.175	$\text{pH} = 5.175 - 0.5\lg a_{\text{Pd}_4^{2-}} + 2\lg a_{\text{Cl}^-}$
$\text{PdCl}_3^- + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}^+ + 6\text{Cl}^- + \text{Pd}(\text{OH})_4$ (深红色)	4.95	$\text{pH} = 4.95 - 0.25\lg a_{\text{Pd}_3^-} + 1.5\lg a_{\text{Cl}^-}$
$\text{RhCl}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}^+ + 6\text{Cl}^- + \text{Rh}(\text{OH})_3$ (黑色胶状)	6.45	$\text{pH} = 6.45 - 0.33\lg a_{\text{Rh}_3^-} + 2\lg a_{\text{Cl}^-}$
$\text{RhCl}_2^- + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}^+ + 6\text{Cl}^- + \text{Rh}(\text{OH})_4$ (绿色)	6.05	$\text{pH} = 6.05 - 0.25\lg a_{\text{Rh}_2^-} + 1.5\lg a_{\text{Cl}^-}$
$\text{IrCl}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}^+ + 6\text{Cl}^- + \text{Ir}(\text{OH})_3$ (绿色)	2.637	$\text{pH} = 2.637 - 0.33\lg a_{\text{Ir}_3^-} + 2\lg a_{\text{Cl}^-}$
$\text{IrCl}_2^- + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}^+ + 6\text{Cl}^- + \text{Ir}(\text{OH})_4$ (蓝黑色)	-1.58	$\text{pH} = -1.58 - 0.25\lg a_{\text{Ir}_2^-} + 1.5\lg a_{\text{Cl}^-}$

3 新工艺试验结果

试验表明,氯化法可将粗铂钯粉有效溶解,基本无不溶渣。从表4可以看出,与表1铂钯精矿氯化液的元素浓度相比,粗铂钯粉的氯化液中铂钯的浓度提升了近20倍,而Te、Se、Cu等杂质的浓度大幅降低,说明本工艺具有更好的脱杂效果。通过以上工艺流程,进行处理萃钯余液的含铂料液,产出海绵铂品位达到了国标SM-Pt 99.99的要求,精炼过程铂直收率可达到95%~98%,生产中间过程的料液主要元素如表4所示。

表4 反应过程中间料液的主要成分

Table 4 Main components of intermediates

	/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)							
样品名称	Au	Ag	Pt	Pd	Rh	Ru	Ir	Pb
氯化溶铂液	0.002	0.008	61.32	2.59	0.37	0.012	0.026	0.110
水解后液	0.001	0.002	58.61	0.11	0.011	0.011	0.028	0.004
沉钯后液	0.001	0.002	58.25	0.003	0.006	0.008	0.023	0.030
沉铂后液	0.001	0.002	1.16	0.001	0.001	0.001	0.002	0.005
还原后液	0.001	0.001	0.081	0.001	0.001	0.001	0.002	0.005

4 结论

1)针对杂质含量较高的低品位含铂料液,采用“氯化铵沉铂→氯化溶解→水解除杂→酮肟除钯→氯化铵沉铂→甲醛还原→硝酸洗涤→高纯海绵铂”的精炼新工艺,避免了使用氯铂酸铵煅烧、王水溶解等操作,克服了赶硝不彻底造成海绵铂中钯超标等一系列问题。

2)新工艺利用水溶液氯化法溶解和氯化铵沉铂方法,有效地对贵金属进行富集,通过对氯铂酸铵的再次氯化造液,有效提高溶液中铂含量,为后续除杂精炼提供有利条件,其他铂族金属和其他贱金属能

得到有效脱除,对物料适应性广,操作简单,周期短。

3)新工艺产出的海绵铂产品质量高,精炼过程铂直收率可达到95%~98%。

参考文献

- [1] 胡意文,欧阳辉,王日,等.一种将溶液中铂钯富集的方法:20161017144.0[P].2016-07-20.
HU Y W, OUYANG H, WANG R, et al. A method of enriching platinum and palladium in solution: 20161017144.0[P].2016-07-20.
- [2] 花少杰,胡鹏举,布金峰.卡尔多炉处理高杂铜阳极泥的工艺改进[J].有色金属(冶炼部分),2020(2):45-48.
HUA S J, HU P J, BU J F. Technology improvement on treatment of copper anode slime with high impurity in Kaldor furnace[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(2):45-48.
- [3] 卢宜源,宾万达.贵金属冶金学[M].长沙:中南大学出版社,2004.
LU Y Y, BIN W D. Precious Metals Metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2004.
- [4] 王兴,崔家友,张善辉,等.从铂钯精矿中提取金、铂、钯工艺研究[J].中国资源综合利用,2015,33(7):20-23.
WANG X, CUI J Y, ZHANG S H, et al. Research on extraction of gold, platinum and palladium from palladium-platinum concentrate[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2015, 33(7):20-23.
- [5] 孙敬韬,黄绍勇,刘永平,等.一种从氯铂酸铵中分离提纯海绵铂的工艺:201910684678.9[P].2019-07-26.
SUN J T, HUANG S Y, LIU Y P, et al. A process for separation and purification of sponge platinum from ammonium chloroplatinate: 201910684678.9[P]. 2019-07-26.
- [6] 林志业.从镍磷铁(二次)阳极泥中提取铂钯试验[J].有色冶炼,1990,19(4):18-21.
LIN Z Y. Extraction of platinum and palladium from

- nickel-phosphorus-iron (secondary) anode slime [J]. Nonferrous Metallurgy, 1990, 19(4): 18-21.
- [7] 张钦发, 龚竹青, 陈白珍. 从铂钯精矿中提取金银铂钯的研究——铂钯精矿的预处理[J]. 矿冶工程, 2002, 22(2): 70-72.
ZHANG Q F, GONG Z Q, CHEN B Z. Investigation on extraction of Au, Pt and Pd: Pretreatment of the concentrate[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2002, 22(2): 70-72.
- [8] 张钦发. 从铜阳极泥分金钯后的铂精矿中提取分离铂钯金新工艺及萃取机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2007.
ZHANG Q F. Study on new technology and extraction mechanism of platinum and palladium from platinum concentrate after gold and palladium separation from copper anode slime [D]. Changsha: Central South University, 2007.
- [9] 刘时杰. 铂族金属矿冶学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
LIU S J. Mineralogy of Platinum Group Metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001.
- [10] 宋元宁. 水解法分离 Pt-Rh 及氯铂酸的制取[J]. 湿法冶金, 1998, 17(2): 39-41, 62.
SONG Y N. Preparation of separation of Pt-Rh and chloroplatinic acid by hydrolysis[J]. Hydrometallurgy of China, 1998, 17(2): 39-41, 62.