

铑粉粒度对其溶解的影响

吴晓峰, 董海刚, 陈家林, 童伟锋, 范兴祥, 赵家春, 吴跃东, 李博捷

(昆明贵金属研究所, 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 铑是最难溶解的铂族金属之一,但在铑的提取和应用中铑的溶解又是必不可少的关键环节,研究发现铑粉粒度对铑的溶解有着直接的影响。考察了铑粉粒度和铑粉表面状态对铑溶解的影响。实验结果表明,铑的溶解率与其粒度呈现负相关的关系,粒度 $\geq 100\ \mu\text{m}$ 的铑粉基本不溶解,粒度 $\leq 10\ \mu\text{m}$ 级的铑粉有着很高溶解率。对王水溶解后的铑粉表面通过微区能谱分析表明,铑粉表面并没有氧化物形成,铑粉溶解过程中的微溶现象,是由于溶解时铑粉中的小颗粒铑粉首先溶解,当小颗粒铑粉溶解完,大颗粒铑粉不溶解所致。

关键词: 冶金技术; 铑粉; 赋存状态; 溶解

中图分类号: TF837 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)01-0038-04

Effect of Rhodium Powder Particle Size on Its Dissolution

WU Xiaofeng, DONG Haigang, CHEN Jialin,

TONG Weifeng, FAN Xingxiang, ZHAO Jiachun, WU Yuedong, LI Bojie

(Kunming Institute of Precious Metals, State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Rhodium is one of the most insoluble platinum group metals, but rhodium dissolution is an indispensable key link in the extraction and application of rhodium. Research shows that rhodium particle size has a direct effect on rhodium dissolution. The effect of rhodium powder particle size and surface state on the dissolution of rhodium was studied. The experimental results show that, the dissolution rate of rhodium powders is negatively correlated with the particle size, rhodium powders of $\geq 100\ \mu\text{m}$ are substantially insoluble, the rhodium powders of $\leq 10\ \mu\text{m}$ have very high dissolution rate. EDX analysis results show that there is no oxidation formation on the surface of the dissolved rhodium powders by aqua regia, the slightly soluble phenomenon occurred at rhodium powder dissolved, due to small particles rhodium is firstly dissolved in rhodium powder, when the small particles rhodium powder has dissolved, the remaining large particles of rhodium powder insoluble.

Key words: metallurgical technology; rhodium; occurrence state; dissolved

铑在地壳中含量极微,属“超痕量元素”,一般仅为每吨矿石含铂、钯合计 $0.x\sim x\ \text{g}$,最高 $20\ \text{g/t}$,铑、铱、钨、钼4个元素合计品位,在最富的矿石中仅 $\approx 1\ \text{g/t}^{[1]}$ 。铑作为重要的催化材料,并广泛应用于石油化工、医药化工、精细化工和环保,汽车尾气催化剂是铑的最大用户^[2-3]。由于铑非常稀少且应用广

泛,而在铑的提取和应用过程中铑的溶解又是必不可少的一环,所以对铑溶解的研究有重要意义。

由于铑特殊的理化性质,采用王水或者盐酸体系加氧化剂都难以溶解,对于高品位铑物料、铑合金和低品位含铑物料富集后的精矿,通常采用硫酸盐熔融、中温氯化、碎化溶解、电化溶解、热压溶

收稿日期: 2012-06-29

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973计划)(2010CB735501)资助。

第一作者: 吴晓峰,男,高级工程师,研究方向: 贵金属冶金。E-mail: wuxiaofengyx@163.com

解、微波加压溶解^[4-8]等溶解技术。这些溶解技术主要涉及溶解工艺和相关技术条件, 很少提及溶解对象本身的状态对溶解的影响。昆明贵金属研究所的钱东强等^[9]对贵金属存在状态与溶解技术进行的研究提出: 贵金属物料的来源不同时, 其存在状态差别很大, 当其非常细微分散且反应活性很好时易溶解, 反之则难溶解; 水溶液氯化溶解对粉状的金、钯、铂是一种有效的方法, 而对铑、铱, 由于表面钝化, 氯化溶解效果较差。本文在其研究的基础上对难溶贵金属铑的溶解进行了更加深入的研究, 将 0.2 g 铑粉在微波功率 1300 W 和 4 MPa 的条件下用 20 mL 王水溶解, 研究了粒度对铑溶解的影响, 并对溶解前后的铑粉进行了微区能谱分析, 更加准确的解释了铑在溶解过程中的微溶现象。

1 实验

1.1 实验原料及设备

实验所用铑粉纯度为 99.95%, 所用试剂均为化学纯。

XT-9912 型智能微波消解/萃取系统, 上海新拓分析仪器科技有限公司。ARRV70 型电子天平, 梅

特勒-托利多仪器(上海)有限公司。5300 DV 型 ICP-AES 电感耦合等离子体发射光谱仪, 美国利曼-徕伯斯公司(LEEMAN LABS INC)。Master 2000 型激光粒度分析仪, 英国马尔文仪器有限公司。S-3400N 型扫描电子显微镜, 日本日立公司。

1.2 实验方法

用电子天平每次称取 0.2 g 铑粉, 放入微波消解罐中, 加入 20 mL 王水溶液, 置于智能微波消解仪中进行溶解, 溶解完成后取出微波消解罐, 置于风冷仪上冷却至室温, 打开微波消解罐, 过滤, 滤渣洗涤 3 次后烘干、称重, 滤液测量其体积并取样分析其中的铑含量。

1.3 分析

铑粉粒度分布分析采用激光粒度扫描仪, 原料铑粉和不溶铑粉粒度采用扫描电镜测定, 滤液中的铑含量检测采用 ICP 分析。

2 结果与讨论

2.1 铑粉粒度

为考察铑粉粒度对溶解的影响, 实验首先对所用原料铑粉粒度进行检测, 其粒度分布如表 1 所示。

表 1 实验原料铑粉粒度分布

Table 1 Particle size distribution of raw rhodium powders

粒度	范围内	粒度	范围内	粒度	范围内	粒度	范围内	粒度	范围内	粒度	范围内
/μm	体积/%	/μm	体积/%	/μm	体积/%	/μm	体积/%	/μm	体积/%	/μm	体积/%
1.002	0.00	2.825	0.07	7.962	0.47	22.440	1.54	63.246	6.44	178.250	2.55
1.125	0.00	3.170	0.08	8.934	0.58	25.179	1.73	70.963	7.01	200.000	1.59
1.262	0.00	3.567	0.09	10.024	0.69	28.251	2.00	79.627	7.37	224.404	0.84
1.416	0.00	3.991	0.11	11.247	0.82	31.698	2.36	89.337	7.43	251.785	0.25
1.589	0.00	4.477	0.14	12.619	0.94	35.566	2.84	100.237	7.17	282.508	0.00
1.783	0.00	5.024	0.18	14.159	1.05	39.905	3.44	112.468	6.59	316.979	0.00
2.000	0.00	5.637	0.22	15.887	1.16	44.774	4.14	126.191	5.76	355.656	
2.244	0.00	6.325	0.29	17.825	1.27	50.258	4.92	141.589	4.72		
2.518	0.04	7.096	0.37	20.000	1.39	56.366	5.70	158.866	3.63		
2.825		7.962		22.440		63.246		178.250			

从表 1 计算得知, 粒度大于 100 μm 的体积占 67%, 小于 100 μm 范围内的体积占 33%, 90% 的铑粉粒度在 20~200 μm 之间。

2.2 粒度对溶解的影响

实验操作如 1.2, 微波功率 1300 W、浓王水和

压力 4 MPa 的条件下, 将 0.2 g 铑粉用微波消解 2 h 后, 对原料铑粉和不溶铑粉进行扫描电镜检测, 结果如图 1~3 所示。

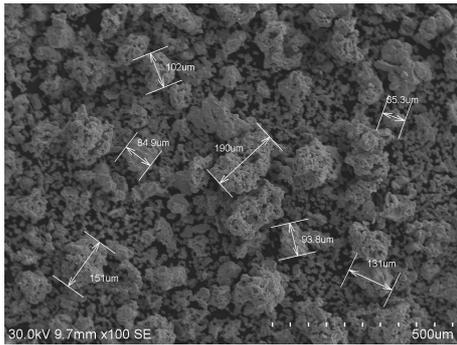


图 1 扫描电镜显示的原料铑粉粒度(100×)

Fig.1 SEM image of raw rhodium powder particle size

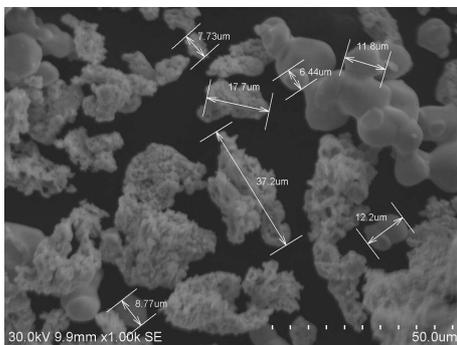


图 2 扫描电镜显示的原料铑粉粒度(1000×)

Fig.2 SEM image of raw rhodium powder particle size

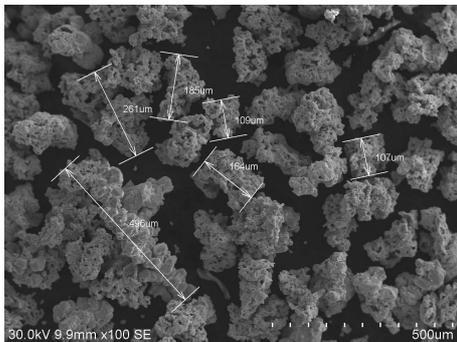


图 3 扫描电镜显示的不溶铑粉粒度(100×)

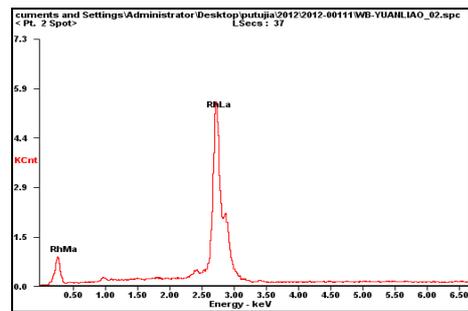
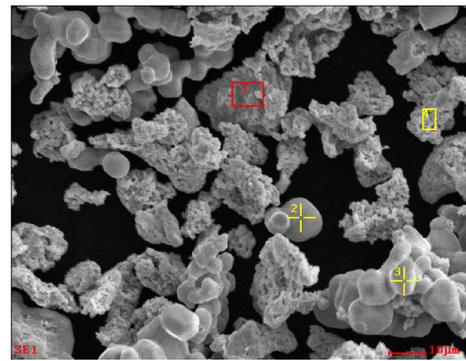
Fig.3 SEM image of insoluble rhodium powder particle size

由图3可见,不溶铑的粒度基本 $\geq 100\ \mu\text{m}$,几乎没有小粒径的铑颗粒,说明粒度 $\geq 100\ \mu\text{m}$ 的铑粉基本不溶解。如果在溶解过程中大颗粒和小颗粒的铑粉同时溶解,那么小颗粒的铑粉溶解消失,大颗粒的铑粉将溶解变小,图3中应有数量的小颗粒铑粉出现。从图1可见,实验原料铑粉粒度大的小的都有,图2对图1中小颗粒部分进行了放大,可见用于实验的原料中小颗粒铑粉的粒径在 $5\sim 20\ \mu\text{m}$ 之

间,与溶解完成后的图3进行比较,这部分的铑粉已经消失,说明粒度 $\leq 10\ \mu\text{m}$ 的铑粉基本溶解完。

2.3 铑粉溶解的微溶现象

在微波功率1300 W、浓王水和压力4 MPa的条件下,实验操作如1.2,微波消解2 h后,对原料铑粉和不溶铑粉的表面微区能谱分析结果见图4、5。



Element	Wt/%	At/%
Rh L	100.00	100.00

图 4 实验原料铑粉表面微区能谱分析结果

(由于图片上4点的结果相同,只呈现第一点分析结果)

Fig.4 Surface micro-area EDS analysis results of raw rhodium powders

(The analytical results of 4 points on the image are the same, so, the analytical result of the first point is only showed)

图4表面微区能谱分析结果表明,原料铑粉表面是100%的铑。图5表面微区能谱分析结果表明:溶解完后不溶铑粉表面也是100%的铑,并没有氧化铑形成,说明铑溶解过程中的微溶现象与铁罐装硫酸和铝罐装硝酸表面形成氧化物而不再产生化学反应不同。产生铑粉在溶解过程中开始溶解一点而后不再溶解的现象,作者认为是铑粉中粒度小的铑粉在开始溶解时能够溶解,而当小粒度的铑粉溶解完后,大粒度的铑粉不再溶解所致。从图4、5的扫描电镜图中铑粉粒度变化可见,原料铑粉中不同粒度的铑粉均存在,溶解后不溶铑粉中只存在大粒度的铑粉,

扫描电镜的检测结果对作者提出的铑粉微溶现象进行了解释。

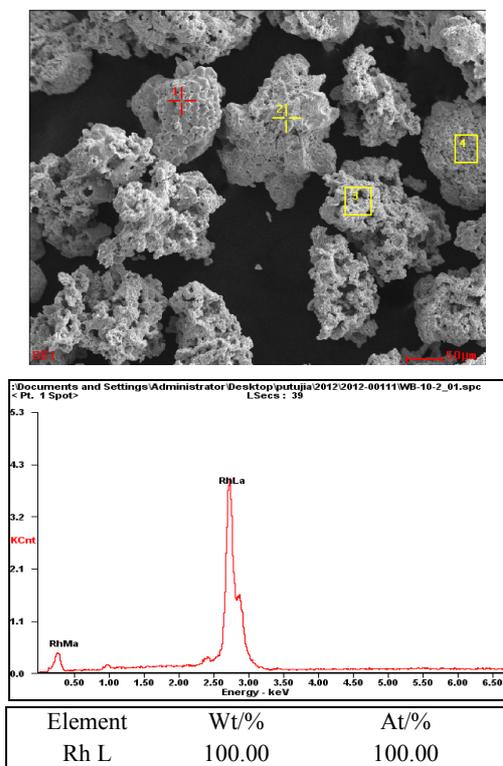


图 5 不溶铑粉表面微区能谱分析结果

(由于图片上 4 点的结果相同, 只呈现第一点分析结果)

Fig.5 surface micro-area EDS analysis results of insoluble rhodium powder

(The analytical results of 4 points on the image are the same, so, the analytical result of the first point is only showed)

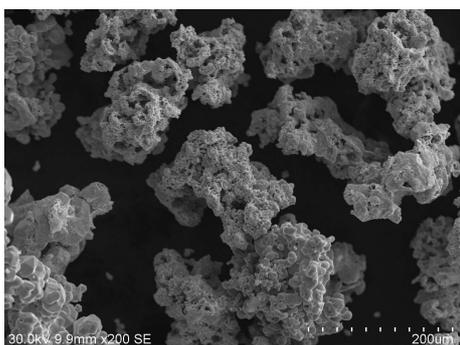


图 6 扫描电镜显示的原料铑粉粒度(200×)

Fig.6 SEM image of raw rhodium powder particle size

2.4 粒度 $\geq 100 \mu\text{m}$ 铑粉的溶解

实验操作如 1.2, 微波功率 1300 W、浓王水和压力 4 MPa 的条件下, 微波消解 1 h 后, 得到的 100 mL 滤液用 ICP 检测其中的铑含量。实验原料铑粉

进行扫描电镜检测, 结果如图 6 所示。

从图 6 可见, 原料铑粉的粒度基本 $\geq 100 \mu\text{m}$, 采用该铑粉进行微波溶解, 对滤液进行 ICP 检测, 滤液中铑含量为 0.042 g/L, 经计算其溶解率为 2.1%, 说明在如此强烈的溶解条件下粒度 $\geq 100 \mu\text{m}$ 的铑粉基本不溶解。

3 结论

(1) 粒度尺寸是铑粉溶解的关键因素, 粒度 $\geq 100 \mu\text{m}$ 的铑粉基本不溶解, 粒度 $\leq 10 \mu\text{m}$ 的铑粉易溶解。

(2) 铑粉溶解过程中的微溶现象, 并不是在溶解过程中铑粉表面形成了氧化物, 而是由于溶解时铑粉中的小颗粒铑粉溶解, 当小颗粒铑粉溶解完, 大颗粒铑粉不再溶解所致。

(3) 对于铑粉粒度 $\geq 100 \mu\text{m}$ 级的铑粉, 在微波功率 1300 W、浓王水和压力 4 MPa 的条件下, 微波消解 1 h 的溶解率为 2.1%, 粒度 $\geq 100 \mu\text{m}$ 级的铑粉基本不溶解。

参考文献:

- [1] 刘时杰. 铂族金属矿冶学[M].北京:冶金工业出版社, 2001: 15-141.
- [2] 贵金属铑的用途[EB/OL]. 中国稀贵金属交易网 [2010-09-09]. <http://www.cnrpm.com/news/7109.html>.
- [3] 汪云华, 吴晓峰, 童伟锋. 铂族金属催化剂回收技术及发展动态[J]. 贵金属, 2011, 32(1): 76-81.
- [4] 董海刚, 汪云华, 李柏榆, 等. 稀贵金属铑物料溶解技术研究进展[J]. 稀有金属, 2011, 35(6): 939-944.
- [5] 汪云华, 吴晓峰, 赵家春, 等. 难溶稀贵金属物料的微波加压溶解装置: 中国, ZL201020144883.0[P]. 2009-02-19.
- [6] 吴晓峰, 汪云华, 童伟锋, 等. 湿-火联合法从汽车催化剂中提取贵金属的方法: 中国, ZL200910094317.5[P]. 2009-04-09.
- [7] 吴晓峰, 汪云华, 童伟锋. 湿-火联合法从汽车尾气失效催化剂中提取铂族金属新工艺研究[J]. 贵金属, 2010, 31(4): 24-28.
- [8] 贺小塘. 铑的提取与精炼技术进展[J]. 贵金属, 2011, 32(4): 72-78.
- [9] 钱东强, 余建民, 刘时杰. 贵金属的存在状态与溶解技术[J]. 贵金属, 1997, 18(1): 40-43.