

从硝酸工业过滤器回收铂族金属的工艺研究

杨桂生¹, 王欢², 赵雨², 李勇², 陈明军², 贺小塘², 吴喜龙^{2*}

(1. 昆明冶金高等专科学校 冶金材料学院, 昆明 650033; 2. 贵研资源(易门)有限公司, 云南 玉溪 651100)

摘要: 研究了硝酸工业铂回收过滤器中铂族金属回收工艺。通过预处理、化学溶解、分子识别分离铑、化学沉淀等过程, 实现了铂族金属的高效回收。对溶解过程的影响因素进行了探索和优化, 试验了分子识别技术从复杂原料中优先提纯铑。在优化条件下, 铂、钯和铑的回收率分别为 97.20%、98.13%和 92.63%。

关键词: 冶金技术; 铂回收过滤器; 铂族金属; 回收; 分子识别技术

中图分类号: TF841.8, TF833 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)03-0039-04

Study on Recovering of Platinum Metals from Recovery Filter in Nitric Acid Industry

YANG Guisheng¹, WANG Huan², ZHAO Yu², LI Yong², CHEN Mingjun², HE Xiaotang², WU Xilong^{2*}

(1. Faculty of Metallurgy and Material, Kunming Metallurgy College, Kunming 650033, China;

2. Sino-Platinum Metals Resources (Yimen) Co. Ltd., Yuxi 651100, Yunnan, China)

Abstract: The recovery process of platinum group metals in platinum recovery filter in nitric acid industry was studied. Through pretreatment, chemical dissolution, molecular identification rhodium separation, chemical precipitation, etc., high-efficiency recovery of platinum group metals was realized. The factors affecting the dissolution process were explored and optimized, and the molecular recognition technology was tested to purify rhodium preferentially from complex raw materials. Under optimized conditions, the recoveries of platinum, palladium and rhodium were 97.20%, 98.13% and 92.63%, respectively

Key words: metallurgical technology; platinum recovery filter; platinum group metals; recovery; molecular recognition technology

硝酸是重要的化工原料, 是制造化肥、塑料、染料和炸药等化工产品的重要原料, 广泛应用于化肥工业、农业、化学工业、国防工业、无机化工产品、化纤和冶金工业等^[1]。铂、钯、铑是氨氧化制硝酸过程优良的催化材料, 氨氧化反应压力为 0.1~1.0 MPa, 反应温度为 780~950℃, 在此热力条件下, 铂、钯和铑氧化会生成挥发性氧化物 PtO₂、PdO、Rh₂O₃, 造成催化材料的损失^[2-3]。

我国硝酸工业每年铂族金属催化材料的使用量为 10~12 吨, 估计每年挥发损失的铂族金属约 1~2 吨, 价值巨大。目前, 硝酸工厂多数在热交换器后面气体管路上安装铂回收过滤器, 过滤、吸附气体

中夹带的铂族金属, 减少铂族金属的损耗, 降低催化剂成本^[4]。

本文以硝酸工业铂回收过滤器为研究对象, 采用预处理、化学溶解、分子识别分离铑、化学沉淀等过程回收铂钯铑, 试验用分子识别方法从复杂原料中优先提纯铑的技术。

1 实验部分

1.1 实验原料

回收过滤器由骨架材料和捕集材料组成。骨架材料起支撑作用, 支撑着捕集材料, 多孔疏松的捕

收稿日期: 2019-01-25

基金项目: 云南省科技人才和平台计划项目(2017HC029)

第一作者: 杨桂生, 男, 副教授, 研究方向: 冶金及金属材料。E-mail: 233234594@qq.com

*通讯作者: 吴喜龙, 男, 高级工程师, 研究方向: 贵金属冶金技术研究及应用。E-mail: 291283488@qq.com

集材料能捕集回收尾气中的铂族金属颗粒。

回收过滤器经过 6~8 个月的使用后, 由于捕集材料破损、孔隙堵塞, 可能影响铂族金属回收效果, 可以利用硝酸厂停车检修机会拆卸铂回收过滤器。采用物理方法剥离骨架材料和捕集材料, 骨架材料重新安装捕集材料后成为新的铂回收过滤器, 返回硝酸厂继续捕集回收铂族金属, 剥离下来的捕集材料由贵金属回收厂处理, 回收铂族金属。

本研究使用的主要原料是某硝酸厂剥离的捕集材料, 球磨至 40 目取样, 主体成分采用 X 射线荧光光谱(XRF)分析, 铂族金属元素采用 ICP-AES 定量分析, 结果如表 1。

表 1 原料成分分析(质量分数)

Tab.1 Raw material components (mass fraction) /%			
成分	含量/%	成分	含量/%
SiO ₂	54	TiO ₂	2
CaO	18	NaO	1
Al ₂ O ₃	15	Pt	1.57
MgO	3	Pd	3.85
B ₂ O ₃	3	Rh	0.57

1.2 试剂与设备

主要试剂: 分析纯盐酸、分析纯硝酸、分析纯氢氧化钠、分析纯水合肼、去离子水, 铑分子识别材料 SuperLig[®]190 由贵研铂业股份有限公司提供。

主要设备: 5000 mL 玻璃反应器、分子识别柱、抽滤瓶及漏斗、马弗炉。

1.3 工艺流程

从硝酸工业铂回收过滤器中回收铂族金属主要有物理剥离、预处理、化学溶解、分子识别分离铑、化学沉淀分离提纯铂和钯等流程。工艺流程如图 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 预处理

捕集材料中的铂族金属铂钯铑化学性质稳定, 而且存在氧化, 酸不易溶解, 需要先将铂钯铑的氧化物还原。取 500 g 球磨后的原料, 铂族金属含量为铂 1.57%、钯 3.85%、铑 0.57%, 含铂 7.85 g、钯 19.25 g, 铑 2.85 g, 在玻璃反应器内加水 1500 mL, 开启搅拌后缓慢加入原料 500 g, 再加入氢氧化钠

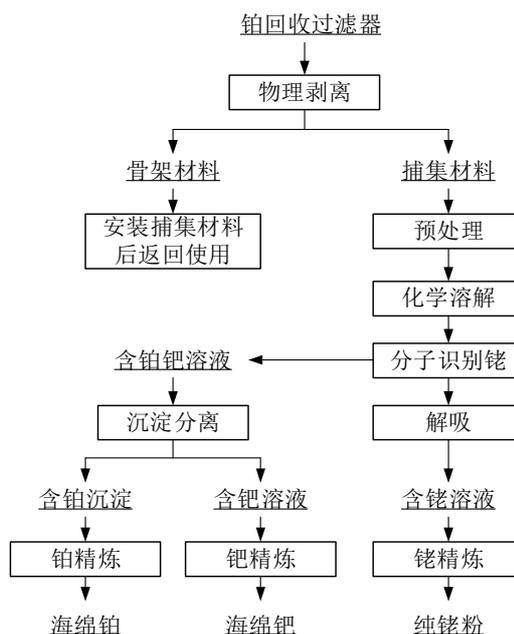


图 1 从铂回收过滤器中回收铂族金属的工艺流程

Fig.1 Flow chart of recovering platinum group metals from platinum recovery filters

50 g、水合肼 50 mL, 加热至 90℃, 保温 1 h, 停止加热, 冷却过滤, 滤饼用水洗涤至 pH 值小于 8。

2.2 化学溶解

将预处理过的物料放入玻璃反应器中, 搅拌加入盐酸和硝酸(1:3), 升温至 95℃, 加热保温反应, 冷却后过滤, 滤饼用水洗涤 3 次, 滤液及滤饼洗水合并。将溶液返回玻璃反应器中浓缩赶硝至溶液体积小于 1 L。滤饼用马弗炉在 500℃焙烧 2 h, 取样分析, 以渣中铂族金属的量反推计算原料中铂族金属的溶解率。考察王水用量、保温时间等重要参数对铂族金属溶解率的影响, 结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出, 保温时间对铂族金属的溶解率至关重要。可能是铂族金属的化学性质相对稳定, 反应速度慢, 铑的溶解率和溶解速度也是 3 个金属元素中最低的, 也从侧面验证了铑比铂、钯更难溶解^[5]。王水用量到达 1500 mL 后, 铂族金属的溶解率已经趋于稳定。

经实验考察, 原料投料 500 g, 王水用量达到 1500 mL、保温 2 h 条件下, 溶解渣重 443.5 g, 渣率 88.7%, 渣中铂族金属含量为铂 0.013%、钯 0.017%、铑 0.037%, 铂族金属的溶解率为铂 99.26%、钯 99.61%、铑 94.25%。

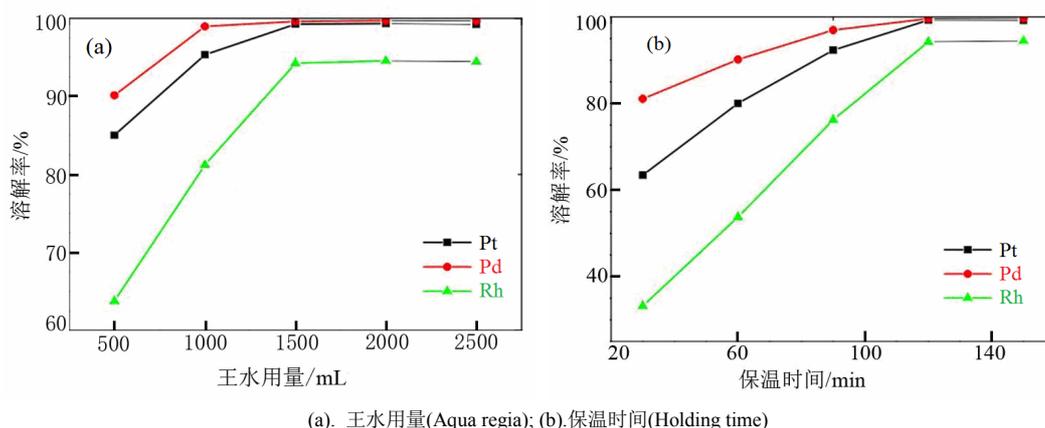


图2 化学溶解(95°C)过程条件实验结果 Fig.2 Conditional experimental results of chemical dissolution process (95°C)

2.3 分子识别分离提纯铑

铂族金属有相似的化学特性使得铂族金属相互分离很困难,利用铂族元素不同的氧化态和反应动力学进行铂族金属之间的相互分离,常采用化学沉淀、溶剂萃取等方法进行分离。由于铑的化学性质特殊,传统的精炼过程中,通常放在流程的最后回收,因此铑的生产周期一般较长,价格波动风险也较大^[5]。铑分子识别技术能从复杂料液中高选择性吸附铑,降低铑的分散,提高铑的回收率,大大缩短了铑的生产流程,降低了风险,这也是分子识别技术分离铑的最大优势^[6-7]。优先分离铑后,没有铑的干扰,铂钯的分离和提纯难度大大降低,也有利于提高铂钯的回收率。

用盐酸和水调整溶液的酸度,控制溶液的 H^+ 浓度约 6 mol/L,溶液体积为 5000 mL,铂族金属的浓度为铂 1.558 g/L、钯 3.834 g/L、铑 0.538 g/L,通入氯气调整溶液的氧化还原电位大于 850 mV。

将 80 g 铑识别材料 SuperLig[®]190 装入 100 mL 的分离柱中,3 根分离柱串联。将调整电位的溶液流过铑分子识别柱,控制流速 30 mL/min,溶液进料完毕后用 500 mL 浓度为 4 mol/L 的盐酸溶液清洗分离柱,尾液和洗液合并取样检测,铑的浓度小于 0.001 g/L。

盐酸清洗后,用 300 mL 浓度为 4 mol/L 的氯化钾溶液解吸铑,得到 K_3RhCl_6 解吸液。向解吸液中加入 NaOH 溶液调整至 pH 值大于 10,铑水解生成 $Rh_2O_3 \cdot xH_2O$ 沉淀。过滤后将沉淀物烘干,通氢还原得到 2.64 g 海绵铑粉。经光谱分析,铑粉中杂质含量符合国标 99.95% 要求。从溶液到铑粉过程,铑的回收率为 98.14%。

2.4 铂钯分离

分离铑后的铂钯溶液采用经典的铵盐沉淀技术

分离铂、钯^[7-8],然后经过进一步精制提纯,得到海绵铂 7.63 g、海绵钯 18.89 g。铂、钯产品经光谱分析,杂质含量符合国标中 99.95% 纯度要求。从溶解液到产品,铂的回收率为 97.95%、钯的回收率为 98.59%。

2.5 铂族金属回收率

500 g 原料中含铂 7.85 g、钯 19.25 g、铑 2.85 g,最终得到产品铂 7.63 g、钯 18.89 g、铑 2.64 g,全过程铂族金属回收率为铂 97.20%、钯 98.13%、铑 92.63%。

3 结语

1) 采用预处理、溶解、分子识别、沉淀分离等手段实现了硝酸工业铂回收过滤器中铂、钯和铑的高效回收,有利于推动铂回收过滤器的推广应用,降低硝酸生产中铂族金属催化剂的损耗。

2) 在优化条件下,过滤器中铂、钯和铑的回收率分别大于 97%、98% 和 92%。

3) 分子识别材料 SuperLig[®]190 对铑的选择性高,不仅大大缩短了铑的分离提纯生产周期,而且有利于提高铑的回收率,在铂钯铑的分离提纯领域具有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] 赛兴鹏,王开军,杨宏强,等.硝酸工业用铂合金催化网技术进展[J].工业催化,2008,16(6):1-6.
SAI X P, WANG K J, YANG H Q, et al. Latest advances in platinum alloy catalyst gauzes for nitric acid production[J]. Industrial catalysis, 2008, 16(6): 1-6.
- [2] 宁远涛.硝酸工厂铂合金催化网的铂耗[J].贵金属,2018,39(1):9-15.

- NING Y T, Platinum loss from platinum alloy catalyst gauzes in nitric acid plants[J]. *Precious metals*, 2018, 39(1): 9-15.
- [3] 贺小塘, 赵雨, 王欢, 等. 铂族金属催化网在硝酸工业中的应用[J]. *贵金属*, 2014, 35(S1): 158-162.
- HE X T, ZHAO Y, WANG H, et al. Application of platinum group metals catalysts in nitric acid industry[J]. *Precious metals*, 2014, 35(S1): 158-162.
- [4] 刘飞, 吴立生, 王磊, 等. 铂回收装置: CN201120330136.0[P]. 2011-09-05.
- LIU F, WU L S, WANG L, et al. Platinum recovery unit: CN201120330136.0[P]. 2011-09-05.
- [5] 贺小塘. 铑的提取与精炼技术进展[J]. *贵金属*, 2011, 32(4): 72-78.
- HE X T. Development of rhodium separation and refining technology[J]. *Precious metals*, 2011, 32(4): 72-78.
- [6] 贺小塘, 韩守礼, 吴喜龙, 等. 分子识别技术在铂族金属分离提纯中的应用[J]. *贵金属*, 2010, 31(2): 53-56.
- HE X T, HAN S L, WU X L, et al. Application of molecular recognition technology in platinum group metals refining process[J]. *Precious metals*, 2010, 31(2): 53-56.
- [7] 贺小塘, 郭俊梅, 王欢, 等. 中国的铂族金属二次资源及其回收产业化实践[J]. *贵金属*, 2013, 34(2): 82-89.
- HE X T, GUO J M, WANG H, et al. Reviews of platinum group metals secondary resource and recycling industries in China[J]. *Precious metals*, 2013, 34(2): 82-89.
- [8] 朱文革. 从合成硝酸氧化炉灰及酸泥中回收铂钯铑工艺研究[J]. *中国资源综合利用*, 2016, 34(7): 22-24.
- ZHU W G. Study on recovery of platinum, palladium and rhodium from synthetic nitric acid oxidation furnace ash and acid sludge[J]. *China resources comprehensive utilization*, 2016, 34(7): 22-24.

【上接第38页】

- [15] 孟宇群, 吴敏杰, 宿少玲, 等. 难浸金矿常温常压强化碱浸预处理新工艺[J]. *有色金属*, 2003, 55(1): 43-47.
- MENG Y Q, WU M J, SU S L, et al. Intensified alkaline leaching pretreatment of refractory gold ore at ambient temperature and atmosphere pressure[J]. *Nonferrous metals*, 2003, 55(1): 43-47.
- [16] 孟宇群. 难浸砷金精矿的碱性常温常压预氧化[J]. *贵金属*, 2004, 25(3): 1-5.
- MENG Y Q. Alkaline pre-oxidation for refractory gold arsenosulfide concentrates under normal temperature and pressure[J]. *Precious metals*, 2004, 25(3): 1-5.
- [17] 孟宇群, 吴敏杰, 宿少玲, 等. 难浸含砷金精矿的碱性常温常压强化预氧化工艺工业化研究[J]. *黄金*, 2004, 25(2): 26-31.
- MENG Y Q, WU M J, SU S L, et al. Study on commercially intensified alkaline pre-oxidation of arsenic-bearing refractory gold concentrate in normal temperature and pressure[J]. *Gold*, 2004, 25(2): 26-31.
- [18] 孟宇群, 代淑娟, 刘德军, 等. 某金矿石浸渣浮选精矿预氧化及氰化提金研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2007, 30(1): 17-19.
- MENG Y Q, DAI S J, LIU D J, et al. Preoxidation and cyanidation study on floatation concentrates of cyanide leaching residue of a gold ore[J]. *Nonferrous metal (Metallurgy)*, 2007, 30(1): 17-19.
- [19] 孟德铭, 宿少玲. 某高砷难溶金矿石浸出特性试验研究[J]. *黄金*, 2014, 35(5): 51-54.
- MENG D M, SU S L. Experimental research on leaching characteristics of one high arsenic-containing indissoluble gold ore[J]. *Gold*, 2014, 35(5): 51-54.