

(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 114182106 B (45) 授权公告日 2022.08.19

- (21)申请号 202111414889.4
- (22)申请日 2021.11.25
- (65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 114182106 A
- (43) 申请公布日 2022.03.15
- (73) 专利权人 北京科技大学 地址 100083 北京市海淀区学院路30号 专利权人 北京科技大学顺德研究生院
- (72)发明人 丁云集 张深根 郑环东
- (74) 专利代理机构 北京市广友专利事务所有限 责任公司 11237

专利代理师 张仲波

(51) Int.Cl.

C22B 11/00 (2006.01)

C25C 1/06 (2006.01)

(54) 发明名称

一种铁合金中铂族金属分离提纯的方法

(57)摘要

本发明公开一种铁合金中铂族金属分离提 纯的方法,属于铂族金属循环利用的技术领域。 所述方法中:电解以铁合金为阳极,以惰性材料 为阴极,通过控制电压将铁合金中的Fe、Pd和Rh 氧化进入电解液中,Pt以单质形式富集在阳极泥 中形成含Pt阳极泥,Fe在阴极析出;而Pt的分离 提纯将前述含Pt阳极泥氧化溶解得到含Pt溶液, 依次经过阳离子树脂除杂、萃取剂萃取、沉淀提 纯煅烧得到海绵Pt;Pd的分离提纯和Rh的分离提 纯,则是Pd通过反萃、沉淀、络合、煅烧等工序得 到Pd粉;以及Pd萃余液通过除杂、净化后得到Rh 粉。本发明具有流程短、物耗能耗低、PGMs直收率 高、废水近零排放等优势,绿色环保,利于工业大 90 规模生产和推广。

金中的研究和应用.《上海有色金属》.2005,第26 卷(第4期),

(56) 对比文件

朱萍.溶剂萃取从酸性溶液中回收把.《贵金 属》.2002,第23卷(第4期),

焦芸芬.Cvanex 膦类萃取剂在有色金属冶

审查员 季柏仁

C22B 3/04 (2006.01) *C22B 3/38* (2006.01)

C22B 3/30 (2006.01)

C22B 3/44 (2006.01)

权利要求书2页 说明书9页 附图1页

Fe-PGMs 合金 t 电解 1 含 Pt 阳极泥 阴极铁 RhCle3, PdCle LIX63 萃取 萃余瀁 氧化浸出 1 Ι 合 Pd 有机相 NeNO2络合 浸出港 t 反萃 过滤 阳离子树脂除杂 1 调节pH 含 Pd 溶液 净化液 Cl₂ 氨水络合 水合肼还原 yanex 921 萃取 盐酸沉淀 通氯还原 反萃 Ι 煅烧 99.95%Rh 粉 NH₄Cl 沉淀 Ι 99.95%Pd 粉 煅烧 99.95%Pt 粉

CN 114182106 B

1.一种铁合金中铂族金属分离提纯的方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:

S1、电解:以铁合金为阳极,以惰性材料为阴极,通过控制电压0.60-0.72 V将铁合金中的Fe、Pd和Rh氧化为Fe²⁺、PdCl₄²⁻和RhCl₆³⁻进入电解液中,Pt以单质形式富集在阳极泥中形成含Pt阳极泥,Fe在阴极析出;

S2、Pt的分离提纯:将步骤S1中的含Pt阳极泥氧化溶解得到含Pt溶液,依次经过阳离子树脂除杂、萃取剂Cyanex 921萃取、NH₄C1沉淀提纯,最后煅烧得到99.95%以上的海绵Pt;

S3、Pd的分离提纯:对步骤S1中的电解液采用水合肼还原得到Pd和Rh,之后过滤得到Pd、Rh富集物和滤液,其中:滤液返回步骤S1中的电解液中,而Pd、Rh富集物采用王水溶解得到溶解液,溶解液依次经过阳离子树脂除杂、萃取剂LIX63选择性萃取分离得到Pd和萃Pd余液,Pd经反萃后再采用化学沉淀法提纯、煅烧得到99.95%以上的海绵Pd;

S4、Rh的分离提纯:将步骤S3中的萃Pd余液加入NaNO₂以络合Rh,再调节pH去除贱金属杂质,煮沸使得其他离子络合物形成氢氧化物沉淀,过滤之后水合肼还原得到Rh粉,最后通氢还原Rh粉得到99.95%以上的海绵Rh。

2.根据权利要求1所述的铁合金中铂族金属分离提纯的方法,其特征在于,所述步骤S1 中电解分离Pt与Fe、Pd、Rh的工艺条件为:电解质pH 0-2.5,Cl 浓度0.01-1.0 mol/L,SO₄²⁻ 2.0-4.0 mol/L,Fe²⁺ 0.5-2.0 mol/L。

3.根据权利要求1所述的铁合金中铂族金属分离提纯的方法,其特征在于,所述步骤S2 中含Pt阳极泥采用HC1+NaC1+H₂0₂体系氧化浸出,所述萃取剂Cyanex 921的组成为5-15 vol.%的Cyanex 921和85-95 vol.%的磺化煤油,有机相与水相体积比为0.5:1-2:1,萃取时 间为5-20 min;反萃条件为:HN0₃浓度为0.5-5.0 mol/L,有机相与水相体积比为0.5:1-2: 1。

4.根据权利要求3所述的铁合金中铂族金属分离提纯的方法,其特征在于,所述HC1+NaC1+H₂0₂体系中H⁺浓度3.0-10.0 mo1/L、C1⁻浓度3.0-10.0 mo1/L、H₂0₂用量为理论用量的 1.2-2倍,SnC1₂添加量为Pt摩尔质量分数的20-40%;所述HC1+NaC1+H₂0₂体系的固液比为1: 10,浸出温度为90℃,浸出时间为120min。

5.根据权利要求1所述的铁合金中铂族金属分离提纯的方法,其特征在于,所述步骤S2 中NH₄C1沉淀提纯得到的是氯铂酸铵,沉淀次数为2-3次。

6.根据权利要求1所述的铁合金中铂族金属分离提纯的方法,其特征在于,所述步骤S3 中萃取剂LIX 63萃取分离Pd的条件为:有机相包括10-20vo1.%的LIX 63和80-90 vo1.%的 磺化煤油,有机相与水相体积比为0.5:1-2:1,萃取时间为5-30min;反萃条件为:CH₄N₂S浓度 为0.5-5 mo1/L,有机相与水相体积比为0.5:1-2:1。

7.根据权利要求1所述的铁合金中铂族金属分离提纯的方法,其特征在于,所述步骤S3 中Pd经反萃后再采用化学沉淀法提纯中的方法为反萃液经氨水络合、盐酸沉淀1-2次,得到 纯化的二氯二氨钯沉淀。

8.根据权利要求1所述的铁合金中铂族金属分离提纯的方法,其特征在于,所述步骤S4中NaNO₂的络合温度为60-90℃,NaNO₂加入量为Rh质量的5.0-8.0倍,采用Na₂CO₃调节pH至7-9。

9.根据权利要求1所述的铁合金中铂族金属分离提纯的方法,其特征在于,所述铁合金 为通过铁捕集铂族金属物料得到的Fe-PGMs合金,其中的PGMs质量百分含量为0.1-30%。

10.根据权利要求1所述的铁合金中铂族金属分离提纯的方法,其特征在于,所述步骤 S4中萃Pd余液加入NaN0₂络合形成Na₂Rh (NO₂)₅。

一种铁合金中铂族金属分离提纯的方法

技术领域

[0001] 本发明属于铂族金属循环利用的技术领域,涉及一种铁合金中铂族金属分离提纯的方法。

背景技术

[0002] 铂族金属(Platinum group metals,简写PGMs)矿产资源稀缺,分布不均匀,99% 以上在南非、俄罗斯、赞比亚、美国等国家。特别是我国的PGMs储量不足400吨,而年需求量 超过150吨,对外依存度高,达90%以上,供需矛盾极为突出。

[0003] PGMs主要用于催化剂,汽车尾气催化剂消耗了全球45%Pt、65%Pd和85%Rh,从而 使的废汽车尾气催化剂成为PGMs回收利用最重要的二次资源。

[0004] 然而,传统采用铅、铜、镍火法富集废汽车催化剂中铂族金属工艺重金属的方法对 环境污染严重,即使等离子体铁捕集虽处理能力大、捕集率高,但是其存在熔炼温度高 (1600-2000℃),形成难溶硅铁合金致后续PGMs分离困难的技术问题,且等离子体铁捕集的 PGMs回收率较低,不足60%。

[0005] 针对上述问题,发明人研发了一系列的低温铁捕集铂族金属技术,实现了铂族金属的绿色高效富集,申请并授权了多项中国发明专利,如ZL 201611141140.6、 ZL201911253313.7、ZL202010631384.2、ZL202010835163.7、ZL 201911188785.9等,且成果 已在多家企业实现产业化。

[0006] 目前,为分离提纯PGMs,行业内主要采用铝碎化Fe-PGMs合金,再用盐酸或硫酸溶 解Fe和A1等;由于A1与PGMs形成一系列A1-PGMs合金(如A1₂Pt、A1₃Pd₂、A1₃Rh等),提高了 PGMs的反应活性,从而提高了其溶解效率。根据合金中PGMs含量,A1添加量为Fe-PGMs合金 质量的0.5-3倍。

[0007] 然而,上述A1的加入会导致酸溶过程物耗高,废水量大,且易形成A1(OH)₃胶体影响PGMs回收效率。为避免铝硅胶体形成,发明人团队通过添加Zn,在空气条件下形成Fe-Zn 复合氧化物,再利用盐酸溶解碎化产物,得到的PGMs富集物再进行提纯(ZL 202010113616.5)。

[0008] 同时为进一步减少物耗和废水排放,发明人团队研发了Fe-PGMs电解回收PGMs的方法(申请号:201911012903.0),即以Fe-PGMs合金为阳极,惰性电极为阴极,采用恒压电解 得到富含PGMs阳极泥和阴极纯铁。该方法能经济、绿色、高效的分别Fe和PGMs,得到的PGMs 经分离提纯即可得到高纯Pt、Pd、Rh。

[0009] 综上,现有的Fe-PGMs回收PGMs的高效方法已经研发出来,但是由于回收PGMs中的Pt、Pd、Rh性质相似,分离困难,传统沉淀法试剂消耗大、流程长、废水量大,而且直收率低;故而现有的PGMs的分离提纯效率低,不利于工业生产和推广。特别是大多数都是通过先分离铁合金中的Fe和PGMs,然后再分离提纯Pt、Pd、Rh,不仅增大了分离难度,而且操作工序复杂,亟需一种有别于现有技术的、能够简单、便捷、高效的分离提纯Pt、Pd、Rh的方法,提高直收率,经济、环境效益显著。

发明内容

[0010] 本发明解决的技术问题是现有湿法除铁富集PGMs废水量大、PGMs分离提纯流程 长、直收率低等难题,且大多数都是通过先分离铁合金中的Fe和PGMs,然后再分离提纯Pt、 Pd、Rh,不仅增大了分离难度,而且操作工序复杂。

[0011] 为解决上述技术问题,本发明提供如下技术方案:

[0012] 一种铁合金中铂族金属分离提纯的方法,所述方法包括如下步骤:

[0013] S1、电解:以铁合金为阳极,以惰性材料为阴极,通过控制电压将铁合金中的Fe、Pd 和Rh氧化为Fe²⁺、PdCl₄²⁻和RhCl₆³⁻进入电解液中,Pt以单质形式富集在阳极泥中形成含Pt阳 极泥,Fe在阴极析出;

[0014] S2、Pt的分离提纯:将步骤S1中的含Pt阳极泥氧化溶解得到含Pt溶液,依次经过阳离子树脂除杂、萃取剂Cyanex 921萃取、NH₄C1沉淀提纯,最后煅烧得到99.95%以上的海绵Pt;

[0015] S3、Pd的分离提纯:对步骤S1中的电解液采用水合肼还原得到Pd和Rh,之后过滤得 到Pd、Rh富集物和滤液,其中:滤液返回步骤S1中的电解液中,而Pd、Rh富集物采用王水溶解 得到溶解液,溶解液依次经过赶硝、阳离子树脂除杂、萃取剂LIX63选择性萃取分离得到Pd 和萃Pd余液,Pd经反萃后再采用化学沉淀法提纯、煅烧得到99.95%以上的海绵Pd;

[0016] S4、Rh的分离提纯:将步骤S3中的萃Pd余液加入NaNO₂以络合Rh,再调节pH去除贱 金属杂质,煮沸使得其他离子络合物形成氢氧化物沉淀,过滤之后水合肼还原得到Rh粉,最 后通氢还原Rh粉得到99.95%以上的海绵Rh。

[0017] 优选地,所述步骤S1中电解分离Pt与Fe、Pd、Rh的工艺条件为:电解质pH 0-2.5, C1 浓度0.01-1.0mo1/L,S0₄²⁻2.0-4.0mo1/L,Fe²⁺0.5-2.0mo1/L,电压0.60-0.72V。

[0018] 优选地,所述步骤S2中含Pt阳极泥采用HC1+NaC1+H₂0₂体系氧化浸出,所述萃取剂 Cyanex 921的组成为5-15vo1.%的Cyanex 921和85-95vo1.%的磺化煤油,有机相与水相 体积比为0.5:1-2:1,萃取时间为5-20min;反萃条件为:HNO₃浓度为0.5-5.0mo1/L,有机相 与水相体积比为0.5:1-2:1。

[0019] 优选地,所述HC1+NaC1+H₂0₂体系中H⁺浓度3.0-10.0mo1/L、C1⁻浓度3.0-10.0mo1/L、H₂0₂用量为理论用量的1.2-2倍,SnC1₂添加量为Pt摩尔质量分数的20-40%;所述HC1+NaC1+H₂0₂浸出体系的固液比为1:10,浸出温度为90℃,浸出时间为120min。

[0020] 优选地,所述步骤S2中NH₄C1沉淀提纯得到的是氯铂酸铵,沉淀次数为2-3次。

[0021] 优选地,所述步骤S3中萃取剂LIX 63萃取分离Pd的条件为:有机相包括10-20vo1.%的LIX 63和80-90vo1.%的磺化煤油,有机相与水相体积比为0.5:1-2:1,萃取时间为5-30min;反萃条件为:CH₄N₂S浓度为0.5-5mo1/L,有机相与水相体积比为0.5:1-2:1。

[0022] 优选地,所述步骤S3中Pd经反萃后再采用化学沉淀法提纯中的方法为反萃液经氨水络合、盐酸沉淀1-2次,得到纯化的二氯二氨钯沉淀。

[0023] 优选地,所述步骤S4中NaNO₂的络合温度为60-90℃,NaNO₂加入量为Rh质量的5.0-8.0倍,采用Na₂CO₃调节pH至7-9。

[0024] 优选地,所述铁合金为通过铁捕集铂族金属物料得到的Fe-PGMs合金,其中的PGMs 质量百分含量为0.1-30%。

[0025] 优选地,所述步骤S4中萃Pd余液加入NaNO₂络合形成Na₂Rh(NO₂)₅。

[0026] 优选地,所述Fe-PGMs合金中Pt的直收率为97.4-99.0%,Pd的直收率为98.3-99.2%,Rh的直收率为98.3-99.1%。

[0027] 本发明技术原理如下:

[0028] 根据铁合金中的Fe、Pt、Pd和Rh在标准电极电位上的差异,在氯盐电解质体系中, 通过控制电位,Fe、Pd和Rh在阳极电解为Fe²⁺、PdCl₄²⁻和RhCl₆³⁻进入电解质溶液中,Pt因氧化 电位高以单质形式富集在阳极泥中,Fe²⁺在阴极还原得到单质Fe,实现Fe、Pt与Pd和Rh的高 效分离。利用杂质离子与PtCl₆²⁻赋存状态的差异,采用阳离子交换树脂选择性去除杂质阳 离子。

[0029] 依据萃取动力学及Rh易发生水合、羟合等反应形成难萃取络合物的原理,确定选择萃取分离顺序为:Pd (PdCl₄²⁻) >Pt (PtCl₆²⁻) >Rh。

[0030] LIX 63萃取Pd的原理为:PdC1₄²⁻_{aq}+2HA_{org}=PdC1₂(HA)_{2,org}+2C1_{aq},其中HA代表LIX 63。

[0031] 利用SnCl₂将Pt (IV) 氯化物络合物还原生成[Pt (SnCl₃)₅]³⁻,提高了Cyanex 921选择性萃取PtCl₆²⁻的能力,促进了Pt的萃取分离。

[0032] 本发明实施例提供的上述技术方案,至少具有如下有益效果:

[0033] 上述方案中,本发明不仅避免了传统酸溶铁合金的物耗高、污染大问题,同时实现 了Pt与Pd、Rh的高效分离,解决了铂钯铑分离难题,具有成本低、流程短、节能环保等优点, 具有重大的产业化意义。

[0034] 本发明提供了一种Fe-PGMs合金高效分离提纯Pt、Pd、Rh的方法,通过电解控制电 压和电解质组成选择性将Fe、Pd和Rh氧化为Fe²⁺、PdCl₄²⁻和RhCl₆³⁻进入电解液中,其中Fe²⁺ 迁移至阴极析出,而Pt以单质形式在阳极泥中富集,实现Fe、Pt与Pd、Rh的分离。

[0035] 本发明与传统的先分离铁合金中的Fe和PGMs、然后再分离提纯Pt、Pd、Rh的技术相比,从源头上分离了Pt,简化了Pt与Pd、Rh的分离提纯,不仅提高了Pt的直收率和纯度,而且为后续的快速分离Pd、Rh和提高二者的直收率和纯度奠定了坚实的基础。

[0036] 本发明通过采用LIX63选择性萃取分离Pd和Rh,分离系数高,提高了Pd、Rh直收率和纯度。

[0037] 综上,本发明具有流程短、物耗能耗低、PGMs直收率高、废水近零排放等优势,解决 了现有湿法除铁富集PGMs废水量大、PGMs分离提纯流程长、直收率低等难题,绿色环保,利 于工业大规模生产和推广。

附图说明

[0038] 为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案,下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0039] 图1为本发明一种铁合金中铂族金属分离提纯的方法的工艺流程图。

具体实施方式

[0040] 为使本发明要解决的技术问题、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图及具

体实施例进行详细描述。应当注意的是,下述实施例中描述的技术特征或者技术特征的组 合不应当被认为是孤立的,它们可以被相互组合从而达到更好的技术效果。在下述实施例 的附图中,各附图所出现的相同标号代表相同的特征或者部件,可应用于不同实施例中。 [0041] 实施例1

[0042] 如图1所示,以Fe-PGMs合金为阳极,其中的PGMs质量百分含量为0.1%,以石墨电极为阴极,控制电压0.60V,电解液pH 0,C1⁻浓度0.01mo1/L,S0₄²⁻2.0mo1/L,Fe²⁺0.5mo1/L, 电解结束后,Fe在阴极析出,Pt富集在阳极泥中,Pd和Rh分别以PdC1₄²⁻和RhC1₆³⁻溶解在电解液中。

[0043] 采用3.0mol/L HC1、3.0mol/L NaC1和1.2倍理论用量的H₂O₂体系氧化浸出阳极泥中Pt,固液比1:10、浸出温度90℃、时间2h,氧化结束后过滤,浸出液经阳离子树脂除杂后, 采用体积分数5vol.%的Cyanex 921和95vol.%的磺化煤油为萃取剂、SnCl₂添加量为Pt摩尔质量分数的20-40%,有机相与水相体积比为0.5:1,萃取时间为5min;以0.5mol/L HNO₃反萃、有机相与水相体积比为0.5:1。反萃液用NH₄C1沉淀2次进一步除去杂质元素,最后将纯化的氯铂酸铵煅烧,得到纯度99.95%以上的海绵Pt。

[0044] 采用水合肼还原电解液中的Pd和Rh,过滤,滤液返回电解;Pd、Rh富集物采用王水溶解,溶液经阳离子树脂除杂后,采用体积分数为10vol.%的LIX 63和90vol.%的磺化煤油选择性萃取分离Pd,有机相与水相体积比为0.5:1,萃取5min后用0.5mol/L CH₄N₂S反萃,有机相与水相体积比为0.5:1。反萃液经氨水络合、盐酸沉淀1次后,得到纯化的二氯二氨钯沉淀,最后经煅烧得到纯度99.95%以上的海绵Pd。

[0045] 萃Pd余液用5.0倍Rh质量的NaN0₂络合形成Na₂Rh(NO₂)₅,络合温度60℃,络合结束 后用Na₂CO₃调节pH至7后煮沸,其他离子络合物形成氢氧化物沉淀,过滤后再采用水合肼还 原得到Rh粉,最后通氢还原得到99.95%以上的海绵Rh。

[0046] 其中:Fe-PGMs合金中Pt的直收率为98.2%,Pd的直收率为98.6%,Rh的直收率为 99.1%。

[0047] 实施例2

[0048] 如图1所示,以Fe-PGMs合金为阳极,其中的PGMs质量百分含量为1%,以石墨电极为阴极,控制电压0.62V,电解液pH 1,C1⁻浓度0.1mo1/L,S0₄²⁻2.5mo1/L,Fe²⁺0.9mo1/L,电解结束后,Fe在阴极析出,Pt富集在阳极泥中,Pd和Rh分别以PdC1₄²⁻和RhC1₆³⁻溶解在电解液中。

[0049] 采用5.0mo1/L HC1、5.0mo1/L NaC1和1.3倍理论用量的H₂0₂体系氧化浸出阳极泥中Pt,固液比1:10、浸出温度90℃、时间2h,氧化结束后过滤,浸出液经阳离子树脂除杂后,采用体积分数7vo1.%的Cyanex 921和93vo1.%的磺化煤油为萃取剂、SnC1₂添加量为Pt摩尔质量分数的25%,有机相与水相体积比为0.7:1,萃取时间为10min;以1.2mo1/L HNO₃反萃、有机相与水相体积比为0.7:1。反萃液用NH₄C1沉淀3次进一步除去杂质元素,最后将纯化的氯铂酸铵煅烧,得到纯度99.95%以上的海绵Pt。

[0050] 采用水合肼还原电解液中的Pd和Rh,过滤,滤液返回电解;Pd、Rh富集物采用王水溶解,溶液经阳离子树脂除杂后,采用体积分数为13vol.%的LIX63和87vol.%的磺化煤油选择性萃取分离Pd,有机相与水相体积比为0.5:1,萃取10min后用3mol/L CH₄N₂S反萃,有机相与水相体积比为0.5:1。反萃液经氨水络合、盐酸沉淀2次后,得到纯化的二氯二氨钯沉

淀,最后经煅烧得到纯度99.95%以上的海绵Pd。

[0051] 萃Pd余液用6.0倍Rh质量的NaNO₂络合形成Na₂Rh(NO₂)₅,络合温度70℃,络合结束 后用Na₂CO₃调节pH至8后煮沸,其他离子络合物形成氢氧化物沉淀,过滤后再采用水合肼还 原得到Rh粉,最后通氢还原得到99.95%以上的海绵Rh。

[0052] 其中:Fe-PGMs合金中Pt的直收率为98.2%,Pd的直收率为98.8%,Rh的直收率为98.4%。

[0053] 实施例3

[0054] 如图1所示,以Fe-PGMs合金为阳极,其中的PGMs质量百分含量为5%,以石墨电极为阴极,控制电压0.66V,电解液pH 1.5,Cl⁻浓度0.3mo1/L,S0₄²⁻2.9mo1/L,Fe²⁺0.8mo1/L,电解结束后,Fe在阴极析出,Pt富集在阳极泥中,Pd和Rh分别以PdC1₄²⁻和RhC1₆³⁻溶解在电解液中。

[0055] 采用7.0mo1/L HC1、3.0mo1/L NaC1和1.5倍理论用量的H₂O₂体系氧化浸出阳极泥中Pt,固液比1:10、浸出温度90℃、时间2h,氧化结束后过滤,浸出液经阳离子树脂除杂后,采用体积分数9vo1.%的Cyanex 921和91vo1.%的磺化煤油为萃取剂、SnC1₂添加量为Pt摩尔质量分数的27%,有机相与水相体积比为0.9:1,萃取时间为7min;以2mo1/L HNO₃反萃、有机相与水相体积比为0.9:1。反萃液用NH₄C1沉淀2次进一步除去杂质元素,最后将纯化的氯铂酸铵煅烧,得到纯度99.95%以上的海绵Pt。

[0056] 采用水合肼还原电解液中的Pd和Rh,过滤,滤液返回电解;Pd、Rh富集物采用王水溶解,溶液经阳离子树脂除杂后,采用体积分数为17vol.%的LIX 63和83vol.%的磺化煤油选择性萃取分离Pd,有机相与水相体积比为1:1,萃取10min后用3mol/L CH₄N₂S反萃,有机相与水相体积比为1:1。反萃液经氨水络合、盐酸沉淀1次后,得到纯化的二氯二氨钯沉淀,最后经煅烧得到纯度99.95%以上的海绵Pd。

[0057] 萃Pd余液用7.0倍Rh质量的NaNO₂络合形成Na₂Rh(NO₂)₅,络合温度80℃,络合结束 后用Na₂CO₃调节pH至9后煮沸,其他离子络合物形成氢氧化物沉淀,过滤后再采用水合肼还 原得到Rh粉,最后通氢还原得到99.95%以上的海绵Rh。

[0058] 其中:Fe-PGMs合金中Pt的直收率为98.1%,Pd的直收率为98.9%,Rh的直收率为98.6%。

[0059] 实施例4

[0060] 如图1所示,以Fe-PGMs合金为阳极,其中的PGMs质量百分含量为10%,以石墨电极为阴极,控制电压0.69V,电解液pH 2.0,C1⁻浓度0.07mo1/L,S0₄²⁻3.5mo1/L,Fe²⁺1.7mo1/L, 电解结束后,Fe在阴极析出,Pt富集在阳极泥中,Pd和Rh分别以PdC1₄²⁻和RhC1₆³⁻溶解在电解液中。

[0061] 采用8.0mo1/L HC1、4.0mo1/L NaC1和1.7倍理论用量的H₂0₂体系氧化浸出阳极泥中Pt,固液比1:10、浸出温度90℃、时间2h,氧化结束后过滤,浸出液经阳离子树脂除杂后,采用体积分数12vo1.%的Cyanex 921和88vo1.%的磺化煤油为萃取剂、SnC1₂添加量为Pt 摩尔质量分数的35%,有机相与水相体积比为1.5:1,萃取时间为15min;以3mo1/L HNO₃反萃、有机相与水相体积比为1.5:1。反萃液用NH₄C1沉淀3次进一步除去杂质元素,最后将纯化的氯铂酸铵煅烧,得到纯度99.95%以上的海绵Pt。

[0062] 采用水合肼还原电解液中的Pd和Rh,过滤,滤液返回电解;Pd、Rh富集物采用王水

溶解,溶液经阳离子树脂除杂后,采用体积分数为15vol.%的LIX 63和85vol.%的磺化煤 油选择性萃取分离Pd,有机相与水相体积比为1.5:1,萃取20min后用4mol/L CH₄N₂S反萃,有 机相与水相体积比为1.5:1。反萃液经氨水络合、盐酸沉淀1次后,得到纯化的二氯二氨钯沉 淀,最后经煅烧得到纯度99.95%以上的海绵Pd。

[0063] 萃Pd余液用8.0倍Rh质量的NaNO₂络合形成Na₂Rh(NO₂)₅,络合温度90℃,络合结束 后用Na₂CO₃调节pH至9后煮沸,其他离子络合物形成氢氧化物沉淀,过滤后再采用水合肼还 原得到Rh粉,最后通氢还原得到99.95%以上的海绵Rh。

[0064] 其中:Fe-PGMs合金中Pt的直收率为97.8%,Pd的直收率为99.2%,Rh的直收率为 98.3%。

[0065] 实施例5

[0066] 如图1所示,以Fe-PGMs合金为阳极,其中的PGMs质量百分含量为15%,以石墨电极为阴极,控制电压0.72V,电解液pH 2.5,Cl⁻浓度0.5mo1/L,S0₄²⁻4.0mo1/L,Fe²⁺2.0mo1/L,电解结束后,Fe在阴极析出,Pt富集在阳极泥中,Pd和Rh分别以PdC1₄²⁻和RhC1₆³⁻溶解在电解液中。

[0067] 采用9.0mo1/L HC1、5.0mo1/L NaC1和1.9倍理论用量的H₂O₂体系氧化浸出阳极泥中Pt,固液比1:10、浸出温度90℃、时间2h,氧化结束后过滤,浸出液经阳离子树脂除杂后, 采用体积分数15vo1.%的Cyanex 921和85vo1.%的磺化煤油为萃取剂、SnC1₂添加量为Pt 摩尔质量分数的40%,有机相与水相体积比为2:1,萃取时间为5-20min;以2mo1/L HNO₃反萃、有机相与水相体积比为2:1。反萃液用NH₄C1沉淀2次进一步除去杂质元素,最后将纯化的氯铂酸铵煅烧,得到纯度99.95%以上的海绵Pt。

[0068] 采用水合肼还原电解液中的Pd和Rh,过滤,滤液返回电解;Pd、Rh富集物采用王水溶解,溶液经阳离子树脂除杂后,采用体积分数为20vol.%的LIX 63和80vol.%的磺化煤油选择性萃取分离Pd,有机相与水相体积比为2:1,萃取10min后用4.5mol/L CH₄N₂S反萃,有机相与水相体积比为2:1。反萃液经氨水络合、盐酸沉淀2次后,得到纯化的二氯二氨钯沉淀,最后经煅烧得到纯度99.95%以上的海绵Pd。

[0069] 萃Pd余液用7.0倍Rh质量的NaNO₂络合形成Na₂Rh(NO₂)₅,络合温度90℃,络合结束 后用Na₂CO₃调节pH至9后煮沸,其他离子络合物形成氢氧化物沉淀,过滤后再采用水合肼还 原得到Rh粉,最后通氢还原得到99.95%以上的海绵Rh。

[0070] 其中:Fe-PGMs合金中Pt的直收率为98.0%,Pd的直收率为98.9%,Rh的直收率为99.1%。

[0071] 实施例6

[0072] 如图1所示,以Fe-PGMs合金为阳极,其中的PGMs质量百分含量为20%,以石墨电极为阴极,控制电压0.71V,电解液pH 1.8,Cl 浓度0.8mol/L,S0₄²⁻2.5mol/L,Fe²⁺1.5mol/L,电解结束后,Fe在阴极析出,Pt富集在阳极泥中,Pd和Rh分别以PdC1₄²⁻和RhC1₆³⁻溶解在电解液中。

[0073] 采用10.0mo1/L HC1、3.0mo1/L NaC1和2.0倍理论用量的H₂0₂体系氧化浸出阳极泥中Pt,固液比1:10、浸出温度90℃、时间2h,氧化结束后过滤,浸出液经阳离子树脂除杂后,采用体积分数14vo1.%的Cyanex 921和86vo1.%的磺化煤油为萃取剂、SnC1₂添加量为Pt 摩尔质量分数的23%,有机相与水相体积比为1.6:1,萃取时间为12min;以5mo1/L HN0₃反

萃、有机相与水相体积比为1.6:1。反萃液用NH₄C1沉淀2次进一步除去杂质元素,最后将纯化的氯铂酸铵煅烧,得到纯度99.95%以上的海绵Pt。

[0074] 采用水合肼还原电解液中的Pd和Rh,过滤,滤液返回电解;Pd、Rh富集物采用王水溶解,溶液经阳离子树脂除杂后,采用体积分数为13vol.%的LIX 63和87vol.%的磺化煤油选择性萃取分离Pd,有机相与水相体积比为0.6:1,萃取20min后用3mol/L CH₄N₂S反萃,有机相与水相体积比为0.6:1。反萃液经氨水络合、盐酸沉淀2次后,得到纯化的二氯二氨钯沉淀,最后经煅烧得到纯度99.95%以上的海绵Pd。

[0075] 萃Pd余液用7.2倍Rh质量的NaNO₂络合形成Na₂Rh(NO₂)₅,络合温度72℃,络合结束 后用Na₂CO₃调节pH至8.5后煮沸,其他离子络合物形成氢氧化物沉淀,过滤后再采用水合肼 还原得到Rh粉,最后通氢还原得到99.95%以上的海绵Rh。

[0076] 其中:Fe-PGMs合金中Pt的直收率为98.2%,Pd的直收率为98.8%,Rh的直收率为 99.1%。

[0077] 实施例7

[0078] 如图1所示,以Fe-PGMs合金为阳极,其中的PGMs质量百分含量为25%,以石墨电极为阴极,控制电压0.67V,电解液pH 1.8,Cl⁻浓度0.4mol/L,S0₄²⁻2.6mol/L,Fe²⁺1.4mol/L,电解结束后,Fe在阴极析出,Pt富集在阳极泥中,Pd和Rh分别以PdC1₄²⁻和RhC1₆³⁻溶解在电解液中。

[0079] 采用7.0mo1/L HC1、5.0mo1/L NaC1和2.0倍理论用量的H₂0₂体系氧化浸出阳极泥中Pt,固液比1:10、浸出温度90℃、时间2h,氧化结束后过滤,浸出液经阳离子树脂除杂后, 采用体积分数10vo1.%的Cyanex 921和90vo1.%的磺化煤油为萃取剂、SnC1₂添加量为Pt 摩尔质量分数的36%,有机相与水相体积比为1.2:1,萃取时间为10min;以2.6mo1/L HNO₃ 反萃、有机相与水相体积比为1.2:1。反萃液用NH₄C1沉淀3次进一步除去杂质元素,最后将 纯化的氯铂酸铵煅烧,得到纯度99.95%以上的海绵Pt。

[0080] 采用水合肼还原电解液中的Pd和Rh,过滤,滤液返回电解;Pd、Rh富集物采用王水溶解,溶液经阳离子树脂除杂后,采用体积分数为15vol.%的LIX 63和85vol.%的磺化煤油选择性萃取分离Pd,有机相与水相体积比为0.9:1,萃取8min后用3.1mol/L CH₄N₂S反萃,有机相与水相体积比为0.9:1。反萃液经氨水络合、盐酸沉淀2次后,得到纯化的二氯二氨钯沉淀,最后经煅烧得到纯度99.95%以上的海绵Pd。

[0081] 萃Pd余液用5.8倍Rh质量的NaNO₂络合形成Na₂Rh(NO₂)₅,络合温度68℃,络合结束 后用Na₂CO₃调节pH至7.2后煮沸,其他离子络合物形成氢氧化物沉淀,过滤后再采用水合肼 还原得到Rh粉,最后通氢还原得到99.95%以上的海绵Rh。

[0082] 其中:Fe-PGMs合金中Pt的直收率为97.4%,Pd的直收率为98.3%,Rh的直收率为98.5%。

[0083] 实施例8

[0084] 如图1所示,以Fe-PGMs合金为阳极,其中的PGMs质量百分含量为30%,以石墨电极为阴极,控制电压0.60V,电解液pH 2.5,Cl^{*}浓度1.0mol/L,S0₄²⁻2.0mol/L,Fe²⁺0.5mol/L,电解结束后,Fe在阴极析出,Pt富集在阳极泥中,Pd和Rh分别以PdC1₄²⁻和RhC1₆³⁻溶解在电解液中。

[0085] 采用10.0mo1/L HC1、3.0mo1/L NaC1和1.8倍理论用量的H₂0₂体系氧化浸出阳极泥

中Pt,固液比1:10、浸出温度90℃、时间2h,氧化结束后过滤,浸出液经阳离子树脂除杂后, 采用体积分数7vol.%的Cyanex 921和93vol.%的磺化煤油为萃取剂、SnCl₂添加量为Pt摩 尔质量分数的34%,有机相与水相体积比为0.5:1,萃取时间为20min;以0.5mol/L HNO₃反 萃、有机相与水相体积比为0.5:1。反萃液用NH₄Cl沉淀3次进一步除去杂质元素,最后将纯 化的氯铂酸铵煅烧,得到纯度99.95%以上的海绵Pt。

[0086] 采用水合肼还原电解液中的Pd和Rh,过滤,滤液返回电解;Pd、Rh富集物采用王水溶解,溶液经阳离子树脂除杂后,采用体积分数为10vol.%的LIX 63和90vol.%的磺化煤油选择性萃取分离Pd,有机相与水相体积比为2:1,萃取15min后用2mol/L CH₄N₂S反萃,有机相与水相体积比为2:1。反萃液经氨水络合、盐酸沉淀1次后,得到纯化的二氯二氨钯沉淀,最后经煅烧得到纯度99.95%以上的海绵Pd。

[0087] 萃Pd余液用6.3倍Rh质量的NaNO₂络合形成Na₂Rh(NO₂)₅,络合温度78℃,络合结束 后用Na₂CO₃调节pH至8.2后煮沸,其他离子络合物形成氢氧化物沉淀,过滤后再采用水合肼 还原得到Rh粉,最后通氢还原得到99.95%以上的海绵Rh。

[0088] 其中:Fe-PGMs合金中Pt的直收率为99.0%,Pd的直收率为98.3%,Rh的直收率为 98.6%。

[0089] 实施例9

[0090] 如图1所示,以Fe-PGMs合金为阳极,其中的PGMs质量百分含量为0.7%,以石墨电极为阴极,控制电压00.72V,电解液pH 0,C1 浓度0.01mo1/L,S0₄²⁻2.0mo1/L,Fe²⁺2.0mo1/L, 电解结束后,Fe在阴极析出,Pt富集在阳极泥中,Pd和Rh分别以PdC1₄²⁻和RhC1₆³⁻溶解在电解液中。

[0091] 采用6.0mol/L HC1、4.0mol/L NaC1和1.5倍理论用量的H₂0₂体系氧化浸出阳极泥中Pt,固液比1:10、浸出温度90℃、时间2h,氧化结束后过滤,浸出液经阳离子树脂除杂后,采用体积分数13vol.%的Cyanex 921和87vol.%的磺化煤油为萃取剂、SnCl₂添加量为Pt 摩尔质量分数的23%,有机相与水相体积比为0.9:1,萃取时间为12min;以3mol/L HNO₃反萃、有机相与水相体积比为0.9:1。反萃液用NH₄C1沉淀3次进一步除去杂质元素,最后将纯化的氯铂酸铵煅烧,得到纯度99.95%以上的海绵Pt。

[0092] 采用水合肼还原电解液中的Pd和Rh,过滤,滤液返回电解;Pd、Rh富集物采用王水溶解,溶液经阳离子树脂除杂后,采用体积分数为11vol.%的LIX 63和89vol.%的磺化煤油选择性萃取分离Pd,有机相与水相体积比为0.7:1,萃取10min后用1mol/L CH₄N₂S反萃,有机相与水相体积比为0.7:1。反萃液经氨水络合、盐酸沉淀2次后,得到纯化的二氯二氨钯沉淀,最后经煅烧得到纯度99.95%以上的海绵Pd。

[0093] 萃Pd余液用7.3倍Rh质量的NaNO₂络合形成Na₂Rh(NO₂)₅,络合温度80℃,络合结束 后用Na₂CO₃调节pH至7后煮沸,其他离子络合物形成氢氧化物沉淀,过滤后再采用水合肼还 原得到Rh粉,最后通氢还原得到99.95%以上的海绵Rh。

[0094] 其中:Fe-PGMs合金中Pt的直收率为98.0%,Pd的直收率为99.2%,Rh的直收率为 98.8%。

[0095] 实施例10

[0096] 如图1所示,以Fe-PGMs合金为阳极,其中的PGMs质量百分含量为23%,以石墨电极为阴极,控制电压0.69V,电解液pH 1.5,Cl⁻浓度0.4mo1/L,S0₄²⁻2.3mo1/L,Fe²⁺2.0mo1/L,电

解结束后,Fe在阴极析出,Pt富集在阳极泥中,Pd和Rh分别以PdC1₄²⁻和RhC1₆³⁻溶解在电解液中。

[0097] 采用3.0mol/L HC1、7.0mol/L NaC1和2.0倍理论用量的H₂O₂体系氧化浸出阳极泥中Pt,固液比1:10、浸出温度90℃、时间2h,氧化结束后过滤,浸出液经阳离子树脂除杂后,采用体积分数9vol.%的Cyanex 921和91vol.%的磺化煤油为萃取剂、SnCl₂添加量为Pt摩尔质量分数的31%,有机相与水相体积比为1.4:1,萃取时间为10min;以4.5mol/L HNO₃反萃、有机相与水相体积比为1.4:1。反萃液用NH₄C1沉淀2次进一步除去杂质元素,最后将纯化的氯铂酸铵煅烧,得到纯度99.95%以上的海绵Pt。

[0098] 采用水合肼还原电解液中的Pd和Rh,过滤,滤液返回电解;Pd、Rh富集物采用王水溶解,溶液经阳离子树脂除杂后,采用体积分数为17vol.%的LIX 63和83vol.%的磺化煤油选择性萃取分离Pd,有机相与水相体积比为1.3:1,萃取7min后用4.2mol/L CH₄N₂S反萃,有机相与水相体积比为1.3:1。反萃液经氨水络合、盐酸沉淀2次后,得到纯化的二氯二氨钯沉淀,最后经煅烧得到纯度99.95%以上的海绵Pd。

[0099] 萃Pd余液用7.3倍Rh质量的NaNO₂络合形成Na₂Rh(NO₂)₅,络合温度73℃,络合结束 后用Na₂CO₃调节pH至9后煮沸,其他离子络合物形成氢氧化物沉淀,过滤后再采用水合肼还 原得到Rh粉,最后通氢还原得到99.95%以上的海绵Rh。

[0100] 其中:Fe-PGMs合金中Pt的直收率为98.1%,Pd的直收率为98.5%,Rh的直收率为99.0%。

[0101] 上述方案中,本发明不仅避免了传统酸溶铁合金的物耗高、污染大问题,同时实现 了Pt与Pd、Rh的高效分离,解决了铂钯铑分离难题,具有成本低、流程短、节能环保等优点, 具有重大的产业化意义。

[0102] 本发明提供了一种Fe-PGMs合金高效分离提纯Pt、Pd、Rh的方法,通过电解控制电 压和电解质组成选择性将Fe、Pd和Rh氧化为Fe²⁺、PdCl₄²⁻和RhCl₆³⁻进入电解液中,其中Fe²⁺ 迁移至阴极析出,而Pt以单质形式在阳极泥中富集,实现Fe、Pt与Pd、Rh的分离。

[0103] 本发明与传统的先分离铁合金中的Fe和PGMs、然后再分离提纯Pt、Pd、Rh的技术相比,从源头上分离了Pt,简化了Pt与Pd、Rh的分离提纯,不仅提高了Pt的直收率和纯度,而且为后续的快速分离Pd、Rh和提高二者的直收率和纯度奠定了坚实的基础。

[0104] 本发明通过采用LIX63选择性萃取分离Pd和Rh,分离系数高,提高了Pd、Rh直收率和纯度。

[0105] 综上,本发明具有流程短、物耗能耗低、PGMs直收率高、废水近零排放等优势,解决 了现有湿法除铁富集PGMs废水量大、PGMs分离提纯流程长、直收率低等难题,绿色环保,利 于工业大规模生产和推广。

[0106] 以上所述是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员 来说,在不脱离本发明所述原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也 应视为本发明的保护范围。



图1