

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C22B 11/00 (2006.01)

C22B 3/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510019388.0

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1304612C

[22] 申请日 2005.9.1

[74] 专利代理机构 江西省专利事务所

[21] 申请号 200510019388.0

代理人 黄新平

[73] 专利权人 徐致钢

地址 343503 江西省井冈山市荷花乡井冈
市创新矿业开发有限公司

[72] 发明人 徐致钢

[56] 参考文献

WO03/087416A1 2003.10.23

CN1594608A 2005.3.16

CN1493706A 2004.5.5

审查员 叶 波

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

从含铂族金属矿石中提取铂族金属的工艺

[57] 摘要

一种从含铂族金属矿石中提取铂族金属的工艺，是将铂族元素受超声波的超声空化作用及大功率微波装置的酥化、击穿、分离、聚合等特效，从而把铂族中的各个元素以高纯状态提取出来。本发明的工艺只要在任一种矿石和废渣或二次资源中含有铂族元素，都能顺利地把铂族元素全部提取出来，其整个提取过程是封闭循环的，微波技术装置清洁、卫生、节能高效，而超声波技术中的超声空化作用所产生的物质瞬间巨大传质、化学反应等惊人效果，整个工艺中冶炼铂族金属的任一环节没有污染产生。在华东、华南的多个省份内，有大量的“黑色岩系”矿藏，本发明可用于生产大量的铂族金属，使我国将很快由短缺这些战略物资的国度变成为战略物资充足的国家。

1、一种从含铂族金属矿石中提取铂族金属的工艺，其特征在于：它包括以下步骤：

a、将原矿磨至 100~120 目，放入微波加热容器中加热，再将被微波加工后的矿料与 H_2SO_4 ，按固液比为 1: 4~5 调成浆，放入带超声波搅拌器的容器中搅拌，尔后将浆放进微波加热容器中加热 30~45 分钟，并控制温度在 85° C~95° C，之后冷却至 30~35° C 时，经螺旋溜槽得重砂，重砂经清水按固液比 1: 6~10 配浆，再抽入压滤机压滤，滤饼经细碎后便得到经过预处理后的精矿砂；

b、将经过预处理的精矿砂与 $HC1$ 液体配成固液比为 1: 5~6 的浆料，将浆料注入微波加热容器中加热，当温度升到 85° C 时，细流加入八分之一 $HC1$ 液体量的 H_2O_2 ，并开动气体搅拌，保持温度在 85~95° C 间；

c、将经过上述化学反应后的料浆抽入压滤机中，在压滤快干时，抽入等量的蒸馏水洗涤，洗液和滤液并入一起得到铂族金属的氯络酸的混合贵液；

d、将上述贵液加入 $NaOH$ 和 $NaBrO$ ，进行水解，过滤掉沉淀 $Me_m(OH)_n$ ，滤液用 $HC1$ 调 PH 值为 2~3，然后置于密封的微波蒸馏装置之中加热，当温度达到 100° C~110° C 时，产生的 OsO_4 和 RuO_4 蒸汽通过负压装置吸进吸收塔中，经先喷淋 $HC1$ ，再喷淋 $NaOH$ ， RuO_4 与 $HC1$ 反应的吸收液用微波加热，再用 NH_4Cl 反应沉淀得 $(NH_4)_2RuCl_6$ ，经煅烧和氢还原得钌粉， O_2O_4 与 $NaOH$ 反应后再加入 KOH ，得到 K_2OsO_4 ，再经高压 H_2 还原得锇粉；

e、经过蒸馏后的液体在微波容器中加入适量的 $HC1$ 以完全消除原过剩氧化剂，再通入 SO_2 还原出混合贵液中的金(Au)沉淀，过滤出金粉 Au；

f、还原金 Au 后之贵液在微波控温 70~75° C 下用 H_2O_2 氧化，再用二烷基硫醚萃钯，将分相后的有机相用 $HC1$ 洗涤再用盐酸反萃，同时加入氨水得到钯盐 $(NH_4)_2PdCl_6$ ；

g、萃过钯后的余液在微波装置控温 70~75° C 的状况下，用 SO_2 还原，

之后用磷酸三丁脂萃铂，将分相后的有机相采用化学纯浓盐酸处理，再用蒸馏水反萃，同时加入 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ ；

h、将萃过铂的余液在微波装置中控温 70-75° C 下，用 H_2O_2 氧化 Ir 成为 Ir (IV) 后，用磷酸三丁脂萃铱，分相后将有机相用化学纯的浓盐酸处理得到 IrCl_6 ，再加入 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ ，得到铱盐 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ ；

i、最后的萃余液在微波控温 70-75° C 下，加入化学纯的 NaCl 和 NaSO_4 得到沉淀，经过滤分离，重新氯化后，经载体水解得铑盐 H_2RhCl_6 。
2、根据权利要求 1 所述的从含铂族金属矿石中提取铂族金属的工艺，其特征在于：步骤 a 中，所述的 H_2SO_4 浓度为 1mol/L。

3、根据权利要求 1 所述的从含铂族金属矿石中提取铂族金属的工艺，其特征在于：步骤 b 中，所述的 HCl 浓度为 8mol/L。

从含铂族金属矿石中提取铂族金属的工艺

技术领域

本发明涉及贵金属的冶炼工艺，尤其是一种从含铂族金属矿石中提取铂族金属的工艺。

技术背景

传统的矿藏地球化学理论认为：铂族金属矿是在基性、超基性岩浆阶段形成的矿藏，是高温下的产物，而这类的矿产资源，在国内迄今已查明的是远远不能满足国民经济发展的迫切需要，为此我们国家每年都得花大量外汇进口这些战略物资。

近十余年来，无数科技工作者（地质、矿藏地质）的研究，发现一种岩系定名为“黑色岩系”中发现含有完全能开采和提炼出巨大经济价值的资源，这个岩系是一种富含有机质为特征的海相细粒沉积岩系，具体地是指从灰到黑的页状岩、硅质岩、粉砂岩及夹有少量碳酸盐层的黑砂岩，这种岩系的存在，把无数科技工作者引向了一个新的理论研究领域。“地球低温化学”即是说在低温条件下，铂族元素的化学活性足以使其相当规模地活化、迁移、富集、矿化，终至形成了这一岩系的巨大开发前景的，新的铂族金属矿产资源。目前我国十来个省都发现了“黑色岩系”，而且有的以几十米厚、方圆数平方公里。

现有从含铂族金属矿石中提取铂族金属的工艺大都采用火湿法综合工艺，该工艺生产周期特别长、投资大、设备多、提取率低、环境污染严重。

发明内容

本发明的目的就是提供一种生产成本低、适用性广、提取率高、无环境污染的从含铂族金属矿石中提取铂族金属的工艺。

本发明的从含铂族金属矿石中提取铂族金属的工艺是：

1、将原矿磨至 100~120 目，放入微波加热容器中加热，再将被微波加工后的矿料与 H₂SO₄，按固液比为 1: 4~5 调成浆，放入带超声波搅拌器的容器中搅拌，尔后将浆放进微波加热容器中加热 30~45 分钟，并控制温度在 85° C~95° C，之后冷却至 30~35° C 时，经螺旋溜槽得重

砂，重砂经清水按固液比 1: 6~10 配浆，再抽入压滤机压滤，滤饼经细碎后便得到经过预处理后的精矿砂；

2、将经过预处理的精矿砂与 HCl 液体配成固液比为 1: 5~6 的浆料，将浆料注入微波加热容器中加热，微波加热容器上安装有气体搅拌喷咀，当温度升到 85°C 时，细流加入八分之一 HCl 液体量的 H₂O₂，并开动气体搅拌，保持温度在 85°C~95°C 间；

3、将经过上述化学反应后的料浆抽入压滤机中，在压滤快干时，抽入等量的蒸馏水洗涤，洗液和滤液并入一起得到铂族金属的氯络酸的混合贵液，这时的铂族的氯络酸混合贵液经过超细微过滤后，得出的是纯清亮的铂族氯络酸混合贵液；

4、将上述贵液加入 NaOH 和 NaBrO₃ 进行水解，过滤掉沉淀 Me_m(OH)_n，滤液用 HCl 调 PH 值为 2~3，然后置于密封的微波蒸馏装置之中加热，当温度达到 100°C~110°C 时，产生的 OsO₄ 和 RuO₄ 蒸汽通过负压装置吸进吸收塔中，经先喷淋 HCl，再喷淋 NaOH，RuO₄ 与 HCl 反应的吸收液用微波加热，再用 NH₄Cl 反应沉淀得 (NH₄)₂RuCl₆，经煅烧和氢还原得钌(Ru)粉，OsO₄ 与 NaOH 反应后再加入 KOH，得到 K₂OsO₄，再经高压 H₂ 还原得锇粉；

5、经过蒸馏后的液体在微波容器中加入适量的 HCl 以完全消除原过剩氧化剂，再通入 SO₂ 还原出混合贵液中的金(Au)沉淀，过滤出金粉 Au；

6、还原金 Au 后之贵液在微波控温 70~75°C 下用 H₂O₂ 氧化，再用二烷基硫醚萃钯，将分相后的有机相用 HCl 洗涤再用盐酸反萃，同时加入氨水得到钯盐 (NH₄)₂PdCl₆，这种钯盐通过常规工艺能制取所需要的钯黑、海绵钯或钯粉，其纯度均能达到 99.95%；

7、萃过钯后的余液在微波装置控温 70~75°C 的状况下，用 SO₂ 还原，之后用磷酸三丁脂(TBP)萃铂，将分相后的有机相采用化学纯浓盐酸处理，再用蒸馏水反萃，同时加入 (NH₄)₂Cl 得 (NH₄)₂PtCl₆，这种铂盐通过常规工艺能制取所需要的铂黑、海绵铂及铂粉，其纯度均能达到 99.95%；

8、将萃过铂的余液在微波装置中控温 70~75°C 下，用 H₂O₂ 氧化 Ir 成为 Ir(IV) 后，用磷酸三丁脂(TBP)萃铱，分相后将有机相用化学

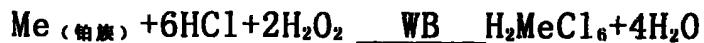
纯的浓盐酸处理得到 IrCl_6 ，再加入 $(\text{NH}_4)_2\text{Cl}$ ，得到铱盐 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 。这种铱盐通过常规工艺能制取所需要的海绵铱或铱粉，其纯度均能达到 99.95%；

9、最后的萃余液在微波控温 70-75°C 下，加入化学纯的 NaCl 和 NaSO_4 得到沉淀，经过滤分离，重新氯化后，经载体水解得铑盐 H_2RhCl_6 ，这种铑盐通过常规工艺可制取所需要的铑黑、海绵铑或铑粉，其纯度皆能达 99.95%。

本发明的从含铂族金属矿石中提取铂族金属的工艺有以下特点：

1、矿石的预处理过程，完全是利用声学技术中的超声波，当配以适当的技术参数后，引起超声空化中的微扰、湍动、界面及聚能而产生的瞬间高温、高压、高微射流等等现象，导致物质的传质过程和化学反应发生特殊变化，特别是和微波（WB）技术在控制好适当的参数在还原的气氛搅动下，矿石能在 30 分钟内酥化，心部击穿、类质同象还原聚合，晶格中元素分离除杂和去除部份可溶性的贱金属元素，预处理整个过程没有有害药剂的投入，更不存在烟气排放。

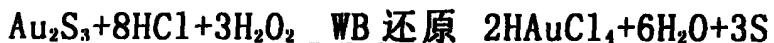
2、预处理后的精矿，在微波控温的装置中进行全溶液氯化工艺：



(Me 指：Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Au，另渣中还有 Ag 等)

它能够完全有效地直接提取出铂族中赋存在于矿石中的任一位铂族元素，其中还包括副产品金、银。

只要分析如下反应：



便明显得出：本发明对物料的广泛适应性，也就是说只要在任一种矿石和废渣或二次资源中含有铂族元素，采用本发明的工艺都能顺利地把铂族元素全部提取出来。

3、本发明在整个的提取过程是封闭循环的，微波技术装置清洁、卫生、节能高效，而超声波技术中的超声空化作用所产生的物质瞬间巨大传质、化学反应等惊人效果，加上工艺中各自都独立地设计了适合自己工艺和当地市场供应能满足需要的全方位的溶剂萃取技术手段，使得整个工艺中冶炼铂族金属的任一环节没有污染产生。

4、在国内的华东、华南的近十个省份内，有大量的“黑色岩系”矿藏，将使得本发明用于生产大量的铂族金属，使我国将很快由短缺这些战略物资的国度变成为战略物资充足的国家。

具体实施方式

原料为“井冈山市创新矿业开发有限公司”厂部的“黑色岩系”矿石一千吨中，实例取样，任选 5000g 作定性定量分析：将它们均分为 50 组的 100~120 目的矿砂，随机取出 10 组的 1000g 再均分为 20 组后，从中取出 10 组，每组为 50g，用 50g 一组的矿砂经微波炉处理 10min 后，加入 1mol/L 的 H₂SO₄，再经微波炉处理 10min 后，冷却至 30°C~35°C 后，淘洗后，每组得：8.2g、8.1g、8.5g、7.8g、7.9g、8.9g、8.3g、8.2g、8.05g、8.75g 重量的精砂（干燥后的重量）。

将上述所得 10 组精砂采用相同工艺，分别和 8mol/L 的 HCl 调成浆，经微波炉加热至 85°C~95°C，当温度达到 80°C 时，开始缓慢地加入 H₂O₂，反应得到 10 组铂族的氯络酸混合贵液。10 组贵液经分析检测后，10 组化验平均值的结果如下：（已参照过江西、北京、云南化验结果）

表 1：多元素化学分析结果（贵金属 g/T，其它元素 %）

| 元素 | Ru | Rh | Pd | Os | Ir | Pt | Au | Ag |
|----|------|-------|------|-----|--------------------------------|------|------|----|
| 含量 | 2.8 | 3.2 | 8 | 2.1 | 3.6 | 4.8 | 1.28 | 28 |
| 元素 | Fe | Sio | Mn | Pb | Al ₂ O ₃ | Cao | Mgo | |
| 含量 | 0.48 | 28.82 | 1.26 | 1.8 | 2.18 | 6.28 | 1.28 | |

从表 1 中的化验结果，明显看出铂族元素在原矿中的含量近于 30g/T 左右。

实施例 1：在上述原料的矿石中，任选 2000g 分成 2 组，两组分别磨至 100~120 目，放入微波加热容器中加热 10min，再将矿料与 1mol/L 的 H₂SO₄，按固液比为 1: 4~5 调成浆，放入带超声波搅拌器的容器中搅拌 45 min，浆料抽入微波加热容器中加热 30~45 min，温度控制在 85°C~95°C，之后冷却至 30°C~35°C 时，经清水配浆、压滤处理后得到精矿砂，干燥后计量得：第一组得 165g 精砂和第二组得 168g 精砂。

将第一组的 165g 精砂用 8mol/L 的 HCl 液体配成固液比为 1: 5 的浆料，浆料经微波升温至 85°C 时，开始陆续加入 45~50ml 量的 H₂O₂，控温在 90~95°C，加热 25min，之后冷却至 30~35°C 时，过滤并加等量的蒸馏水洗涤，将洗、滤液合并，得到铂族的混合氯络酸贵液，渣率为 84.8%，采用还原、萃取等工艺，另配合分光光度法检测与表 1 中的赋存值对照，铂族的总提取率在 92.8% 左右。

实施例 2：用第 2 组按实施例 1 的同样工艺操作，得到铂族的混合

氯络酸贵液，得渣率 83.6%，采用还原萃取工艺，另配合分光光度仪检测，与表 1 中对照，铂族的总提取率达至 94.8%。

实施例 3：于厂部堆放一千吨的“黑色岩系”中，挑选 4000g 矿石分成 2 组，两组分别用工艺流程中的预处理方法，得到了两组 2000 g 的预处理好的精矿砂：一组为 328g，另一组为 332g。

用 8mol/L 的 HCl 和第一组 328g 精矿砂调浆，固液比为 1: 4，用微波升温到 85°C，开始陆续加入约 100ml 左右的 H₂O₂ 升温至 95°C，并控温于 95°C 内，30min 后冷却至 30~35°C，过滤及加等量的蒸馏水洗涤，将洗、滤液合并，得铂族金属氯络酸混合贵液，浸出渣率为 84.85%，采用还原、萃取等工艺和配以分光光度检测时，得到和表 1 中赋存内容很近的提取率：93.8%

将另一组 332 g 的精矿砂按前述同样工艺手段操作，只是在陆续加入 H₂O₂ 时将控温 95°C 内的时间延长到 45min，过滤液采用超细微真空过滤及洗涤，洗、滤液合并后，结果得渣率为 82.8%，在采用还原、萃取等工艺及配合分光光度仪检测时浸出得到和表 1 中赋存对照更为接近的综合提取率 95.8%。

实施例 4：于厂部所堆放的一千吨矿石中任选取 10 千克矿石分成两组，每组 5 千克，分别将每组 5 千克按工艺流程进行预处理后，得到精矿砂石：一组为 768g、另一组 782g。在采用 8mol/L 的 HCl 和第一组 768g 的精矿砂调成浆，固液比为 1: 5，微波升温至 85°C 时，在浆料中陆续加入 240ml 的 H₂O₂，且一直要控温在 95°C 以内，深度反应到 45min，自然冷却到 30~35°C 进行抽滤，并用等量的蒸馏水洗涤，将洗、滤液合并后，再微波加热到 70°C，时效 15min，冷却到 30~35°C 后进行微细真空过滤，得铂族的混合氯络酸贵液，浸出的渣率为 81.8%，在采用氧化、还原、萃取及配以分光光度仪检验时与表 1 的赋存量对照提取率更上升到 96.2%。

第二组 782g 精矿砂，用 8 mol/L 的 HCl 按固液比 1: 5 调浆后微波升温至 85°C 时，将陆续加入总量为 260ml 的 H₂O₂ 一定要控温在 95°C 以内，历经 45min 的反应后，让其冷却到常温，再用真空超细微过滤，同时滤渣要用等量的蒸馏水洗涤，尔后洗、滤液合并后，再将此合并液微波加温到 70°C、时效 15min，冷至 30~35°C，用超细微再过滤，最后得

清澈明亮的铂族氯络酸混合贵液，浸出的渣率为 80.2%，在采用氧化、还原及溶剂萃取和配合分光光度仪的检测下得到和表 1 对照更为理想的综合提取率：97.6%。

实施例 5：于厂部所堆放一千吨矿石中，随机挑选 20 千克矿石分为两组，各组都按工艺中的预处理作业，将两组各 10 千克的矿石处理为精矿砂，每组得到预处理后之精矿砂干重各为：1.62 千克，1.58 千克。

取 1.62 千克之精矿砂用 8 mol/L 的 HCl 按固液比 1:5 调浆后微波升温至 85°C 时，陆续加入 500ml 的 H₂O₂，时效 45min 后，后冷至 30-35°C，过滤，同时用等量的蒸馏水洗涤，将洗、滤液合并后，得到铂族的氯络酸混合贵液，再通过氧化、还原、萃取等方法及伴以分光光度仪对贵液的测定，浸出之渣率为 81.2%，而铂族的综合提取率为 96.8%。

取 1.58 千克的精矿砂，用上述同样工艺处理方法，最后得到的铂族氯络酸的混合贵液，通过氧化、还原、萃取等工艺及配以分光光度仪对贵液的检测，浸出之渣率为 80.8%，而铂族元素的综合提取率已达 97.1%。

实施例 6：从厂部的一千吨的矿石中，随机任意选出一组 50 千克矿石，采用工艺流程中的预处理工艺，得精矿砂干重为 7.48 千克，用 8mol/L 的 HCl 和精矿砂调浆，固液比为 1:5，微波控温在 85-95°C 内，当温升至 85°C 时开始逐渐加入总量为 2500ml 的 H₂O₂，控温 95°C 至 45min 后，一直冷却到 30°C 再过滤并加等量的蒸馏水洗涤，将洗、滤液合并一起，盛入微波控制温升到 70°C 下 15min 后让其冷却到常温下，当真空微细过滤后，得到铂族的氯络酸混合贵液，通过氧化、还原、萃取及相关制取盐类对照，渣率是 81%，而与表 1 的赋存经换算、铂族的综合提取率已达 97% 以上。