

铂的萃取分离技术研究进展

张纯熹, 董海刚, 赵家春, 吴跃东, 范云鹏, 杨 泉*

(昆明贵研新材料科技有限公司, 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: 溶剂萃取法分离提纯铂相比于传统的沉淀法具有工艺简单、高效、操作安全等优势, 本文从胺类萃取剂、中性磷类萃取剂、离子液体萃取剂、新型萃取剂四个方面综述了近年来溶剂萃取分离铂的技术研究进展, 并对各种溶剂萃取法存在的优缺点进行了评述。胺类萃取剂和中性磷类萃取剂萃取效率高, 成本低, 已成熟应用于铂的分离提纯, 但选择性相对较差。离子液体的研究起步较晚, 其选择性好但造价高昂, 距离工业化应用还有很长的距离。随着对铂分离提纯技术的要求越来越高, 进一步开发高效清洁的新型萃取剂、研究协同萃取体系、简化萃取流程以及改进萃取设备是未来铂萃取分离技术的发展方向。

关键词: 铂; 溶剂萃取; 研究进展

中图分类号: TF837 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)02-0081-07

Research progress in the separation of platinum by solvent extraction

ZHANG Chunxi, DONG Haigang, ZHAO Jiachun, WU Yuedong, FAN Yunpeng, YANG Quan*

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

Abstract: Separation and purification of platinum by solvent extraction have many advantages, such as simple process, high efficiency and safe operation. This article reviews the progress in the solvent extraction method of platinum using four different extractants which are amine, neutral phosphorus and ionic liquid and novel extractant. The advantages and disadvantages of these extractants are also discussed. Owing to their advantages of high extracting capacity and low cost, amine and neutral phosphorus extractant have been widely applied to the purification and separation of platinum, but their selectivity is relatively poor. The research of ionic liquids started late. Although the selectivity of ionic liquids is better, high cost remains a problem. Therefore, there is still a long way to go before their industrial application. With the increasing requirements for better platinum separation and purification technology, the future development should focus on exploiting efficient and clean novel extractant, exploring synergistic solvent extraction, simplifying process and improving extraction equipment.

Key words: platinum; solvent extraction; research progress

铂具有催化活性高、导电性好、耐高温、不易腐蚀等优异的物理化学性质,除了珠宝首饰的制造,还广泛应用于化工、电子、医疗、石油炼化等现代产业中^[1]。随着铂的深加工朝着高纯化、精细化、高效化的方向发展,对其提纯的技术要求也越来越高。

由于铂族金属之间相似的物理化学性质,铂分离提纯难点在于铂族金属的相互分离^[2]。传统的选择性沉淀法,有成本高、工艺流程长、操作重复、劳动强度大、过滤速率慢、环境污染大等缺点^[3]。溶剂萃取技术与传统的沉淀分离技术相比,简化了流

收稿日期: 2022-05-07

基金项目: 云南省重大专项(202102AB080007-4)

第一作者: 张纯熹, 女, 硕士研究生; 研究方向: 稀贵金属冶金; E-mail: zhangcx@ipm.com.cn

*通信作者: 杨 泉, 男, 高级工程师; 研究方向: 贵金属二次资源回收; E-mail: yq@ipm.com.cn

程、缩短了生产周期、减少铂的积压、提高了直收率,在工业化生产中有极大的优势。

现在世界各大型铂族金属精炼厂已开发了多种溶剂萃取工艺,正逐步取代传统的沉淀分离工艺。例如英美铂业公司用三辛胺萃取分离铂^[4]。国际镍业公司则用磷酸三丁酯(TBP)分离铂^[5]。

可用于分离提纯铂族金属的萃取剂有上百种,按结构特征可分为中性磷类萃取剂、胺类萃取剂、含硫萃取剂、含氧萃取剂和螯合萃取剂等^[5]。本文对胺类萃取剂、磷类萃取剂、离子液体萃取分离提纯铂研究现状即行述评,探讨铂萃取分离技术在新型萃取剂与协同萃取体系方向取得的进展。

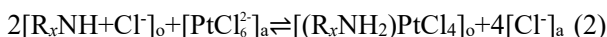
1 胺类萃取剂萃取分离铂

胺类萃取剂如 Aliquat 336^[6]、Alamine 308^[7]、TOA^[8]、N₂₃₅^[9]等,根据氮原子上连接的烷基数不同,可分为伯胺(RNH₂)、仲胺(R₂NH)、叔胺(R₃N)和季铵盐(R₄NX)四类,前三者需要先与 H⁺形成有机阳离子(质子化),才能萃取金属配阴离子。例如 Alamine 304 的质子化反应^[10]:

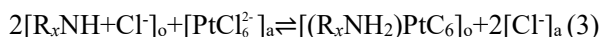


季铵盐本身含有阳离子(R₄N⁺),所以能直接与金属配阴离子缔合。胺类萃取剂对 PtCl₆²⁻ 的萃取可分为内配位机理与离子交换机理,反应如下^[11]:

1) 内配位机理:



2) 离子交换机理:



伯胺的萃取主要是内配位机理,仲胺两种机理都存在,叔胺主要为离子交换机理,季铵只能是离子交换机理。若使用内配位机理的伯胺萃取, PtCl₆²⁻ 会进入配合物内界,形成不可反萃的配合物。因此主要使用离子交换机理的叔胺和季铵来萃取分离 PtCl₆²⁻。

Raju 等^[12]使用稀释在煤油中 0.01 mol/L Aliquat 336 选择性萃取含有 Pt、Rh、Mg 溶液中的 Pt,经过两段萃取后 Pt 的萃取率 100%,使用 0.5 mol/L 硫脲可实现 99.9%的反萃率。Reddy 等^[13]使用 LIX841 萃取溶液中的 Pd,萃余液使用 Almine 336 进行 Pt 的萃取。在 HCl 浓度为 3 mol/L 时,经两段萃取后 Pt 的萃取率 99.7%,然而有 99%的 Fe 也被萃取。因为此时 Fe 形成了 HFeCl₄,可与 H₂PtCl₆通过阴离子交换机理一同被 Almine 336 萃取。在反萃过程中,

先使用稀盐酸反萃 Fe,再使用 0.5 mol/L 硫脲-0.1 mol/L 盐酸反萃 Pt,可实现 Pt、Fe 的分离。

在不同 H⁺和 Cl⁻浓度下,铂族金属的价态可能会发生改变,其氯配阴离子稳定性也会变化,发生水合、羟合、水合离子的酸式解离等各种反应,形成多种配合物^[14]。例如,当 c_{HCl} ≥ 3 mol/L, PtCl₆²⁻ 为溶液中的优势物种;在稀酸溶液中, c_{HCl} ≤ 0.1 mol/L,部分 Pt(IV)还原为 Pt(II),溶液中除 PtCl₆²⁻ 和 PtCl₄²⁻ 以外还会形成一系列水合羟合配合物 [Pt(H₂O)_k(OH)_mCl_{4-m-k}]^{k-2}、[Pt(OH)_nCl_{4-n}]²⁻、[Pt(H₂O)_nCl_{4-n}]ⁿ⁻²、[Pt(H₂O)_nCl_{6-n}]ⁿ⁻²、[Pt(OH)_mCl_{6-m}]²⁻ (n=1 或 2; k=1 或 2; m 为 1~6 之间的整数), Pd 和 Rh 也有类似性质^[15]。因此通过控制 H⁺、Cl⁻浓度可控制溶液中铂族金属的价态和优势物种,提高 Pt 的萃取率和分离效果。其次 H⁺和 Cl⁻浓度还会根据其在萃取反应中的参与情况而影响萃取反应进行的方向。

Sun 等^[16]使用一种叔胺萃取剂 Alamine304-1 分离 HCl 溶液中的 Pt 和 Rh。随着 HCl 浓度的升高,对 Pt 的萃取率几乎不变,而对 Rh 的萃取率随着 HCl 浓度升高而降低。当 HCl 浓度达到 9 mol/L 时, Rh 的萃取率几乎为 0。当 HCl 浓度高时, Rh(III)主要以 RhCl₆³⁻ 存在, RhCl₆³⁻ 与 Alamine 304-1 的反应为: [RhCl₆³⁻]_a + 2R₃NHCl₆ ⇌ (R₃NH)₂RhCl₅(H₂O)₆ + 2Cl⁻ (4)

由此可知,高 Cl⁻浓度会抑制反应的进行,因此在 HCl 浓度较高的情况下, Alamine304-1 可以实现 Pt、Rh 的高效分离。Swain 等^[17]使用 Alamine 300 分离 HCl 溶液中的 0.0005 mol/L 的 Pt(IV)和 Pd(II),当 HCl 浓度从 0.5 mol/L 升高至 7.5 mol/L 时, Pt(IV)的萃取率由 99.9%降低至 87.1%, Pd(II)的萃取率由 97.8%降低至 76.5%。当 HCl 浓度继续升高至 10 mol/L 时, Pt(IV)和 Pd(II)的萃取率分别降至 0.43% 和 23.2%。这是因为当 HCl 过量时,会与 Alamine 300 发生反应,竞争反应降低了对 Pt(IV)和 Pd(II)的萃取:



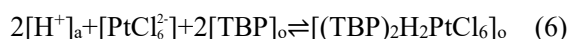
Swain 通过加入 NaCl 来控制溶液中 Cl⁻浓度,而不增加溶液中 H⁺的浓度。结果发现,当溶液 pH=1.5, NaCl 浓度为 6.14 mol/L 时, Pt(IV)和 Pd(II)的萃取率分别为 99.3%和 27%,实现了较好的分离效果。

一些萃取剂必须在一定 pH 值范围内才能有较好的萃取效果,比如 Aliquat 336 更适合在 HCl 浓度低的条件下分离铂族金属,而叔胺萃取剂适合在 HCl 浓度高的条件下进行萃取^[18]。

胺类萃取剂对铂有较好的选择性,因此在铂的萃取中得到了广泛的研究。但胺类萃取剂对溶液中 HCl 浓度要求较高,且在萃取过程中容易形成第三相,降低萃取效果。为了防止第三相产生,萃取剂的浓度、稀释剂的种类等都需要有较佳的选择。

2 中性磷类萃取剂萃取分离铂

中性磷类萃取剂如 TBP^[19]、TRPO^[20]、Cyanex 系列^[3]等,含有 P=O 官能团,通过磷酸基上的氧与金属氯配阴离子形成中性疏水的溶剂化物,降低其在水中的溶解性而进入有机相,属于溶剂化萃取机理^[21]。以 TBP 为例,萃取 PtCl_6^{2-} 的反应为^[16]:



Aly 等^[22]探索 Cyanex 系列萃取剂对稀硝酸中含量极低($5.12 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)的 Pt(IV)的萃取效果,各萃取剂对 Pt(IV)的萃取率由高到低为, Cyanex 272 > Cyanex 923 > Cyanex 921 > Cyanex 925 > Cyanex 471X > Cyanex 302 > Cyanex 301。尽管 Cyanex 272 对 Pt(IV)的萃取率最高,达到了 88%。但在萃取过程中观察到第三相的产生。第三相的产生会使有机相与水相不能得到有效分离,造成有机相损失。因此选择萃取率为 85% 的 Cyanex 923 为最优萃取剂。使用 0.25 mol/L KClO_3 -0.1 mol/L NaOH 反萃,反萃率可达 94%。Truong 等^[23]使用 Cyanex 923 萃取玻纤工业废料浸出液中的 Pt(IV),料液中还含有 Rh(III)、Fe(III)。首先使用 Cyanex 923 萃取溶液中的 Pt(IV)和 Fe(III),Rh(III)则不被萃取留在萃余液中。先用 NaSCN 溶液选择性反萃 Pt(IV),然后用 HCl 溶液反萃 Fe(III),可以得到 Pt 纯度 99.9% 的溶液。

在溶剂萃取中,温度对萃取率的影响较为复杂。升高温度有利于水合羟合配合物的水解,以及金属离子的传质,从而提高萃取率^[24]。但大多数情况下萃取反应都为放热反应,温度升高不利于萃取反应的进行。Kumar 等^[24]使用 0.5 mol/L Cyanex 203 萃取 1.0 mol/L HCl 中 0.0005 mol/L 的 Pt(IV),研究了萃取率随温度变化的关系。在萃取剂浓度恒定且溶液中金属离子含量较低时,温度与萃取分配系数(K)的关系可以用下式表示^[25]:

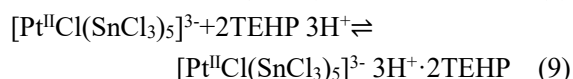
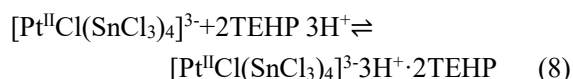
$$\ln K = \Delta H/RT + \Delta S/R \quad (7)$$

其中 ΔH 为绝对焓, ΔS 为绝对熵, R 为气体常数, T 为绝对温度(K)。计算得到萃取反应 $\Delta H = -40.2 \text{ kJ/mol}$, 萃取率随着温度的升高而下降。

盐析剂是溶于水相不被萃取又不与金属离子配

合的无机盐。由于盐析剂的水合作用,吸引了一部分自由水分子,使被萃物在水相浓度相对增加,有利于萃取。同时还可增加水相的密度,使其更容易与有机相分离。Kumar^[24]等探索了在溶液中加入不同盐析剂后 Cyanex 302 对 Pt(IV)萃取效果的影响,加入盐析剂后 Pt(IV)的萃取从大到小依次为,在 HCl 溶液中 $\text{LiCl} > \text{KCl} > \text{NaCl} > \text{KSCN} > \text{LiNO}_3 > \text{NaSCN} > \text{NaNO}_3$; 在 H_2SO_4 溶液中 $\text{LiCl} > \text{LiNO}_3 > \text{NaCl} > \text{KCl} > \text{NaNO}_3 > \text{KSCN} > \text{NaSCN}$; 在 HNO_3 溶液中 $\text{LiCl} > \text{KSCN} > \text{LiNO}_3 > \text{NaCl} > \text{NaSCN} > \text{NaNO}_3 > \text{KCl}$ 。结果表明对于 Pt(IV)的萃取, LiCl 是最好的盐析剂。这是由于在盐析剂的摩尔浓度相同的情况下,阳离子电荷数越高,盐析效应越大。对于同价态阳离子来说,半径越小盐析效应越大。因此碱金属离子的盐析效应按下列次序递减: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ 。

在铂族金属的萃取中,常在萃取体系添加活化剂 SnCl_2 来促进萃取反应的进行。 SnCl_2 在盐酸介质中主要以 SnCl_3^- 形式存在,能与铂族金属离子形成 σ 和 π 键,从而形成稳定的配阴离子。Pt(IV)氯配合物的 Cl 配体可被 SnCl_3^- 取代,并且 Pt(IV)被还原为 Pt(II)^[26]。当 $\text{Sn}:\text{Pt} \geq 5$ (摩尔比,下同)时,形成 $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{SnCl}_3)_4]^{3-}$ 和 $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ ^[27]。Kumbhaj 等^[28]使用三(2-乙基己基)磷酸酯(TEHP)萃取含有 Pt、Cr、Fe、Pd、Ni、Mn 溶液中的 Pt。TEHP 对 Pt 的萃取效果不佳,但添加了 SnCl_2 后可实现较好的萃取率,反应如下所示:



Kumbhaj 等研究了不同 Sn:Pt 下 Pt 的萃取率,结果表明随着 Sn:Pt 的增加, Pt 的萃取率增加,当 $\text{Sn}:\text{Pt} = 5:1$ 时, TEHP 对 Pt 的萃取率高达 98%

中性磷类萃取剂对铂的选择性较差,一般通过选择性反萃进一步实现铂与其他金属离子的分离。萃取时可添加盐析剂及活化剂提高铂的萃取效果。

3 离子液体萃取剂

离子液体是一种以液体及离子形式存在的盐类化合物,一般由有机阳离子和有机阴离子,或者有机阳离子和无机阴离子构成。常用的离子液体按照其阴阳离子组成一般可分为以下几类: 1) 阳离子: 咪唑类、吡啶类、季铵类、季磷类等; 2) 阴离子:

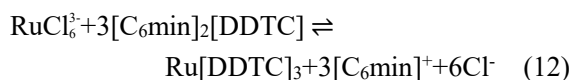
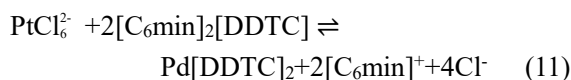
卤化盐类(Cl⁻、Br⁻、I⁻等), 非卤化盐类(NTf₂⁻、PO₄⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、CF₃COO⁻)等。离子液体有众多优点, 例如饱和蒸气压极低、液态范围广、不可燃等, 使其成为传统萃取工业中高挥发性、易燃、有毒有机溶剂的良好替代品^[29]。

离子液体的萃取性能可根据阴阳离子的不同组合来改变, 合成对 Pt 有高选择性的萃取剂。Stojanovic 等^[30]使用已得到广泛应用的铂族金属萃取剂通过阴离子交换合成了一系列含芳香族阴离子的离子液体, 通过疏水性、粘度、稳定性、对 Pt 萃取率的对比, 筛选得到三十六烷基十四烷基氯化膦(Cyphos IL101)与 2-(甲硫基)苯甲酸酯[MMBTA]合成的离子液体[PR₄][MTBA], [PR₄][MTBA]对 Pt 的萃取率 100%。

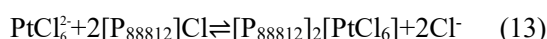
离子液体对 Pt 的萃取机理基本都为阴离子交换机理, 对 Pd、Rh 的萃取机理有配合机理也有阴离子交换机理。不同的交换机理使得 Pt、Pd、Rh 的萃取行为不同, 可实现更好的选择性。Yan 等^[31]用氯化 1-己基-3-甲基咪唑鎓([C₆min]Cl)从含 Pt(IV)、Pd(II)、Ru(III)、Rh(III)的溶液中萃取分离 Pt(IV)。当 [C₆min]Cl 的浓度为 0.03 mol/L 时, 对 Pt(IV)的萃取率 99%, 而对 Pd(II)、Ru(III)、Rh(III)的萃取率低于 10%, 实现了较高的分离率。[C₆min]Cl 对 Pt(IV)为阴离子交换机理, 反应如下:



因为[C₆min]Cl 与 Pd(II)、Ru(III)、Rh(III)基本不反应, 若要进一步的萃取分离, 则需要使用 [C₆min]Cl 与有能萃取 Pd(II)的螯合官能团的二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC·3H₂O)合成的 [C₆min][DDTC]进行萃取, [C₆min][DDTC]可以实现 Pd(II)、Ru(III)的萃取, 为配合机理, 反应如下:



[P₈₈₈₁₂]Cl 对 Pt、Pd、Rh 的萃取机理均为阴离子交换^[32]:



所以[P₈₈₈₁₂]Cl 对 Pt、Pd、Rh 均可萃取, 选择性差。Pt、Pd 的萃取率为 80%左右, Rh 的萃取率为 60%。Pt、Pd、Rh 的分离通过选择性反萃实现。

Liu 等^[33]使用溴化 1-丁基-3-苯并咪唑鎓

([HBBIm]Br)萃取分离 HCl 溶液中的 Pt(IV)和 Pd(II)。研究发现, [HBBIm]Br 对 Pt(IV)和 Pd(II)的萃取机理不同, 对于 Pt(IV)属于阴离子交换机理:



对于 Pd(II)是配合机理:



因此改变 H⁺浓度和 Cl⁻浓度对 Pt(IV)和 Pd(II)萃取率的影响不同。当 H⁺浓度增加时, PtCl₆²⁻更倾向于与 H⁺形成 H₂PtCl₆而不是与 [HBBIm]Br 中的 Br⁻交换, 所以对 Pt(IV)的萃取效率降低。当 Cl⁻浓度改变时, 对 Pt(IV)的萃取率无影响。对于 Pd(II), H⁺和 Cl⁻浓度升高时, 萃取率降低。因为萃取 Pd(II)的过程中会生成 H⁺和 Cl⁻, 高浓度的 H⁺和 Cl⁻会抑制萃取反应的进行。因此高 Cl⁻浓度下可实现 Pt、Pd 的分离。

离子液体的粘度会影响金属离子在有机相中的扩散速率。因此对于粘度较大或者不疏水的离子液体, 需要使用有机溶剂稀释来改善疏水性和粘度。但使用有机溶剂作萃取剂会使离子液体萃取体系损失无毒无挥发的优点, 因此离子液体也可作为稀释剂替代传统有机稀释剂。Yan 等^[31]则使用对铂族金属几乎不萃取, 但疏水性好的 [C₆min][NTf₂]替代稀释剂, 与 [C₆min]Cl 混合进行萃取。Katsuta 等^[34]使用疏水性好且低粘度的 [TOAH][NTf₂]稀释萃取性能好的 [TOAH][NO₃]进行萃取。

目前, 离子液体萃取铂族金属仍处于起步阶段, 基本数据不够全面, 并且造价高昂、循环利用困难等问题使离子液体距离实际生产仍有很大距离。

4 新型萃取体系萃取分离铂

目前, 溶剂萃取分离提纯铂的研究进展主要集中于新型萃取体系的研发。新型萃取剂如吡啶衍生物^[35]、酰胺类^[36]、杯芳烃类^[37]等, 进一步提高了铂的萃取率和分离效率。Wiecka 等^[35]制备了 4 种新型萃取剂, 分别为 3-[1-(癸氧基亚胺)乙烷]-1-丙基氯化吡啶(D3EI-PrCl)、3-[1-(癸氧基亚胺)甲烷]-1-丙基氯化吡啶(D3MI-PrCl)、4-[1-氨基(2-乙基己氧基亚胺)]-1-丙基-氯化吡啶(Eh4IA-PrCl)、3-[1-(2-乙基己氧基亚胺)甲烷]-1-丙基氯化吡啶(EH3MI-PrCl), 并研究了这四种萃取剂对溶液中 Pt、Pd 的萃取效果。结果发现, 氧原子上连接直链碳链的 D3MI-PrCl 和 D3EI-PrCl 对 Pd、Pt 的萃取率更高, 仅使用 0.01 mol/L 的萃取剂即可在高酸溶液(HCl=1 mol/L)中实现 Pd、Pt 的完全萃取。但是反萃效率不高是此萃取剂的缺点。

使用 0.1 mol/L 的氨水对萃取后的 D3MI-PrCl 进行反萃, Pt 和 Pd 的反萃率分别为 29.8% 和 89.8%。

Ueda 等^[36]使用了 3 种尿素类和酰胺类的新型萃取剂, N-(2-乙基己基)乙酰胺(MonoAA)、N-(2-乙基己基)辛酰胺(MonoOA)和 1-丁基-3-(2-乙基己基)尿素(MonoBU)萃取溶液中的 Pt。PtCl₂ 与尿素和酰胺中 N-H 基团的氢键缔合为萃取机理。结果表明, 三种萃取剂都对含有多种杂质溶液中的 Pt 有较好的萃取率和选择性, 并且用水就能实现反萃。

Méndez 等^[38]使用了一种硫代乙酰胺衍生物萃取剂(DMDCHTDGA)萃取废催化剂浸出液中的 Pt, 溶液中含有杂质 Ce、Al、Fe。当 HCl 浓度为 6 mol/L, Pt 的萃取率为 98%, 但同时 99% 的 Fe 也被一同萃取。可通过选择性反萃的方法分离 Pt、Fe。先用蒸馏水洗涤萃取剂, 洗脱 95% 的 Fe, 再使用硫脲-稀盐酸将 Pt 反萃, 但 Pt 的反萃率较低, 仅为 50%。

除了研发新型萃取剂, 还可以据有协同效应的商业萃取剂组成协同萃取体系。Nguyen 等^[39]将 0.4 mol/L TBP-0.01 mol/L Aliquat 336 用于萃取分离溶液中的 Pt(IV)和 Pd(II), 在 HCl 浓度为 6 mol/L 的条件下, 可以优先萃取 Pt(IV), 经过三级萃取后 Pt(IV)的萃取率 100%, Pd(II)为 38%, 实现了较好的分离率。在反萃过程中, 先使用 0.001 mol/L 硫脲-0.5 mol/L HCl 溶液反萃有机相中 99.3% 的 Pd 和 7.3% 的 Pt, 然后再使用 0.7 mol/L 硫脲-0.5 mol/L HCl 溶液反萃余下的 Pt, 基本实现了 Pd 和 Pt 的分离。虽然单独使用 Aliqua 336 可以得到更高的分离率, 但在萃取过程中会产生第三相, 有机相损失大并且降低萃取率, 而 TBP 的加入可以抑制第三相的产生。

Sulaiman 等^[40]使用 0.1 mol/L 的 TBP 和 Cyanex 302 分别萃取溶液中的 Pt, 萃取时间为 1 h, 但 Pt 的萃取率分别只有 10% 和 0.5%。当使用 0.05 mol/L TBP-0.05 mol/L Cyanex 302 共同萃取, 相同的萃取时间, Pt 的萃取率提高至 80%。

新型萃取剂除了萃取能力, 还有反萃能力、成本、挥发性、负载能力、再生能力等需要考虑, 因此近年来研究较少。协萃体系可提高萃取分离效果, 是目前铂萃取的主要研究方向, 但对于协同机理研究还不够充分。

5 结语

溶剂萃取具有工艺简单、操作流程短、金属回收率高等优点, 在铂的分离与提纯中得到了广泛的应用。但铂族金属氯配合物物理化学性质类似, 有

机溶剂对铂的选择性不高, 铂萃取一般需在钼、金分离后液中进行。萃取时需要对 H⁺、Cl⁻浓度进行调整、加入盐析剂或活化剂、通过选择性反萃来提高分离效果。离子液体具有选择性好、操作安全、不挥发等优点, 但由于其造价高昂, 离工业化应用还有一定距离。未来可通过合成新型萃取剂、研究协同萃取体系、简化萃取流程以及改进萃取设备等技术, 实现铂的高效分离与提纯。

参考文献:

- [1] GUNN G. Critical metals handbook[M]. John Wiley & Sons, 2014.
- [2] 董海刚, 赵家春, 吴跃东, 等. 从废铂合金催化网中回收铂、钯、铑[J]. 贵金属, 2022, 43(1): 39-43.
DONG H G, ZHAO J C, WU Y D, et al. Recovery of platinum, palladium and rhodium from waste platinum alloy catalytic gauze[J]. Precious Metals, 2022, 43(1): 39-43.
- [3] GUPTAB, SINGH I. Extraction and separation of platinum, palladium and rhodium using Cyanex 923 and their recovery from real samples[J]. Hydrometallurgy, 2013, 134/135: 11-18.
- [4] SINISALO P, LUNDSTRÖM M. Refining approaches in the platinum group metal processing value Chain-a review[J]. Metals, 2018, 8(4): 203.
- [5] 余建民. 贵金属萃取化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
YU J M. Solvent extraction chemistry of precious metals [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [6] LEE J Y, KUMAR J R, KIM J S, et al. Extraction and separation of Pt(IV)/Rh(III) from acidic chloride solutions using Aliquat 336[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2009, 15(3): 359-364.
- [7] LEE J Y, KUMAR J R, KIM J S, et al. Liquid-liquid extraction/separation of platinum(IV) and rhodium(III) from acidic chloride solutions using tri-iso-octylamine[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(1): 424-429.
- [8] BARAKAT M, MAHMOUD M. Recovery of platinum from spent catalyst[J]. Hydrometallurgy, 2004, 72(3/4): 179-184.
- [9] SHEN Y, XUE W. Recovery palladium, gold and platinum from hydrochloric acid solution using 2-hydroxy-4-sec-octanoyl diphenyl-ketoxime[J]. Separation and Purification Technology, 2007, 56(3): 278-283.

- [10] ALGUACIL F J, COBO A, COEDO A G, et al. Extraction of platinum(IV) from hydrochloric acid solutions by amine alamine 304 in xylene. Estimation of the interaction coefficient between PtCl_6^{2-} and H^+ [J]. Hydrometallurgy, 1997, 44(1): 203-212.
- [11] 余建民, 刘时杰. 溶剂萃取分离铂[J]. 矿冶工程, 1995, 15(1): 56-60.
YU J M, LIU S J. Solvent extraction and separation of platinum[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1995, 15(1): 56-60.
- [12] RAJU B, KUMAR J R, LEE J Y, et al. Separation of platinum and rhodium from chloride solutions containing aluminum, magnesium and iron using solvent extraction and precipitation methods[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 227: 142-147.
- [13] REDDY B R, RAJU B, LEE J Y, et al. Process for the separation and recovery of palladium and platinum from spent automobile catalyst leach liquor using LIX 84I and Alamine 336[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 180(1/3): 253-258.
- [14] 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.
YU J M. Precious metal separation and refining technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006
- [15] NIKOLOSKI A N, ANG K L. Review of the application of ion exchange resins for the recovery of platinum-group metals from hydrochloric acid solutions[J]. Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review, 2014, 35(6): 369-389.
- [16] SUN P P, LEE J Y, LEE M S. Separation of Pt(IV) and Rh(III) from chloride solution by solvent extraction with amine and neutral extractants[J]. Materials Transactions, 2011, 52(11): 2071-2076.
- [17] SWAIN B, JEONG J, KIM S K, et al. Separation of platinum and palladium from chloride solution by solvent extraction using Alamine 300[J]. Hydrometallurgy, 2010, 104(1): 1-7.
- [18] KEDARI S, COLL M, FORTUNY A, et al. Liquid-liquid extraction of Ir, Ru, and Rh from chloride solutions and their separation using different commercially available solvent extraction reagents[J]. Separation Science and Technology, 2005, 40(9): 1927-1946.
- [19] XING W D, LEE M S. A process for the separation of noble metals from HCl liquor containing gold(III), palladium(II), platinum(IV), rhodium(III), and iridium(IV) by solvent extraction[J]. Processes, 2019, 7(5): 243.
- [20] NEJAD H H, KAZEMEINI M, FATTAHI M. Platinum extraction from spent catalysts by TOPO utilizing RSM technique; proceedings of the advanced materials research, F, 2012[C]. Transactions Technology Public.
- [21] MACRUARY K J, GORDON R J, GRANT R A, et al. On the extraction of HCl and H_2PtCl_6 by Ttbutyl phosphate: a mode of action study[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2017, 35(7): 531-548.
- [22] ALY M I, MASRY B A, DAOUD J A. Liquid-liquid extraction of platinum(IV) from acidic nitrate medium using a commercial trialkyl phosphine oxide in kerosene[J]. Separation Science and Technology, 2020, 56(15): 2596-2608.
- [23] TRUONG H T, LEE M S, SENANAYAKE G. Separation of Pt(IV), Rh(III) and Fe(III) in acid chloride leach solutions of glass scraps by solvent extraction with various extractants[J]. Hydrometallurgy, 2018, 175: 232-239.
- [24] KUMAR J R, LEE H I, LEE J Y, et al. Comparison of liquid-liquid extraction studies on platinum(IV) from acidic solutions using bis (2,4,4-trimethylpentyl) mono-thiolphosphinic acid[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 63(1): 184-190.
- [25] JHA M K, GUPTA D, LEE J C, et al. Solvent extraction of platinum using amine based extractants in different solutions: A review[J]. Hydrometallurgy, 2014, 142: 60-69.
- [26] ALT L Y, BELYI A, DUPLYAKIN V, et al. NMR studies of H_2PtCl_6 interaction with SnCl_2 in acetone solution[J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1983, 23(1): 13-16.
- [27] MALIK P, PAIVA A P. Solvent extraction studies for platinum recovery from chloride media by a N,N'-tetra-substituted malonamide derivative[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2009, 27(1): 36-49.
- [28] KUMBHAJ S, PRABHU V, PATWARDHAN A V. Studies in solvent extraction and supported liquid membrane for platinum recovery from chloride media by tris(2-ethyl-hexyl) phosphate[J]. Indian Chemical Engineer, 2017, 61(1): 15-27.
- [29] MARCINIAK A. Influence of cation and anion structure of the ionic liquid on extraction processes based on activity coefficients at infinite dilution. A review[J]. Fluid Phase Equilibria, 2010, 294(1/2): 213-233.
- [30] STOJANOVIC A, KOGELNIG D, FISCHER L, et al. Phosphonium and ammonium ionic liquids with aromatic anions: Synthesis, properties, and platinum extraction[J].

- Australian Journal of Chemistry, 2010, 63(3): 511-524.
- [31] YAN Y, WANG Q I, XIANG Z, et al. Separation of Pt (IV), Pd (II), Ru (III), and Rh (III) from chloride medium using liquid-liquid extraction with mixed imidazolium-based ionic liquids[J]. Separation Science and Technology, 2018, 53(13): 2064-2073.
- [32] FIRMANSYAH M L, KUBOTA F, GOTO M. Solvent extraction of Pt(IV), Pd(II), and Rh(III) with the ionic liquid trioctyl (dodecyl) phosphonium chloride[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2018, 93(6): 1714-1721.
- [33] LIU W, WANG Q, ZHENG Y, et al. Extraction behaviour and mechanism of Pt(IV) and Pd(II) by liquid-liquid extraction with an ionic liquid[HBBIm]Br[J]. Dalton Transactions, 2017, 46(22): 7210-7218.
- [34] KATSUTA S, YOSHIMOTO Y, OKAI M, et al. Selective extraction of palladium and platinum from hydrochloric acid solutions by trioctylammonium-based mixed ionic liquids[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(22): 12735-12740.
- [35] WIECKA Z, RZELEWSKA-PIEKUT M, WOJCIECHOWSKA I, et al. Recovery of palladium(II) and platinum(IV) in novel extraction systems[J]. Materials (Basel), 2021, 14(2): 285.
- [36] UEDA Y, MORISADA S, KAWAKITA H, et al. Selective extraction of platinum(IV) from the simulated secondary resources using simple secondary amide and urea extractants[J]. Separations, 2021, 8(9): 139.
- [37] YAMADA M, KANETA Y, GANDHI M R, et al. Recovery of Pd(II) and Pt(IV) from leach liquors of automotive catalysts with calixarene-based di-n-alkylamino extractants in saturated hydrocarbon diluents[J]. Hydrometallurgy, 2019, 184: 103-108.
- [38] MÉNDEZ A, NOGUEIRA C A, PAIVA A P. Recovery of platinum from a spent automotive catalyst through chloride leaching and solvent extraction[J]. Recycling, 2021, 6(2): 27.
- [39] NGUYEN T H, SONU C H, LEE M S. Separation of platinum(IV) and palladium(II) from concentrated hydrochloric acid solutions by mixtures of amines with neutral extractants[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 32: 238-245.
- [40] SULAIMAN R N R, OTHMAN N, JUSOH N, et al. Intensification reactive recovery of tetravalent platinum from spent catalyst via synergism of TBP/Cyanex 302 system[J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2021, 168: 108581.

【上接第80页】

- [8] 刘淑杰, 代淑娟, 李鹏程. 高温下金与石英的相互作用及其对浸金过程的影[J]. 贵金属, 2020, 41(3): 8-13.
- LIU S J, DAI S J, LI P C. Interaction between gold and quartz at high temperature and its influence on gold leaching process[J]. Precious Metals, 2020, 41(3): 8-13.
- [9] 皇甫明柱, 盛娜, 邓久帅. 安徽某高硫金矿选矿试验[J]. 现代矿业, 2016(9): 82-85.
- HUANGFU M Z, SHENG N, DENG J S. Beneficiation test of a high sulfur gold deposit in Anhui[J]. Modern Mining, 2016(9): 82-85.
- [10] 张文平. 山东某铁矿石可选性试验研究[J]. 矿产综合利用, 2020, 3(6): 82-85.
- ZHANG W P. Experimental study on the washability of an iron ore in Shandong[J]. Comprehensive Utilization of Minerals, 2020, 3(6): 82-85.
- [11] 赵杰, 赵志强, 罗思岗, 等. 某含砷金矿浮选提金降砷试验研究[J]. 矿冶工程, 2021(2): 63-65.
- ZHAO J, ZHAO Z Q, LUO S G, et al. Experimental study on flotation gold extraction and arsenic reduction of an arsenic bearing gold mine[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2021(2): 63-65.
- [12] 邱沙, 郭鹏志, 谢建平. 苏丹某金矿尼尔森重选-氰化浸出试验研究[J]. 矿产综合利用, 2017(2): 19-23.
- QIU S, GUO P Z, XIE J P. Experimental study on Nelson gravity separation cyanidation leaching of a gold mine in Sudan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2017(2): 19-23.
- [13] 孟宇群, 吴敏杰, 宿少玲, 等. 某含砷难浸金精矿常温常压强化碱浸预处理试验研究[J]. 黄金, 2002, 23(6): 25-31.
- MENG Y Q, WU M J, SU S L, et al. Experimental study on enhanced alkali leaching pretreatment of an arsenic containing refractory gold concentrate at room temperature and pressure[J]. Gold, 2002, 23(6): 25-31.