2021 年 1 月 January 2021

DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37748



# 铂钯精矿湿法分离 Bi、Fe 富集贵金属工艺

邓雨晴,张福元,张金池,徐 亮,赵 卓 (安徽工业大学 冶金工程学院,马鞍山 243032)

摘 要: 以铜阳极泥分铜液还原所得铂钯精矿为原料,根据其矿物特性选择 HCl 作为浸出剂湿法脱除 Bi、 Fe 等主要贱金属元素,富集 Au、Ag、Pt、Pd 等贵金属;通过热力学计算绘制 Bi(III)、Fe(III)在盐酸体系的 组分分布图,实验考察了 HCl 浓度、Cl 浓度、反应温度和时间等因素对 Bi、Fe 浸出率的影响。结果表明: 在 HCl 浓度为 2 mol/L、不添加 Cl、液固比为 20:1、50 ℃恒温反应 1 h,渣率仅为 24.37%,Bi 和 Fe 的浸 出率分别达 96.24%和 93.08%,浸出液中 Bi(III)和 Fe(III)分别以[BiCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>和[FeCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>络合物形式存在,浸出渣 的主要成分为 Ag、Ti、Fe 和 Te,含量分别为 20.22%、15.25%、5.87%和 4.57%,Au、Pt、Pd 品位分别为 2930 g/t、1980 g/t、1330 g/t,SEM 像表明浸出渣呈大小不均的颗粒状,EDS 谱显示浸出渣中含有 Fe、Ti、 Ag 等金属元素,XRD 结果显示渣的主要物相为 AgCl,实现铂钯精矿中杂质的分离及贵金属的富集。

关键词: 铂钯精矿; 贵金属; 酸性浸出; 富集; 浸出率

文章编号: 1004-0609(2021)-01-0141-10 中图分类号: TF83 文献标志码: A

**引文格式:**邓雨晴,张福元,张金池,等. 铂钯精矿湿法分离 Bi、Fe 富集贵金属工艺[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(1): 141-150. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37748

DENG Yu-qing, ZHANG Fu-yuan, ZHANG Jin-chi, et al. Enrichment of precious metals by hydrometallurgical separation of Bi and Fe from platinum palladium concentrate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(1): 141–150. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37748

铂族金属因其有不可取代的优异物理化学性 能,可被加工成多种功能材料,广泛应用于工业催 化、信息监控、医学、军工宇航等多个领域,被誉 为现代工业维他命<sup>[1]</sup>,在现代工业中有着举足轻重 的地位。我国作为世界第二大经济体,已成为全球 最大的铂族金属消费市场,但我国的铂族矿产资源 仅占世界总储量的 0.2%,供给量无法满足国内需 求<sup>[2]</sup>。因此,如何充分利用多种铂族金属二次资源, 已成为解决我国铂族金属供需矛盾的主要途径。

目前,有色金属电解精炼阳极泥和高品位铂族 金属废料是被广泛利用的铂族金属二次资源,铜铅 阳极泥<sup>[3]</sup>含有较多 Au、Ag、Pt、Pd 等贵金属,报 废汽车尾气三元催化剂、废旧石油化工催化剂和报 废燃料电池等二次资源富含 Pt、Pd、Rh 和 Ru 等多 种贵金属<sup>[4-6]</sup>。在铜阳极泥预处理富集贵金属过程 中产生了相当于铜阳极泥质量 3~4 倍的分铜液。据 不完全统计每年约产生 30 万 m<sup>3</sup>的分铜液<sup>[7]</sup>,其中 溶有一定量的 Au、Pt、Pd 等贵金属<sup>[8-9]</sup>基本未回收。 某贵金属高效复合捕集剂<sup>[10]</sup>可将分铜液中的绝大 多数贵金属与少量贱金属 As、Te、Bi、Te、Fe 等 共沉淀得到了铂钯精矿<sup>[11]</sup>,精矿中贵金属品位为 1443 g/t,无法直接精炼提纯,需对其进行预先除杂、 富集贵金属元素,为贵金属的分离精炼创造必要条 件。

分铜液中+3 价的 Bi 和 Fe<sup>[12]</sup>在捕集贵金属过程 中分别形成高比表面积的铋酸盐和铁氧化物,作为 絮凝剂与 Au、Pt、Pd 等共沉淀,是铂钯精矿中的 主要杂质元素。铂钯精矿中以铋酸盐物相形式存在

通信作者: 张福元, 教授, 博士; 电话: 13939816876; E-mail: sanzhfy@163.com

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U1703130,51904003);安徽省重点实验室开发基金资助项目(SKF18-01) 收稿日期:2020-03-27;修订日期:2020-09-17

的铋在酸性条件下易与 Cl<sup>-</sup>结合形成稳定络合物, 可通过酸性氯化体系对该类物料湿法分离金属铋, 如盐酸浸出法<sup>[13-14]</sup>、盐酸-添加剂浸出法<sup>[15-16]</sup>等; 另外,根据软硬酸碱理论,Fe<sup>3+</sup>属于硬酸类离子易 与硬碱类配体络合,可采用含硬碱配体的酸性体系 对精矿中铁氧化物浸出分离,如硫酸浸出 法<sup>[17]</sup>、 盐酸浸出法<sup>[18]</sup>。综合考虑铂钯精矿浸出 Bi、Fe 并 协同富集贵金属,本文拟采用酸性氯化体系对铂钯 精矿进行湿法预处理,考察多种因素对杂质元素 Bi、Fe 浸出率的影响,明确铂钯精矿在该体系下高 效富集的规律,为该类物料处理提供一定参考依据 和相关理论指导。

## 1 实验

#### 1.1 实验原料

原料由国内某铜冶炼厂稀贵车间的铜阳极泥 分铜液高效还原富集所得<sup>[10-11]</sup>,在110℃烘箱内干 燥24h并破碎研磨至74µm以下。铂钯精矿多元素 分析结果和物相组成分别如表1和图1所示。

#### 表1 铂钯精矿的元素组成

**Table 1**Element compositions of platinum and palladiumconcentrate (mass fraction, %)

Bi	Fe	Ti	Te	Cu	Pb
23.78	21.19	11.81	2.6	2.44	2.07
Cl	Ag	Aı	1 <sup>1)</sup>	Pt <sup>1)</sup>	Pd <sup>1)</sup>
1.62	5.23	63	6	473	334

1) Unit: g/t

由表 1 可知, 铂钯精矿中含有较多的 Bi、Fe、 Ti 杂质, 含量分别为 23.78%、21.19%、11.81%; 主要贵金属 Ag 含量为 5.23%, 其他贵金属 Au、Pt、 Pd 品位分别为 636 g/t、473 g/t、334 g/t, 贵金属品 位相对较高, 具有较高的回收价值。

由图 1 可知, XRD 谱中主要出现单质 Ag 的衍 射峰;未见含量较高的 Bi、Fe、Ti 等元素的衍射峰, 该类元素可能以非晶态的形式存在,在图谱中出现 较多反映非晶区的弥散峰型;其他元素如贵金属 Au、Pt、Pd 含量相对较低,未出现明显的衍射峰。



图1 铂钯精矿的 XRD 谱



### 1.2 实验方法

量取一定体积的盐酸溶液于 500 mL 烧杯中, 烧杯置于恒温水浴锅内搅拌加热,温度达到设定值 后,加入 10.00 g 铂钯精矿搅拌浸出,反应结束后 过滤,滤渣烘干待测。根据浸出渣的检测结果计算 主要杂质元素浸出率 $\eta_{A}$ ,其计算公式如下:

$$\eta_{\rm A} = \left[1 - \frac{w_{\rm Z}({\rm A}) \times m_{\rm Z}}{w({\rm A}) \times m}\right] \times 100\% \tag{1}$$

式中: η<sub>A</sub> 表示元素的浸出率,%; w<sub>Z</sub>(A)表示浸出 渣中元素 A 的质量分数,%; m、m<sub>Z</sub>分别表示铂钯 精矿、浸出渣的质量,g; w(A)表示原料中元素 A 的质量分数,%。

#### 1.3 分析方法

德国布鲁克 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD)对固体样品进行物相分析;赛默飞世尔 ARLAdvant'X Intellipower<sup>TM</sup>3600 型 X 射线荧光光 谱仪(XRF)分析固体样品元素组成;美国 FEI 公司 Nova Nano SEM430 型场发射电子扫描电镜(SEM) 观察固体样品微观形貌;Au、Pt 和 Pd 参照 GB/T 7739.1—2007 采用火试金-ICP 分析检测;采用 EDTA 滴定法测定 Bi 含量。

#### 1.4 实验原理

由实验原料铂钯精矿富集过程可知<sup>[10-11]</sup>,铂钯 精矿中 Bi、Fe 分别呈 Bi(III)、Fe(III)且以氧化物或 无机盐的形式存在,各种物相均易与 HCl 反应形成 氯配合物,其反应如式(2)~(4)所示: Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+6H<sup>+</sup>+6Cl<sup>-</sup>=2BiCl<sub>3</sub>+3H<sub>2</sub>O,  $\Delta_{f}G^{\Theta}$ (293 K)=-56.762 kJ/mol (2) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+6H<sup>+</sup>+4Cl<sup>-</sup>=2FeCl<sub>2</sub><sup>+</sup>+3H<sub>2</sub>O,  $\Delta_{f}G^{\Theta}$ (293 K)=-168.034 kJ/mol (3) Ag+Fe<sup>3+</sup>+Cl<sup>-</sup>=AgCl+Fe<sup>2+</sup>.

 $\Delta_{\rm f} G^{\Theta}(293 \text{ K}) = -52.029 \text{ kJ/mol}$  (4)

由式(2)~(4)可知,当温度为 20 ℃时,Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 均可与盐酸发生反应,而 Ag 会被氧化形成 AgCl 沉淀富集在浸出渣中,从热力学角度分析采用 盐酸体系浸出 Bi 和 Fe 是可行的。为了尽可能溶出 Bi、Fe,需提供过量的 HCl,溶出的 Bi<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>及 反应生成的 AgCl 沉淀均可与 Cl<sup>-</sup>络合,其稳定常数 如表 2 所列。

由表 2 可知, Bi<sup>3+</sup>在氯化体系可结合不同数量 的 Cl<sup>-</sup>形成相应络合物: [BiCl]<sup>2+</sup>, [BiCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, BiCl<sub>3</sub>, [BiCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [BiCl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>, [BiCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>; Fe<sup>3+</sup>在氯化体系结合 不同数量的 Cl<sup>-</sup>, 形成[FeCl]<sup>2+</sup>、[FeCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>、FeCl<sub>3</sub>、 [FeCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>稳定络合物; Ag<sup>+</sup>在氯化体系结合不同数量 Cl<sup>-</sup>形成 AgCl、[AgCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>、[AgCl<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>、[AgCl<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>; 根 据物料守恒, 溶液中 Bi(III)、Fe(III)、Ag(I)的总浓 度分别如式(5)~(7)所示。

$$[Bi(III)]_{T} = [Bi^{3^{+}}] + [BiCl]^{2^{+}} + [BiCl_{2}]^{+} + [BiCl_{3}] + [BiCl_{4}]^{-} + [BiCl_{5}]^{2^{-}} + [BiCl_{6}]^{3^{-}}$$
(5)

 $[Fe(III)]_{T} = [Fe^{3^{+}}] + [FeCl]^{2^{+}} + [FeCl_{2}]^{+} + [FeCl_{3}] + [FeCl_{4}]^{-}$ (6)

$$[Ag(I)]_{T} = [Ag^{+}] + [AgCl] + [AgCl_{2}]^{-} + [AgCl_{3}]^{2-} + [AgCl_{4}]^{3-}$$
(7)

根据表2中Bi(III)和Cl<sup>-</sup>络合物的累计稳定常数 及热力学关系,利用 Orgin 8.0 绘制 Bi(III)在氯化体 系各组态组分数  $\varphi$  与 lg[Cl<sup>-</sup>]的关系曲线如图 2 所 示。



图 2 氯化铋配合物组分与 CF关系图 Fig. 2 Relationship between bismuth chloride complex and chloride ion concentration

由图 2 可知,在 Bi<sup>3+</sup>-HCl-H<sub>2</sub>O 中,当[Cl<sup>-</sup>]<10<sup>-5</sup> mol/L 时 Bi<sup>3+</sup>的组分数约为 99%,占绝对优势;随 着[Cl<sup>-</sup>]的增加,Bi<sup>3+</sup>组分比例逐渐降低,当[Cl<sup>-</sup>]增 加到 7.9×10<sup>-3</sup> mol/L 时 Bi<sup>3+</sup>、[BiCl]<sup>2+</sup>、[BiCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>三 种组态共存,且 Bi<sup>3+</sup>和[BiCl]<sup>2+</sup>的组分数相等;[Cl<sup>-</sup>] 进一步增加,[BiCl]<sup>2+</sup>组分数逐渐降低,并结合 Cl<sup>-</sup> 形成 BiCl<sub>3</sub>,当[Cl<sup>-</sup>]=0.031 mol/L 时,[BiCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>、BiCl<sub>3</sub> 和[BiCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>的组分数同为 30%;当[Cl<sup>-</sup>]=0.1 mol/L 时, [BiCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、BiCl<sub>3</sub>和[BiCl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>共存,[BiCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>的组分数 达到最高值 44%;随着[Cl<sup>-</sup>]继续上升,组态[BiCl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup> 在溶液中占优势,同时进一步结合 Cl<sup>-</sup>形成 [BiCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>;当[Cl<sup>-</sup>]=0.43 mol/L 时,[BiCl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>和[BiCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> 在该体系下的组分数同为 45%,之后随[Cl<sup>-</sup>]的增加 在溶液中 Bi(III)主要以[BiCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>形式存在。

根据 Fe(III)和 CI<sup>-</sup>的累计稳定常数及热力学计 算,可得 Fe(III)在氯化体系各组态组分数 $\varphi$ 与 lg[Cl<sup>-</sup>] 关系曲线如图 3 所示。

由图 3 可知,在 Fe<sup>3+</sup>-HCl-H<sub>2</sub>O 中,当[Cl<sup>-</sup>]<10<sup>-3</sup> mol/L 时溶液中 Fe<sup>3+</sup>占绝对优势;随着[Cl<sup>-</sup>]的增加 Fe<sup>3+</sup>组分数降低,当[Cl<sup>-</sup>]增加到约为0.032 mol/L 时,

表 2 Bi <sup>3+</sup> 、Fe <sup>3+</sup> 、Ag <sup>+</sup> 与Cl <sup>-</sup> 络合物的稳定常
--

**Table 2** Stability constant data for chlorocomplexes of bismuth, iron and silver (25  $^{\circ}$ C)

Equilibrium data	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	lgβ <sub>3</sub>	$\lg \beta_4$	$\lg \beta_5$	$\lg \beta_6$
$\operatorname{BiCl}_{n}^{(3-n)+}$ ( <i>n</i> =1, 2, 3, 4, 5, 6)	2.09	3.9	5.4	6.87	7.68	8.04
$\operatorname{FeCl}_{n}^{(3-n)+}$ ( <i>n</i> =1, 2, 3, 4)	1.48	2.13	1.13	-0.7	—	-
$AgCl_n^{(1-n)}(n=1, 2, 3, 4)$	3.04	5.04	5.05	5.30	-	-



图 3 氯化铁配合物组分与 CF关系图 Fig. 3 Relationship between ferric chloride complex and chloride ion concentration

Fe<sup>3+</sup>和[FeCl]<sup>2+</sup>的组分数相同且[FeCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>开始转化生 成;当[Cl<sup>-</sup>]=0.09 mol/L 时,溶液中 Fe<sup>3+</sup>、[FeCl]<sup>2+</sup> 和[FeCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>共存,此时 Fe<sup>3+</sup>和[FeCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>的组分数相同 且均为 22%, [FeCl]<sup>2+</sup>在溶液中的组分数达到最大为 56%;当[Cl<sup>-</sup>]=1.44 mol/L 时,[FeCl]<sup>2+</sup>、[FeCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>和 FeCl<sub>3</sub> 三种组态共存,此时[FeCl]<sup>2+</sup>和转化生成的 FeCl<sub>3</sub> 组分数相同,[FeCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>的组分占比达到其在溶 液的最大值约为 76.6%,当[Cl<sup>-</sup>]持续增加,[FeCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 逐渐转变为 FeCl<sub>3</sub>和[FeCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>。

同理可根据  $Ag^+$ 与  $Cl^-$ 的热力学关系,绘制 Ag(I)在氯化体系各组态组分数  $\varphi$  与  $lg[Cl^-]$ 关系曲 线,结果如图 4 所示。

由图 4 可知,在[Cl<sup>-</sup>]=1×10<sup>-5</sup> mol/L 时,溶液 中 Ag(I)主要以 Ag<sup>+</sup>的形式存在,随着[Cl<sup>-</sup>]增加, AgCl 的组分占比增加,当[Cl<sup>-</sup>]为 2.37×10<sup>-3</sup> mol/L



图 4 氯化银络合物组分和 CF关系图 Fig. 4 Relationship between silver chloride complex and chloride ion concentration

时,Ag(I)主要以AgCl沉淀形式存在,继续增加 [Cl],AgCl沉淀逐渐转变为[AgCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>和[AgCl<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>而 溶解在溶液中,因此Cl<sup>-</sup>浓度对Ag的浸出影响较大。

综上所述, Bi、Fe 和 Ag 均可与 HCl 发生反应, 通过 Bi(III)、Fe(III)和 Ag(I)的组分分析, Bi、Fe 在酸性 Cl<sup>-</sup>体系下均可形成可溶性络离子,且随着 溶液中[Cl<sup>-</sup>]的增加,Bi(III)、Fe(III)与 Cl<sup>-</sup>形成的络 离子呈高配位稳定趋势,而反应生成的 AgCl 沉淀 在[Cl<sup>-</sup>]过高时会与 Cl<sup>-</sup>进一步络合形成可溶性络合 物而不利于贵金属 Ag 的富集;通过条件实验,在 盐酸体系中,Bi和 Fe 将协同浸出,Ag 不具备热力 学浸出条件,而具有较强的耐腐蚀性的 Au、Pt、Pd 基本不发生溶解反应。

## 2 结果与讨论

### 2.1 HCI浓度对 Bi、Fe 浸出率的影响

量取不同浓度 HCl 溶液 300 mL 于 500 mL 烧 杯中,恒温水浴锅控温 80 ℃,倒入 10.00 g 铂钯精 矿恒温搅拌 2 h,考察 HCl 浓度对主要杂质元素 Bi、 Fe 浸出率的影响,结果如图 5 所示。

由图 5 可知,随着 HCl 浓度的增加,Bi、Fe 浸出率呈不同趋势增大。当 HCl 浓度由 0.5 mol/L 增加至 2 mol/L 时,Fe 的浸出率由 72.72%快速增加 到 93.28%;Bi 的浸出率由 94.94%增加到 97.49%; 继续增加 HCl 浓度,两者浸出率趋于稳定,达到溶 解动态平衡。HCl 浓度对 Bi、Fe 浸出率的影响主要 表现于[H<sup>+</sup>]和[Cl<sup>-</sup>]。随着[H<sup>+</sup>]增大,铋酸盐和铁氧 化物的溶解反应向右移动,利于 Bi、Fe 的溶出,



**Fig. 5** Effect of hydrochloric acid concentration on leaching efficiency of bismuth and iron

且 Bi(III)和 Fe(III)开始水解的 pH 较小, Fe(III)在 pH=1.14 时开始沉淀, Bi(III)开始水解的 pH 在 0.5 左右,即[H<sup>+</sup>]增大可以抑制 Bi(III)和 Fe(III)离子的 水解。在不同[CI]下,Bi(III)、Fe(III)在溶液中的存 在形式各异,当 HCl 浓度为 0.5 mol/L 时,Bi(III) 以[BiCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[BiCl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>和[BiCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>三种形态共存, [BiCl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>为溶液中 Bi(III)的主要形态;Fe(III)主要以 [FeCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>的形态和 Fe<sup>3+</sup>、[FeCl]<sup>2+</sup>共存于溶液中;[CI<sup>-</sup>] 的增加使 Bi、Fe 呈现高配位稳定趋势,以促进浸 出反应向右进行,提高 Bi、Fe 的浸出率。综合考 虑,选择 2 mol/L 为适宜的 HCl 浓度。

### 2.2 [Cl<sup>-</sup>]对 Bi、Fe 浸出率的影响

量取 2 mol/L 的 HCl 溶液 300 mL 于 500 mL 烧 杯,加入不同质量的 CaCl<sub>2</sub>以调节[Cl<sup>-</sup>],倒入 10.00 g 铂钯精矿 80 ℃恒温搅拌反应 2 h,考察[Cl<sup>-</sup>]对 Bi、 Fe 的浸出率的影响,结果如图 6 所示。

由图 6 可知,随着[Cl]增加,Bi 的浸出率基本 稳定在 97%左右,Fe 的浸出率由 82.54%升至 91.70%。[Cl]对Fe 的浸出率影响较大,当[Cl]=1 mol/L 时,溶液中 Bi(III)主要以[BiCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>形式存在, 己为最高配位稳定存在形式,溶液中Fe(III)的存在 形式为[FeCl]<sup>2+</sup>、[FeCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>、FeCl<sub>3</sub>,主要存在形式为 [FeCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>;随着[Cl<sup>-</sup>]增大,Fe(III)的存在形式逐渐向 更稳定的高配位络合物转变,因此增大[Cl<sup>-</sup>]对Fe 浸出率的影响较 Bi 大;当[Cl<sup>-</sup>]由 1 mol/L 增加到 5 mol/L,渣率由 38.49%下降到 25.59%,Fe 的浸出率 仅由 82.54%增加到 92.70%。此时含量较高的贵金 属 Ag 是否溶出十分关键。由于 Ag 与 HCl 反应生 成的 AgCl 可与 Cl<sup>-</sup>进一步络合生成可溶性络合物,





Fig. 6 Effect of chloride ion concentration on leaching efficiency of bismuth and iron

当不添加 Cl<sup>-</sup>时, Ag 的浸出率仅为 0.66%, 但当 [Cl<sup>-</sup>]=5 mol/L 时, Ag 的浸出率上升至 82.92%, 因 此综合考虑不额外添加 Cl<sup>-</sup>。

### 2.3 浸出温度对 Bi、Fe 浸出率的影响

量取 2 mol/L 的 HCl 溶液 300 mL 于 500 mL 烧杯,在不同温度下搅拌加热,温度达到设定值后倒入 10.00 g 铂钯精矿,恒温反应 2 h,考察反应温度对 Bi、Fe 浸出率的影响,结果如图 7 所示。



图 7 浸出温度对 Bi、Fe 浸出率的影响 Fig. 7 Effect of leaching temperature on leaching efficiency of bismuth and iron

由图 7 可知,随着浸出温度的提高,Bi 的浸出 率略微增大,Fe 的浸出率明显增加。当温度由 20 ℃ 上升至 80 ℃,Bi 的浸出率由 95.78%上升至 97.02%, 铁的浸出率由 82.33%升至 96.62%。提高浸出温度 可以增加反应物分子运动速率,进而提高反应物分 子间的有效碰撞,增加溶液中活化分子占比,有利 于浸出反应向右进行以提高 Bi、Fe 浸出率;但当 浸出温度高于 50 ℃,HCl 的挥发较大,溶液中 HCl 浓度降低并恶化反应环境,Bi、Fe 浸出率增加趋势 变缓,因此综合考虑浸出温度 50 ℃为宜。

#### 2.4 液固比对 Bi、Fe 浸出率的影响

量取不同体积 2 mol/L HCl 溶液于 500 mL 烧杯,水浴锅控温 50 ℃,倒入 10.00 g 铂钯精矿于烧杯中恒温反应 2 h,考察液固比对 Bi、Fe 的浸出率的影响,结果如图 8 所示。

由图 8 可知,随着液固比增加 Bi、Fe 的浸出 率均略有增加,Bi 的浸出率由 94.83 %升至 95.73%, Fe 的浸出率由 90.08%升至 92.23%。液固比较小时 矿浆黏度较大、酸量低不利于 Bi、Fe 的浸出,随



**Fig. 8** Effect of liquid-solid ratio on leaching efficiency of bismuth and iron

着液固比的增大,液固两相之间的传质得到强化, 当液固比达到 20:1 时,Bi 的浸出率达到 95.42%, 再增加液固比浸出率变化不大,综合考虑液固比 20:1 为宜。

### 2.5 浸出时间对 Bi、Fe 浸出率的影响

量取 2 mol/L 的 HCl 溶液 200 mL 于 500 mL 烧 杯,控制温度 50 ℃,倒入 10.00 g 铂钯精矿恒温反 应不同时间,考察浸出时间对 Bi、Fe 浸出率的影 响,结果如图 9 所示。

由图 9 可知,在所取时间范围内 Bi 和 Fe 均有 较高浸出率,随着浸出时间的延长,二者的浸出率 均呈略微降低趋势,Bi 的浸出率由 96.28%降至 95.73%,Fe 的浸出率由 94.31%降至 93.21%。精矿 中的 Bi、Fe 主要以铋酸盐和铁氧化物的形式存在, 与 HCl 反应较快,但随着浸出时间的延长,HCl 的 挥发量增加,大量盐酸消耗和部分挥发使矿浆酸度



图 9 浸出时间对 Bi、Fe 浸出率的影响

Fig. 9 Effect of leaching time on leaching efficiency of bismuth and iron

快速降低,反应溶出的 Bi(III)、Fe(III)发生部分水 解沉淀于渣中,导致随反应时间的增加浸出率呈略 微下降趋势,因此选择铂钯精矿的浸出时间为1h。

### 2.6 HCI 浸出优化实验

在 HCl 浓度 2 mol/L、液固比 20:1、50 ℃恒温 反应 1 h 的优化条件下,对铂钯精矿进行了 3 次浸 出优化实验,浸出渣率仅为 24.37 %,主要杂质元 素 Bi、Fe、Ti 和 Te 的浸出结果如表 3 所列,浸出 渣化学成分如表 4 所列,浸出渣 XRD 谱和 SEM-EDS 图分别如图 10 和 11 所示。

#### 表3 铂钯精矿优化浸出实验结果

 Table 3 Experimental results of optimum leaching of platinum palladium concentrate

Experiment	Leaching efficiency/%				
No.	Bi	Fe	Ti	Te	
1	96.29	93.26	76.33	57.22	
2	96.34	93.10	76.15	56.81	
3	96.10	92.90	75.59	58.60	
Average	96.24	93.08	76.02	57.54	

#### 表4 浸出渣的元素组成

Table 4Element component of leaching residue (massfraction, %)

Ag	Ti	Fe	Te	Bi	Sb	
20.22	15.25	5.87	4.57	3.62	2.93	
Si	Cu	A	u <sup>1)</sup>	Pt <sup>1)</sup>	Pd <sup>1)</sup>	
1.62	0.675	29	30	1980	1330	

1) Unit: g/t



图 10 浸出渣 XRD 谱

Fig. 10 XRD pattern of leaching residue



图 11 浸出渣 SEM 像及 EDS 谱 Fig. 11 SEM images ((a), (b), (c), (d)) and EDS patterns ((a'), (b'), (c'), (d')) of leaching residue

由表 3 可知,在优化条件下,Bi、Fe 的平均浸出 率分别为 96.24%和 93.08%,原料中含量相对较低 的杂质元素 Ti、Te 的浸出率分别为 76.02%和 57.54%,Ti 的浸出率较 Bi、Fe 低,可能是存在反 应生成的 TiCl<sub>4</sub>水解产生 TiO<sub>2</sub> 沉淀进入浸出渣中。

由表 4 可知,浸出渣中 Bi 含量由铂钯精矿中的 23.78%降低到 3.62%,浸出率达到 96.24%,Fe 含量由铂钯精矿中的 21.19%降至 5.87%,浸出率为 93.08%,浸出渣率为 24.37%,使贵金属富集了近 5 倍,浸出渣中贵金属 Ag 含量由 5.23%上升至 20.22%,Au、Pt、Pd 的合计品位为 6240 g/t。

由图 10 可以看出,浸出渣中主要出现 AgCl 衍 射峰, AgCl 为精矿中的单质 Ag 还原 FeCl3 所得, 其他元素含量较低或以非晶态形式存在未出现明 显衍射峰。由图 11(a)、(b)、(c)、(d)可知,浸出渣 呈大小不一的细颗粒或粉末状;由图 11(a')、(c')、 (d')可知,图 11(a)、(c)、(d)所示区域由 O、Cl、Ti、 Ag 等元素组成,根据 Cl 原子和 Ag 原子的质量分 数计算其原子摩尔比,所得结果均为1左右,结合 浸出渣 XRD 谱,图 11(a)、(c)、(d)所示区域的 Ag 应主要以 AgCl 的形式存在, 而图 11(a')、(c')、(d') EDS 能谱图中 O 原子的占比均为 66%以上, 推测 图 11(a)、(c)、(d)所示区域 Fe、Ti、Cu 主要以氧化 物形式存在;图 11(b)所示区域主要元素为 Ti、Si、 Te,但Ti的含量明显较图11(a)、(c)、(d)所示区域 高; 主要杂质元素 Bi 由于含量较低且较为分散未 能在所示区域的 EDS 能谱中出现衍射峰。

### 3 结论

 1) 绘制了在不同[Cl]下 Bi(III)、Fe(III)的组分 图,Bi<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>在氯化体系下均可与 Cl<sup>-</sup>形成可溶性 络合物,[Cl<sup>-</sup>]=2 mol/L 时,Bi(III)主要以[BiCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> 的形态存在于溶液中,Fe(III)的主要存在形态为 [FeCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>。

 2) 在 HCl浓度为2 mol/L、液固比为20:1、50 ℃ 恒温反应1h的优化条件下,渣率为24.37%,Bi、
 Fe 的浸出率分别达到96.24%、93.08%,Ti、Te 杂 质被协同分离,浸出率分别为76.02%和57.54%。

3) 浸出渣主要物相为 AgCl, 主要成分为 Ag, 含量达到 20.22%, 贵金属 Au、Pt、Pd 的合计品位

为 6240 g/t,贵金属富集了近 5 倍,浸出渣微观形 貌呈大小不一的颗粒或粉末状。

#### REFERENCES

- WU S, ZHU Z M, SIEPENKOTTER T, et al. Platinum nanoparticles generated in spherical polyelectrolyte brushes and their high catalytic activity[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2012, 7(6): 886–891.
- [2] 李鹏远,周 平,齐亚彬,等.中国主要铂族金属供需预测及对策建议[J]. 地质通报, 2017, 36(4): 676-683.
  LI Peng-yuan, ZHOU Ping, QI Ya-bin, et al. The supply and demand prediction and suggestions of platinum-group metals in China[J]. Geological Bulletin of China, 2017, 36(4): 676-683.
- [3] SADEGHI N, ALAMDARI E K. Selective extraction of gold (III) from hydrochloric acid-chlorine gas leach solutions of copper anode slime by tri-butyl phosphate (TBP)[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(12): 3258–3265.
- [4] FONTAS C, SALVADO V, HIDALGO M. Selective enrichment of palladium from spent automotive catalysts by using a liquid membrane system[J]. Journal of Membrane Science, 2003, 223(1): 39–48.
- [5] 范兴祥,董海刚,付光强,等.还原-磨选法从汽车尾气失效催化剂中富集铂族金属[J].稀有金属,2014,38(2):
   262-269.

FAN Xing-xiang, DONG Hai-gang, FU Guang-qiang, et al. Enrichment of PGMs by reduction grinding-separation method from spent automobile catalyst[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2014, 38(2): 262–269.

- [6] 吉文欣, 楚秀秀, 张莎莎, 等. Rh(I)-Ru(III)双金属配合物催化羰基化反应机理研究及性能评价[J]. 石油学报(石油加工), 2019, 35(6): 1060-1066.
  JI Wen-xin, CHU Xiu-xiu, ZHANG Sha-sha, et al. Performance evaluation and mechanism study of Rh(I)-Ru(III) bimetallic catalyst for carbonylation reaction[J]. Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section), 2019, 35(6):
- [7] 郭学益,田庆华,刘 咏,等.有色金属资源循环研究应用进展[J].中国有色金属学报,2019,29(9):1859-1901.
  GUO Xue-yi, TIAN Qin-hua, LIU Yong, et al. Progress in research and application of non-ferrous metal resources

1060-1066.

第31卷第1期

recycling[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(9): 1859–1901.

- [8] 郭学益,肖彩梅,钟菊芽,等. 铜阳极泥处理过程中贵金 属的行为[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(5): 990-998.
  GUO Xue-yi, XIAO Cai-mei, ZHONG Ju-ya, et al. Behaviors of precious metals in process of copper anode slime treatment[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(5): 990-998.
- [9] 金哲男,马致远,杨洪英,等.铜阳极泥全湿法处理过程 中贵贱金属的行为[J].东北大学学报(自然科学版),2015, 36(9):1305-1309.

JIN Zhe-nan, MA Zhi-yuan, YANG Hong-ying, et al. Behaviors of precious and base metals in process of copper anode slime hydrometallurgical treatment[J]. Journal of Northeastern University(Natural Science), 2015, 36(9): 1305–1309.

[10] 张福元,赵 卓,樊友奇,等.一种稀贵金属复合还原剂的制备及其使用方法:中国专利,ZL201711083017.8[P].
2019-08-16.

ZHANG Fu-yuan, ZHAO Zhuo, FAN You-qi, et al. Preparation and application of a rare and precious metal composite reducing agent: China Patent, ZL201711083017.8[P]. 2019–08–16.

[11] 张福元,赵卓,樊友奇,等.一种从铜阳极泥分铜液中回 收贵金属的方法:中国专利,ZL201711081760.X[P].
2019-08-16.

ZHANG Fu-yuan, ZHAO Zhuo, FAN You-qi, et al. A method of recovering precious metals from copper anode slime: China Patent, ZL201711081760.X[P]. 2019–08–16.

[12] 杨洪英,李雪娇,佟琳琳,等. 高铅铜阳极泥的工艺矿物 学[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(1): 269-278.
YANG Hong-ying, LI Xue-jiao, TONG Lin-lin, et al. Process mineralogy of high lead copper anode slime[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(1): 269-278.

- [13] 赵兴伟. 高铋银阳极泥综合回收工艺研究[J]. 有色金属 (冶炼部分), 2017(2): 19-23.
  ZHAO Xing-wei. Process Study on comprehensive recovery of high bismuth silver anode slime[J]. Nonferrous Met(Extract Metall), 2017(2): 19-23.
- [14] JEON S H, YOO K, ALORRO R D. Separation of Sn, Bi, Cu from Pb-free solder paste by ammonia leaching followed by hydrochloric acid leaching[J]. Hydrometallurgy, 2017, 169(12): 26–30..
- [15] 蒋 伟,蒋训雄, 汪胜东,等. 分银渣综合回收技术研 究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(8): 31-34.
  JIANG Wei, JIANG Xun-xiong, WANG Sheng-dong, et al. Study on comprehensive recovery technology for silverseparation slag[J]. Nonferrous Met(Extract Metall), 2019(8): 31-34.
- [16] HA T K, KWON B H, PARK K S, et al. Selective leaching and recovery of bismuth as Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from copper smelter converter dust[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 142: 116–122.
- [17] 郑雅杰,龚 昶,孙召明. 氰化尾渣还原焙烧酸浸提铁及 氰化浸金新工艺[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(9): 2426-2433.
  ZHENG Ya-jie, GONG Chang, SUN Zhao-ming. New technology of iron extraction and gold recovery from cyanide tailings by cyanide process after reduction roasting and acid leaching[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(9): 2426-2433.
- [18] ZHANG X K, ZHOU K G, CHEN W, et al. Recovery of iron and rare earth elements from red mud through an acid leaching-stepwise extraction approach[J]. Journal of Central South University, 2019, 26(2): 458–466.

## Enrichment of precious metals by hydrometallurgical separation of Bi and Fe from platinum palladium concentrate

DENG Yu-qing, ZHANG Fu-yuan, ZHANG Jin-chi, XU Liang, ZHAO Zhuo

(School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, China)

**Abstract:** The platinum palladium concentrate from copper anode slime was used as raw material. According to its mineral characteristics, HCl was selected as leaching agent to remove the main base metals such as Bi, Fe and enrich the precious metals such as Au, Ag, Pt and Pd. The composition distribution of Bi(III) and Fe(III) in hydrochloric acid system was plotted by thermodynamic calculation. The influences of the concentrations of HCl and Cl<sup>-</sup>, reaction temperature and time, and other factors leaching on efficiencies of Bi and Fe were investigated experimentally. The results show that the leaching efficiencies of Bi and Fe are 96.24% and 93.08%, respectively, when the HCl concentration is 2 mol/L, no chloride ion is added, the liquid-solid ratio is 20:1 and at 50 °C for 1 h. Bi (III) and Fe (III) in the leaching solution are mainly in the forms of  $[BiCl_6]^{3^-}$  and  $[FeCl_2]^+$  complexes. The main components of the leaching residue are Ag, Ti, Fe and Te, with the contents of 20.22%, 15.25%, 5.87% and 4.57%. The grades of Au, Pt and Pd are 2930 g/t, 1980 g/t and 1330 g/t. The SEM images show that the leached residue is granular with uneven size. The EDS images show that the leached residue contains Fe, Ti, Ag and other metal elements. The results of XRD show that the main phase of the residue is AgCl, which realizes the separation of impurities and the enrichment of precious metals.

Key words: platinum palladium concentrate; precious metals; acid leaching; enrichment; leaching efficiency

Foundation item: Projects(U1703130, 51904003) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(SKF18-01) supported by the Metallurgical Engineering & Resources Recycling Foundation of Anhui Province Key Laboratory, China

Received date: 2020-03-27; Accepted date: 2020-09-17

Corresponding author: ZHANG Fu-yuan; Tel: +86-13939816876; E-mail: sanzhfy@163.com

(编辑 王 超)