

粗铂氯化浸出工艺优化及实践

陈一恒^{1,2}

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

[摘要] 某企业以氯铂酸铵为原料, 采用水合肼还原-粗铂氯化浸出-氯化铵沉铂工艺精炼铂, 原有浸出工艺参数下铂浸出率小于70%, 导致铂直收率低。本文在原工艺基础上考察了反应温度、氯酸钠用量、盐酸浓度对铂浸出率的影响, 并进行了生产实践, 得到以下结论: 在反应温度90℃、氯酸钠加入量为粗铂粉重量的22%、盐酸浓度3.0 mol/L、搅拌速度450 r/min、液固比6:1、反应时间4 h的试验条件下, 缓慢加入氯酸钠, 铂浸出率可以达到92.5%; 生产实践表明该试验条件浸出效果良好且稳定, 铂浸出率维持在约92%, 远高于原工艺条件下的铂浸出率70%, 工艺优化效果良好; 生产中采用的反应釜槽体及搅拌装置等均为钛材, 精炼产生的废气和废水进入金精炼废气、废水处理系统, 达标后排放。

[关键词] 铂精炼; 粗铂; 氯化浸出; 浸出率; 防腐; 废气、废液处理

[中图分类号] TF833 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)06-0073-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.06.009

0 引言

近年来, 金属铂由于熔点高、催化活性高、导电性能好等一系列突出的理化性能, 被广泛应用于国防、电子、气体催化剂、医疗等领域, 特别是在催化剂应用上有着不可或缺的地位^[1-3]。我国铂金属资源匮乏, 铂族金属储量份额不足世界总储量的4/10 000, 且铂矿的品位低, 大部分以铜镍的伴生矿或共生矿的形式存在, 目前只能从铜、镍等金属冶炼过程产生的副产品中回收^[4-5]。

铜阳极泥是铜冶炼过程中的副产品之一, 含有一定量的有价元素, 如金、银、铂、钯、硒、碲等, 具有相当可观的回收效益。国内铜冶炼企业处理铜阳极泥多采用卡尔多炉熔炼-多尔合金电解-银阳极泥金银铂钯精炼工艺, 在金银精炼过程中铂族金属铂、钯以铂钯精矿(Pt 3.2%、Pd 20.0%)形式富集, 在对铂钯精矿进行钯提纯后, 得到铂提纯的原料粗氯铂酸铵。为获得高纯度的铂, 粗氯铂酸铵需要先精

制除杂。传统的氯铂酸铵精制工艺为王水溶解氯铂酸铵, 再加入盐酸脱硝处理, 反复溶解精炼, 整个过程作业时间长、辅料消耗大、能耗高、现场环境差^[6-7]。福建某铜冶炼公司通过采用水合肼还原-粗铂氯化浸出-氯化铵沉铂的新工艺有效改善了这些缺点^[9]。然而新工艺在生产实践中, 存在粗铂浸出率低的问题, 部分铂存留在浸出渣, 降低了铂的直收率与外售附加值。为了提高粗铂浸出率, 本文考察了反应温度、氯酸钠用量、盐酸浓度对粗铂氯化浸出率的影响, 以优化浸出参数, 提高铂浸出率与直收率, 为贵金属铂的回收、提纯提供技术支撑。

1 工艺流程

粗铂氯化浸出工艺流程见图1。

将氯铂酸铵加水浆化后加氨水调节pH值至3.0~4.0, 温度控制在50~70℃, 缓慢加入水合肼进行还原, 反应结束, 对溶液进行过滤, 滤渣为粗铂; 然后将粗铂进行浆化, 控制液固比6:1, 设备转速450 r/min, 加入盐酸至酸浓度达到约24 mol/L, 进行升温反应, 在约80℃温度下加入氯酸钠(粗铂量20%)反应4 h, 进行过滤, 滤液进行后续精炼提纯。在该浸出条件下, 铂浸出率低, 导致铂的直收率低, 降低了铂的经济效益, 需要对浸出过程进行优化。

氯化浸出过程, 粗铂中的铂和钯单质在氯酸钠

[收稿日期] 2022-08-12

[作者简介] 陈一恒(1978—), 男, 河南襄城人, 硕士, 工程师, 从事稀贵金属冶炼技术和管理工作。

[引用格式] 陈一恒. 粗铂氯化浸出工艺优化及实践[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(6): 73-77.

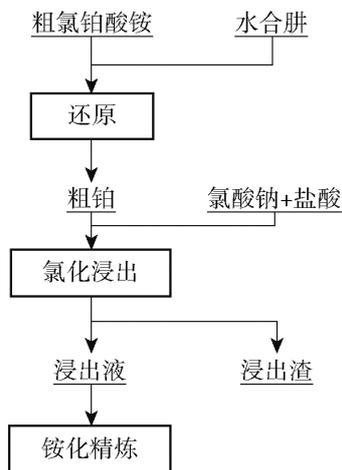
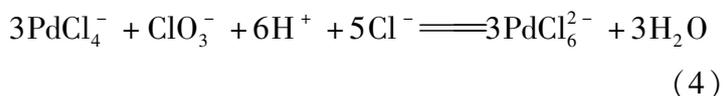
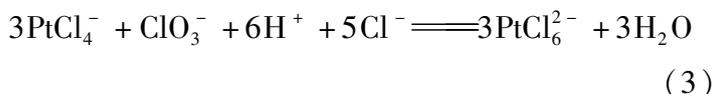
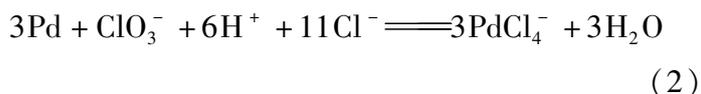
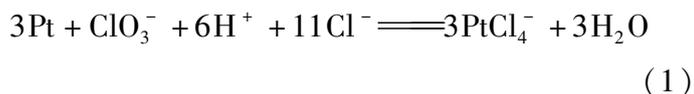


图1 粗铂氯化浸出工艺流程

Fig. 1 Chlorination leaching process of crude platinum

和盐酸的共同作用下溶解,生成氯亚铂酸、氯亚钯酸、氯铂酸和氯钯酸,具体反应方程式(1)~(4)。



2 试验介绍

2.1 试验原料及试剂

2.1.1 原料

本试验使用的粗铂由粗氯铂酸铵经水合肼还原制备,粗氯铂酸铵取自福建某铜冶炼公司稀贵厂铂钯精炼工序。粗铂的成分如表1所示。

表1 粗铂成分表

Table 1 Chemical composition of crude platinum

元素	Pt	Pd	Au	Ag	Cu	Pb	Se	Te
含量	42.47	51.23	0.75	0.11	0.06	1.59	2.22	2.80

2.1.2 试剂

1) 氯酸钠,分析纯,浓度 $\geq 99.0\%$,西陇科学股份有限公司。

2) 盐酸,分析纯,浓度 $36\% \sim 38\%$,西陇科学股份有限公司。

2.2 试验设备及仪器

1) LabTech-Mini40A 数显加热器。厂家为谱焰实业(上海)有限公司,主要用于试验过程加热。

2) JJ-1 型精密增力电动搅拌器。厂家为常州天瑞仪器有限公司,主要用于试验过程搅拌。

3) SHZ-D 型水循环真空泵。厂家为杭州旌斐仪器科技有限公司,主要用于固液分离抽真空。

4) 其他仪器。抽滤瓶(2 500 mL)、玻璃烧杯(250 mL、500 mL、1 000 mL)、玻璃棒(直径6 mm,长20 cm)等玻璃仪器若干。

2.3 试验方法

由于生产中实际生产设备转速固定,现场运作效率确定了固液比以及反应时间,因而在现阶段研究中,暂不对固液比、搅拌速度以及反应时间进行研究分析。

称取一定量的粗铂粉置于烧杯中,加入一定浓度的盐酸,控制液固比6:1,烧杯置于水浴锅中,在一定反应温度下缓慢加入氯酸钠,搅拌,转速450 r/min,反应时间4 h。待反应结束后过滤,烘干滤渣并称重。计算铂浸出率。

2.4 分析及计算

渣的分析方法:以王水溶解滤渣后,采用 Intrepid II XSP 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定液中元素含量。

浸出率计算见式(5)。

$$\text{粗铂浸出率}(\%) = \frac{[\text{反应前渣中铂金属量} - \text{反应后渣中铂金属量}]}{\text{反应前渣中铂金属量}} \times 100\% \quad (5)$$

3 结果与讨论

3.1 反应温度对铂浸出率的影响

在搅拌速度450 r/min、液固比6:1、反应时间4 h、盐酸浓度2.0 mol/L、氯酸钠加入量为粗铂粉重量22%的条件下,设置反应温度分别为70℃、75℃、80℃、85℃、90℃,考察反应温度对铂浸出率的影响,结果如图2所示。

由图2可知,随着反应温度的增加,铂浸出率呈现先增大后减小的趋势,当反应温度为90℃时,浸出率达到最大值,为69.7%。这是由于 ClO_3^- 与 Cl^- 反应形成 Cl_2 ,具有氧化性的 Cl_2 有助于粗铂氯化浸出,随着温度升高,降低了反应活化能,铂的浸出率增加;当温度继续升高,达到95℃时,铂浸出率

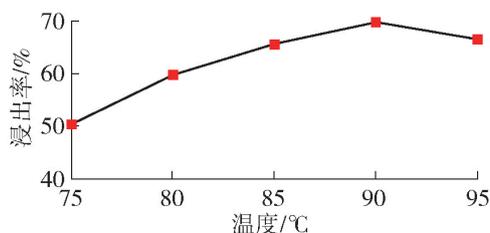


图2 不同反应温度对铂浸出率的影响

Fig. 2 Effect of different reaction temperature on the extraction rate of crude platinum

反而下降到 66.5%，这是因为温度升高会导致 Cl_2 和 HCl 挥发加剧，使溶液中的有效 $[\text{Cl}^-]$ 减少，从而降低了铂的浸出率。因此，反应温度取 90 °C 较为适宜。

3.2 氯酸钠加入量对铂浸出率的影响

在反应温度 90 °C、搅拌速度 450 r/min、液固比 6:1、反应时间 4 h、盐酸浓度 2.0 mol/L 条件下，设置氯酸钠加入量分别为粗铂粉重量的 16%、18%、20%、22%、24%，考察氯酸钠加入量对铂浸出率的影响，结果如图 3 所示。

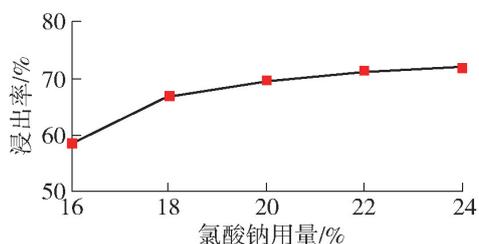


图3 不同氯酸钠加入量对铂浸出率的影响

Fig. 3 Effect of different sodium chlorate dosage on the extraction rate of crude platinum

由图 3 可得，随着氯酸钠的加入量不断增加，铂浸出率逐渐上升。当氯酸钠添加量为粗铂量的 20% 时，铂浸出率达到 69.7%；而当再增加氯酸钠量时，铂浸出率增长不明显。当添加量为粗铂量 22% 时，浸出率为 71.3%，增量 1.6%；当氯酸钠添加量为粗铂重量 24% 时，浸出率 71.9%，增量仅为 0.6%。氯酸钠的添加量 > 22% 时，虽然增加反应物的量有利于反应的进行，但是同样作为反应物的盐酸的量并未增加，导致铂浸出率增长不明显。因此单因素试验条件下，氯酸钠加入量为粗铂量的 22% 较为适宜。

3.3 盐酸浓度对铂浸出率的影响

在反应温度 90 °C、搅拌速度 450 r/min、液固比 6:1、反应时间 4 h、氯酸钠加入量为粗铂粉重量

22% 的条件下，设置盐酸浓度分别为 1.5 mol/L、2.0 mol/L、2.5 mol/L、3.0 mol/L、3.5 mol/L，考察盐酸浓度对铂浸出率的影响，结果如图 4 所示。

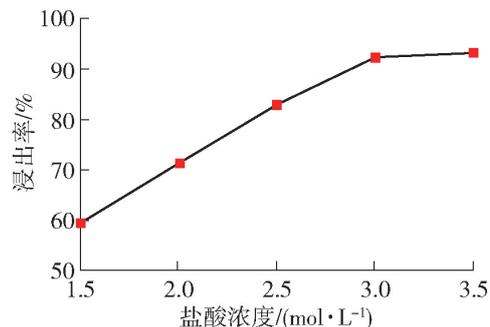


图4 不同盐酸浓度对铂浸出的影响

Fig. 4 Effects of different concentrations of hydrochloric acid on the extraction of crude platinum

由图 4 可知，随着盐酸浓度从 1.5 mol/L 逐渐增加，铂浸出率逐渐上升，当盐酸浓度为 3.0 mol/L 时，铂浸出率为 92.5%，而当盐酸浓度增加至 3.5 mol/L 时，铂浸出率约为 93.2%，达到最大，但增量仅为 0.7%。这是由于氯酸钠氯化浸出利用 ClO_3^- 在酸性条件与 Cl^- 反应形成 Cl_2 ，当盐酸浓度升高， $[\text{Cl}^-]$ 升高，促进了 Cl_2 的形成，使得铂浸出率增加；盐酸浓度 > 3.0 mol/L 时，由于溶液中的 ClO_3^- 浓度有限，生成的 Cl_2 增量降低，且随着反应的进行，粗铂不断被消耗，浸出率逐渐趋于稳定。综合考虑，反应过程中盐酸浓度控制在 3.0 mol/L 较为适宜。

后期工业试验中，同时增加氯酸钠与盐酸用量（氯酸钠增加至 24%，盐酸酸度提升至 3.5 mol/L），浸出率约为 93.9%，仅比原条件（氯酸钠 22%，盐酸浓度 3.0 mol/L）增加 1.4%，增加幅度小，基于生产实际条件以及成本考虑，盐酸浓度 3 mol/L、氯酸钠用量 22% 较为合适。

3.4 验证试验

将试验分析得到的较佳工艺条件：搅拌速度 450 r/min、液固比 6:1、反应时间 4 h、反应温度为 90 °C、氯酸钠加入量为粗铂粉重量 22%、盐酸浓度 3.0 mol/L，应用于粗铂氯化浸出生产中，结果见表 2。

由表 2 (1[#] ~ 3[#] 组试验数据) 结果可以看出，在该工艺条件下进行生产试验，粗铂氯化浸出效果良好，铂浸出率维持在 92% 左右。原有工艺条件试验结果显示，铂浸出率仅为 70%，主要原因在于原工艺反应条件如盐酸浓度、反应温度、氯酸钠用量等参数偏低，导致粗铂氯化浸出效果差。优化之后的工

表2 生产实践中铂浸出率

Table 2 The extraction rate of crude platinum in production practice

试验编号	反应前粗铂			反应后渣			浸出率/%
	重量/kg	铂品位/%	铂金属量/kg	重量/kg	铂品位/%	铂金属量/kg	
1 [#]	28	42.47	11.9	2.20	42.5	0.935	92.14
2 [#]	25	42.47	10.6	2.02	42.37	0.856	91.92
3 [#]	26	42.47	11	2.06	42.23	0.87	92.08
4 [#]	22	42.47	9.34	6.2	45.04	2.79	70.1

注:1[#]~3[#]组试验数据为优化工艺最优条件重复性试验结果;4[#]为工艺优化之前反应条件试验结果(反应温度 75 ℃、盐酸浓度为 1.5 mol/L、氯酸钠用量为粗铂重量 18%)。

艺,提高了铂在提纯过程的直收率,避免了铂在系统中以中间物料形式存在,提高了经济效益。

3.5 主要生产设备要求

由于粗铂需在盐酸体系下进行氯化浸出,工业化生产对设备有一定的防腐要求。主体设施参数如下所述。

1) 反应釜槽体。反应釜规格为 700 mm × 700 mm 的搅拌槽,搅拌槽底部为椭圆球底,带搅拌器;工作介质为盐酸、氯酸钠;工作压力为常压;工作温度为 25 ~ 100 ℃;加热方式为隔层蒸汽(0.6 MPa)加热,冷却方式为工艺水冷却;设备内衬材质要求为钛材;搅拌装置包括钛材搅拌桨、变频电机。

2) 真空过滤器。过滤器规格为 1 000 mm × 760 mm,椭圆球底,体积为 596 L,有效容积为 400 L,采用底端放液;工作介质为盐酸、氯酸钠;工作温度 < 90 ℃;工作压力 - 100 kPa;材质为 PE。

3) 真空泵。采用耐腐真空泵,功率 11 kW。

3.6 三废处理

粗铂氯化浸出为盐酸体系加热状态下进行反应,盐酸受热易挥发会产生少量的酸雾,氧化浸出液在精制处理后产生一定量的工业废水,氧化浸出渣返回铂钯精矿处理。在实际生产过程中,三废处置主要对该工艺废气、废水进行处理。由于粗铂处理量少,废气和废水不再单独处理,直接合并至金精炼系统集中处理。废气处置方式为在反应釜上侧连接通风管道,合并至金精炼区域主通风系统,进入碱液喷淋塔集中处置,达标外排。废水处置方式:铂精炼生产废水与金精炼废水合并经过亚硫酸氢钠还原沉淀铂钯等微量贵金属后,外排至铜冶炼废酸系统集中处置重金属,最后废水达标排放。

4 结论

针对粗铂氯化浸出率低的问题,本文考察了反应温度、氯酸钠用量、盐酸浓度对于粗铂氯化浸出率的影响,并进行了生产实践,得到以下结论。

1) 在反应温度 90 ℃、氯酸钠加入量为粗铂粉重量 22%、盐酸浓度 3.0 mol/L、搅拌速度 450 r/min、液固比 6:1、反应时间 4 h 的试验条件下,缓慢加入氯酸钠,铂浸出率可以达到 92.5%。

2) 在粗铂氯化浸出生产中,该试验条件浸出效果良好且稳定,浸出率维持在约 92%。

3) 工业化生产中,粗铂氧化浸出与精炼对设备有一定的防腐要求,工业三废主要对废气和废水进行处置,由于产生量小,可合并至金精炼区域废气、废水处理系统集中处置。

[参考文献]

- [1] 马思阅,马涛,胡琪,等. 三元铂钌碲合金纳米纤维用于高效持久的碱性氢气氧化电催化[J]. 中国科学:材料科学(英文版), 2022, 65(12): 3462 - 3469.
MA Siyue, MA Tao, HU Qi, et al. Ternary PtRuTe alloy nanofibers as an efficient and durable electrocatalyst for hydrogen oxidation reaction in alkaline media [J]. Science China (Materials), 2022, 65(12): 3462 - 3469.
- [2] 马肃,谢笑天,张刚,等. 离子液体萃取铂、钯和铑离子的研究进展[J]. 化学通报, 2021, 84(6): 530 - 534.
MA Su, XIE Xiaotian, ZHANG Gang, et al. Research progress in extraction of platinum, palladium and rhodium ions with ionic liquids[J]. Chemistry, 2021, 84(6): 530 - 534.
- [3] 牛慧婷,夏琛洋,黄磊,等. 一维铂基纳米结构氧还原电催化剂的设计与合成[J]. 催化学报, 2022, 43(6): 1459 - 1472.
NIU Huiting, XIA Chenfeng, HUANG Lei, et al. Rational design and synthesis of one-dimensional platinum-based nanostructures for oxygen-reduction electrocatalysis [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2022, 43(6): 1459 - 1472.

- [4] 潘从明,杨丽虹,闻译竣,等. 还原溶解法提纯铂[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(7): 43-47.
PAN Congming, YANG Lihong, WEN Yijun, et al. Purification technology of platinum by reduction dissolution[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2022(7): 43-47.
- [5] 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 Yanmin. QIN Bo, Research progress in platinum metal purification and recovery processes[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2021, 35(3): 92-98.
- [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, 4(6): 78-83.
SUN Jingtao, HUANG Shaoyong, CHEN Shanwen, et al, Study on preparation of high purity platinum from Pt-Pd concentrate[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2021, 4(6): 78-83.
- [7] 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, 4(2): 45-48.
HUA Shaojie, HU Pengju, BU Jinfeng. Technology improvement treatment of copper anode slime with high impurity in Kaldor furnace [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020, 4(2): 45-48.
- [8] 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 Sihong. Purification process and industrial design of platinum-palladium concentrate[J], 2021, 37(2): 16-19.

Optimization and practice of chlorination leaching process of crude platinum

CHEN Yiheng^{1,2}

(1. Zijin Copper Co. Ltd., Longyan 364204, China;

2. Fujian Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Copper Green Production and Associated Resources, Longyan 364204, China)

Abstract: An enterprise used ammonium chloroplatinate as raw material to refine platinum by hydrazine hydrate reduction-chlorination leaching of crude platinum-platinum precipitation with ammonium chloride. Under the original leaching parameters, the leaching rate of platinum was less than 70%, resulting in low direct yield of platinum. In this paper, the effects of reaction temperature, sodium chlorate dosage and hydrochloric acid concentration on the leaching rate of platinum were investigated. The production practice was carried out and the following conclusions were obtained. Under the experimental conditions of reaction temperature 90 °C, sodium chlorate dosage 22% of the weight of crude platinum powder, hydrochloric acid concentration 3.0 mol/L, stirring speed 450 r/min, liquid-solid ratio 6:1 and reaction time 4 h, the leaching rate of platinum can reach 92.5% by adding sodium chlorate slowly. The production practice shows that the leaching effect is good and stable under the experimental conditions. The platinum leaching rate is maintained at about 92%, which is much higher than the platinum leaching rate of 70% under the original process conditions. The process optimization effect is good. The reaction kettle tank and stirring device used in the process are all titanium materials. The waste gas and wastewater produced enter the gold refining waste gas and wastewater treatment system, and are discharged after reaching the standard.

Key words: platinum refining; crude platinum; chlorination leaching; leaching rate; preservation; wastes treatment