

从铂化合物制备尾液中回收超细铂粉的研究

毕向光^{1,2}, 王文思², 余泽锦², 刘辉², 冯丰², 赵云昆², 余建民³, 卿山^{1*}

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093;

2. 昆明贵研催化剂有限责任公司, 昆明 650106; 3. 昆明贵金属研究所, 昆明 650106)

摘要: 将不同的铂化合物制备尾液经过氯化铵沉淀, 实现与其他杂质元素的分离, 将铂转化为氯铂酸铵中间体, 经液相化学还原得到超细铂粉。研究了中间体形态、 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 溶液浓度、分散剂种类及加入量对铂粉粒度、比表面积、形貌的影响。结果表明, 铂化合物尾液种类不影响超细铂粉的形貌及颗粒尺寸, 以 PVP 为分散剂, 硼氢化钠为还原剂, 在优化条件下制备的铂粉平均粒度约 150 nm, 纯度 99.99%, 直收率 97.8%, 颗粒形貌均匀、分散程度高、比表面积及颗粒尺寸均符合超细铂粉国家标准, 方法可用于从多种铂类化合物制备尾液直接制备超细铂粉。

关键词: 铂类化合物; 制备尾液; 还原剂; 超细铂粉

中图分类号: TF833 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2024)02-0059-05

Study on the recovery of ultrafine platinum powder from the tail solution of the preparation of platinum compounds

BI Xiangguang^{1,2}, WANG Wensi², YU Zejin², LIU Hui², FENG Feng², ZHAO Yunkun², YU Jianmin³, QING Shan^{1*}

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Kunming Sino-Platinum Metals Catalyst Co. Ltd, Kunming 650106, China;

3. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: To separate platinum from other impurity elements, ammonium chloride was used to selectively precipitate platinum in the state of ammonium chloroplatinate from the tail solution containing different platinum compounds. And then ammonium chloroplatinate was reduced via a liquid phase chemical reduction method to produce ultrafine platinum powder. The effects of chemical species of the intermediate, the concentration of $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ solution, the type and amount of dispersants on the particle size, specific surface area and morphology of platinum powder were investigated. The results show that the morphology and particle size of the obtained platinum powder are not affected by the type of the tail solutions, and the average particle size of the powder prepared under the optimized conditions is about 150 nm and the purity is 99.99%. Therefore, the method developed in this study can be used for directly preparing ultrafine platinum powder from the tail liquid from the production process of various platinum compounds.

Key words: platinum compounds; preparation of tail solution; reducing agent; ultrafine platinum powder

超细铂粉^[1-3]作为金属铂的一类重要的形态, 因纳米级的尺寸和可控的形貌而表现出较高的催化活性, 使其在国防军工、航天航空、电子信息及能源

燃料等工业领域中具有广泛的应用前景^[4-6]。超细铂粉的制备技术大多以纯氯铂酸为前驱体, 存在制备条件苛刻、产品粒度、形貌难以控制的问题^[7-10]。

收稿日期: 2023-04-25

基金项目: 云南省重大科技专项(202102AB080007)

第一作者: 毕向光, 男, 博士, 高级工程师; 研究方向: 稀贵金属二次资源回收; E-mail: xiangguang.bi@spm-catalyst.com

*通信作者: 卿山, 男, 博士, 教授; 研究方向: 贵金属新技术开发; E-mail: 326720228@qq.com

铂类化合物制备尾液中含有大量铂,同时含有高浓度的杂质(如钠盐/钾盐、铝盐、 SiO_2 、有机物等),使用传统还原技术进行处理,难度大、产品纯度低,回收的铂需要进行精炼才能重新使用,因此研究绿色、高效、经济的尾液回收技术非常重要^[11-14]

本文以大体积的铂类化合物制备尾液为前驱体,把铂精炼^[15-18]与超细铂粉制备相结合,解决尾液中含杂质高的问题。采用液相化学还原法,以聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮为分散剂,硼氢化钠为还原剂,系统研究中间体浓度、分散剂种类及用量、含铂尾液种类对超细铂粉形貌、粒径、比表面积以及分散性的影响。

1 实验

1.1 原料、试剂和设备

实验用铂类化合物(硝酸铂、丙二酸铂、乙醇胺羟基铂)制备尾液,均为某公司铂类化合物生产过程产生,其成分见表 1。

表 1 铂类化合物制备尾液成分

Tab.1 Composition of the tail solutions from the production process of platinum compound

物料名称	Pt/ (g/L)	其他元素含量/(mg/L)					
		Na	Al	Si	Fe	Ni	Cu
硝酸铂 尾液	0.754	5.46	0.011	0.010	0.027	0.012	0.013
丙二酸铂 尾液	1.107	5.38	0.007	0.016	0.009	0.013	/
乙醇胺羟 基铂尾液	0.827	5.51	0.009	0.013	0.011	0.008	0.004

实验使用的主要试剂包括双氧水(30%)、氯化铵、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)、硼氢化钠、亚硝酸钠、氨水(28%)、盐酸等,均为国产市售分析纯试剂。

主要实验设备包括 S212-90W 型搅拌器、数显恒温型电热套(北京光明)、200 L 钛密闭反应釜等。

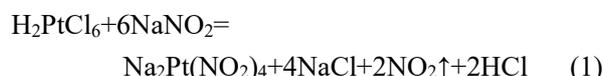
1.2 中间体制备

将含铂尾液加入反应釜中,加入酸化剂(盐酸),保证溶液 $\text{pH} \leq 1$,加热浓缩,浓缩至溶液表面有钠盐结晶析出,加入溶液体积 10%的水、加入氧化剂(双氧水),加热煮沸氧化,氧化后溶液待用。

1.2.1 中间体 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ 的制备

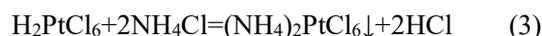
向氧化好的含铂尾液中加入亚硝酸钠,产生红棕色气体,反应平缓后,加热溶液至稻草黄,调整

溶液 $\text{pH} \approx 8$,溶液冷却,过滤沉淀,易水解杂质以沉淀的形式除去,滤液加冰,加入氨水,有白色沉淀生成,用冰水反复洗涤得 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ 待用,其反应为:



1.2.2 中间体 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 的制备

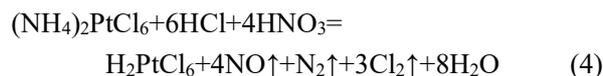
往氧化好的含铂尾液中加入氯化铵,产生大量淡黄色沉淀:



过滤出沉淀,用 17%氯化铵溶液洗涤至滤液清亮,杂质以阳离子的形式除去,得到的 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 不溶于氯化铵溶液,微溶于水,用于后续制备使用。

1.2.3 中间体 H_2PtCl_6 的制备

往制备好的 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 中加入王水溶解,待溶解完成后,对溶液加热浓缩,并加入 HCl 赶硝、加水赶酸,得 H_2PtCl_6 待用,其反应为:



1.3 超细铂粉的制备

取硼氢化钠配制成质量分数为 20%~25%的还原剂溶液待用。将 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 、 H_2PtCl_6 分别转移至反应釜中,加水搅拌,向釜内加入分散剂搅拌溶解。以 0.3 L/min 的流速将还原剂溶液滴加至反应釜中,不断生成黑色沉淀。待黑色产物沉降,上清液呈现出无色透亮时反应完毕。过滤得到的沉淀物,将沉淀用纯水洗涤 3 次,真空干燥,得到超细铂粉。

1.4 测定和表征

含铂尾液浓度和产物纯度(杂质元素)用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES, PE 5300DV 型)测定。样品的晶体结构用 X 射线粉末衍射仪(XRD, 岛津 7000S/L 型)测试。样品形貌用场发射扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Gemini SEM460 型)表征。样品比表面积用比表面积分析仪(北京精微高博 JW-BK400 型)测试。

2 结果与讨论

2.1 不同中间体对铂粉粒度的影响

选取 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 、 H_2PtCl_6 中间体为研究对象,控制还原条件,考察反应中间体对铂粉粒度及分散性的影响。3 种中间体溶液的 Pt 浓度控制在 3.0 g/L,体积为 350 mL,分别加入 5 g

PVP, 加入等量还原剂进行 4 组还原实验, 得到的铂粉比表面积如表 2 所示。

表 2 中间体与铂粉比表面积的关系

Tab.2 The relationship between intermediates and the specific surface area (BET) of platinum powder /(m^2/g)

中间体	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
Pt(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂	4.857	6.369	4.215	6.387
(NH ₄) ₂ PtCl ₆	21.055	25.396	25.964	24.987
H ₂ PtCl ₆	19.325	20.611	15.987	16.358

铂粉比表面积越大, 还原过程越完全, 得到的铂粉形貌及分散性更优。由表 2 数据可知, 中间体对铂粉比表面积的影响为(NH₄)₂PtCl₆>H₂PtCl₆>Pt(NH₃)₂(NO₂)₂, 证明(NH₄)₂PtCl₆作为中间体效果最好, 因此后续实验均采用(NH₄)₂PtCl₆作为中间体。

2.2 Pt 浓度对制备超细铂粉的影响

取体积 350 mL、Pt 浓度分别为 0.5、1.5、3.0、4.5、6.0 g/L 的(NH₄)₂PtCl₆溶液作为原料, 研究中间体溶液浓度在还原过程中对制备超细铂粉粒度及分散性的影响, 同时, 对还原出的铂粉进行了比表面积分析测试, 结果列于表 3。

表 3 溶液浓度对铂粉粒度及比表面积的影响

Tab.3 Effect of the concentration on partical size and specific surface area of platinum powder

$\rho_{\text{Pt}}/(\text{g/L})$	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	BET/ (m^2/g)
0.5	0.077	0.101	2.334	27.753
1.5	0.099	0.132	2.901	27.329
3.0	0.118	0.147	3.291	26.401
4.5	0.090	0.129	2.890	23.428
6.0	0.104	0.146	2.945	21.534

表 4 分散剂种类及用量对制备超细铂粉的影响

Tab.4 Effect of the types and amount of dispersants on the preparation of ultrafine platinum powder

分散剂	序号	加入量	BET/ (m^2/g)	反应现象
PVA	1 [#]	2.5 mL	4.002	反应现象不明显, 出现轻微团聚
	2 [#]	5 mL	8.692	团聚严重, 产物蓬松
	3 [#]	10 mL	6.372	反应过程出现大量泡沫, 反应不完全
	4 [#]	15 mL	7.087	团聚严重, 泡沫多
PVP	5 [#]	2.5 g	22.923	颗粒不均匀, 杂质多
	6 [#]	5 g	42.708	反应彻底, 分散程度高
	7 [#]	10 g	28.877	溶液均匀, 无明显团聚
	8 [#]	15 g	27.253	溶液均匀, 无明显团聚

由表 3 可知, 对于不同浓度的(NH₄)₂PtCl₆溶液, 所制备的铂粉平均粒度(D_{50})均在 100~150 nm 之间, 所有样品的比表面积均优于超细铂粉国家标准(3.5~7.0 m^2/g , GB/T 1776-2009)。随着(NH₄)₂PtCl₆溶液浓度的增加, 还原铂粉的比表面积会随之降低, 0.5 g/L (NH₄)₂PtCl₆溶液还原出的铂粉比表面积最大(27.753 m^2/g), 6.0 g/L (NH₄)₂PtCl₆溶液还原出的铂粉比表面积最小(21.534 m^2/g); 其可能的原因为, 溶液中铂浓度越高, 还原过程中铂离子碰撞越强, 还原出的铂颗粒越易形成晶核, 而后发生团聚现象, 团聚成核效应会极大阻碍铂粉颗粒的分散性及增大颗粒尺寸。基于这一实验, 选定(NH₄)₂PtCl₆溶液 Pt 浓度为 0.5 g/L 为最优条件。

2.3 分散剂种类和用量对制备超细铂粉的影响

由于分散剂具有较高的聚合度, 可以产生较大的空间位阻, 阻碍铂粉颗粒的团聚, 同时还可以对颗粒形貌起到一定的引导作用^[7, 19]。因此着重研究了还原过程中分散剂种类、用量对制备超细铂粉的影响。取用 Pt 浓度为 0.5 g/L, 体积为 350 mL 的(NH₄)₂PtCl₆溶液, 分别采用水溶性的 PVA 和 PVP 进行对比, 考察分散剂种类和用量的影响, 结果列于表 4, 所得部分超细铂粉形貌如图 1 所示。

由表 4 比表面积数据可知, 加入 PVP 所制备的铂粉在比表面积、反应现象和溶液分散度上都优于 PVA, 当加入 5 g PVP 时, 所制备的铂粉比表面积最高, 达到 42.708 m^2/g , 同时反应过程彻底, 溶液分散程度高。图 1 中 2[#]为加入 5 mL PVA 时的铂粉形貌, 铂颗粒团聚且不均匀, 样品分散度低; 6[#]为加入 5 mL PVP 时的铂粉形貌, 铂颗粒尺寸均匀, 无团聚现象发生, 分散程度高。基于这一实验, 选定 PVP 作为分散剂, 加入量为 5 g 为最优条件。

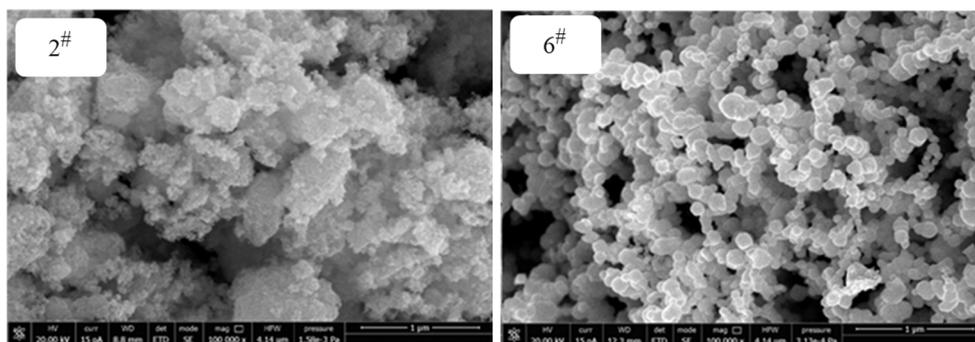


图 1 加入 PVA (2#)或 PVP (6#)制备的铂粉的 SEM 图像

Fig.1 SEM images of platinum powder prepared by adding PVA (2#) or PVP (6#)

2.4 尾液种类对制备超细铂粉的影响

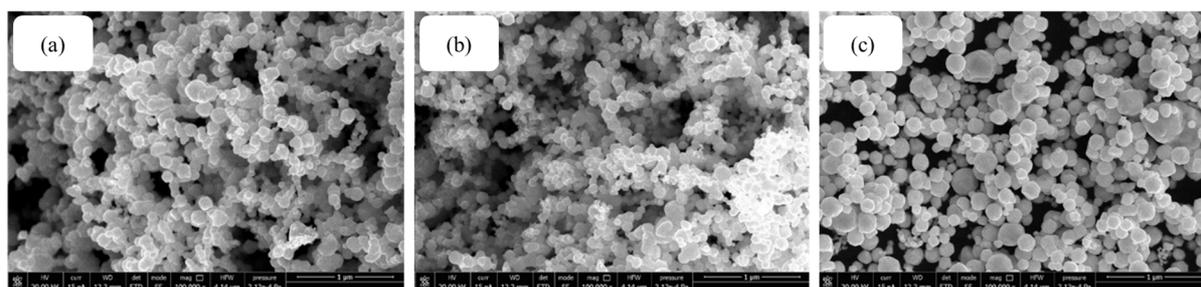
通过前文实验研究可知最佳反应条件为 0.5 g/L, 350 mL 的 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 溶液、5 g PVP 分散剂用量。在此基础上, 探究了尾液种类对制备铂粉粒径的影响, 选用 3 种常见的铂化合物(硝酸铂、丙二酸铂、乙醇胺羟基铂)制备尾液为研究对象, 探究了尾液种类对经过氯铂酸铵中间体还原出铂粉粒度的影响, 结果如表 5 所列。从表 5 结果可看出, 由硝酸铂制备尾液还原得到的铂粉平均粒径(D_{50})在 125 nm, 由丙二酸铂制备尾液还原得到的铂粉平均粒径在 189 nm, 由乙醇胺羟基铂制备尾液还原得到的铂粉平均粒径在 146 nm, 粒径分布大致相同, 说明不同铂类化合物制备尾液对制备超细铂粉的粒径不会产生太大的影响。

表 5 尾液种类对铂粉粒度的影响

Tab.5 Effect of the tail solutions on the particle size of platinum powder

尾液种类	D_{10}	D_{50}	D_{90}
硝酸铂	0.059	0.125	2.908
丙二酸铂	0.087	0.189	3.173
乙醇胺羟基铂	0.037	0.146	3.566

图 2 为分别由硝酸铂、丙二酸铂、乙醇胺羟基铂制备尾液还原得到铂粉的形貌。由图 2 可见三种铂粉的形貌无明显差异, 均为类球状或球状, 颗粒均匀, 平均粒度保持在 150 nm 左右, 分散性良好, 无颗粒堆积。



(a). 硝酸铂(Platinum nitrate); (b).丙二酸铂(Platinum diacetate); (c).乙醇胺羟基铂(Ethanolamine hydroxyplatinum)

图 2 不同铂化合物尾液制备的铂粉 SEM 图像

Fig.2 SEM images of platinum powder prepared from different tail solutions

对还原得到的样品进行 XRD 表征, 结果表明 3 种还原样品的 XRD 图与 Pt 的标准卡片(PDF#04-0802)完全一致, 证明还原得到的超细铂粉纯度较高。进一步用 ICP-AES 测定超细铂粉中杂质元素含量, 结果表明 3 化合物制备尾液制备得到铂粉的纯

度均达到 99.99%铂粉的杂质含量控制要求。证明此法可以大幅降低杂质含量, 提高铂粉的纯度。根据实际回收量计算了铂的直收率, 如表 6 所列, 表 6 结果表明 3 种含铂尾液铂粉直收率均在 97.8%以上, 回收率较高。

表 6 不同铂化合物制备尾液还原铂粉直收率

Tab.6 The recovery of platinum powder reduced from different tail solutions

尾液种类	含铂量/g	回收铂粉/g	直收率/%
硝酸铂尾液	7.54	7.41	98.27
丙二酸铂尾液	11.07	10.83	97.83
乙醇胺羟基铂尾液	8.27	8.16	98.67

本研究采用酸化、氧化、氯化铵沉淀分离了尾液中的杂质，将不同铂化合物制备尾液归一化处理得到氯铂酸铵中间体，大幅降低了溶液中杂质对还原工艺的影响。实验结果表明，尾液种类不会影响铂粉的纯度、形貌及颗粒尺寸，可适用于多种铂化合物尾液的回收。

3 结论

1) 在相同的实验条件下，三种中间体对还原铂粉比表面积的影响为 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 > \text{H}_2\text{PtCl}_6 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ ，比表面积越大，铂粉形貌及分散性越好， $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 作为中间体还原得到的铂粉效果最好。

2) $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 溶液的 Pt 浓度为 0.5 g/L 为最优条件，还原得到的铂粉平均粒径为 101 nm，比表面积最大(27.753 m^2/g)。

3) 三种铂化合物还原得到的铂粉粒径分布大致相同，形貌无明显差异，分散性良好，表明铂化合物种类不会影响还原铂粉的粒径、形貌等。本方法工艺流程简便，可用于从多种铂化合物制备尾液直接制备超细铂粉，具有极强普适性，提高了铂化合物尾液循环利用效能。

参考文献:

[1] 潘从明, 杨丽虹, 闻译竣, 等. 还原溶解法提纯铂[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(7): 43-47.
PAN C M, YANG L H, WEN Y J, et al. Purification technology of platinum by reduction dissolution[J]. Non-ferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(7): 43-47.

[2] 吴国玉, 郑晔, 王明涌, 等. 化学还原法制备高分散纳米铂粒子[J]. 材料导报, 2021, 35(S1): 406-410.
WU G Y, ZHENG Y, WANG M Y, et al. Preparation of highly dispersed nano-platinum by chemical reduction[J]. Materials Reports, 2021, 35(S1): 406-410.

[3] 商儒, 朱能武, 康乃馨, 等. 生物法回收贵金属铂纳米颗粒及其机制[J]. 环境科学, 2016, 37(7): 2799-2806.

SHANG R, ZHU N W, KANG N X, et al. Bio-inspired recovery of platinum nanoparticle and its mechanism[J]. Environmental Science, 2016, 37(7): 2799-2806.

[4] 董海刚, 汪云华, 范兴祥, 等. 近年全球铂族金属资源及铂、钯、铑供需状况浅析[J]. 资源与产业, 2012, 14(2): 138-142.
DONG H G, WANG Y H, FAN X X, et al. Global supply-demand status of platinum group metals resources and Pt, Pd and Rh[J]. Resources & Industries, 2012, 14(2): 138-142.

[5] GRILLI M L, SLOBOZEANU A E, LAROSA C, et al. Platinum group metals: Green recovery from spent auto-catalysts and reuse in new catalysts - A review[J]. Crystals, 2023, 13(4): 550.

[6] XIA J, GHAREMAN A. Platinum group metals recycling from spent automotive catalysts: Metallurgical extraction and recovery technologies[J]. Separation and Purification Technology, 2023: 123357.

[7] 王芳, 张邦胜, 刘贵清, 等. 聚乙二醇在超细铂粉制备中的应用研究[J]. 中国资源综合利用, 2021, 39(5): 12-14.
WANG F, ZHANG B S, LIU G Q, et al. Research on the application of polyethylene glycol in the preparation of ultrafine platinum power[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2021, 39(5): 12-14.

[8] 关俊卿, 李治宇, 王鹏, 等. 一种高分散性超细铂粉的制备方法及应用: CN112692274A[P]. 2021-04-23.

[9] 张帆, 廖秋玲, 姜东, 等. 一种短流程制备超细铂粉的方法: CN108907217A[P]. 2018-11-30.

[10] 张世辉, 何亚, 胡劲, 等. 一种超细球状铂粉的制备方法: CN111745164B[P]. 2022-12-23.

[11] 白向林, 杨泉, 吴喜龙, 等. 溶剂萃取法从含微量贵金属废液中回收铂钯[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(2): 82-85.
BAI X L, YANG Q, WU X L, et al. Recovery of platinum and palladium from waste solution containing trace precious metals by solvent extraction[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(2): 82-85.

[12] 宁瑞, 房孟钊. 回收低浓度废液中贵金属的工业化研究[J]. 有色矿冶, 2021, 37(4): 33-37.
NING R, FANG M Z. Industrialization research on the recovery of precious metals in low concentration waste liquid[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2021, 37(4): 33-37.