

全国第四届贵金属冶金
科技学术会议论文集
(上 册)

中国有色金属学会
贵 金 属 情 报 网
黄 金 情 报 网

。一九九零年八月

目 录

1. 加压氢还原法分离铈铈	陈景 聂宪生(1)
2. 铜镍合金氯化浸出提取贵金属新工艺	张关禄 刘时杰(7)
3. 从铋精炼渣中制取硝酸银综合回收铋、锌生产实践	王定良 王志成(15)
4. 铅阳极泥湿法综合回收金银及有价金属新工艺研究	宾万达 等(22)
5. 高砷低金银铅阳极泥处理新工艺(详细摘要)	熊宗国(27)
6. 氰化金稀溶液的无隔膜电解	杨天足 等(30)
7. 浅谈碳对硫酸化焙烧提银的影响	仲卫平 谷国山(36)
8. 大型银电解槽的生产试制	王玉贵 等(39)
9. 银电解系列机械出槽与槽内阴阳极的排列	朱荣兴(45)
10. 萃取分离 Pt-Rh 的生产工艺及热力学分析	白素云 等(48)
11. 鼓风炉炼铅过程中的金银分布以及 金银回收问题的初步探讨	康新建(54)
12. 从废 X 光感光胶片中回收银工艺的研究	刘正华 等(61)
13. 从含铈废渣中分离提纯金属铈—用萃取法分离提纯	吕久吉(68)
14. 硝酸制造中铂催化网回收技术研究	赵茹芬 谭顺辉(73)
15. 从废搅拌器中再生铂铈	傅积芳(76)
16. 从废银 / 沸石催化剂中回收银	李德俊 刘学刚(82)
17. 溶剂萃取法回收废铂锡催化剂中铂	赵义云 等(87)
18. 铈及铂铈合金废料溶解提纯研究报道	白中育 等(91)
19. 从废铂重整催化剂中回收铂的热力学分析	郑勇 储建华(92)
20. 从含贵金属的复杂残渣中回收贵金属流程研究	金美荣 张文明(95)
21. 从废定影液中回收银的常用方法与实践	李家安(99)

22. 铂族金属氧化还原反应的一些规律 陈景(103)
23. DOSO 萃取铂(Ⅱ)的机理研究及铂(Ⅱ)、
 钯(Ⅱ)萃取行为的比较 张永柱 等(112)
24. 氯盐浸出法回收铜浸出渣中的银 邢卫国 等(119)
25. 从贵金属溶液中连续萃取分离 Au、Pd、Pt 的研究 李禅德(128)
26. 控电氯化在贵金属生产中的应用 金川公司 冶炼厂(133)
27. 镍钴及铂族金属工业国内外技术发展动态及对策 何焕华(139)
28. 铑分离提纯方法的概况 杨正芬(143)
29. 国内一些黄金工厂生产技术状况及研究方向雏议 杨茂才(149)
30. 我国硫铁矿工艺矿物学基本类型及其综合利用途径 李玉田(154)
31. 甲酸还原制备超细银粉 张骥 等(163)
32. 提高铑精炼回收率的重要途径 张健 等(166)
33. 从高锡高铅铜阳极泥中提取金银的新工艺研究 李义根 等(171)
34. 以硫醚和亚砷为固定相的金、钯、铂
 和铑的反相色谱分离 马恒励 等(179)
35. 贵金属生产中的职业中毒及防护 刘正华(186)
36. 聚硫酸铁净化含砷污水生产实践(详细摘要) 赵国林 黄忠宇(191)
37. 用腐植酸钠分选含金黄铁矿与毒砂的研究 钱鑫 朱申红(193)
38. 铅锌矿中银的工艺矿物和工艺关系 李培道(199)

加压氢还原法分离铈铈

昆明贵金属研究所 陈 景 聂宪生

摘 要: 研究了用加压氢还原分离铈铈, 考察了温度、氢压、反应时间、铈铈浓度比和氟离子浓度等因素对选择性还原铈的影响, 指出本法至少可用于从大量铈中分离少量铈。

关键词: 氢还原、分离、铈、铈

铈铈分离在铂族金属的分析化学和精炼提纯中都是很难的课题, 研究工作十分活跃。我国 1986 年召开的全国贵金属学术会议上, 与铈铈分离提纯有关的论文就有六篇。^[1]

早期研究提出的方法多为沉淀法^[2], Ti(III)、Cr(II)、V(II) 及 Hg(I) 的盐类都可以选择性沉淀铈, 铜粉可选择性置换铈。我们提出的活性铜粉置换法, 曾多年在我国金川生产中获得应用,^[3,4] 但以上方法都把大量其他金属离子带入铈溶液中, 对铈的分离提纯不利。

氢还原是一种不引入任何有害物质的还原沉淀法。Ipatieff^[5] 等在三十年代曾研究过加压氢还原铂族金属, 他在 50℃ 和 100 个大气压氢压的条件下, 用了两天的时间仅能将 Ir(IV) 还原为 Ir(III), 可见铈配离子相当难还原到金属态。Findly^[6] 在 1982 年报道了用加压氢还原 Pd、Ru、Pt、Rh 的研究, 铈的氯配离子在室温及低氢压下可以还原为金属铈。显然, 用加压氢还原法有可能分离铈铈, 但 Findly 没有研究铈, 也未提出这种设想。我们曾详细地研究过加压氢还原铈的工艺^[7] 及动力学^[8], 发现反应温度是氢还原铈的关键因素, 温度大于 80℃ 后, 铈配离子才有可能被氢还原至金属态, 根据研究结果我们提出了一种用加压氢还原法提纯铈的新方法。^[9] 本文报道用加压氢还原分离铈铈的实验结果。

实验及结果

1. 设备、试剂及实验方法:

(1) 采用国产 DF-05 型往复搅拌高压釜, 容积 0.1 升; 最高工作压力 300Kg/cm²; 最高加热温度 300℃; 上下往复搅拌速度 40 ~ 120 次/分。测温用铜—康铜热电偶配 UJ-36 型电位差计, 精度 ±0.05℃; 用手动调节电压控温, 精度 ±0.5℃。反应容器用玻璃试管, 搅拌器用聚四氟加工的轴和桨叶, 上下往复运动。

(2) 铈用自制的 H₂RhCl₄ 溶液, 光谱定量分析纯度 >99.9%。铈用我所自产的光谱纯 (NH₄)₂IrCl₆, 用王水反复破坏铈离子, 然后用盐酸赶硝三次, 红外灯下蒸发近干, 加入适量蒸馏水, 再浓缩蒸干, 反复三次以降低残酸量, 用蒸馏水稀释至一定体积, 化学分析标定铈浓度后使用。氢气用高纯钢瓶氢, 纯度 >99.95%。盐酸为分析纯, 氯化钠为一级试剂 (G. R.)。

(3) 实验操作为按预定的金属浓度取一份氯铈铈储备液, 对于铈铈分离则将两种溶液取在一起, 在小烧杯中加入少量浓盐酸, 红外灯下烘干, 用 60ml 蒸馏水溶解, 然后取出 10ml 作初始浓度分析样, 每次均与还原后的试液一起作参比分析, 以减小微量分析的系统误差。其余溶液转入玻

璃试管中,放入高压釜,交盖密封后,用 $5.0\text{Kg}/\text{cm}^2$ 的氢气洗釜内五次,然后保持釜内氢压为 $1.0\text{Kg}/\text{cm}^2$,开始通电升温,待釜温达预定值后,将氢气快速调至预定值,立即开动搅拌,开始计时,反应达预定时间后,立即将氢压降至 $1.0\text{Kg}/\text{cm}^2$,停止搅拌加热,将釜体从加热外壳中取出,在电风扇下强行冷却,釜内温度达到室温时,放空氢气,开盖,将试管溶液通过干滤纸滤入干燥的容量瓶中,未洗涤沉淀,分析滤液中金属浓度,计算还原率。

(4) 本文实验全部试液的酸度均为 $[\text{HCl}]=0.1\text{N}$, 搅拌速度均为 62 次/分,其余条件分别进行考察。

2. 加压氢还原铈的条件观察:

(1) 温度对还原铈的影响: 固定氢压为 $5\text{Kg}/\text{cm}^2$, 反应时间 120 分钟, 初始铈浓度 $C^\circ(\text{Rh})=0.30\text{g}/\text{l}$, 实验结果列于表 1。

表 1. 温度对氢还原铈的影响

温 度($^\circ\text{C}$)	20	40	60	80	90
残液铈浓度(g/l)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
还原率 η (%)	>99.7	>99.7	>99.7	>99.7	>99.7

表 1 表明, 当氢压为 $5\text{Kg}/\text{cm}^2$ 时, 20°C 下即可使溶液中的铈全部还原到分析下限。

(2) 氢压的影响: 固定温度为 30°C , 其他条件同 2(1), 变动氢压, 结果列于表 2。

表 2. 氢压对还原铈的影响

氢 压(Kg/cm^2)	1.0	1.5	3.0	5.0
残液铈浓度(g/l)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
还原率 η (%)	>99.7	>99.7	>99.7	>99.7

表 2 表明, 在 30°C 下, $1.0\text{Kg}/\text{cm}^2$ 的氢压即可使溶液中的铈离子完全还原为金属。

3. 加压氢还原铈的条件考察:

(1) 温度的影响: 固定氢压为 $10\text{Kg}/\text{cm}^2$, 反应时间 180 分钟, $C^\circ(\text{Ir})=0.153\text{g}/\text{l}$, 实验结果列于表 3。

表 3. 温度对氢还原铈的影响

温 度($^\circ\text{C}$)	60	80	90	100	110	120	140
残液铈浓度(g/l)	0.151	0.140	0.086	0.064	0.045	0.007	<0.002
还原率 η (%)	1.5	8.2	43.9	58.3	70.7	95.5	>98.8

表 3 表明, 温度对氢还原铈影响极大, 温度低于 80°C 时, 铈几乎不被还原。

(2) 氢压的影响: 固定温度为 90°C , 反应时间 120 分钟, $C^\circ(\text{Ir})=0.153\text{g}/\text{l}$, 实验结果列于表 4。

表 4. 氢压对还原铈的影响

氢 压(Kg/cm^2)	1.5	5.0	6.5	8.0	10.0	15.0	20.0
残液铈浓度(g/l)	0.146	0.124	0.122	0.117	0.108	0.091	0.085
铈还原率 η (%)	4.3	18.7	20.1	23.6	29.5	40.3	44.6

表4看出,当温度略高于铈还原的临界温度时,氢压的增加对铈还原率的增长速度不大,但也看出即使在90℃,氢压为1.5Kgf/cm²时,铈的还原率也很低。

4. 各种因素对氢还原分离铈铈的影响:

(1) 温度的影响: 固定氢压为3Kgf/cm², 反应时间120分钟, $C(\text{Rh}) = C(\text{Ir}) = 0.30\text{g/l}$, 试验结果列入表5。

表5. 温度对氢还原分离铈铈的影响

温度(℃)	20	40	60	80	100
残液铈浓度(g/l)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
铈还原率 η (%)	>99.7	>99.7	>99.7	>99.7	>99.7
铈还原率 η (%)	1.82	18.3	24.5	28.5	52.6

从表5看出,在氢压3Kgf/cm²,20℃的条件下,铈铈分离的效果是很好的,随着温度的升高,铈的还原率逐渐增大,分离效果降低。

(2) 反应时间的影响: 采用室温23℃, 氢压1.0Kgf/cm², $C(\text{Rh}) = C(\text{Ir}) = 1.40\text{g/l}$, 试验结果列入表6。

表6. 反应时间对氢还原分离铈铈的影响

反应时间(min)	30	60	120
残液铈浓度(g/l)	1.26	0.95	<0.001
铈还原率 η (%)	9.79	32.17	>99.9
铈还原率 η (%)	1.33	8.47	9.67

表6看出,反应时间为120分钟时,铈可以完全还原,按计算此时有6.77mg的铈进入70mg的老粉中,我们认为在该条件下铈被还原的可能性很小,反应残液中铈离子浓度的略为降低可能系本文的取样方法未洗沉淀,少量铈的氢配离子被干滤纸和还原出的铈粉机械吸附所致。

(3) 初始铈铈浓度比对分离铈铈的影响: 固定温度为20℃, 氢压1.5Kgf/cm², 反应时间120分钟, 变动初始铈铈浓度比, 结果列入表7。

表7. 初始铈铈浓度比对分离铈铈的影响

实验号 No	1	2	3	4
$C(\text{Rh})\text{g/l}$	0.30	0.08	1.20	1.20
$C(\text{Ir})\text{g/l}$	0.30	1.20	1.20	0.19
$C(\text{Rh})/C(\text{Ir})$	1.00	0.07	1.00	6.30
残液铈浓度(g/l)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
铈还原率 η (%)	>99.7	>98.7	>99.9	>99.9
铈还原率 η (%)	1.82	4.65	8.85	57.55

表7看出,在所有条件下铈均全部被还原为金属态,铈的“还原率”则与铈铈的初始浓度有关。如前节所述,我们认为在20℃下铈还原的可能性很小。按表7中数据,计算出每毫克金属铈粉吸附的铈量,则 N_3 为0.090毫克, N_4 为0.091毫克,表6中反应时间120分钟者为0.097毫克,这些数据如此接近,表明铈以机械夹杂而损失的观点是可信的。 N_1 与 N_2 因铈含量太低,滤纸的吸附量变得突出,铈的损失将随其初始浓度的增高而加大,并与前面给出的数据有较大差异。

(4) 氯离子浓度的影响: 向一份试液中加入 NaCl, 造成 3N 浓度, 在 23℃, 氢压 1.0Kgf/cm², 反应时间 60 分钟, $C^{\circ}(\text{Rh}) = C^{\circ}(\text{Ir}) = 1.40\text{g/l}$, 进行实验, 结果列于表 8。

表 8. 氯离子浓度对氢还原铑铱的影响

NaCl 浓度(N)	0	3
残液中铑浓度(g/l)	0.95	1.06
铑还原率 η (%)	32.2	24.6
进入沉淀中的铑(%)	8.5	1.7

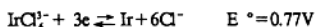
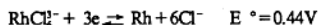
* 未加入 NaCl, 但试液 $[\text{HCl}] = 0.1\text{N}$

表 8 看出, 氯离子浓度增高时, 铑的还原速度受到抑制, 进入铑粉中的铑量亦有所降低。

讨 论

1. 氢还原法分离铑铱的原理:

本文实验结果表明, 在室温及低氢压条件下, 氢气能选择性还原铑, 达到铑铱分离。但是, 从热力学考察, 氢还原是不可能分离铑铱的, 因为:



按 $\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$, 则 IrCl_6^{3-} 还原的反应推动力比 RhCl_6^{3-} 的还原反应推动力大得多, 因此需要作一些理论上的解释。

作者在一系列文章中指出^[10-12], 在六个铂族金属中存在着一规律, 重铂族(Os, Ir, Pt)的配离子比具有相同氧化价态、相同配体和相同几何构型的轻铂族(Ru, Rh, Pd)配离子的热力学稳定性更高, 动力学惰性更大。对于铂族金属配离子在水溶液中的许多化学反应, 通常动力学因素更为重要。

能反映 IrCl_6^{3-} 和 RhCl_6^{3-} 热力学稳定性和动力学惰性的一些参数列表 9 中。

表 9. 铑铱氯配离子的一些参数**

配离子	Z [*] (有效核电荷)	Δ (厘米 ⁻¹)	K_{ss} (摩尔)	k_{ss} (秒 ⁻¹)	E_{ss} (千卡/摩尔)	$T_{1/2}$ (分钟)
IrCl_6^{3-}	7.74	25000	1.7	9.4×10^{-6}	30	1200
RhCl_6^{3-}	6.90	20300	2.5	1.8×10^{-3}	25	6.4

** 注: Δ —— 配体场引起的d轨道能级分裂值

K_{ss} —— 氯配阴离子—水合反应的平衡常数;

k_{ss} —— 氯配阴离子—水合反应的速率常数

E_{ss} —— 水合反应的活化能

$T_{1/2}$ —— 水合反应的半寿期

从表 9 数据看出, 由于 Ir(III) 离子含有 14 个 4f 电子, 它们对 5d 轨道的屏蔽效应较差, 因此 Ir(III) 的有效核电荷高于 Rh(III) , Ir(III) 对氯配离子的静电吸引也大于 Rh(III) , 这明显地反映在配体场引起的 d 轨道能级分裂值 Δ 的大小上, 这是造成 IrCl_6^{3-} 的热力学稳定性和动力学惰性均高于 RhCl_6^{3-} 的最主要的原因。在热力学稳定性方面, 虽然查不到较可靠和可资比较的配离子积累稳定常数或逐级稳定常数, 但从一水合反应的平衡常数 K_{ss} 可以看出 IrCl_6^{3-} 比 RhCl_6^{3-} 略更稳定, 而动力学稳定性方面相差就非常明显, IrCl_6^{3-} 的一水合反应速率常数比 RhCl_6^{3-} 小约 200 倍, 前者的一水合反应半寿期为 1200 分钟而后者仅需 6.4 分钟, 这就是氢气可以选择性还原 RhCl_6^{3-} 的主要原因。

2. 关于影响氢还原铑的因素:

我们研究加压氢还原铑的动力学^[9]表明, 整个氢还原过程是一个多步骤联合控制的复杂多相催化反应。其反应前期为化学反应控制, 表观活化能为 18.6 千卡/摩尔, 后期为扩散控制, 表观活化能为 6.09 千卡/摩尔。铑的氢还原与反应温度密切相关, 从表 3 看出, 温度 $< 80^\circ\text{C}$ 时, 几乎不发生铑的还原, 因此本文主要在室温和低压下进行铑铈的分离实验, 以便尽可能抑制铑的还原。

从表 5 数据分析, 在低于铑还原的临界温度下, 已观察到有少量铑被还原, 这可能是已还原的铑具有吸附氢的特性, 在金属铑表面吸附的氢分子可以被断键活化而具有原子氢的性质, 甚至具有负氢的性质^[10], 因此会降低还原 IrCl_6^{3-} 的活化能, 使得在低于 80°C 温度下, 有可能还原出少量铑。

对于表 7, 由于反应温度仅 20°C , 氢压仅 1.5Kg/cm^2 , 我们认为氢还原铑的可能性极小, 进入铑粉中的铑为本实验取样方法引起的机械损失, 要澄清上述问题还需作一些补充实验。

3. 关于氯离子浓度对氢还原铑铈的影响:

在表 8 中, 增加氯化钠浓度对铑的还原率有一定抑制, 这可从下列还原反应式看出:



氯离子为氢还原产物, 其浓度过大当然会阻止反应平衡式向右进行, 此结果与 Findly^[6] 的结果一致。

表 8 中进入铑粉的铈量也随氯化钠浓度增加而降低, 其原因可能系溶液离子强度增高后不利于铑粉对氯配铈离子的吸附, 也可理解为氯离子的竞争吸附使一些铑的配离子解吸。

4. 由于高压釜对盐酸不抗腐, 本文未考察盐酸浓度的影响, 也未考察高浓度铑铈对氢还原分离效果的影响, 但本文工作已表明, 用加压氢还原法分离铑铈对铑浓度远大于铈浓度的物料和铑铈浓度比值接近的物料是很有效的。

本工作完成于 1986 年, 在此谨向我所六室承担元素分析的同志表示谢意

参考文献

[1] 中国有色金属学会, 全国贵金属学术会议论文摘要汇编, 1986 年, 昆明

- [2] S. I. Ginzburg and N. A. Ezerskaya, Analytical Chemistry of Platinum Metals, 1975, PP427 ~ 434
- [3] 陈景, 崔宁, 杨正芬, 稀有金属, 1988, 7(3), 161
- [4] 科学技术研究成果公报, 1985, № 8 (总 52 期) 13 页
- [5] V. V. Ipatieff and V. G. Tronev, Compt. Rend. Acad. Sci., U. R. S. S., 1935, 1, 622 ~ 4, 627 ~ 629.
- [6] M. Findly, Proceedings of the Sixth International Precious Metals Conference, 1982, 477 ~ 451.
- [7] Nie Xiansheng, Chen Jing and Tan Qinglin, Precious Metals 1989, Proceedings of the Thirteenth International Precious Metals Institute Conference, P391.
- [8] 聂宪生, "盐酸介质中高压氢还原铈的动力学研究", 研究生毕业论文, 1986, 昆明贵金属研究所资料
- [9] 陈景, 聂宪生等, 发明专利公报, 1989, 5(9). 专利号 87104181.2.
- [10] 陈景, 贵金属, 1984, 5(3). 1.
- [11] 陈景, 贵金属, 1985, 6(3). 12.
- [12] 陈景, 贵金属, 1988, 9(1). 1.
- [13] 陈景, 铂族金属氧化还原反应的一些规律, "贵金属"(待发表)
- [14] 邓景发编著, 催化作用原理导论, 吉林科学技术出版社, 1984, 74 ~ 83 页, 93 ~ 97 页.

铜镍合金氯化浸出提取贵金属新工艺

昆明贵金属研究所 张关禄 刘时杰

摘 要：研究了金川磨浮铜镍合金沸腾悬浮氯气浸出新技术。论述了工艺特点及技术条件，用氯气作氧化剂，靠反应自热维持体系在沸腾状态 $105 \sim 110^\circ\text{C}$ ，控制电位 400mv 常压浸出贱金属，反应十分迅速，贵、贱金属分离效率高，有利于贵金属的富集提取。完成了半工业试验，与现生产工艺相比反应速度提高 40 倍。对新旧工艺进行了比较。

主题词：贵金属 富集 氯气浸出 铜镍合金

参加研究工作的还有：昆明贵金属研究所钱东强、张可成、顾华祥、冯志杰；金川有色金属公司李琴仙、张树峰等同志。

一、引 言

氯化冶金是湿法冶金中一项重要的新技术，尤其是近十几年发展起来的湿法选择性氯化技术具有一系列优点，已用于铜镍分离及贵、贱金属分离。国外五十年代开始研究盐酸浸出一氯化镍萃取净化高温水解技术，1975 年开始又在此基础上用约十年时间发展了氯气浸出一氯化镍直接电积技术，并于八十年代初完成了新旧工艺的替换^[1]。我国在六五年研究应用了氯气浸出贵金属技术^[2]，后又发展了用盐酸及氯气选择性浸出铜镍合金进行贵贱金属分离技术，都先后应用于金川贵金属的提取^[3]。

氯气浸出提取贵金属新工艺接处理金川磨浮一次铜镍合金，以突破旧工艺，实现贵贱金属有效分离，强化生产过程，提高设备能力及劳动生产率为目标。研究提出的铜镍合金沸腾悬浮氯气浸出新技术，可获得满意的贵贱金属分离指标，贵金属有效地富集在浸出渣中。同时，在沸腾状态下浸出 (110°C)，浸出反应非常迅速，并可自然维持体系温度达到沸点，从而强化了工艺过程，缩短操作周期，提高了设备利用率及劳动生产率。所进行的半工业试验获得了满意结果。新工艺工业应用后，将具有显著的经济效益。

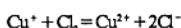
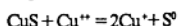
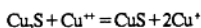
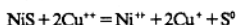
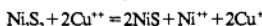
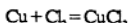
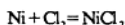
二、铜镍合金氯气浸出的工艺特点

在带有机械搅拌的浸出设备中，直接用氯气作为氧化剂，控制体系的氧化—还原电位在 400mv (Pt—甘汞电极测量值)，贱金属铜、镍、铁可有效地被浸出，物料中的硫氧化为元素硫进入浸出残渣中。只要严格控制体系氧化—还原电位不大于 420mV ，就可在防止铂族金属溶解损失的条件下实现贵贱金属分离，并且浸出渣中贱金属含量可控制在所要求的范围。

由于贱金属氯化物的溶解度大，反应连续进行的最佳固液比可较低，随着金属氯化物的增加，矿浆的沸点即升高，当 $[\text{Ni}^{++}]$ 浓度为 200g/l 时，沸点可达 110°C ，溶液处于沸腾状态对浸出过程很有好处，不仅可以提高反应速度，而且在搅拌的作用下，促使物料在溶液中良好的分散和悬浮。氯气和

矿浆的接触和反应十分有效,以致排出的蒸汽中 Cl_2 浓度很低。沸腾产生的强烈湍流搅动可降低搅拌的功率消耗。

铜镍合金氯气浸出主要化学反应如下:



氯气浸出过程中,只要有足够浓度的 $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^+$ 及 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的平衡,对浸出过程有十分重要的催化作用, Cu^+ 及 Fe^{2+} 作为中间产物能迅速吸收氯气并生成 Cu^{++} 及 Fe^{3+} 作为氧化剂参与贱金属的浸出反应。反应十分迅速,自然可维持体系达到沸腾状态。由于合金物料中已有足够的铜、铁,在连续浸出过程中不需外加铜、铁离子。采用连续操作,只要保证物料、溶液及氯气的加入速率稳定,这时体系的温度、矿浆液面、 $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^+$ 及 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的比例, Ni^{++} 浓度及矿浆比重等参数波动较小,可维持一个稳定的电位值。

综上所述,由于铜镍合金沸腾悬浮氯气浸出具有上述特点而区别于一般的湿法氯化浸出。其反应之强烈,致使片状及颗粒状合金物料在很短的时间内迅速溶解,因而能达到高的贱金属浸出率,高的设备利用率和劳动生产率。

三、物料及实验方法

金川磨浮一次及二次铜镍合金其化学成分:

	%				克/吨						
	Ni	Cu	Fe	S	Au	Pt	Pd	Rh	Ir	Os	Ru
一次合金	67.2	15.9	8.0	7.7	26.4	40.9	24.5	2.1	4.7	4.3	5.2
二次合金	63.4	13.1	9.9	6.6	200	392	192	26.1	29.4	37.1	32.8

一次合金中 $\text{Cu} + \text{Ni} + \text{Fe} = 91\%$, $\text{Ni}/\text{Cu} = 4.2/1$ 。二次合金中贵金属含量高 8~10 倍。物料中的贱金属主要是金属固熔体状态,仅少量以硫化物状态存在。筛析结果 +100 目级占 60%。

实验研究了连续定量进料单釜间断氯气浸出及二级连续氯气浸出。

第一级即在沸腾温度下,控制氧化还原电位,连续定量地加入待浸物料和通入 Cl_2 ,控制电位在 400mV (不大于 420mV),迅速溶解贱金属,第二级控制 Cl_2 供入量,维持体系温度 90~100℃,恒定电位 $400 \pm 10\text{mV}$,继续溶解残余的贱金属。一个浸出作业开车时,为了缩短启动时间,第一级反应器中先加入 0.5~1.0 mol HCl 或 10 克/升 Cu^{2+} 溶液,预升温至 60~70℃,充分供给 Cl_2 ,开始投料, mV 值下降,数分钟后电位上升到控制值,通过调节供 Cl_2 及投料速度,控制电位恒定在 400mV,随着浸出反应的进行,矿浆中的金属离子浓度逐渐增加,体系的温度也随之升高,当矿浆中 Ni^{2+} 达 150~200g/l,温度达沸点 105~110℃,此时,进入连续浸出阶段,调整进料,供 Cl_2 及进

液量。矿浆液面超过第一级溢流口后,矿浆处于沸腾悬浮状态流入第二级,并以控制 Cl_2 供入恒定第二级电位为 400mV。

四、实验结果及讨论

1. 选择性浸出的电位控制范围

金川铜镍合金盐酸浸出渣后的铜渣控制电位选择氯化贵金属分离的研究中,曾对不同电位数值与贵金属分离指标及贵金属在溶液中的溶解损失作了规律性研究^[5],国外也有相应工作的报道^[6],表 1 为以连续定量投料、单釜操作,获得的在沸腾状态下,控制不同电位时的浸出结果。

表 1.

电位 (mV)	渣率 (%)	浸出率 %			溶液中贵金属(克/升)		
		Cu	Ni	Fe	Au	Pt	Pd
50	22.3	23.0	93.0	96.0	/	/	/
100	22.4	25.9	94.7	95.5	/	/	/
200	21.1	38.4	94.4	95.4	/	/	/
400	6.45	99.7	99.8	99.8	<0.0005	<0.0005	<0.0005
420	6.15	99.5	99.9	99.8	<0.00046	<0.0005	<0.0005
450	6.10	99.7	99.9	99.8	<0.00058	<0.0005	<0.0005

实验表明:(1)在 50 ~ 100mV 范围, Ni、Fe 的选择性浸出率可达 90% 以上,但有 25% 的 Cu 进入溶液,而残渣含 Ni 仍较高,无法实现 Ni、Fe 与 Cu 的完全选择性分离;(2)体系电位达到 400mV,可保证 Cu、Ni、Fe 的选择性浸出率皆达到 99.5% 以上,(3)在沸腾状态及大氯气量下,控制电位 400mV 时, Pt、Pd、Au 在浸出液中的含量 <0.0005 克/升,说明 Pt、Pd、Au 没有化学溶解损失,控制此电位值,可保证贵金属的分离效果,使贵金属富集在浸出渣中。当电位超过 420mV 时, Au 首先出现溶解损失。

2. 氯气供给量及温度的影响

物料 200 克,介质酸度 1mol HCl,液 720ml,控制电位 400mV,平衡电位 1.5 小时条件下实验结果如表 2。

表 2

编号	实验条件		加料 周期 (小时)	渣 率 (%)	浸出渣成分(%)		
	温度 (℃)	供 Cl_2 速率 (升/分钟)			Cu	Ni	Fe
1	85	0.2-0.3	5.0	10.0	13.72	15.12	2.4
2	85	0.9-1.0	2.0	7.3	6.33	12.41	1.16
3	95-102	0.2-0.3	4.5	7.1	2.83	6.15	0.54
4	99-105	2.0-3.0	1.0	6.35	0.62	2.12	1.24

实验结果表明,充分供给氯气,自热升温至沸腾状态的条件具有最快的浸出反应速度,最低的渣率及最高的浸出率。

3. 平衡电位时间与渣含贱金属的关系

在连续分批量加料的间断氯气浸出条件下, 最后一批物料投完后, 电位升至 400mV, 浸出反应并不完全, 渣含贱金属仍较高, 需要维持于定电位继续浸出一段时间才能达到较高的浸出指标。实验结果如图 1 表明, 平衡电位浸出时间的长短主要取决于温度, 平衡电位浸出温度越高, 所需的时间越短, 沸腾温度比 85℃ 平衡浸出时间可缩短一半。

4. 不同加料速率的浸出结果

在连续加料, 连续排料的浸出过程中, 单位时间, 单位设备容积, 不同的平均加料速度, 其溢流渣率及渣含贱金属的变化示于表 3。

表 3.

投料速率 (公斤 / 时 · 升)	渣率 %	第一级溢流渣成分 %			
		Cu	Ni	Fe	S
0.30	7.0	2.0	2.57	0.56	92.6
0.35	7.9	4.58	5.56	1.04	82.74
0.43	9.0	5.89	7.94	1.37	67.17
0.50	11.3	17.20	11.8	2.50	63.56
0.60	14.5	27.24	15.44	4.15	54.89

加料速率增大, 进液量也相应增加, 则物料在釜内停留的时间相应减少, 贱金属浸出不完就随溢流排出, 因而第一级溢流渣率及渣含贱金属则增高, 为了保证最终浸出率及获得满意的渣成分, 显然需延长第二级的平衡电位浸出时间, 即需增大第二级的设备容积。所以进料速率应在一个合理范围。根据试验结果, 加料速率控制在 0.3 ~ 0.4(公斤 / 时 · 升), 即物料在浸出反应釜内停留 1 小时, 在平衡电位氯化釜内停留 1.5 ~ 2.0 小时为宜。

5. 扩大试验结果

100 升搪瓷釜, 间断操作, 初始溶液 1mol HCl, 外加热至 70℃, 通 Cl_2 (以排出尾气略有 Cl_2 为限), 分批加入物料控制电位 400mV, 物料全部加完后, 矿浆温度达 99 ~ 101℃。减少氯气供入量, 于 90 ~ 100℃, 恒定电位浸出 2 小时。三次平行试验, 浸出率 Cu > 99%, Ni 99.6%, Fe > 99.7%。浸出渣成份 Cu + Ni + Fe = 3.5 ~ 6.9%, Pt + Pd 为 1130 ~ 1290 克 / 吨。浸出液酸度 0.23 ~ 0.46MOL HCl [Ni^{2+}] 190 克 / 升, 七个贵金属元素在溶液中的溶解损失均在分析灵敏度下限, 均满意地富集在浸出渣中, 平均富集 17 倍。

6. 半工业试验结果:

半工业试验设备如图 2: 有效容积 80 升, 立式; 机械搅拌, 转速 150 转 / 分; 釜体、釜盖及部件系用纯 Ti(TA2) 及 Ti-0.2Pd 两种材质制作。

技术条件:

- (1) 控制体系氧化 - 还原电位 400mV > 420mV;
- (2) 控制矿浆 [Ni^{2+}] 浓度 180 ~ 200 克 / 升;
- (3) 矿浆温度沸腾状态 105 ~ 110℃;
- (4) 加料速率 0.3 ~ 0.4 公斤 / 时 · 升, 即矿浆在第一级浸出釜停留 1 小时, 第二级

~ 100℃ 平衡电位氯化 1.5 ~ 2 小时。

一次合金二次合金连续氯气浸出半工业试验获得的代表性浸出渣成分如表 4 所示。

表 4.

		浸出渣成分 %			
		Ni	Cu	Fe	S
第一级 溢流渣	一次合金	7.17	13.57	2.34	72.74
	二次合金	7.94	5.89	1.37	67.17
平衡电位	一次合金	1.74	2.40	0.56	92.6
氯化后终渣	二次合金	1.75	1.12	0.40	93.2

贱金属浸出率(%), Ni > 99, Cu, Fe 98 ~ 99, 浸出液中 Ni^{2+} 170 ~ 200 g/l, Cu 40 ~ 50 g/l, Zn 25 ~ 30 g/l, Au, Pt, Pd 在浸出液中损失 < 0.001 克 / 升, 完全重现了扩大试验结果。

氯气浸出新工艺条件的控制是一个彼此关联的综合控制, 进料速率, 进液量及供氯气量三者任一个失调, 就不能保证在上述工艺条件下的稳定的连续浸出过程, 难以达到要求的技术指标。特别是人工操作控制的浸出过程, 经常注意和调节各参数在控制范围是新工艺成功的重要因素。

7. 设备材质试验结果

铜镍合金氯气浸出反应是强腐蚀性介质中进行的气—液—固多相氧化反应, 需要强烈搅拌矿浆及升温至 105℃ 以上, 达到沸腾状态以加快反应速度, 与其它湿法冶金过程相比, 这些条件对设备浸出釜的腐蚀更加严重。另外, 铜镍合金呈片状、粒度大、坚硬, 与浸出磨细的硫化物相比, 多相反应矿浆强烈搅拌对材质的磨损更加严重, 因此设备材质的抗腐蚀性及抗磨损性能否满足工艺要求, 为该技术能否顺利工业应用、能否获得高的技术指标及生产效率的关键。

在实验室研究中, 选择 $\text{Ti}(\text{TA}_2)$ 及 $\text{Ti}-0.2\text{Pd}$ 两种材料挂片, 80 小时的试验表明, $\text{Ti}(\text{TA}_2)$ 材质腐蚀速率为 0.11mm/年, $\text{Ti}-0.2\text{Pd}$ < 0.1mm/年。以这两种材质制作的半工业试验浸出釜及相类似材质的挂片, 分别置于液、气相历经正常工艺条件下浸出 351 小时, 两种材质腐蚀速率均为 0.1mm/年, 挂片和浸出釜及焊缝表面光滑, 无明显的点腐蚀和磨损。证明 $\text{Ti}(\text{TA}_2)$ 及 $\text{Ti}-0.2\text{Pd}$ 材质耐腐蚀性能很好, 完全能满足工艺条件的要求。

1. 工艺分析

金川铜镍合金沸腾悬浮氯气浸出新工艺与现行生产工艺比较:

(1) 工艺条件及产物成分:

表 5.

	现生产工艺	氯气浸出半工业试验
工艺条件	(1) 盐酸浸出(浸 Ni) 6MOL HCl, 固:液 = 1:6 80℃ 12 小时	(1) 沸腾悬浮氯化(全浸) 1mol HCl + Cl_2 固液比 1:3, 105~110℃ 1 小时, 400mv;
	(2) 控制电位氯化(浸 Cu) 3 mol HCl + Cl_2 固:液 = 1:10 75~80℃ 400~420mv	(2) 平衡电位浸出(浸残余贱金属), 400 ~ 420mv > 90℃, 1.5 ~ 2 小时

续表 5.

	现生产工艺	氯气浸出半工业试验
浸渣成份 %	Ni 4 ~ 6 Cu 3 ~ 8 Fe 0.8 ~ 1.3	Ni 1.3 ~ 2.0 Cu 1.0 ~ 2.5 Fe 0.2 ~ 0.5
浸出液 成份 克 / 升	[Ni ⁺⁺] ~ 100 [HCl] 2 ~ 3MOL Au 0.02 ~ 0.007 Pt 0.002 ~ 0.0002 Pd 0.008 ~ 0.001	[Ni ⁺⁺] 180 ~ 200 [HCl] 0.3 ~ 0.5 Au 0.003 Pt 0.0002 Pd 0.0005

(2) 设备比较:

表 6.

	现生产工艺	氯气浸出半工业试验
1. 有效容积	7M ³ (卧式)	0.08M ³ (立式)
2. 容 积 比	80	1
3. 材 质	衬橡胶	钛 材
4. 使用温度	<80℃	沸腾(105 ~ 110℃)
5. 搅拌速度	250 转 / 分(四格室)	150 转 / 分(双层桨叶)
6. 处理能力	1.5 吨 / 台·日	0.8 吨 / 台·日
7. 单位容积 处理能力	0.01 吨 / 米 ³ ·时	0.42 吨 / 米 ³ ·时
8. 维修情况	橡胶内衬需经常更换, 修补频繁	材质耐高温氯气及 酸腐蚀, 寿命长

2. 新工艺效益初步分析

(1) 新工艺革除一次合金硫化熔炼及磨浮两个工艺, 取代熔炼—磨浮—盐酸浸出—控制电位氯化四个工艺, 工艺流程更加简化, 操作周期短, 有利于贵金属的回收。

新工艺能使设备生产率及劳动生产率大大提高。金川二期工程按年产 2 万吨 Ni 计, 相应产一次合金 6000 吨, 按新工艺只需容积 2.5M³ 的浸出釜。可以利用贵金属车间富集工段现有厂房, 可满足金川一期及二期合金处理能力, 不需单独扩建或新建厂房。而若按现行工艺扩建需增加合金硫化炉、磨浮设备、7M³ 盐酸浸出釜 4 台及相应厂房, 因而新工艺予计可节约基建、设备投资 300 ~ 500 万元。

(3) 新工艺革浸出反应自热维持沸腾温度节约能源, 而现行生产中一次合金硫化熔炼需大量能源, 并且由于设备容量减少, 可节约设备运转动力。

(4) 新工艺现阶段应用于处理二次合金对提高设备生产率也将有明显的效益, 使用钛材设备代替衬胶设备将大大提高设备寿命, 可克服目前生产中设备易损, 维修频繁, 生产被动局面。

六、结 语

1. 沸腾悬浮氯气浸出的技术关键是: (1) 直接用氯气作氧化剂浸出贱金属铜、镍、铁; (2) 控制浸出矿浆电位 $> 420\text{mv}$ 使贱金属有效分离; (3) 浸出反应自热维持沸腾状态 110°C 常压下进行, 强化了传热、传质条件, 大大加快了反应速度。与金川现生产中使用的盐酸浸出一控电氯化过程相比, 反应速度提高 40 倍, 可大大提高设备生产效率及劳动生产率。

2. 新工艺直接处理金川磨浮一次铜镍合金, 铜、镍、铁浸出率皆达 99%, 浸出渣成份可控制在满意范围, 产出 $[\text{Ni}^{2+}]$ 浓度 $180 \sim 200$ 克/升的氯化物溶液, 利于后续处理, 贵金属在浸出液中的含量 < 0.001 克/升, 贵金属在浸出渣中得到有效富集。

3. 与工艺研究同时, 注意抗腐蚀材质的研究, 选择了 $\text{Ti}(\text{TA}_2)$ 及 $\text{Ti}-0.2\text{Pd}$ 两种材质, 考察了抗腐蚀性能, 并以这两种材质制作了半工业试验浸出釜, 腐蚀速率 $< 0.01\text{mm/年}$, 表明这两种金属材料抗腐蚀性能及耐磨性能良好, 完全可满足工艺条件的要求, 为本工艺的工业应用建立了坚实基础。

4. 该工艺应用于金川贵金属生产, 具有明显的经济效益, 为实现金川贵金属提取冶金新的技术进步, 上一个新台阶的目标迈出重要一步。

5. 新工艺应用后, 过程的自动控制, 废热蒸汽的利用以及相应的辅助设施等应继续改进和完善。

参考文献

- [1] E. O. Stensholt 等, Institution of Mining and Metallurgical Transactions Vol. 195, May, 1986, P10-16
- [2] 美国专利 3,880,653, 1975 L. R. Hougen
- [3] 昆明贵金属研究所等 硫化镍电介阳极泥提取铂、钯、金《贵金属》1977.1
- [4] 昆明贵金属研究所等 从二次铜镍合金提取贵金属新工艺 1983.(内部)
- [5] 熊宗国等《贵金属》1978. № 3 P1-11.
- [6] L. R. Hougen 《of Metals》1975, № 5, 6-9

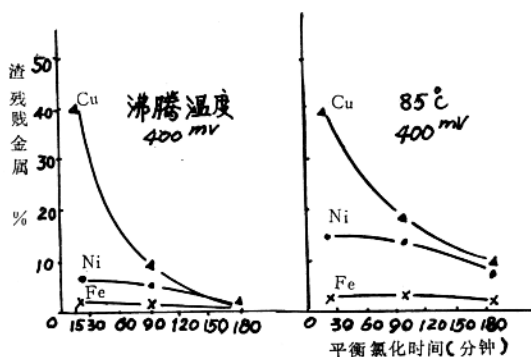


图 1

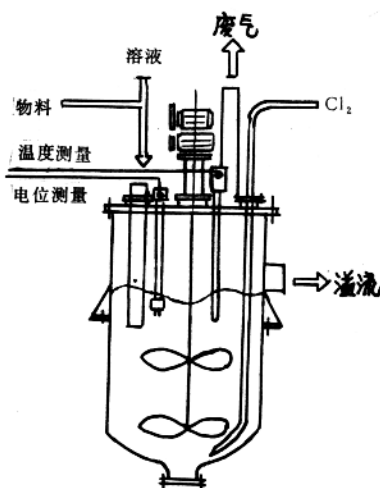


图2