

从废铂合金催化网中回收铂、钯、铑

董海刚, 赵家春, 吴跃东, 王亚雄, 范云鹏, 巫小飞*, 黎玉盛*

(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, 昆明贵研新材料科技有限公司, 昆明 650106)

摘要: 硝酸工业产生的废铂合金催化网具有极高的经济价值。提出采用王水溶解-氯化铵沉淀分铂-氨水络合分钯-精炼工艺从废铂合金催化网中回收铂、钯和铑。结果表明, 采用该工艺可获得纯度大于 99.99% 的海绵铂, 纯度大于 99.95% 的海绵钯和铑粉; 铂、钯、铑的直收率分别为 98.6%、98.5%、97.1%。

关键词: 有色金属冶金; 铂族金属; 废铂合金催化网; 回收

中图分类号: TF837 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2022)01-0039-05

Recovery of platinum, palladium and rhodium from waste platinum alloy catalytic gauze

DONG Hai-gang, ZHAO Jia-chun, WU Yue-dong, WANG Ya-xiong, FAN Yun-peng, WU Xiao-fei*, LI Yu-sheng*

(Sino-platinum Metals Co. Ltd., State key Laboratory of Advanced Technology of Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Guiyan New Materials Technology Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: The waste platinum alloy catalytic gauze produced by the nitrate industry has extremely high economic value. It was proposed to recover platinum, palladium and rhodium from waste platinum alloy catalytic gauze by adopting the process of aqua regia dissolution-ammonium chloride precipitation for separating platinum-ammonia complexation for separating palladium-refining. The results show that the purity of sponge Pt, Pd and Rh are >99.99%, 99.95% and 99.95%, respectively, and their corresponding direct recovery rates are 98.6%, 98.5%, 97.1%.

Key words: non-ferrous metallurgy; platinum group metals; platinum alloy catalytic gauze; recovery

铂族金属(铂、钯、铑、钌、铱、钇)被誉为“现代工业维生素”和“第一高技术金属”^[1]。铂族金属具有优良的催化性能、化学稳定性和高温抗氧化性, 在硝酸工业中必不可少。氨催化氧化法生产硝酸的过程中, 铂合金网被用作催化剂, 其作用是将氨气高效地、有选择性地迅速氧化为 NO, 再进一步制得硝酸。铂合金催化网(用直径为 0.06~0.09 mm 的铂合金丝材编织而成的网)是硝酸生产的核心部件, 其消耗量约占硝酸生产成本的 5%~8%, 是仅次于原料氨气的第二大原材料费用^[2-4]。目前, 硝酸生产厂家使用的成套铂合金催化网中通常含有铂、铑、钯

3 种铂族金属。铂合金催化网失活后, 产生的废催化网中的铂、钯、铑具有极高的经济价值, 加上铂族金属资源稀缺^[5], 废铂合金催化网必须回收再生利用, 不仅可以节约资源, 而且降低企业运营成本。目前, 铂催化网回收工艺主要为简单除杂回用、化学法分离提纯铂、钯、铑。化学法分离过程影响因素多, 获得的铂、钯、铑单一产品的纯度往往达不到国标要求。基于此, 本研究提出采用王水溶解-选择性分离精炼工艺从废铂合金催化网中回收铂、钯和铑, 在适宜的工艺条件下, 获得合格的单一铂、钯、铑金属产品。

收稿日期: 2021-07-26

基金项目: 云南省重大科技专项(202002AB080001-1, 202102AB080007-4)

第一作者: 董海刚, 男, 博士, 研究员。研究方向: 稀贵金属冶金。E-mail: donghaigang0404@126.com

*通信作者: 巫小飞, 男, 高级工程师。研究方向: 贵金属合金材料。E-mail: wxf@ipm.com.cn

黎玉盛, 男, 高级工程师。研究方向: 贵金属合金催化材料。E-mail: lys@ipm.com.cn

1 实验部分

1.1 实验原料

本研究所用的微细丝、粉末状废铂合金催化套网来源于国内某大型化工企业；所用盐酸、硝酸、氢氧化钠、氯化铵、氨水、双氧水、水合肼、硫化钠、丁二酮肟均为分析纯试剂；阳离子交换树脂为 001×7 型强酸性苯乙烯树脂。

1.2 实验方法

本研究所采用的工艺流程如图 1 所示。主要包括王水溶解造液、氯化铵沉淀铂、氨水络合、铂精炼、钯精炼、铑精炼等工序。具体方法：往废铂合金催化网中加入足量的王水，加热充分溶解，过滤，得到含铂、钯、铑溶液及不溶渣，加热浓缩溶液赶硝，然后加入氯化铵分离出粗氯铂酸铵沉淀；沉铂母液加入氨水络合使铑生成沉淀，而钯保留在溶液中；然后分别对粗氯铂酸铵、钯溶液、铑沉淀进行精炼提纯，得到的海绵铂、海绵钯、铑粉产品用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定其中杂质元素含量，判定纯度。

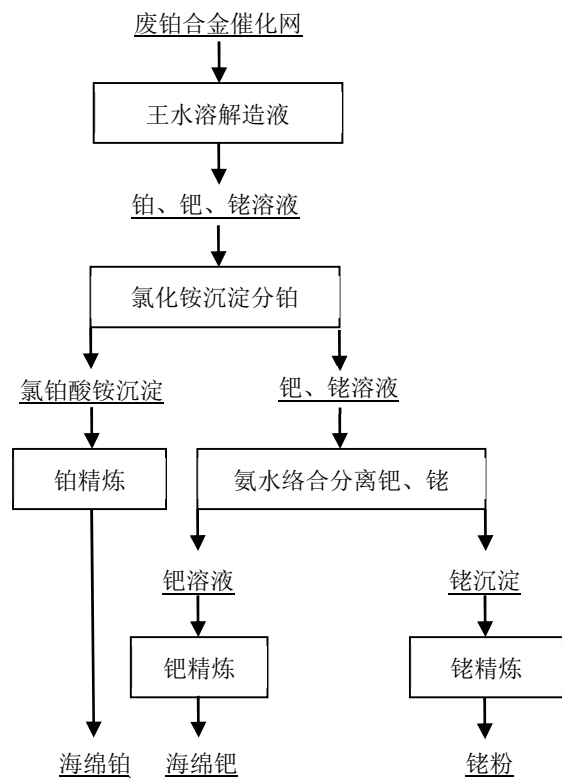


图 1 从废铂合金网中回收铂钯铑工艺流程图

Fig.1 Flowsheet of recovering Pt, Pd and Rh from waste platinum alloy catalytic gauze

2 结果与讨论

2.1 溶解造液

实际作业过程，将 13.84 kg 细丝状废铂合金催化网置于 200 L 钛桶中，加入足量王水(浓盐酸:硝酸=3:1)，加热充分溶解，过滤，得到含铂、钯、铑溶液及王水不溶渣。加热浓缩溶液，赶硝，得到溶液 135.52 kg。取样分析溶液中铂、钯、铑含量，结果列于表 1。王水不溶渣烘称重 70.3 g，铂、钯、铑溶解率 99%以上，取渣样进行分析，其中贵金属含量为 Pt 0.033%、Pd 1.867%、Rh 0.948%，该渣可并入其他含铂族金属低品位物料采用相应的方法进行回收。王水溶解贵金属的反应如下：



表 1 溶液主要化学成分分析

Pt	Pd	Rh	Fe	Al	Cr	Ca
4.65	5.28	0.083	0.022	0.0028	0.0027	0.0052

由表 1 可知，溶液中铂族金属 Pt、Pd、Rh 的含量分别为 4.65%、5.28%、0.083%，杂质元素主要为 Fe、Al、Cr、Ca 等。结合溶液重量计算可以得到，溶液中 Pt、Pd 和 Rh 的金属量分别为 6301.7 g、7155.5 g 和 112.5 g。

2.2 铂、钯、铑分离

1) 氯化铵沉淀分铂。含铂、钯、铑溶液采用传统的氯化铵沉淀法(如式(4)所示)分离铂^[6-7]，使钯、铑保持低价态而不被氯化铵沉淀，实现铂与钯、铑的分离。沉铂后的尾液再采用相应的方法进行钯、铑分离。在实际作业过程，控制溶液铂为 40~60 g/L，盐酸浓度 0.1~1 mol/L，边搅拌边加入固体氯化铵，氯化铵:铂=1.5:1，静置 1 h，过滤，得到粗氯铂酸铵沉淀，实现了铂与钯和铑的初步分离。在这个过程中少量的钯和铑也会进入氯铂酸铵沉淀中，得到的粗氯铂酸铵还需要进行后续的精炼提纯。



2) 氨水络合分钯和铑^[8]。在铂与钯、铑分离后，溶液中剩余的为二价态的钯铵盐、三价态铑铵盐和极微量的铂及贱金属。氨水络合的目的是在沉铂母液中加入足够量的氨水使钯与氨水反应生成二氯四

氨络亚钯 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 溶液；同时，溶液中的铑与氨水反应生成沉淀，实现钯与铑分离。在实际过程中，往沉铂母液中边搅拌边缓慢加入 14 mol/L 浓氨水，控制溶液 pH 值为 8~9，静置，过滤，获得二氯四氨络亚钯溶液和氢氧化铑沉淀，后续分别进行钯、铑精炼提纯。

氨水络合过程发生的反应为：

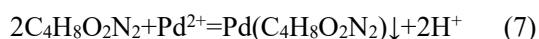


2.3 铂、钯、铑精炼

2.3.1 铂精炼

本研究所得的粗氯铂酸铵中含有少量钯、铑以及贱金属，需要进一步进行精炼提纯，才能获得合格的海绵铂产品。本研究首先将氯铂酸铵在 850℃ 下煅烧分解后，得到粗铂，再用王水溶解，赶硝，得到含有微量钯、铑及贱金属的氯铂酸溶液。首先对氯铂酸溶液依次采用丁二酮肟除钯、氧化水解除杂^[6]，再进行氯化铵沉淀，得到的氯铂酸铵煅烧后，得到合格海绵铂。

1) 丁二酮肟沉淀除钯。利用丁二酮肟能与钯离子反应选择性生成沉淀的原理分离钯。实际作业过程中，调整氯铂酸溶液中铂的质量浓度为 50 g/L 左右，加入丁二酮肟沉淀除钯，溶液 pH 值保持在 1，加热，保持溶液温度 80℃，生成稳定的亮黄色沉淀 $\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)$ ，静置 3 h，过滤，得到的铂溶液再进行后续水解除杂。沉淀物并入王水不溶渣，留做用其他方法回收钯、铂、铑等。丁二酮肟选择性除钯过程的反应为：



2) 氧化水解除杂。主要是利用在碱性介质中铂(IV)以羟基铂酸钠($\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$)形式存在于溶液中，而其他杂质金属水解生成氢氧化物沉淀的性质，实现铂的精炼提纯。实际作业过程中，往除钯后的氯铂酸溶液中加入双氧水，加热氧化一段时间，使溶液中的铂全部以铂(IV)价态存在，然后用 10% NaOH 溶液调整溶液的 pH=8~9，快速冷却至室温，静置，过滤，得到含铂溶液及水解渣。水解渣并入王水不溶渣留做用其他方法回收铂、钯、铑。氧化水解过程主要发生的化学反应如下：



3) 海绵铂制备。将水解除杂后的含铂母液用盐酸酸化，加热浓缩，调整溶液铂浓度为 50 g/L 左右，保持溶液 pH=1，加入氯化铵，使铂生成 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$

沉淀，过滤，然后用 15% 的 NH_4Cl 溶液充分洗涤，干燥后，将 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 置于坩埚中煅烧，冷却至室温后，获得海绵铂 6213.5 g，从溶液到海绵铂，铂的直收率为 98.6%。取样分析海绵铂杂质元素含量。结果列于表 2。与海绵铂国家标准对比^[9-10]，本研究获得的海绵铂纯度大于 99.99%。沉铂尾液用铝置换，置换渣并入王水不溶渣留做回收铂、钯、铑等。发生的化学反应如下：



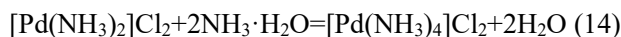
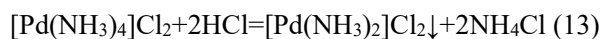
表 2 海绵铂杂质含量与 SM Pt 99.99 的对比/%

Tab.2 Impurities content of sponge platinum

元素	GB/T1419-2015 SM Pt 99.99	海绵铂产品
Pd	≤0.003	<0.0005
Rh	≤0.003	0.0018
Ir	≤0.003	<0.0005
Ru	≤0.003	0.00052
Au	≤0.003	<0.0005
Ag	≤0.001	<0.0005
Cu	≤0.001	<0.0005
Fe	≤0.001	0.00064
Ni	≤0.001	<0.0005
Al	≤0.003	<0.0005
Pb	≤0.002	<0.0005
Mn	≤0.002	<0.0005
Cr	≤0.002	0.0012
Mg	≤0.002	<0.0005
Sn	≤0.002	<0.001
Si	≤0.003	<0.001
Zn	≤0.002	<0.0005
Bi	≤0.002	<0.001
Total	≤0.01	0.00416

2.3.2 钯精炼

本研究采用二氯二氨络亚钯沉淀法对钯进行精炼^[8]，主要是利用二氯四氨络亚钯($[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$)与二氯二氨络亚钯($[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$)在一定条件下可相互转化，能有效地去除各类贵贱金属杂质，实现钯与杂质的分离。整个过程主要发生的化学反应为：



在钯、铑分离后,得到的 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 溶液中含有极微量的铂、铑及贱金属,需要进一步除杂。实际作业过程中,加热浓缩 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 溶液,控制钯浓度为 80 g/L 左右,缓慢加入 12 mol/L 盐酸进行酸化,控制溶液 pH 值为 1.5~2,生成 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ 沉淀,过滤洗涤,进一步分离出可溶性杂质;往 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ 沉淀中边搅拌边缓慢加入 14 mol/L 氨水,控制溶液 pH 值 8~9,静置,过滤,分离杂质沉淀;往获得的 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 溶液中加入水合肼还原,加热 80℃,直至溶液清亮,过滤后用蒸馏水反复洗涤海绵钯,至洗液中性,用烘箱干燥后得到海绵钯产品 7048.2 g,从溶液到钯海绵钯,钯的直收率为 98.5%。与海绵钯国家标准对比^[11],本研究获得的海绵钯纯度大于 99.95% (表 3)。主要化学反应如下:

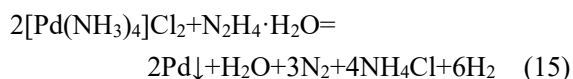


表 3 海绵钯杂质含量与 SM Pd99.95 的对比/%

Tab.3 Impurities content of sponge palladium

元素	GB/T1420-2015 SM Pd 99.95	海绵钯产品
Pt	≤0.02	0.0037
Rh	≤0.02	0.0034
Ir	≤0.02	<0.0005
Ru	≤0.02	<0.0005
Au	≤0.01	<0.0005
Ag	≤0.005	<0.0005
Cu	≤0.005	<0.0005
Fe	≤0.005	<0.0005
Ni	≤0.005	<0.0005
Al	≤0.005	<0.0005
Pb	≤0.003	<0.0005
Mn	≤0.005	<0.0005
Cr	≤0.005	<0.0005
Mg	≤0.005	<0.0005
Sn	≤0.005	<0.001
Si	≤0.005	<0.001
Zn	≤0.005	<0.0005
Bi	≤0.005	<0.001
Total	≤0.05	0.0071

2.3.3 铑精炼

将钯、铑分离得到的铑沉淀用盐酸溶解,得到氯铑酸溶液,其中含有微量铂、钯及贱金属。为了得到合格的铑粉产品,本研究提出采用硫化沉淀、

离子交换对铑溶液进行除杂^[6],然后通过水合肼还原-氢还原制备合格铑粉。

1) 硫化沉淀除杂。室温下,调整氯铑酸溶液 pH=2,缓慢滴加 100 mL 质量浓度为 3% 的硫化钠溶液,搅拌,静置 24 h,过滤,滤液用于后续离子交换除杂;硫化物沉淀并入王水不溶渣留做回收铂、钯、铑等。

2) 离子交换除杂。铑溶液中铑以络阴离子形式存在,而贱金属以阳离子形式存在。通过阳离子树脂交换,贱金属阳离子被阳离子树脂吸附,达到分离贱金属的目的。将 001×7 型阳离子交换树脂装入离子交换柱(Φ 80×500 mm)中,首先用 2 倍于树脂体积的饱和氯化钠溶液浸泡 18~20 h,放出氯化钠溶液,用去离子洗涤,至排出的水为无色;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,放完碱液,用去离子水冲洗树脂直至排出水近中性;最后用 5% HCl 溶液浸泡 4~8 h,放完酸液,去用离子水漂洗至中性。实际操作过程中,调整硫化除杂后的铑溶液 pH=1~1.5,将铑溶液缓慢通过离子交换柱,控制流速 50~60 mL/min。交换 2 次,交换液即为纯净的铑溶液。阳离子交换树脂用水洗涤,收集洗液留做用其他方法回收微量的铑。

3) 铑粉制备。除杂后的铑溶液加入水合肼,调整 pH=7,加热至 80℃,进行还原,过滤洗涤,烘干后,在 800℃通氢还原,冷却至室温,得到铑粉 109.2 g,铑的直收率为 97.1%。与铑粉国家标准 GB/T 1421-2018^[12]对比,本研究获得的铑粉纯度达到 99.95% 以上(表 4)。发生的化学反应如下:



表 4 铑粉杂质元素含量/%

Tab.4 Impurities content of rhodium powder

元素	GB/T1421-2018 SM Rh 99.95	铑粉产品
Pt	≤0.02	0.010
Pd	≤0.01	0.003
Ir	≤0.02	<0.0005
Ru	≤0.02	<0.0005
Au	≤0.02	<0.0005
Ag	≤0.005	<0.0005
Cu	≤0.005	<0.0005
Fe	≤0.005	<0.0005
Ni	≤0.005	<0.0005
Al	≤0.005	<0.0005
Pb	≤0.003	<0.0005

续表 4 (Tab.4 continued)

元素	GB/T1421-2018 SM Rh 99.95	铑粉产品
Mn	≤0.005	<0.0005
Mg	≤0.005	<0.0005
Sn	≤0.005	<0.001
Si	≤0.005	<0.001
Zn	≤0.005	<0.0005
Total	≤0.05	0.013

3 结论

1) 对硝酸工业废铂合金网先通过王水溶解造液,得到铂、钯、铑溶液,通过氯化铵沉淀粗分铂、氨水络合粗分钯和铑,分别得到粗氯铂酸铵、二氯四氨络亚钯溶液和含铑沉淀。

2) 粗氯铂酸铵通过煅烧、王水溶解后,用丁二酮肟选择性沉淀、氧化水解进除杂,铂溶液再通过氯化铵沉淀、煅烧后,得到纯度 99.99%的海绵铂。对二氯四氨络亚钯用酸化-氨水络合-水合肼还原工艺进行精炼,得到纯度 99.95%以上的海绵钯。铑沉淀溶解后采用硫化沉淀-离子交换-水合肼还原-氢还原工艺进行精炼,得到纯度 99.95%以上的铑粉。

3) 从铂、钯、铑溶液到合格的金属产品,铂的直收率为 98.6%,钯的直收率为 98.5%,铑的直收率为 97.1%。

参考文献:

- [1] 刘时杰. 铂族金属冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2013: 1-9.
LIU S J. Metallurgy of platinum group metals[M]. Changsha: Central South University Press, 2013: 1-9.
- [2] 黎玉盛, 谢宏潮, 巫小飞, 等. 氨氧化用铂合金催化网技术进展[J]. 贵金属, 2016, 37(S1): 19-22.
LI Y S, XIE H C, WU X F, et al. Technology progress of platinum alloy catalytic gauze for ammoxidation[J]. Precious Metals, 2016, 37(S1): 19-22.
- [3] 胡新, 杨桂生, 张文莉. 硝酸工业用铂合金催化网的发展[J]. 贵金属, 2016, 37(1): 76-82.
HU X, YANG G S, ZHANG W L. The progresses of the catalyst gauze used in nitric acid production [J]. Precious Metals, 2016, 37(1): 76-82.
- [4] 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.
- [5] 徐国峰, 仇德朋, 陈营, 等. 铂网催化剂回收提纯装置中的尾气处理[J]. 现代化工, 2014, 34(11): 118-120.
XU G F, QIU D P, CHEN Y, et al. Tail gas treatment in recovery and purification device for platinum gauze catalyst[J]. Modern Chemical Industry, 2014, 34(11): 118-120.
- [6] 余建民. 贵金属分离与精炼工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 180-232.
YU J M. Separation and refining technology of precious metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 180-232.
- [7] 吴喜龙, 赵雨, 贺小塘, 等. 四甲基氯化铵沉淀法分离提纯铂和钯[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(1): 50-53.
WU X L, ZHAO Y, HE X T, et al. Separation and purification of platinum and palladium by tetramethyl ammonium chloride precipitation[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2014(1): 50-53.
- [8] 董海刚, 吴跃东, 杨海琼, 等. 电子行业用高纯钯的制备研究[J]. 贵金属, 2020, 41(2): 25-28.
DONG H G, WU Y D, YANG H Q, et al. Study on preparation of high-purity palladium for electric industry [J]. Precious Metals, 2020, 41(2): 25-28.
- [9] 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.
- [10] 赵家春, 董海刚, 吴跃东, 等. 从钴铬铂靶材废料中回收纯铂[J]. 贵金属, 2018, 39(3): 42-46.
ZHAO J C, DONG H G, WU Y D, et al. Recovery of platinum from waste Co-Cr-Pt target material[J]. Precious Metals, 2018, 39(3): 42-46.
- [11] 全国有色金属标准化技术委员会. 海绵钯: GB/T 1420-2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
SAC/TC 243. Sponge palladium: GB/T 1420-2015[S]. Beijing: Standards Press of China, 2015.
- [12] 全国有色金属标准化技术委员会. 铑粉: GB/T 1421-2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
SAC/TC 243. Rhodium powder: GB/T 1420-2015[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018.