

从钴铬铂靶材废料中回收纯铂

赵家春, 董海刚, 吴跃东, 王亚雄, 杨海琼, 保思敏, 童伟锋, 赵文虎, 周 伟*
(昆明贵金属研究所, 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 采用氧化酸溶-氯化铵沉淀-离子交换的方法从钴铬铂靶材废料回收铂。物料溶解的最佳条件为: 液固比 6:1 (mL/g)、氧化剂氯酸钠用量 35 g、于 95℃ 经 4 h 可完全溶解 100 g 物料。溶解液经氯化铵选择性沉淀铂后, 主体杂质元素钴和铬被去除。获得的粗铂溶解后经离子交换提纯, 微量杂质元素的含量进一步降低。最终煅烧获得的海绵铂纯度大于 99.995%, 满足钴铬铂靶材的再生产的要求。

关键词: 有色金属冶金; 靶材; 回收; 纯铂

中图分类号: TF838 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)03-0042-05

Recovery of Platinum from Waste Co-Cr-Pt Target Material

ZHAO Jiachun, DONG Haigang, WU Yuedong, WANG Yaxiong,
YANG Haiqiong, BAO Simin, TONG Weifeng, ZHAO Wenhui, ZHOU Wei*
(Kunming Institute of Precious Metals, State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Platinum in waste Co-Cr-Pt target material was recovered by using a three-step method of oxidizing acid dissolution, precipitation with ammonium chloride and ion exchange. 100 g waste Co-Cr-Pt was totally dissolved at 95°C for 4 hours by 35 g sodium chlorate in 400 mL HCl. The liquid-solid ratio was 6 mL: 1 /g. Most of the impurities, including cobalt and chromium, were removed from the solution after platinum was selectively precipitated by ammonium chloride. The platinum was further refined by ion-exchange to get rid of residual impurity elements. The purity of the resulting platinum was more than 99.995%, meeting the requirements for the reproduction of Co-Cr-Pt target material.

Key words: nonferrous metallurgy; target material; recovery; pure platinum

铂具有独特的物理和化学性能, 广泛应用于电子计算机、能源、电子、光电、国防军事、航天航空、核工业和现代信息产业等高科技领域。随着信息记录和计算机技术的发展, 近年来硬盘(HDD)、数字视频光盘(DVD)等磁记录装置的迅速普及, 特别是随着垂直磁记录技术的实用化, HDD 迅速向小型化和高记录密度化的方向发展^[1-2]。钴铬铂系靶材是磁头和 HDD 制造中主要的磁控溅射靶材^[2-7]。钴铬铂靶材需以纯度(质量分数)在 99.99%以上的钴、

铬和铂为原料制造, 加工过程中产生大量的边角料和切屑料; 同时在使用过程中其利用率低(约 50%)。这些靶材废料中所含的铂价值昂贵, 通过回收获得可重新用于靶材制备的高纯铂, 对循环生产具有重要的意义。

钴铬铂废料中铂的回收涉及物料溶解和分离提纯 2 个主要流程。含铂物料溶解的方法主要有王水溶解法和水溶液氯化法。王水溶解法以盐酸-硝酸混合酸溶解物料, 但此过程中硝酸分解会产生大量的

收稿日期: 2017-12-29

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0305402、2017YFB0305402), 国家自然科学基金项目(51504106), 云南省科技计划项目(2015FB204、2017FA030、2016BA006)。

第一作者: 赵家春, 男, 高级工程师, 研究方向: 贵金属冶金。E-mail: zhajiaochun@ipm.com.cn

*通讯作者: 周 伟, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属冶金。E-mail: zhouwei@ipm.com.cn

NO、NO₂ 等有毒褐色烟雾^[8-9]，生产环境较差，故在大规模生产中较少使用。水溶液氯化法一般是在硫酸和盐酸(或氯化钠)介质中通入氯气或加入氯酸钠，并加热，使大多数金属元素生成可溶性氯络合物或氯化物进入溶液。水溶液氯化浸出由于相对比较简单、经济、适应能力强等优点而被广泛用于贵金属的浸出，特别适用于含金、铂、钯等贵金属废料的溶解^[9]。但在生产实践中使用氯气存在氯气溶解度小、利用率低、生产周期长，以及氯气毒性大、环境污染大的问题^[10]。

基于此前的研究^[11]，本文以氯酸钠为氧化剂，采用水溶液氯化法溶解钴铬铂废料，后段采用氯化铵选择性沉淀-离子交换的方式提纯铂，以获取满足循环生产所需的高纯铂。

1 实验

1.1 试剂与原料

实验所用盐酸、硝酸和硫酸均为分析纯，购自重庆川东化工(集团)有限公司。分析纯(优级纯)氢氧化钠、氯化铵和氯酸钠购自天津市化学试剂一厂。阳离子交换树脂为 001×7 型，属强酸性苯乙烯系列购自淄博汇众化工有限公司。

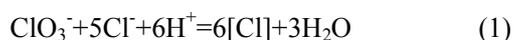
实验所用原料为钴铬铂靶材生产加工过程中产生的切屑料，其主要成分为 Pt 22.0%、Co 56.5%，Cr 11.5%。物料经稀盐酸浸泡后以水清洗，去除表面污染物，烘干后备用。经发射光谱定性分析，未发现微量以上杂质元素。

1.2 设备及仪器

离子交换柱(Φ 80×500 mm)；马弗炉，真空泵，电子天平，电热罩，多功能数显电动搅拌器，温度计等常规实验设备。美国 PE 公司 5300DV 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)用于杂质元素测定。

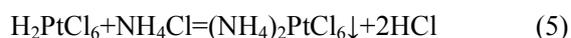
1.3 实验方案

由于钴铬铂系靶材主要由铂及钴、铬等元素组成，都可被氧化溶解到溶液中。以盐酸为介质，氯酸钠溶液作为氧化剂进行物料的溶解，发生以下反应^[12-14]：

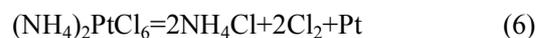


铂在溶液中以配合物阴离子 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 的状态存

在，而钴、铬以阳离子 Co²⁺、Cr³⁺的状态存在。利用贵金属 Pt 与贱金属 Co、Cr 的性质差异，先将大量的钴、铬杂质通过氯化铵选择性沉淀铂分离：



氯铂酸铵沉淀经高温煅烧分解为纯度约为 99% 的粗铂：



再将粗铂用王水溶解，浓缩赶除残酸，残留少量 Co、Cr、Cu、Fe、Ni 等杂质经氧化水解、离子交换进一步深度分离，纯铂溶液再经氯化铵沉淀煅烧获得纯铂。

1.4 实验方法

1.4.1 原料的溶解

称取 100.0 g 钴铬铂靶材废料置于在 2 L 烧杯中，加入 600 mL 浓度为 36% 的盐酸。在搅拌下加热升温至 95℃，往烧杯中缓慢滴加浓度为 30% 的氯酸钠水溶液，保温溶解 4 h。冷却后过滤，以水洗涤，将含铂溶液溶液置于烧杯中。

1.4.2 选择性分离铂

含铂溶液中加入饱和氯化铵溶液，铂以氯铂酸铵沉淀析出，过滤，氯铂酸铵用 5% 氯化铵溶液充分洗涤，固体氯铂酸铵烘干后在 850℃ 下煅烧分解获得海绵铂(粗铂)，取样分析杂质含量。

1.4.3 粗铂溶解与氧化水解

海绵铂用一定量的王水快速溶解，浓缩赶除残酸，稀释至铂含量约为 40~45 g/L。静置 24 h，部分贱金属水解沉淀，过滤除去水解沉淀的贱金属杂质。

1.4.4 离子交换除杂质

阳离子树脂需要进行预处理。首先用 2 倍于树脂体积的饱和氯化钠溶液浸泡 18~20 h；然后放尽氯化钠溶液，用离子水漂洗净，使排出水不带黄色。再用树脂体积 2 倍的 2%~4% NaOH 溶液，将树脂在其中浸泡 2~4 h；放尽碱液后，冲洗树脂直至排出水接近中性为止。最后用 5% HCl 溶液，其量亦与上述相同，浸泡 4~8 h；放尽酸液，用离子水漂洗至中性即得到可进行交换的树脂。

将经过氧化水解处理后铂溶液缓慢通过离子交换柱，控制流速 50~60 mL/min，交换后液取样分析贱金属杂质含量。

1.4.5 纯铂的精制

将经过氧化水解-离子交换除杂处理后合格氯铂酸溶液中加入氯化铵溶液，沉淀出氯铂酸铵。所得氯铂酸铵经煅烧、用纯水充分洗涤除去夹杂的钠离子等，烘干后送分析测定杂质含量。

2 结果及讨论

2.1 氧化溶解实验

2.1.1 氧化剂用量对铂溶解率的影响

固定实验物料为 100 g, 盐酸(36%)用量 600 mL, 液固比为 6:1 mL/g, 溶解时间 4 h, 溶解温度为 95℃。考察氧化剂(饱和氯酸钠溶液)用量对铂溶解率的影响, 结果如表 1 所列。

表 1 氧化剂用量对铂溶解率的影响

Tab.1 Effect of oxidant amount on dissolution rate of platinum

氧化剂/g	15	20	25	30	35
铂溶解率/%	88.20	94.78	98.80	99.95	100

从表 1 可以看出, 氧化剂用量对铂的溶解率影响较大, 铂溶解率随着氧化剂用量增加而快速提高。为达到较高的溶解率及从节约试剂成本考虑, 选择最佳的氧化剂用量为 35 g。

2.1.2 溶解温度对铂溶解率的影响

固定实验物料 100 g, 溶解时间 4 h, 盐酸(36%)用量 600 mL, 液固比为 6:1 mL/g, 溶解时间 4 h, 氧化剂用量 35 g。考察溶解温度对铂溶解率的影响, 结果列于表 2。

表 2 溶解温度对铂溶解率的影响

Tab.2 Effect of dissolution temperatures on dissolution rate of platinum

溶解温度/℃	55	65	75	85	95
铂溶解率/%	78.52	89.14	93.31	98.10	100

从表 2 可以看出, 溶解温度对铂的溶解率有较大影响, 随着溶解温度升高, 铂的溶解率提高。溶解温度从 55℃升高至 95℃, 铂的溶解率从 78.52% 提高到 100%, 所有固体均被溶解。最终确定溶解温度为 95℃。

2.1.3 溶解时间、液固比对铂溶解率的影响

在固定实验物料为 100 g, 溶解温度为 95℃, 氧化剂用量 35 g 的前提下, 考察溶解时间、液固比对铂溶解率的影响, 结果列于表 3 和表 4。

从表 3 和表 4 可以看出, 溶解时间越长液固比越大, 铂的溶解率越高。在实际生产操作中, 视物料的形状(粒度、比表面积等), 需要强化条件保证物料全部溶解。

表 3 溶解时间对铂溶解率的影响

Tab.3 Effect of dissolution time on dissolution rate of platinum

溶解时间/h	1	2	3	4
铂溶解率/%	96.16	98.40	99.04	100

表 4 液固比对铂溶解率的影响

Tab.4 Effect of liquid (HCl)-solid(waste Co-Cr-Pt) ratio on the dissolution rate of platinum

液固比/(mL/g)	3:1	4:1	5:1	6:1
铂溶解率/%	92.10	97.20	99.14	100

2.2 粗铂的分离与除杂实验

将浓度为 20%的氯化铵溶液加入经氧化溶解获得的含铂溶液中。氯化铵用量为理论含铂质量的 0.6 倍, 使铂沉淀为氯铂酸铵((NH₄)₂PtCl₆)。过滤, 将氯铂酸铵沉淀与母液分离。用 5%~10%的氯化铵溶液洗涤 5 次, 获得氯铂酸铵沉淀。再将纯氯铂酸铵置于坩锅中, 按以下煅烧制度分段煅烧: 350℃恒温 2 h, 550℃恒温 2 h, 850℃恒温 1 h。自然冷却至室温后, 获得铂含量大于 99%的粗海绵铂。将粗海绵铂用王水溶解, 浓缩赶酸(硝), 并用去离子水稀释至铂含量约为 40~45 g/L。静置 24 h, 部分贱金属水解沉淀与铂分离, 过滤除去杂质沉淀, 获得相对纯净的含铂溶液。该溶液需进一步通过离子交换深度去除其它微量杂质。

2.3 离子交换除杂实验

废钴铬铂系靶材经氧化溶解、粗铂的分离除杂及再溶解后获得的溶液还残留 Co²⁺、Cr³⁺、Cu²⁺、Ni²⁺等微量阳离子杂质。除去此类杂质通常采用强酸性阳离子交换树脂, 本文选用 001×7 强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂。离子交换实验在三级离子交换柱(Φ 80×500 mm)中进行, 控制离子交换溶液流速为 50~60 mL/min。离子交换前、后用 ICP-AES 分析溶液中杂质含量, 除杂效果对比如表 5 所列。从表 5 可以看出, 粗炼提纯(选择性沉铂水解除杂)

表 5 离子交换除杂效果

Tab.5 Removal rate of the impurities by ion exchange

杂质元素	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	Al
交换前/(mg/L)	210.0	101.6	11.0	21.8	44.9	40.2
交换后/(mg/L)	6.1	8.4	2.0	2.4	5.0	2.4
杂质元素	Pb	Sn	Si	Bi	Zn	Mn
交换前/(mg/L)	9.4	12.5	31.1	29.6	18.5	8.0
交换后/(mg/L)	<1	<1	9.6	<1	4	<1

后的铂溶液，还含有一定量的贱金属杂质。该溶液再经3级离子交换深度除杂后，溶液中的杂质元素大幅降低，含量均小于10 mg/L，除杂效果明显。

2.4 氯铂酸铵煅烧制备海绵铂

经过离子交换除去 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 等阳离子杂质后的氯铂酸溶液，需要利用氯化铵选择性沉淀铂来进一步分离提纯。得到的氯铂酸铵沉淀经过滤并用浓度为5%~10%的氯化铵溶液充分洗涤后，装入洁净的瓷坩埚中并加盖，放入马弗炉中逐步升温。在200~250℃保温2 h至氯铂酸铵中水分蒸发完毕；再升温至450℃，恒温3 h，至氯铂酸铵分解完毕；将温度提高至850℃，恒温1 h降温出炉。待冷却至室温后将海绵铂从瓷坩埚中取出。将海绵铂用去离子水洗涤3次，100℃烘干，低温450℃煅烧1 h后冷却，得到纯铂产物。产品海绵铂光谱分析结果列于表6，参照海绵铂产品标准^[15]，实验制备的海绵铂纯度均大于99.99%。

从表6可看出，海绵铂样品纯度较高，纯度大于99.995%，满足循环生产的条件，海绵铂可返回靶材生产部门用于钴铬铂靶材的再生产，也可满足其他用途要求。

表6 海绵铂样品杂质元素测定结果

Tab.6 Analysis results of the recovered platinum

Element	SM Pt 99.99	Sample 1 [#]	Sample 2 [#]
Pd	≤0.003	0.0011	0.0008
Rh	≤0.003	0.0011	0.0010
Ir	≤0.003	0.0007	0.0009
Ru	≤0.003	<0.0005	<0.0005
Au	≤0.003	<0.0005	<0.0005
Ag	≤0.001	<0.0005	<0.0005
Cu	≤0.001	<0.0005	<0.0005
Fe	≤0.001	<0.0005	<0.0005
Ni	≤0.001	<0.0005	<0.0005
Al	≤0.003	<0.0005	<0.0005
Pb	≤0.002	<0.0005	<0.0005
Mn	≤0.002	<0.0005	<0.0005
Cr	≤0.002	0.0012	0.0006
Mg	≤0.002	<0.0005	<0.0005
Sn	≤0.002	<0.0005	<0.0005
Si	≤0.003	<0.0005	0.0007
Zn	≤0.002	<0.0005	<0.0005
Bi	≤0.002	<0.0005	0.0008
Co	≤0.002	<0.0005	<0.0005
Total	≤0.01	0.0041	0.0048

3 结论

针对钴铬铂系靶材废料中铂的回收，采用氧化酸溶-粗铂分离与除杂-氯化铵沉淀-离子交换除杂-煅烧制备高纯海绵铂的工艺是可行的。研究结果表明，溶解温度、氧化剂用量对铂的溶解率影响较大，氧化溶解最佳工艺参数为：液固比6:1 (mL/g)、溶解温度95℃、溶解时间4 h、氧化剂用量35 g，在此条件下，钴铬铂靶材全部溶解；氯化铵选择性沉淀可实现钴和铬与铂粗分离；采用阳离子交换可进一步去除杂之元素。氯铂酸铵煅烧制备海绵铂适宜的温度是850℃，煅烧时间3 h，在此条件下，氯铂酸铵分解彻底，海绵铂纯度大于99.995%。

参考文献：

- [1] 田民波, 李正操. 薄膜技术与薄膜材料[M]. 北京: 清华大学出版社, 2006: 442-539.
TIAN M B, LI Z C. Technology & materials of thin film [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2006: 442-539.
- [2] 韩雪, 夏慧, 王燕, 等. 记录媒体用磁控溅射靶材[J]. 稀有金属, 1997, 21(5): 366-370.
HAN X, XIA H, WANG Y, et al. Magnetic sputtering target for recording media[J]. Chinese journal of rare metals, 1997, 21(5): 366-370.
- [3] 杨邦朝, 崔红玲. 溅射靶材的制备与应用[J]. 真空, 2001(3): 11-15.
YANG B C, CUI H L. Manufacture and application of sputtering target materials[J]. Vacuum, 2001(3): 11-15.
- [4] 杨邦朝, 胡永达, 崔红玲. 溅射靶材的应用及发展趋势[J]. 真空, 2002(1): 1-4.
YANG B C, HU Y D, CUI H L. Trend in development and applications of sputtering target materials[J]. Vacuum, 2002(1): 1-4.
- [5] 高桥由夫, 中村敦, 细江让. 垂直磁记录介质: CN176009A[P]. 2005-05-03.
HOSOE Y, NAKAMURA A, TAKAHASHI Y. Perpendicular magnetic recording medium: CN176009A[P]. 2005-05-03.
- [6] 王大勇, 顾小龙. 靶材制备研究现状及研发趋势[J]. 浙江冶金, 2007(4): 1-9.
WANG D Y, GU X L. Study status and development trend of sputtering target preparation[J]. Journal of Zhejiang metallurgy, 2007(4): 1-9.

- [7] 陈松, 耿永红, 王传军, 等. 磁控溅射用 CoCrPt 系靶材制备技术研究进展[J]. 贵金属, 2013, 34(1): 74-78.
CHEN S, GEN Y H, WANG C J, et al. Research progress of CoCrPt system targets fabrication[J]. Precious metals, 2013, 34(1): 74-78.
- [8] 刘时杰. 铂族金属矿冶学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
LIU S J. Platinum metallography[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001.
- [9] 赵家春, 汪云华, 王靖坤, 等. 从铂钯精矿中氯化浸出 Au、Pt、Pd[J]. 贵金属, 2012, 33(1): 45-48.
ZHAO J C, WANG Y H, WANG J K, et al. Chloridizing leaching of Au, Pt and Pd from platinum and palladium concentrate[J]. Precious metals, 2012, 33(1): 45-48.
- [10] 徐家振, 符岩, 金哲男, 等. 氯酸钠氯化提金的研究[J]. 材料与冶金学报, 2002, 1(1): 77-78.
XU J Z, FU Y, JIN Z N, et al. Study on chlorination gold recovery with sodium chlorate from silver positive mud [J]. Journal of materials and metallurgy, 2002, 1(1): 77-78.
- [11] 赵家春, 范兴祥, 董海刚, 等. 从高温合金废料浸出渣中浸出钌的实验研究[J]. 贵金属, 2014, 35(4): 45-47.
ZHAO J C, FAN X X, DONG H G, et al. Leaching ruthenium from residue of waste high temperature alloy[J]. Precious metals, 2014, 35(4): 45-47.
- [12] 黎鼎鑫, 王永录. 贵金属提取与精炼[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 2000.
LI D X, WANG Y L. Extraction and refining of precious metals[M]. Changsha: Central South University Press, 2000.
- [13] 奚英洲, 白玉林, 刘庆杰. 水氯法从银阳极泥中提金[J]. 中国有色冶金, 2007(1): 56-57.
XI Y Z, BAI Y L, LIU Q J. Extracting gold from silver anode slime using chlorination process[J]. China nonferrous metallurgy, 2007(1): 56-57.
- [14] 陈寿椿. 重要无机化学反应[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1982.
CHEN S C. Important inorganic chemistry reaction[M]. Shanghai: Shanghai Science & Technology Publishers, 1982.
- [15] 全国有色金属标准化技术委员会. 海绵铂: GB/T 1419-2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
SAC/TC 243. Sponge platinum: GB/T 1419-2015[S]. Beijing: Standards Press of China, 2015.

【上接第 41 页】

- [6] 潘剑明, 刘秋香, 马银标, 等. 高效环保型废钯碳催化剂的回收技术研究[J]. 科技通报, 2014(9): 208-211.
PAN J M, LIU Q X, MA Y B, et al. Research of efficient and environmentally-friendly recovery technology based on waste palladium carbon catalyst[J]. Bulletin of science and technology, 2014, 30(9): 208-211.
- [7] 王丽琼, 李云, 曾庆轩. 废旧车用车载钯催化剂中钯的浸出研究[J]. 安全与环境学报, 2002, 2(5): 23-26.
WANG L Q, LI Y, ZENG Q X. Study on leaching of palladium from spent automotive palladium catalyst[J]. Journal of safety and environment, 2002, 2(5): 23-26.
- [8] 邓德贤. 从废 Pd-C 催化剂中回收钯的研究[J]. 稀有金属, 1999(2): 104-107.
DENG D X. Study on recovery of palladium from spent Pd-C catalyst[J]. Chinese journal of rare metals, 1999(2): 104-107.
- [9] 刘时杰. 从炭载体废催化剂中回收铂钯[J]. 贵金属, 2014, 35(2): 84-89.
LIU S J. Recovery of palladium and platinum from carbon supported waste catalysts[J]. Precious metals, 2014, 35(2): 84-89.
- [10] 施尔畏, 夏长泰, 王步国, 等. 水热法的应用与发展[J]. 无机材料学报, 1996, 11(2): 193-206.
SHI E W, XIA C T, WANG B G, et al. Application and development of hydrothermal[J]. Journal of inorganic materials, 1996, 11(2): 193-206.
- [11] 胡劲, 黄平, 王玉天, 等. 一种水热法从废载体催化剂中回收铂钯的方法: CN104831071A[P]. 2015-04-08.
HU J, HUANG P, WANG Y T, et al. Recovery of platinum and palladium from waste carrier catalyst by hydrothermal method: CN104831071A[P]. 2015-04-08.