

铂和钯的分离精制方法

发明的详细说明

本发明是关于铂和钯的分离精制方法，更明确地说是从贱金属和其它铂族金属中，分离、精制铂和钯的方法以及在分离精制中使用的溶剂萃取剂。

本说明书中的贱金属，是指除了铂族金属和金之外的所有金属杂质的总称。

铂和钯一般是从含有其它铂族金属、金、银和贱金属的矿物中生产的。为了制备含铂族金属不少于5%（容量）的富集物，可以使用一些通用的方法。这种铂族金属富集物的处理方法，通常包含有以下连续的一些基本工序。

1. 在盐酸中浸出富集物时，使用氯气或者硝酸使铂族金属氧化。用这种方法，虽然所含的大多数贱金属与金、银、铂和钯的大部分被溶解，而第二铂族金属（即钌、铑、钐、钒）的大部分及更难溶的部分铂、钯、金却残留在滤渣中，在滤渣中的铂族金属的回收过程，一般既长而且复杂。

2. 使用还原剂从过滤的浸出液中回收沉淀出的金属。

3. 分离金后，沉淀出氯铂酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6]$ ，过滤分离，通常接着再继续使钯呈二氯二氨的络合物 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 沉出。但是，这些沉淀物都不纯。

4. 铂和钯的沉淀物，都是不纯的，因此需要进一步提纯。对铂来说，将不纯的盐煅烧成金属，在氧化介质中使它溶解、精制。

这些精制工序、使铂和钯的损失逐步增加，由于这两种金属经过单一过程的收率非常低，所以多数材料需要再回收使用。

铂族金属中的提取方法有几个不齐全且未解决的问题，用我们在南非申请的专利第75/0593号（日本专利51/00823号）中记载的方法能够很顺利地解决。

在该方法中，把铂族金属的富集物与金属铝一起熔炼，使铂族金属与铝先炼成合金，然后将含在合金中的大部分铂族金属转到浸出液中。

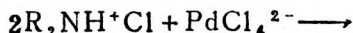
已知的从浸出液中分离各种金属，同时分离单个金属的方法一般效果不好，选择性差。有一种改进的分离方法，是基于铂和钯比其它夹带的贱金属和其它铂族金属较容易形成氯阴离子络合物的原理。利用这种反应特性的差异，使用阴离子交换树脂和阴离子交换型溶剂进行试验。这时常选用叔胺。例如Alamine 310（三月桂胺，美国通用制粉公司的商标）和TBP（磷酸三丁酯）这样的弱碱性溶剂萃取剂。虽然它们对阴离子的交换性能，确实具有相当高的选择性，但是它们具有极不利于实际应用的重大缺点，这些缺点概括如下：

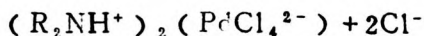
a. 这类溶剂或树脂，能较好的提取铂和钯，但是，随后的分离很困难。如Alamine 310就是这样。

b. 如用TBP这种容易分离的溶剂，但在萃取时，它们的萃取能力和分配系数都很小。

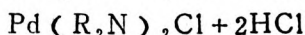
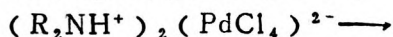
c. 虽然可以使用伯胺和仲胺这样的溶剂，它们的萃取能力和分配系数在TBP与叔胺之间。但是，这些化合物通过以下的反应与被萃取的金属形成络合物。

(i) 通过以下反应进行萃取





(ii) 通过以下反应生成络合物



在反应(i)中形成的离子对,如果是在强盐酸溶液中进行分离的话,是有可能的,但是,在反应(ii)中形成的络合物则不可能分解。这就意味着在工业上不可能容许使用这种萃取剂。

其次,贱金属和第二铂族金属大量提取可以完成,但它们的大多数是共萃,必须作进一步的提纯。

本发明的目的,是提供具有以下特性的溶剂。

1.对铂和钯在适当的荷电状态下,具有高的萃取能力和高的分配系数,

2.具有用简单的方法能使铂或钯分离的能力。

3.对铂和(或)钯有相当高的选择性,这种溶剂的分离液的纯度能制备纯铂或纯钯,或者它们的混合物。

4.具有较强的抗络合作用,因此可进行不可逆萃取。

根据本发明,适合于从含有铂和(或)钯的氯络合物,并同时含有贱金属和(或)其它铂族金属的0.01~2摩尔的酸性溶液中,分离铂和(或)钯。将原料液与适当的含有溶剂萃取剂〔实质上不溶于水,但能溶于有机相内,由式 R_2N-CH_2-COOH (R代表长链烷基)表示的官能团构成的)的有机相相接触,称萃取工序。

两相分离后,从溶剂萃取剂中回收铂或钯,称回收工序。

另外,应用本发明,即使原料液中含有贱金属,也可以通过分离萃取溶剂进行铂和钯的回收。同样,构成长链烷基的碳原子数应是8~16,具有支链烷基也可以。

根据试验结果,可看出含有长链烷基的叔氨基酸类溶剂的适应性。

联系到本发明的萃取剂的分子结构,可以认为这些化合物的阴离子交换反应与叔胺类化合物的非常类似。但是,本发明给出的萃取剂是氨基酸,表现出完全不同的反应性能,与其说是叔胺,不如说它与叔胺非常相似。

因而,如用盐酸从Alamine 310中分离铂是非常困难的,但从叔氨基酸和仲胺中可以容易地分离。在使用仲胺时,络合物形成的速度通常有快有慢,但以尚未生成络合物作为条件。

钯和金有同样的反应,但是负电荷数在3或3以上的阴离子络合物,无论在什么样的酸浓度下,都不被萃取。然而在低酸浓度下,对铂和钯有非常高的选择性,而且萃取效率高,是溶剂分离的简单方便的方法。可能达到的选择性和本发明的可用性,可用以下实例来说明。

在全部实例中,使用的溶剂是市售的牌号为Amberlite-LA 2(Rohm & Hass公司生产的仲胺)的醋酸衍生物—叔氨基酸。上面指的仲胺是用带支链的二月桂胺(二十二烷基胺)。这是因为与氮原子结合的烷基粘度低,水溶性小,与Solvesso 150(Esso化学公司生产的芳香族溶剂)这样的有机溶剂的混溶特性非常好之故。将这种仲胺在乙醇溶液中,在氢氧化钠存在下,使之与氯乙酸反应。这种简单的合成方法是众所周知的,使用化学计量有非常高的收率。将产出的叔氨基酸提出,水洗除去盐之类的反应生成物,制备成Solvesso 150的10%(体积)的溶液(以下称为氨基酸)使用。

实例一

在本实施例子中,用上述的氨基酸的Alamine 310在Solvesso 150中的10%的溶液作萃取剂,对呈 $PtCl_4^{2-}$ 阴离子形态的 $Pt(IV)$ 作萃取试验。从不同浓度的盐酸中萃取,比较萃取系数D,获得的结果如下,并用此数据绘制图1。

酸浓度 (M)	D有/水 (氨基酸)	D有/水 (Alamine310)
0.1	10 ²	10 ³
1.0	10	5×10 ²
4.0	5	10 ²
8.0	1	50
10.0	0.1	15

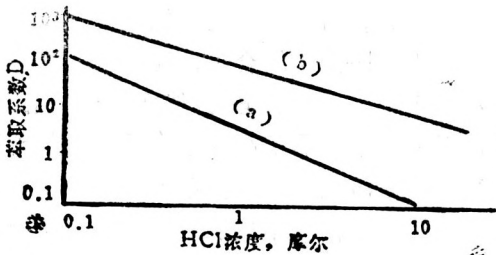


图1 对于不同浓度的盐酸，氨基酸萃取剂(a)与Alamine萃取剂(b)的萃取系数

在图1中，曲线a表示氨基酸，曲线b表示Alamine 310。曲线a的斜率比曲线b的大，随着酸浓度的增加分离的效果更好。因此，在0.1~10摩尔的酸浓度之间的分配系数，对于氨基酸是10³，对于Alamine是10²。

实例二

该实例表明，氨基酸萃取剂对于在盐酸中的Pt(Ⅳ)比Alamine 310有更优异的选择性。该例的溶液组成类似于工业溶液，具有如下组成：

元素	克/升
Pt	20.5
Ru	3.2
Rh	1.5
Ir	0.5

元素	克/升
Cu	4.1
Fe	4.3
Ni	2.7
Ag	50 (ppm)

以上溶液，先在6N的盐酸中配制，蒸发浓缩、用水稀释使最终浓度约在0.5摩尔，向溶液中通入SO₂气体，冒泡，钨和铍还原成三价氧化状态，将溶液分成两份，其中一份用氨基酸处理，另一份用Alamine处理。萃取试验的结果如下：

	Alamine	氨基酸
原料液中的铂，克/升	12.3	12.3
第一段萃取，ppm	920	1450
第二段萃取，"	14	75
第三段萃取，"	检不出	5

因此，两者都获得了较高的萃取系数，但是作为一个实际问题，要达到Alamine的萃取结果，氨基酸必须再多2~3段萃取工序。

随后，对萃取有机相用浓盐酸(10摩尔)进行反萃。用两段分离工序，铂从氨基酸萃取剂中回收99%。然而，在Alamine中回收铂6段分离工序只不过分离75%。

分离的溶液(反萃液)，分别进行浓缩，然后对照原料液中存在的各种金属作分析，结果如下：

	从氨基酸中分离	从Alamine中分离
Pt 克/升	25.2	17.3
Ru ppm	5	37
Rh "	2	43
Ir "	检不出	14
Cu "	"	22
Fe "	"	45
Ni "	"	检不出
Ag "	6	14

由此可知,氨基酸的分离液是很纯净的,由它可以直接制备纯铂,而Alamine的分离液,则需要进一步提纯。

实例三

本实例指出从特别富含第二铂族金属的溶液回收少量铂和钯时使用的萃取剂。在这种情况下,像Alamine这样的叔胺,由于选择性差,不能有效地使用。

在本实例中使用的溶液,是处理中间产物获得的,这种中间产物是从富集第二铂族金属所得铂族金属精制物中得到的。这种材料通常由铂的精制物(对于固体的铂族金属富集物,用盐酸和氧化剂进行浸出,浸出工序的不溶物的再处理物)中产出的。

本实例中使用的溶液含有以下的元素

元素	克/升
Pt	1.5
Ru	53
Rh	17.2
Ir	5.1

元素	ppm
Pd	600
Cu	950
Fe	1500
Ni	700
Ag	50

溶液与实例二相同,进行浓缩、再稀释和还原处理。将100升溶液,用Solvesso150的10%氨基酸溶液作萃取剂,相比(有/水)为1/5,在脉冲塔式萃取柱中作连续萃取。分析萃余液,钯检测不出,铂含有3ppm。

萃取的负载有机相,在相比(有/水)为5/1的另外的萃取柱中,用0.5摩尔的盐酸进行洗涤,分析洗涤液得到如下结果

(ppm):

Pd—50、Pt—70、Ru—90、Rh—10、Ir—25。因此,在洗涤中得到的精矿溶液(原料液)中,铂族金属的含量甚微。

洗涤后的有机相,用上述方法按相比(有/水)为2/1进行反萃分离、分析反萃液得如下结果:

Pt	11.6克/升	Ir	30ppm
Pd	8.7克/升	Ag	10ppm
Ru	130ppm	贱金属全部检测不出	
Rh	20ppm		

因此,反萃液中铂和钯的含量超过了全部铂族金属含量的99%,而那些反萃后的有机溶液的铂族金属的含量约占3%。该溶液适合用于反回Pt/Pd主流中再循环使用。同时,可从含铂和钯液中,对第二铂族金属进行再提纯,而且可以防止这些元素对钌、铑和铱的污染。

实例四

本例与实例三相同,但处理的中间生成物为从铂的提纯中得到的,由此制得的溶液有如下组成:

元素	克/升
Pt	8.5
Pd	26.2
Ru	37.3
Rh	17.6
Ir	5.3

元素	ppm
Ag	150
Cu	2000
Ni	2000
Fe	2000

用此种溶液200升,考虑到铂和钯都有比较高的浓度,除相比(有/水)作一些变

更外, 其它处理方法与实例三相同。因为这时洗涤溶液进行再循环, 因此仅得到萃余液和反萃液, 在萃余液中含 Pd—2、Pt—3ppm, 反萃液浓缩后作分析, 得到的结果如下:

Pt 70克/升	Rh 10 ppm
Pd 216克/升	Ag 500 ppm
Ru 240 ppm	贱金属全都检测不出
Ir 30 ppm	

这种反萃液再作下一步的处理。

1. 钯 根据《日本专利》昭50—095996的详细说明中记载的方法用二-正-己基硫醚能萃取到 2 ppm 以下。将萃取了钯的溶液进行反萃, 处理反萃液得到含钯在 99.5% 以上的海绵钯产品。

2. 铂 把含有铂的溶液进行蒸发、稀释、使银沉淀、将溶液过滤。添加抗坏血酸使铑和钌还原成三价状态, 加入氯化铵使铂沉淀。然后过滤、煅烧, 得到含有如下杂质的海绵铂产品:

Pd—10、Rh—22、Ir—15、Ru—27、Ag—5ppm。

因此, 用这种非常简单的工序, 就能以高收率得到合格的铂。

以下具体说明本发明的技术范围。

1. 在 0.01~2 摩尔的酸溶液中, 含有铂和 (或) 钯的氯络合物, 并同时含有其它铂族金属和 (或) 贱金属, 当从这种酸性溶液中分离铂和钯时, 把上述溶液 (实质上是水溶性的) 与溶剂萃取剂接触, 称萃取过程。这种溶剂萃取剂是在有机相中有以式

R_2N-CH_2-COOH (R 是长链烷基) 表示的官能基。

分离两相后, 从萃取有机相中回收铂和 (或) 钯, 称为回收过程。

由以上两个过程构成铂和 (或) 钯的分离精制方法。

2. 用 1 所述的方法分离富含铂和钯的溶剂萃取剂, 回收铂和 (或) 钯。

3. 按照 2 分离的溶剂萃取剂, 用浓盐酸进行分离。

4. 3 中所用的浓盐酸约为 10 摩尔。

5. 1~4 中的有机萃取剂为长链烷基, 含有碳原子数约 8~16。

6. 1~5 所述的溶剂萃取剂是二月桂仲胺的醋酸衍生物。

7. 1~6 所述的原料溶液, 进行预还原反应, 使最初存在的某些金属还原为更低氧化态。

8. 7 中所述的还原反应是在溶液中使 SO_2 气体冒泡的办法进行还原。

9. 在原料液中, 存在有铂和钯的时候, 用 1 所述的方法萃取和回收后, 用二-正己基硫醚萃取钯, 用 1~8 所述的方法使它与铂分离。

10. 在专利的详细说明中和实例中所述的是方法的实质。

11. 用 1~9 中所述的任一个方法分离铂和钯。

译自《特许公报》, 1984,

昭59—28614 (日文)

(邹家炎译 于允良校)