

银阳极泥硝酸浸出液中铂和钯的还原富集

王俊娥¹, 袁水平², 张焕然², 吴健辉¹, 张永锋², 林泓富¹

(1. 紫金矿业集团股份有限公司, 福建 上杭 364200; 2. 紫金铜业有限公司, 福建 上杭 364200)

摘要: 银阳极泥在硝酸浸出时, 大部分铂和钯会进入溶液, 最终返回熔炼系统, 铂钯直收率因此偏低。研究了亚硫酸氢钠还原沉淀硝酸浸出脱银液中铂和钯的工艺条件。结果表明, 还原剂用量、硝酸浓度、反应温度和时间均对铂和钯沉淀率有影响。在优化条件下, 铂和钯的沉淀率分别可达到99.5%和99.7%, 所得精矿中铂和钯含量分别为1.70%和13.59%。

关键词: 有色金属冶金; 银阳极泥; 硝酸浸出; 铂; 钯; 还原

中图分类号: TF833, TF836 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)03-0001-04

A Study on the Process of Recovering Platinum-Palladium from the Nitric Acid Leaching Solution of Silver Anode

WANG June¹, ZHONG Shuiping², ZHANG Huanran², WU Jianhui¹, ZHANG Yongfeng², LIN Hongfu¹

(1. Zijin Mining Group Company, Shanghang 364200, Fujian, China; 2. Zijin Copper Company, Shanghang 364200, Fujian, China)

Abstract: Most of platinum and palladium will go into the solution along with silver during the leaching of silver anode slime by nitric acid, resulting in low recovery efficiency of platinum and palladium. In the present study aiming at improving the recovery of platinum and palladium, sodium bisulfite was used to reduce platinum and palladium from the leaching solution before it was submitted to the purification treatment for silver. The conditions for reducing platinum and palladium, such as the amount of sodium bisulfite, concentration of nitric acid, reduction temperature and time, was investigated and optimized. Under the given conditions, the reduction rate can reach 99.5% for Pt and 99.7% for Pd. The content of Pt and Pd in the reduction slag is 1.70% and 13.59%, respectively.

Key words: nonferrous metallurgy; silver anode slime; nitric acid leaching; platinum; palladium; reduction

铂、钯凭借优良的物理化学性能, 被广泛应用于国防、军工、科技、电子等领域, 在国民经济中起着非常重要的作用。由于铂钯原生贵金属矿床并不多见, 因此铂钯多作为铜、镍等大宗产品的副产物回收^[1-2]。铜火法冶炼企业一般采用铜阳极泥生产金、银、铂、钯等贵金属^[3-4], 现行先进工艺流程是阳极泥经常压或高压酸浸脱铜除杂, 除杂后阳极泥经卡尔多炉熔炼得到朵尔合金, 浇铸成银阳极板, 电解得到银粉^[5]; 银电解阳极泥经分金-还原, 得到产品金; 金还原后液进行铂钯深度还原提取^[6-7]。

紫金铜业稀贵厂现有年处理 2500 吨铜阳极泥

的卡尔多炉熔炼系统, 铂钯系采用上述工艺, 于回收金、银后富集提取。工业应用实践显示, 金银冶炼系统铂钯直收率低(仅 26%左右), 产品铂钯含量低($\omega(\text{Pt})=0.3\%$ 、 $\omega(\text{Pd})=10\%$)。后经详细元素跟踪, 发现大部分铂钯在银阳极泥硝酸浸出时便转移至溶液中, 经脱银净化处理后又返回卡尔多炉熔炼系统“稀释”, 不仅影响铂钯直收率, 且增加冶炼成本, 直接影响企业经济效益。因此, 开展银阳极泥硝酸浸出液中铂钯还原回收技术研究对铂钯高效回收富集意义重大。

鉴于存在的问题^[8], 本文研究了银电解阳极泥

收稿日期: 2016-09-26

基金项目: 福建省区域发展项目(2015H4017)。

第一作者: 王俊娥, 女, 硕士研究生, 工程师, 研究方向: 有色金属冶金工艺优化及二次资源综合回收。E-mail: wangjune07@163.com

硝酸浸出液中铂钯的回收, 考察还原条件对回收率的影响, 完善铜冶炼过程伴生稀散稀贵金属综合回收系统提供技术支持。

1 实验部分

1.1 实验原理

原铂钯回收工艺为: 银阳极泥氯化浸金, 同时铂钯也随金一同进入溶液, 浸出液亚钠还原回收金粉, 还原后液深度还原提取铂钯。金还原过程中铂钯会进入金粉, 使得稀贵金属物料在流程中不断富集循环, 不利于有价金属高效回收。

银阳极泥硝酸浸出过程中, 由于硝酸浓度较高 (>200 g/L), 85%以上的铂和钯在该工序中进入脱银液。经氯化分银后铂、钯仍以离子态稳定存在 (PdCl_4^{2-} 、 PtCl_6^{2-}), 本研究采用亚硫酸氢钠(NaHSO_3)作还原剂, 在酸性条件下与酸作用生成 SO_2 , SO_2 将 PdCl_4^{2-} 、 PtCl_6^{2-} 还原为单质态金属, 得到富铂钯精矿。

1.2 实验原料

紫金铜业有限公司稀贵厂银阳极泥采用硝酸浸出, 浸出液采用氯化钠沉淀回收银。本研究实验原料为硝酸浸出脱银液, 来自稀贵厂银阳极泥处理工段。原料主要成分见表 1。

表 1 硝酸浸出脱银液成分

Tab.1 The composition of the leaching solution (g/L)							
元素	Ag	Pd	Pt	Te	Cu	Bi	HNO_3
含量	0.05	3.41	0.43	0.57	0.09	0.88	20

由表 1 可知, 实验原料中目标元素钯和铂的含量分别为 3.41 和 0.43 g/L, 主要杂质元素铋和碲的含量分别为 0.88 和 0.57 g/L, 其他杂质元素含量较少。银阳极泥硝酸浸出过程必须保证硝酸过量, 所以浸出液及脱银后液中仍有部分游离硝酸, 本次实验原料硝酸浓度为 20 g/L。

1.3 实验设备及试剂

实验设备包括 SHJ-6 型恒温水浴磁力搅拌器, SHZ-D 型水循环真空过滤器, 四口烧瓶等实验室常用器皿。实验试剂亚硫酸氢钠、氢氧化钠等均为常规分析纯试剂, 用蒸馏水分别配制成 100 g/L 的亚硫酸氢钠溶液和 50 g/L 的氢氧化钠溶液。

1.4 实验方法

还原实验均在恒温水浴磁力搅拌器中进行。将

定量脱银液置于四口烧瓶中, 加入氢氧化钠溶液调节溶液硝酸浓度至既定值, 再缓慢加入既定量亚硫酸氢钠, 开启搅拌, 调节温控系统加热。待温度达到设定温度后开始计时, 实验过程控制温度误差 $\pm 2^\circ\text{C}$ 、搅拌速度 400 r/min。沉淀结束后, 过滤, 滤渣于 65°C 烘干, 分别记录溶液体积及渣重。

1.5 测定和计算

采用美国热电元素公司的 Intrepid II XSP 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)分析溶液成分。固体产物经王水溶解后同样用 ICP-AES 测定。

对溶液及滤渣中铂、钯等元素进行成分分析, 以溶液测定结果计算金属还原沉淀率。

2 结果与讨论

2.1 亚硫酸氢钠用量对沉淀率的影响

取 5 份相同体积的硝酸浸出脱银液, 控制反应温度为 70°C , 硝酸浓度为 10 g/L, 分别缓慢加入理论用量 1~5 倍的亚硫酸氢钠, 搅拌反应 2 h。还原剂亚硫酸氢钠用量对铂钯沉淀率(R)的影响如图 1 所示。

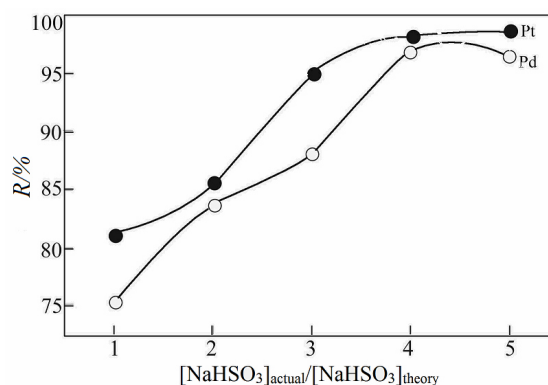


图 1 亚硫酸氢钠用量对沉淀率的影响

Fig.1 Effects of NaHSO_3 dosage on the precipitation rates

由图 1 可知, 随着还原剂用量增加, 铂钯的沉淀率逐渐提高; 尽管铂含量仅约为钯含量的 1/8, 但铂的沉淀率高于钯沉淀率, 说明在体系中铂更易被还原。当亚硫酸氢钠用量为理论量的 4 倍时, 铂、钯的沉淀率分别达到 98.3%和 96.9%, 再增加还原剂用量沉淀率变化不大。综合考虑沉淀效果和药剂成本, 选择适宜的亚硫酸氢钠用量为理论量的 4 倍。

2.2 硝酸浓度对沉淀率的影响

取 4 份相同体积的硝酸浸出脱银液, 控制反应温度为 70°C , 分别加入不同体积的氢氧化钠溶液调

整体系硝酸浓度为 20、15、10、5 和 1 g/L，缓慢加入理论用量 4 倍的亚硫酸钠，搅拌反应 2 h。酸度对铂钯沉淀率的影响如图 2 所示。

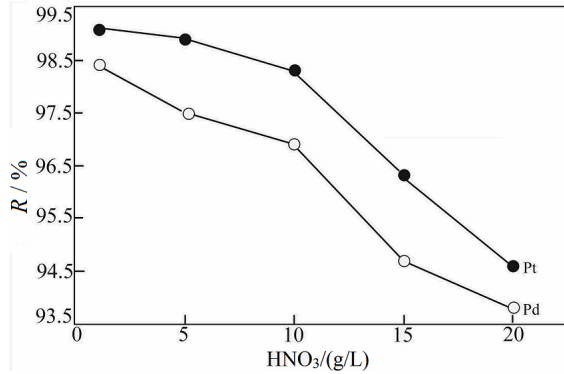


图 2 硝酸浓度对沉淀率的影响

Fig.2 Effects of HNO₃ concentration on the precipitation rates

由图 2 可知，体系中硝酸浓度越低，铂、钯的沉淀率越高；当硝酸浓度从 20 g/L 降至 10 g/L 时，铂和钯的沉淀率从 94.6%和 93.8%分别提高至 98.3%和 96.9%。考虑到再降低酸度，沉淀率提高的速率变慢，且调整酸度所需药剂成本较高，选择调整溶液硝酸浓度至 10 g/L 为宜。

2.3 反应温度对沉淀率影响

取 5 份相同体积硝酸浸出脱银液，在 50~90℃ 的不同温度条件下，控制体系酸度为 10 g/L，缓慢加入理论用量 4 倍的亚硫酸钠，搅拌反应 2 h。反应温度对铂钯沉淀率的影响如图 3 所示。

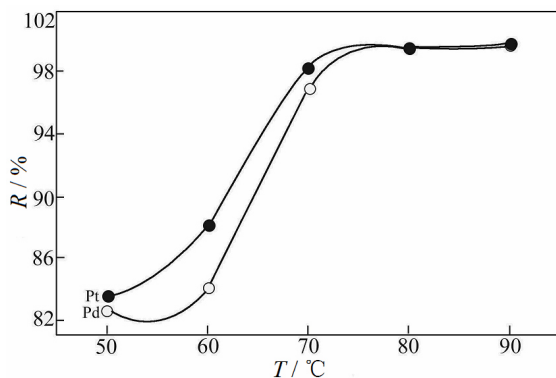


图 3 反应温度对沉淀率的影响

Fig.3 Effect of the reaction temperatures on the precipitation rates

由图 3 可知，反应温度对沉淀率的影响较显著，铂钯的沉淀率均随温度提高而提高。温度由 50℃ 提高至 80℃ 时，铂和钯沉淀率提高较快，由 83.4%和 82.6%分别提高至 99.5%和 99.6%；温度再升高时，

铂钯沉淀率变化不大。为保证铂钯还原沉淀完全，反应温度宜选择 80℃ 为宜。

2.4 反应时间对沉淀率的影响

取 5 份相同体积硝酸浸出脱银液，在 80℃ 条件下，控制体系酸度为 10 g/L，缓慢加入理论用量 4 倍的亚硫酸钠，分别搅拌反应 0.5、1、1.5、2 和 3 h。反应时间对铂钯沉淀率的影响如图 4 所示。

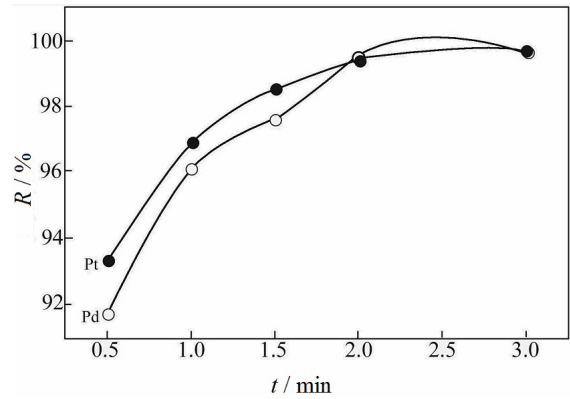


图 4 反应时间对沉淀率的影响

Fig.4 Effects of the reaction time on the precipitation rates

由图 4 可知，铂钯的沉淀率随时间延长呈缓慢增加趋势。反应时间由 0.5 h 增加至 2 h 时，铂和钯沉淀率由 93.3%和 91.7%分别提高至 99.5%和 99.6%；进一步延长反应时间，铂钯沉淀率变化不大。综合考虑，反应时间为 2 h。

2.5 验证实验

取 2 份 1 L 的硝酸浸出脱银液，在优化条件下，即亚硫酸氢钠为理论用量 4 倍、调整硝酸浓度至 10 g/L，80℃ 反应 2 h。平行实验结果如表 2 所列。

表 2 验证实验结果

Tab.2 Results of verification experiment

No.	还原后液浓度/(mg/L)		沉淀率/%	
	Pd	Pt	Pd	Pt
1	6.82	2.15	99.8	99.5
2	13.51	2.20	99.6	99.5

表 2 结果表明，铂钯还原沉淀率与单因素条件实验结果相吻合。在优化实验条件下，还原过程重现性好，铂钯的平均沉淀率分别为 99.5%和 99.7%。对验证试验所得铂钯精矿(滤渣)进行化学多元素分析，结果如表 3 所示。

表 3 两种工艺所得铂钯精矿成分对比

Tab.3 Comparison of the contents of platinum-palladium in the concentrates obtained by the two processes /%

元素	原工艺	本工艺
$\omega(\text{Pt})$	1.39	1.70
$\omega(\text{Pd})$	12.87	13.59
$\omega(\text{Ag})$	0.20	0.22
$\omega(\text{Cu})$	0.41	0.36
$\omega(\text{Bi})$	3.25	3.34
$\omega(\text{Te})$	2.09	2.18

由表 3 可知, 从硝酸浸出脱银液中还原沉淀的铂钯精矿中 Pt、Pd 含量分别为 1.7% 和 13.59%, 较原工艺所得铂钯精矿品位稍高; 其他主要杂质含量与原工艺所得产品相差不大, 对后续铂钯精炼工艺不会造成明显影响。

3 结论

1) 采用亚硫酸氢钠可以还原富集银阳极泥硝酸浸出脱银液中的铂钯, 还原剂用量、硝酸浓度、反应温度和时间均对还原效率有影响。

2) 控制亚硫酸氢钠用量为理论值的 4 倍, 调整硝酸浓度至 10 g/L, 80°C 搅拌反应 2 h, 铂和钯从脱银液中的还原沉淀率分别可达到 99.5% 和 99.7%, 在精矿(滤渣)中的含量分别为 1.70% 和 13.59%。

3) 与原工艺相比, 采用亚硫酸氢钠从银阳极泥硝酸浸出脱银液中还原回收的工艺, 铂钯回收率高, 所得精矿成分差异小, 对后续精炼影响小, 可为铂钯高效富集回收提供借鉴。

参考文献:

[1] 陈景. 铂族金属化学冶金理论与实践[M]. 昆明: 云南科技出版社, 1995: 22-26.
CHEN J. Theory and practice on chemical metallurgical of platinum group metals[M]. Kunming: Yunnan Science & Technology Press, 1995: 22-26.

[2] 赖建林, 周宇飞, 饶红, 等. 从铂钯精矿中回收铂、钯和金[J]. 贵金属, 2015, 3(2): 10-18.
LAI J L, ZHOU Y F, RAO H, et al. Recovery of Platinum, palladium and gold from platinum and palladium concentrates[J]. Precious Metals, 2015, 3(2): 10-18.

[3] 李春侠. 铂钯精矿处理的工艺实践[J]. 中国有色冶金, 2009(4): 42-45.
LI C X. Practice of platinum and palladium concentrates [J]. China nonferrous metallurgy, 2009(4): 42-45.

[4] 潘从明, 李明, 黄虎军, 等. 从复杂银阳极泥中提取金、钯工艺优化与研究[J]. 黄金科学技术, 2014, 22(4): 118-123.
PAN C M, LI M, HUANG H J, et al. Research and optimization on process of extraction gold and palladium from the complex silver anode slime[J]. Gold science and technology, 2014, 22(4): 118-123.

[5] 熊爱臣, 张元松. 从银阳极泥中综合回收金银的生产实践[J]. 湖南有色金属, 2014, 30(5): 38-40.
XIONG A C, ZHANG Y S. Operating practice for comprehensively recovering gold and silver from silver anode slime[J]. Hunan nonferrous metals, 2014, 30(5): 38-40.

[6] 胡建辉. 从金还原后液中置换铂钯的工艺优化研究[J]. 湿法冶金, 2000, 19(2): 22-26.
HU J H. Study on optimum process for displacing Pt and Pd from the solution Au reduced[J]. Hydrometallurgy of China, 2000, 19(2): 22-26.

[7] 邓成虎. 铂钯精矿预处理脱除硒碲试验研究[J]. 黄金, 2011, 32(10): 39-41.
DENG C H. Experimental study on pretreatment of platinum and palladium concentrate to remove selenium and tellurium[J]. Gold, 2011, 32(10): 39-41.

[8] 容智梅. 从金银冶炼系统中回收铂、钯[J]. 有色冶金, 2003, 12(6): 27-44.
RONG Z M. Recovering platinum and palladium from gold-silver smelting system[J]. Non-ferrous smelting, 2003, 12(6): 27-44.