

玻纤工业用铂铑合金漏板的提纯工艺

吴喜龙, 王欢, 贺小塘*, 李勇, 韩守礼, 李锐, 李子璇, 赵雨, 李红梅
(贵研资源(易门)有限公司, 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: 采用了一种从玻纤工业铂铑合金废料中提纯铂铑的生产工艺, 对比较纯净的物料, 通过物理分离实现铂铑的快速提纯; 对于杂质含量较多的物料, 采用铂铑不分离工艺, 通过化学法去除杂质, 提纯的铂铑合金配料熔炼后制造新的玻纤漏板。此工艺实现了铂铑的高效循环利用, 缩短了铂铑的回收周期, 具有明显的经济效益。

关键词: 冶金技术; 玻纤漏板; 铂; 铑; 回收

中图分类号: TF83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)02-0048-03

Recovery of Platinum-rhodium Alloy Bushing Used in Glass Fiber Industry

WU Xilong, WANG Huan, HE Xiaotang*, LI Yong, HAN Shouli, LI Kun, LI Zixuan, ZHAO Yu, LI Hongmei
(Sino-Platinum Metals Resources (Yimen) Co. Ltd., State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: A new process was proposed for recovery of Pt and Rh from platinum-rhodium alloy bushing used in glass fiber industry. Pt and Rh were rapidly purification by physical method for the simple materials, and relatively, the complex materials were purified by chemical method without the separation of Rh and Ir to obtain the platinum-rhodium alloy, which can directly be used to produce new bushing. The process realized the platinum efficient recycling and the production time was reduced leading to obtain a significant economic efficiency.

Key words: metallurgical technology; glass fiberizing bushing; platinum; rhodium; recovery

铂铑合金具有优良的抗氧化性、耐玻璃腐蚀及良好的高温力学性质, 制成的铂铑合金漏板是玻纤工业最关键的设备^[1-2]。目前, 规模较大的玻璃纤维制造厂都使用池窑漏板进行拉丝, 铂铑合金漏板长期处于高温状态中, 铂、铑会缓慢氧化挥发, 使用一段时间后, 漏板局部会出现裂纹, 而且漏嘴的结构发生改变, 影响使用, 必须更换新的漏板^[2]。更换下来的漏板含有大量的铂铑, 快速、高效的实现废旧漏板中铂铑的循环使用具有明显的经济效益, 值得开展深入研究。

目前国内贵金属精炼厂对废旧铂铑合金漏板的回收处理相当重视, 但技术更新速度较慢, 多数还是采用传统的化学提纯工艺, 分离铂铑得到高纯度的铂粉和铑粉, 再根据需要, 按照比例配置铂铑, 生产新的合金漏板, 产品质量得到了保证, 但是生产周期长, 铂铑回收率低, 难以适应市场需求^[3-4]。20世纪70年代, Johnson Matthey、Heraeus、法国安格凯隆等跨国贵金属公司采用高温熔炼物理法处理铂铑合金废料并实现产业化。在国内, 蒋朝军、王中茂^[5]提出了一种氯化精炼提纯的方法处理这类

收稿日期: 2012-07-20

基金项目: 云南省科技创新强省计划项目(2011AA004), 国家高技术研究发展(863)计划项目(2012AA063203、2012AA063204、2012AA063207)资助

第一作者: 吴喜龙, 男, 助理工程师, 研究方向: 贵金属二次资源回收利用研究与生产。E-mail: wuxilongvip@sina.com

*通讯作者: 贺小塘, 男, 高级工程师, 研究方向: 贵金属冶金研究与生产。E-mail: hxt1130@163.com

废旧铂铑合金漏板，速度快，批次处理量大，但是由于国内的装备技术短期内难以突破，所以暂时不会用于规模化生产。本文在以上研究的基础上，提出了铂铑不分离工艺提纯废旧玻纤漏板，取得了较好的效果。

1 实验部分

1.1 原料、试剂与设备

原料为贵研铂业股份有限公司生产玻纤漏板产生的边角料及玻纤厂更换下来的废旧合金漏板。

所用试剂为工业级的氢氟酸、盐酸，分析纯的盐酸、硝酸，试剂级的氢氧化钠、水合肼以及去离子水。

用到的主要设备包括玻璃反应釜、离子交换柱、马弗炉、中间槽等。

1.2 实验流程

根据物料情况，拟定了采用铂铑不分离方法处理铂铑漏板废料，工艺流程见图 1。

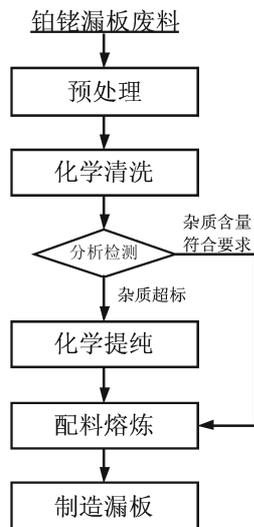


图 1 玻纤工业废旧铂铑漏板处理工艺流程

Fig.1 Flow diagram for the treatment of platinum-rhodium alloy bushing

2 结果与讨论

2.1 原料预处理

更换下来的玻纤漏板材料粘附着大量玻璃纤维和棱角锋利的块状玻璃，用物理法将玻璃与漏板仔细分离开。清理出的玻璃渣上沾有少量铂铑，并加入与漏板一起卸下的浇注料，回收铂、铑。

2.2 化学清洗

预处理后，漏板的漏嘴、边角等部位还有残余的玻璃，需要用化学试剂将玻璃选择性溶解，清除铂铑中残留的玻璃。

常用的化学清洗方法有氢氟酸清洗法和氢氧化钠熔融法^[4]。早期氢氟酸清洗法使用比较多，氢氟酸对玻璃的溶解性能较好，清洗效果很好，但氢氟酸对设备(金属、陶瓷等)腐蚀严重，对环境及操作工人危害大，现在已经很少使用，改用熔融的氢氧化钠清除铂铑合金上残留的玻璃。氢氧化钠熔融法操作比较简单，对设备腐蚀小，对铂铑合金呈惰性，而玻璃清洗很彻底，过程中主要反应如下：



废旧漏板经过碱熔融处理后再用稀酸清洗，得到比较纯净的铂铑合金，取样分析，如杂质含量符合玻纤漏板要求即可重新熔炼制造成新的漏板。

通常，铂铑合金中小量的 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 SiO_2 不会影响漏板的制造和使用，但高温状态下微量的杂质如硅会与铂铑形成合金，影响铂铑合金的加工性能，轧制过程中容易出现裂纹，制成的漏板使用寿命也较短，所以，漏板循环使用 2~3 次后都必须经化学法再提纯，分离出铂铑合金中的杂质，如硅、铜、铁、镍等。

2.3 化学提纯

铂铑合金循环使用数次后，简单的清洗无法去除铂铑合金内部的杂质，必须采用化学法提纯。

铂铑合金的分离提纯方法较多，但工艺路线基本一致，可总结为：溶解→铂铑分离→制成 99.95% 海绵铂和 99.95% 铑粉^[4]。采用水解法分离铂、亚硝基络合法提纯铑，铂的收率能达到 98.5%，铑的回收率可达到 97%，但是存在着铂铑相互夹带、工艺流程复杂、加工周期长等缺点。

由于漏板是铂铑合金材料，最终还需要根据漏板的组成将铂、铑混合熔炼，因此作者提出了新的铂铑不分离工艺提纯铂铑合金。基本工艺为：溶解造液→离子交换→还原→配料熔炼→漏板制造。

2.3.1 溶解造液

经化学清洗后，得到铂铑合金重量为 152.383 kg。由于铂族金属化学稳定性强，而且漏板较厚，溶解速度慢，必须把铂铑合金轧制成薄片状，增加合金与溶液的接触面积，使溶解速度加快。薄片状的铂铑合金在玻璃反应釜中用王水溶解，然后加入盐酸赶硝。

2.3.2 离子交换

王水溶解过程中,部分硅也会进入溶液,通过调整酸度、浓度等条件,硅转化为沉淀,过滤除去。

溶液中铂、铑以络阴离子 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ 的形式存在,而贱金属以水合阳离子形式存在,如 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 等。通过离子交换,贱金属阳离子被阳离子树脂吸附,而 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ 阴离子不被吸附,达到贵贱金属分离的目的。需要注意的是随着条件的变化,部分贱金属会发生配体取代形成贱金属络阴离子^[7-8],形成的 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{FeCl}_3]$ 等贱金属络阴离子杂质不会被阳离子树脂吸附。在离子交换前通过改变条件,使这部分贱金属络阴离子再转化为阳离子。

一般情况下,铂族金属以络阴离子的形态存在于溶液中,因此阳离子交换是铂族金属与贱金属分离的重要手段。在溶液的酸度较低、Cl⁻的浓度也很低的情况下,部分铑会转化为铑水合阳离子: $[\text{RhCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 、 $[\text{RhCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 、 $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 。这些阳离子形态的铑水合物流经阳离子交换树脂时也会被树脂吸附,不仅降低了铑的回收率,而且挤占了树脂吸附贱金属离子的容量,使树脂吸附贱金属离子的能力下降。因此,铑水合阳离子在铑的分离提纯中是一种有害的物质,应尽量避免它的生成。

实际生产中控制交换溶液的pH=0.5~1.5,铂铑总浓度为40~80 g/L,用强酸性阳离子交换树脂分离溶液中的贱金属杂质,交换速度为1~2 L/min,一次交换后,溶液用中间槽储存,体积为2700 L,组成如表1所示。

表1 交换后溶液成分分析表

Table 1 Composition of the solution after ion-exchange

元素	浓度/(g/L)	元素	浓度/(g/L)
Pt	50.23	Fe	0.0015
Rh	5.52	Cu	<0.001
Pb	<0.001	Mg	<0.001
Ca	<0.001	Si	<0.001
Al	<0.001	Si	<0.001

从溶液组成可以看出,经过离子交换后,溶液中贱金属元素含量很低,杂质去除很彻底。

交换柱用盐酸再生,再生液体积为620.0 L,其中铂、铑的浓度分别为:0.231 g/L和0.076 g/L。离子交换过程中,铂的直收率为99.89%,铑的直收率为99.68%,再生液用锌置换回收铂铑。

2.3.3 还原

除贱金属后得到纯净的铂铑溶液,调整pH值,用水合肼还原,得到铂铑混合金属粉末,用去离子水反复洗涤除去Na⁺,烘干。混合粉末盛于Al₂O₃坩埚中,1000℃灼烧2 h,使松散的铂铑粉粘结,体积缩小便于熔炼铸锭。烧结料重150.327 kg,取样分析,铂、铑含量分别为:90.09%、9.91%,铂的直收率为99.75%,铑的直收率为99.64%。根据漏板中铂铑金属比例加入纯铂或纯铑,熔炼铸锭,制造新的漏板。

3 结语

铂铑不分离技术提纯铂铑合金的工艺稳定可靠,贵研铂业股份有限公司采用此工艺处理了大量的玻纤漏板废料,取得了很好的经济效益。

(1) 废旧漏板中的铂铑合金可以经过清洗的重复利用2~3次,减少化学提纯造成的损耗,节约成本,同时能加快贵金属的周转,减少资金积压。

(2) 多次使用后,铂铑合金中杂质元素含量增加,影响铂铑合金的加工性能和漏板的使用性能,必须用化学法提纯。采用铂铑不分离的工艺比原有的铂铑分离工艺更快捷、经济,避免了铂铑分离的难题,减少了贵金属损耗的环节,铂铑的直收率可达到99.5%以上。

参考文献:

- [1] 张耀明,李巨白,姜肇中. 玻璃纤维与矿物棉全书[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [2] 陈松,张昆华,张吉明,等. 玻璃纤维工业用铂基漏板的结构、制造和发展[J]. 贵金属, 2010, 31(3): 70-77.
- [3] 王松泰. 从贵金属废料中分离提纯铂铑的工艺研究[D]. 上海: 上海大学, 2008.
- [4] 石长娟,梁允宜. 玻纤工业中铂铑金属的回收[J]. 玻璃纤维, 1981(3): 33-34.
- [5] 蒋朝军,王中茂. 氯化精炼提纯玻璃纤维用旧漏板铂铑合金方法: 中国, 201010284524[P]. 2010-09-17.
- [6] 张健. 铂铑合金电化学溶解工艺研究[J]. 稀有金属材料与工程, 1997, 26(4): 45-48.
- [7] Grant R A. The separation chemistry of rhodium and iridium[C]// USA: Precious Metals Recovery and Refining, Proceedings of a Seminar of the International Precious Metals Institute, 1989: 7-40.
- [8] 贺小塘,韩守礼,吴喜龙,等. 从铂-铑合金废料中回收铂铑的新工艺[J]. 贵金属, 2010, 31(3): 56-59.