

# 溶剂萃取分离金川料液中的金钯铂<sup>①</sup>

程 飞 古国榜 张振民

(华南理工大学应用化学系, 广州 510641)

张树峰 李勇智 张金勇

(金川有色金属工业公司二冶炼厂, 金昌 737104)

**摘要** 阐述了石油亚砷(PSO)选择性萃取分离Pd的基本原理,并以此为基础研究了用DBC萃Au、PSO萃Pd及N<sub>235</sub>萃Pt,从金川蒸馏Os、Ru之后的脱胶液中萃取分离金、钯、铂的工艺过程。

**关键词** 金 钯 铂 溶剂萃取 分离

溶剂萃取分离铂族金属较之经典沉淀法具有分离彻底、直收率高、可连续操作、周期短、成本低等优点<sup>[1]</sup>。目前,世界上最大的几家铂族金属精炼厂都已采用全萃取工艺进行生产<sup>[2]</sup>。其中国际镍公司INCO的Acton精炼厂是先蒸馏分离钼、钨,然后用二丁基卡必醇(DBC)萃金,二正辛基硫醚(DOS)萃取钯,磷酸三丁酯(TBP)先萃铂再萃铑,最后用化学法从残液中提取铑。英国Royston的MRR精炼厂用甲基异丁基酮(MIBK)萃金、Lix64萃钯,然后蒸馏钼、钨,再用叔胺先萃铂再萃铑,铑用离子交换法提取。南非的Lonrho精炼厂则用SO<sub>2</sub>沉金及银,氨基酸共萃分离铂钯,然后蒸馏钼、萃取钨,用离子交换法分离铑和铑。中国金川公司的贵金属精炼工艺是首先蒸馏钼、钨,然后用DBC萃取金。几年来,国内众多研究机构就从金川公司DBC萃金余液中萃取分离铂钯进行了大量的研究,取得了较大的进展。如昆明贵金属研究所利用N<sub>235</sub>较好地实现了从萃钯余液中萃取分离铂的工艺,并已通过有色总公司的技术鉴定。但由于没有找到适当的钯萃取剂,致使金川公司至今仍没有实现金、钯、铂的萃取分离。石油亚砷是萃取分离贵金属的优良萃取剂,它来源丰富、价格合理、无毒、无异臭、无腐蚀性、闪点高,且萃取

钯的动力学速度远比二正辛基硫醚快,易实现连续操作。本文在研究了石油亚砷萃取分离铂族金属的基本性质基础上,提出了采用DBC萃金、PSO萃钯、N<sub>235</sub>萃铂的金、钯、铂萃取分离工艺,并在金川公司贵金属车间进行了小型试验,取得了很好的分离指标。

## 1 实验

### 1.1 试剂

石油亚砷(PSO):由华南理工大学应用化学系合成的Pd萃取剂,其亚砷硫含量为8.1%,平均分子量约为250。

二丁基卡必醇(DBC):Au萃取剂,由金川公司贵金属车间提供。

叔胺N<sub>235</sub>:Pt萃取剂,工业品,由大连油脂化学厂生产。

其它试剂均为工业品。

### 1.2 料液

料液为金川公司贵金属车间蒸馏钼、钨之后的脱胶液,其主要成分列于表1。

### 1.3 实验方法

所有萃取过程均在1L的分液漏斗中进行,采用错流萃取的方式,手摇振荡。

样品溶液的分析用比色法。其中金用孔雀

① 收稿日期:1995-03-06;修回日期:1995-06-12 程 飞,男,34岁,副教授

绿比色法, 铂和钯用双十二烷基二硫化乙二酰胺(DDO)比色法; 铑用氯化亚锡比色法; 铱浓度较高时用硫酸、磷酸和高氯酸混酸比色法, 浓度低时用催化比色法。

表 1 料液的主要成份

元素	Au	Pd	Pt	Rh
浓度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	1.71	1.84	3.64	0.507
元素	Ir	Cu	Fe	Ni
浓度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	0.498	5.70	0.80	3.40

## 2 结果与讨论

### 2.1 PSO 萃取贵金属及贱金属的性能

有机相以磺化煤油为稀释剂, PSO 浓度为  $0.6 \text{ mol/L}$ , 相比为 1: 1, 混相时间为 10 min, 分别考察 PSO 萃取贵贱金属时盐酸浓度对萃取率的影响, 结果见图 1、图 2<sup>[3]</sup>。

图 1 盐酸浓度对萃取 Au、Pd、Pt 和 Cu、Fe、Ni 的影响  
( $E$ —萃取率)

1—Au; 2—Pd; 3—Pt; 4—Fe; 5—Cu; 6—Ni

从图 1 可见, 在各种试验酸度下, PSO 对 Au、Pd 都有很高的萃取能力, 但对 Cu、Ni 的萃取率较低; 随着水相酸度的增加, Pt、Fe 的萃取率增大。图 2 显示 PSO 对 Rh、Ir 的萃取能力较低。

因此, 可在低酸度下用 PSO 选择性萃取 Au、Pd, 而与其它贵贱金属分离。但在用 PSO 选择性萃取分离 Pd 之前, 必须用其它萃取剂先将 Au 萃取分离。

图 2 盐酸浓度对 Rh、Ir 萃取的影响

( $E$ —萃取率)

1—Rh(III); 2—Ir(IV)

### 2.2 萃取分离 Au、Pd、Pt

#### (1) 工艺流程

根据 PSO 萃取贵贱金属的性能, 选择 DBC 萃 Au、PSO 萃 Pd、 $\text{N}_{235}$ 萃 Pt 的 Au、Pd、Pt 萃取分离工艺路线, 见图 3。已知 DBC 萃金在盐酸浓度为  $0.5 \sim 6 \text{ mol/L}$  时, 萃取率高达 99.9% 以上。除 Fe、Sb、Sn、Fe 等元素干扰萃取外, 其它铂族金属及贱金属的萃取率都不高, 并可用适当浓度的盐酸从载金有机相洗去<sup>[4]</sup>, 因此本文未作萃金的条件考察。

#### (2) 金川料液的 Au、Pd、Pt 萃取分离

取金川料液 83 mL, 用 100% DBC 萃金 2 次。萃 Au 余液用 10% NaOH 调酸后, 用  $0.25 \text{ mol/L}$  PSO-煤油萃钯 2 次。萃钯余液不用调酸, 直接用 7%  $\text{N}_{235}$ 萃铂 2 次。

由表 2 可以看出:

PSO 萃取 Pd 的萃取率和反萃率分别为 99% 和 100.8%, 反 Pd 液中所含 Pt、Rh、Ir 均小于 0.06%, Fe、Ni 为 0.00%, Cu 为 2.5%。可见, PSO 能够很好地实现 Pd 与其它贵金属及贱金属的分离。

$\text{N}_{235}$ 萃取 Pt 的萃取率和反萃率分别为 99% 和 100.6%, 反 Pt 液中含 Pd 0.36%、

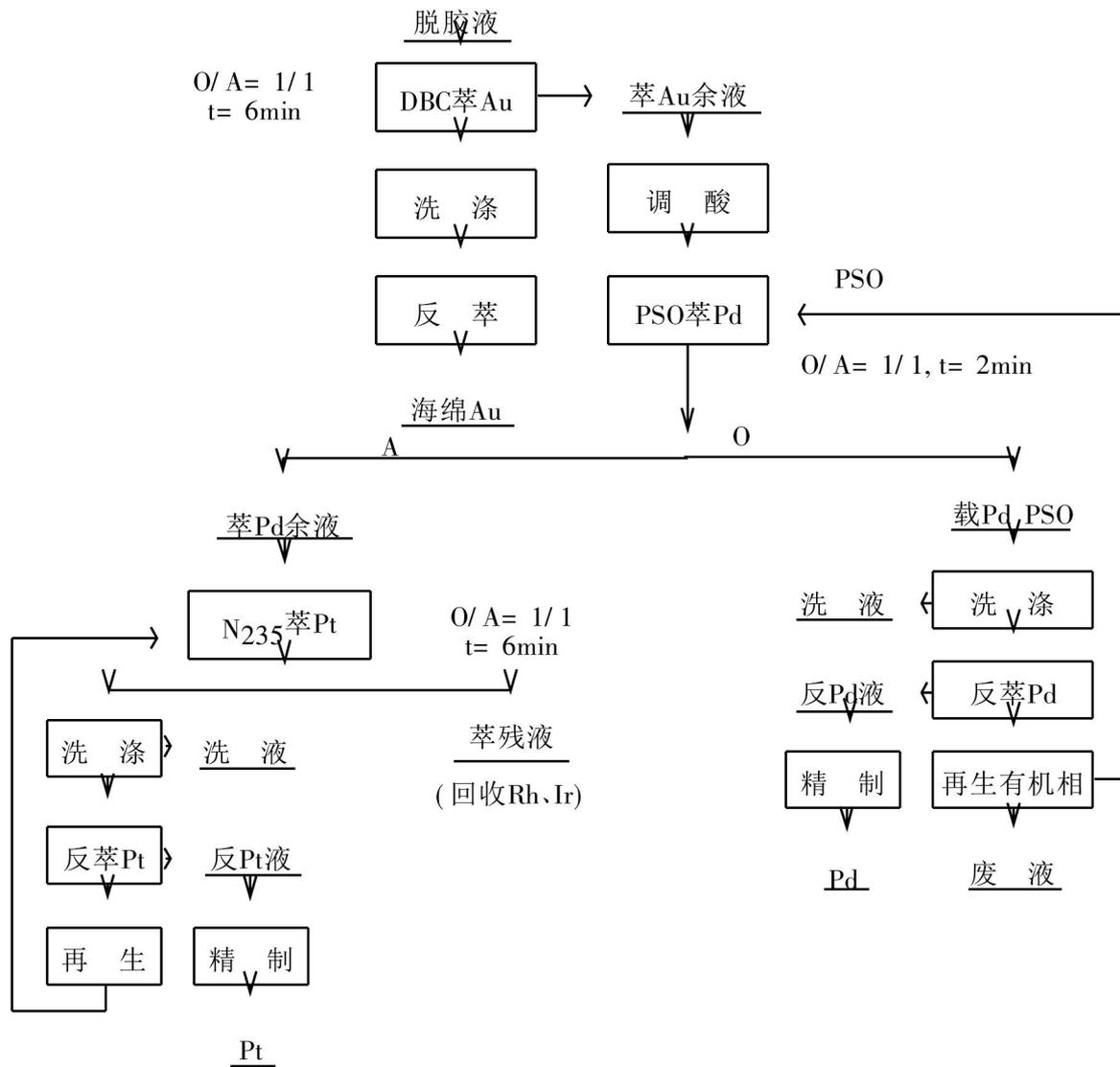


图2 Au、Pb、Pt萃取工艺流程图

Rh0.27%、Ir1.4%、Cu0.127%、Fe0.00%、Ni0.03%。

洗Pd液和洗Pt液中均含有少量贵金属，这在分馏萃取时可并入萃取段提高产品直收率。由此可见，低酸度下PSO萃Pd时，Rh、Ir主要留在萃Pd余液中，不会分散。N<sub>235</sub>萃取过程中Rh分散2.3%，Ir分散11%，这主要是因为料液中含有大量的NaClO<sub>3</sub>所致。

将料液加热浓缩至一半体积，加入浓盐酸破坏NaClO<sub>3</sub>，赶Cl<sub>2</sub>至无棕色Cl<sub>2</sub>冒出为止；处理后的料液再依图3流程萃取分离Au、Pd、Pt。各贵金属元素在反萃液和萃余液中的分配见表3。

由表3可以发现，将料液经过预处理破坏NaClO<sub>3</sub>后再萃取分离Au、Pd、Pt，萃取过程中Rh、Ir未见分散，主要集中在萃余液中，这

为后续Rh、Ir分离创造了条件。

DBC萃Au过程中，Au的萃取率为99.75%。萃Au有机相集中送车间萃金工段洗涤、还原反萃，反萃率达到99.63%，产品纯度达到99.99%标准。

集中各次试验的Pd反萃液和Pt反萃液。Pd反萃液用HCl酸化至pH=0.5，沉淀出Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>，过滤洗涤之后，再用氨络合酸化精炼二次，最后用水合肼还原Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>，得金属钯，产品纯度达99.99%。

Pt反萃液经盐酸酸化至pH≈1~0.5，浓缩至出现盐结晶再稀释至铂浓度约50g/L，加适量氯酸钠氧化后过滤，用氯化铵沉淀法精制2次，煅烧得金属铂，产品纯度达99.99%。

表2 萃取及洗涤过程中  
各金属元素的走向(mg/L)

	Au	Pd	Pt	Rh
料液	142	144	302	42.1
萃 Au 余液	0.416	143.65	299.15	42.0
萃 Pd 余液	0.013	1.80	299	41.58
洗 Pd 液	0.005	0.95	3.2	0.15
反 Pd 液	0.005	141.95	0.085	0.085
萃 Pt 余液	0.010	0.634	3.05	40.50
洗 Pt 液	< 0.005	< 0.05	0.73	0.45
反 Pt 液	< 0.005	1.07	297	0.81

	Ir	Cu	Fe	Ni
料液	41.3	473	66.4	282.5
萃 Au 余液	41.3	462	59.4	280.5
萃 Pd 余液	41.05	415.8	39.6	277
洗 Pd 液	0.5	3.125	1.50	1.88
反 Pd 液	0.085	3.06	0.00	0.00
萃 Pt 余液	36.55	396	39.6	277
洗 Pt 液	0.79	5.54	2.38	4.46
反 Pt 液	4.16	3.76	0.50	0.10

表3 各贵金属在反萃液及萃余液中的分配(%)

	Au 反萃液	Pd 反萃液	Pt 反萃液	萃余液
Au	99.60	0.006	0.03	< 0.01
Pd	0.31	99.41	0.04	0.02
Pt	0.28	0.50	99.77	0.03
Rh	0.07	0.014	0.09	50.0
Ir	0.04	0.07	0.07	49.2

### 3 结论

(1) 在研究石油亚砷萃取各贵、贱金属性能的基础上, 提出了用 DBC 萃金、PSO 萃钯、N<sub>235</sub> 萃铂的 Au、Pd、Pt 萃取分离新工艺, 并成功地用于金川贵金属料液的分离中。Au、Pd、Pt 的萃取率和反萃率均  $\geq 99\%$ , 产品纯度均达到 99.99% 标准。

(2) 在 Au、Pd、Pt 萃取分离过程中, Rh、Ir 主要集中在萃余液中, 回收率  $\geq 99\%$ , 这为后续 Rh、Ir 分离创造了良好的条件。

(3) 整个萃取分离工艺简单、合理, 料液经预处理后, Au、Pd、Pt 三段萃取过程自然衔接, 可连续操作。

#### 参考文献

- 1 Charlesworth P. Platinum Metals Review, 1981, 25(3): 106.
- 2 程 飞. 贵金属, 1992, 13(2): 64.
- 3 Cheng Fei. In: Cheng Fei *et al* (eds), Proceedings of the Second International Conference on Hydrometallurgy. Beijing: International Academic Publishers, 1992.
- 4 陈 景. 贵金属, 1994, 15(2): 22.

## SEPARATION OF Au, Pd, Pt BY SOLVENT EXTRACTION

Cheng Fei, Gu Guobang, Zhang Zhenmin

*Department of Applied Chemistry, South China University of Technology, Guangzhou 510641*

Zhang Shufeng, Li Yongzhi, Zhang Jinyong

*The Second Smeltery and Refinery of*

*Jinchuan Non-ferrous Metals Company, Jinchang 737104*

**ABSTRACT** The extraction properties of precious metals by petroleum sulphoxide have been studied. An integrated solvent extraction method used to separate gold, palladium and platinum in distilled raffinate from Jinchuan Non-ferrous Metals Industry Company was proposed, which consisted of the extractions of gold by DBC, palladium by PSO and platinum by N<sub>235</sub>. The percent extractions and strippings of Au, Pd and Pt have all come up to the standard of 99.99%. The rhodium and iridium mainly retained in the raffinate.

**Key words** gold platinum palladium solvent extraction separation

(编辑 李 军)