

贵金属物料的溶解技术及进展

刘 杨, 范兴祥*, 董海刚, 赵家春, 陈家林, 周利民, 吴跃东, 付光强, 李博杰, 曾 睿
(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: 贵金属物料的溶解是贵金属分离提纯不可或缺的环节。现有贵金属物料溶解技术主要有常压酸溶、加压酸溶、活化溶解、电化学溶解、氯化溶解、碱熔等技术, 但存在溶解周期长、试剂消耗量大、能耗高、操作过程复杂、返料多、环境污染严重和溶解效率低等缺点。因此, 开发一种贵金属物料的高效清洁溶解技术一直是科研人员研究的重点。虽然目前已研发出一些高效清洁溶解技术, 但大多数尚处在实验室研究阶段, 且处理规模小、工业化应用难度大。综述了当前贵金属物料的溶解技术研究进展及其优缺点, 并对今后贵金属溶解技术的发展动态进行了展望。

关键词: 有色金属冶金; 贵金属; 溶解技术; 进展; 高效清洁

中图分类号: TF837 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)04-0065-08

Dissolving Techniques of Precious Metal Materials and Their Development

LIU Yang, FAN Xingxiang*, DONG Haigang, ZHAO Jiachun, CHEN Jialin,
ZHOU Liming, WU Yuedong, FU Guangqiang, LI Bojie, ZENG Rui

(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: Dissolution of precious metals is one of indispensable steps for their following purification. The present dissolving techniques include atmospheric pressure-acid dissolution, high pressure-acid dissolution, active dissolution, electrochemical dissolution, chlorination dissolution, alkali fusion, etc. However, these techniques have some disadvantages, such as long period of dissolution, high consumption of acid and energy, complicated operations, a large number of retuning charge, severe environmental pollution and low efficiency of dissolution. Therefore, it is necessary to develop a new high efficiency and clean technique to dissolve precious metals. Although some high efficiency and clean dissolving techniques have been experimentally explored, they are still unacceptable for the large scale industrial application. In this article, the development of dissolving techniques for precious metals and their advantages and disadvantages are described and discussed. In addition, the development trend of the dissolving techniques in the future is also proposed.

Key words: nonferrous metallurgy; precious metals; dissolving techniques; development; high efficient and clean

贵金属包括金、银、钯、铑、钼、钨、钽、铂 8 种元素, 是一组具有众多优异特性和重要用途的金属。铂族金属熔点高、强度大、电热性稳定、抗

电火花蚀耗性高、抗腐蚀性优良、高温抗氧化性能强、催化活性良好, 广泛应用于汽车尾气净化、化工、航空航天、玻纤、电子和电气工业等领域, 具

收稿日期: 2012-11-14

基金项目: 国家重点基础研究发展(973)计划项目(2012CB735501、2012CB724201)。

第一作者: 刘 杨, 男, 在读研究生, 研究方向: 稀贵金属高效富集技术。E-mail: 376300194@qq.com

*通讯作者: 范兴祥, 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 有色冶金新技术。E-mail: fanxingxiang@tom.com

有“工业维生素”之称^[1-2]。贵金属在能源、生态、环境、高新技术等方面的发展中都已显示出其必不可少和不可替代的作用,然而,铂族金属的储量稀少,目前世界铂族金属储量为 71000 t,其中南非铂族金属储量居世界首位,其次有俄罗斯、美国和加拿大,四国储量合计占世界总储量的约 99%^[3-6]。我国是一个铂族金属资源缺乏的国家,同时也是铂族金属资源消耗大国。虽然近年来我国铂族金属产量逐年增长,但远远不能满足国内消费需求。因此,贵金属二次资源的回收显得十分必要,而溶解作为贵金属回收的第一步显得极为重要。

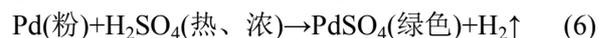
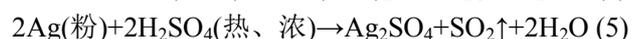
根据贵金属及其合金的存在状态、含量比例、活性的不同,其溶解方法分为直接酸溶法和预处理溶解法,其中直接酸溶法分为硫酸溶解法、硝酸溶解法、混合酸溶解法、氯化溶解法、热压溶解法、电化学溶解法、微波溶解法等;预处理溶解法分为合金化-活化溶解、金属蒸汽法、中温熔融法等。

1 直接酸溶法

直接酸溶解法是指在一定条件或特殊设备下将贵金属及其合金用酸直接溶解,再根据贵金属物理化学性质的差异实现贵金属分离提纯。其中银、钯、铂、金、钨等在一定的条件下可直接溶于硫酸、硝酸和王水等酸溶液中,而铑、铱、钌则很难溶解。

1.1 硫酸、硝酸溶解法

银和钯可直接溶于热的浓硫酸或硝酸中并转化为相应的盐溶液,再与其它的不溶贵金属分离,因此可用硫酸或硝酸处理含有银、钯或银钯合金废料。其主要溶解反应为^[7]:

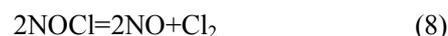


此类方法操作简单,对银、钯溶解非常有效,但试剂消耗量、环境污染大。

1.2 混合酸溶剂溶解法

混合酸种类很多,有王水、盐酸+双氧水、次氯酸钠+双氧水等,其中王水在贵金属及其合金的溶解中运用最为广泛。

王水由硝酸和盐酸按 1:3 的体积比混合配制,在配制过程中发生的主要化学反应^[7]:



由式(7)和(8)可知,在王水中含有硝酸、氯分子和氯化亚硝酰等一系列强氧化剂,同时还有高浓度的氯离子,故王水的氧化能力比硝酸强。如铂、金等惰性金属不溶于浓硝酸,而能溶解于王水,主要是由于王水中的氯化亚硝酰(NOCl)等比浓硝酸的氧化能力更强,可使金和铂等惰性金属失去电子而被氧化。此外,高浓度的氯离子与其他金属离子可形成稳定的络离子,如 $[\text{AuCl}_4]^-$ 或 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$,使金或铂的电极电位减小,从而有利于反应向金属溶解的方向进行。

王水溶解法的工艺流程是先将物料放入容器,按 3:1 比例注入工业盐酸与硝酸,在一定温度下将贵金属溶解。王水溶解贵金属后需对溶液赶硝,以减小亚硝酰化合物对后续分离提取贵金属的影响。其操作是待贵金属物料基本溶完,浓缩至溶液呈浆稠状、液面呈皱纹状时,对溶液进行赶硝:先加入冷水、后加入盐酸,重复操作 3~5 次,直到黄色气体消失为止。赶硝完成后蒸干反应物至一定体积即可停止加热,然后再分液,做进一步处理。王水溶解贵金属具有操作过程冗长,酸浪费严重,环境污染大等缺点,故此法难以处理大批量的贵金属物料。

Marinhova R S 等^[8]以含铂废催化剂(Pt 和 PtSnIn/Al₂O₃)为原料回收金属铂,其具体做法是将废催化剂置于 500℃下焙烧 5 h 除去废催化剂中的积碳,将燃烧产物加入现配王水在温度为 75℃下溶解,在溶解过程中控制好温度等条件减少铝氧化物的溶解,金属铂及其化合物完全溶解于王水,再用溶剂萃取的方法将铂络合物萃取出来,萃取出的铂络合物用硫代硫酸钠沉淀,将沉淀烘干,用镁置换出金属铂黑,铂的溶解率为 100%,综合回收率为 99.9%。巴西炼油厂目前用此湿法工艺回收铂废催化剂中的金属铂。

Luxton T P 等^[9]对钌的氧化溶解进行了研究,原料主要以 RuO₂·10H₂O 和 RuO₂ 的形式存在,其表面为光亮色,先将钌氧化物在 300~500℃下焙烧将结合水除去,再用盐酸、NaOH 溶液、草酸或有机酸等对其进行溶解。经试验得出,钌氧化物不溶于盐酸,微溶于 NaOH 溶液,但将其与草酸和有机酸以一定比例配比混合则可溶解,具体条件是:在 1 个标准大气压下,加入 0.01 mol/L 的 NaCl 溶液 350 mL,再分别加入 5 mmol/L 的草酸(C₂O₄H₂)和抗坏血酸(C₆H₈O₆),调节 pH=3,通入氮气以赶走 CO₂,

搅拌速度保持在 300 r/min, 24 h 为一个周期。在溶液 pH=3 时, 将钌氧化物还原溶解于草酸。其溶解原理是还原过程中降低了钌氧化物的结合能, 使其溶于草酸。

张蕾等^[10]采用自制高效溶剂 R101 溶解铑, 具体操作是向单口烧瓶中加入 1 g 铑粉, 加入复合溶剂 R101(由无机酸类和引发剂组成)50 mL, 缓慢加热保持回流 2 h, 待金属完全溶解后, 转入旋转蒸发仪中, 将溶剂蒸出回收循环使用。将剩下的少量液体放入 50℃ 真空干燥箱, 干燥 48 h, 得到黑红色固体粉末 2.5587 g, 主要成分为三氯化铑。该方法属利用无机酸对铑进行溶解。

1.3 氯化溶解法

氯化溶解法^[11-14]是将贵金属物料置于 NaCl 溶液或稀酸(盐酸或硫酸)溶液中, 在一定温度、压力条件下通入氯气, 使贵金属及其合金溶解。氯气的通入提高了浸出液的电位, 且极大地增强了溶液的氧化性, 故能使贵金属及其合金物料得到有效溶解。目前世界上多数贵金属精炼和二次资源回收企业均采用此法来溶解贵金属及其合金废料。

文献[14]报道了采用氯化溶解法对铑物料进行溶解, 将铑物料和按一定比例添加的氯化钠置于密闭容器中, 通入氯气进行分段氯化, 第一段氯化温度 500℃ 左右, 恒温 2 h, 第二段氯化温度 700℃, 恒温 30 min, 使铑物料转化为氯铑酸钠, 再溶解于盐酸中, 铑的一次转化率为 72%~76%。

此法的优点是可以处理大批量贵金属废料, 操作过程简单, 可代替王水溶解贵金属及其合金废料。缺点是由于氯气具有毒性, 操作危险性大, 对环境污染大, 故此法对设备密闭性能要求高, 且必须对尾气处理。

1.4 热压溶解法

热压溶解法^[15-17]是将贵金属试料与溶剂(酸性氧化剂)一起密闭于容器中, 将试料在高温、加压条件下溶解贵金属的过程。

赵家春等^[18]将贵金属物料按一定比例与酸液和氧化剂混合调浆置于特制压力容器中, 控制温度在 160~300℃, 氧气分压为 0~3.0 MPa, 反应时间为 1~8 h, 在高温高压下将贵金属铑物料快速溶解并获得酸性铑溶液, 溶解率大于 98%。直收率大于 99%。

此法的特点主要是溶剂选择范围大、溶剂损耗少、溶解效率高、环境友好等优点, 但对设备要求高, 需要密闭高温高压耐腐蚀反应器, 溶解周期长, 试样的物理状态及性质对溶解影响很大, 仅适宜于

处理分散度大、粒度细的物料, 对大颗粒物料需预先进行碎化处理。

1.5 电化学溶解法

电化学溶解^[19-24, 26]是将贵金属及其合金物料作为阳极, 用酸性或碱溶液作为电解质, 然后通电将物料进行溶解的方法。电化学溶解主要是探究各种因素对贵金属溶解速率的影响, 贵金属及其合金废料的溶解速度由物料的种类、电解质溶液种类及浓度、电解槽电压、电流密度、电极有效面积、电极间距离等因素决定。

1.5.1 直流电化学溶解

直流电化学溶解^[7]是将贵金属合金废料作为阳极, 通入直流电将其进行电解。根据贵贱金属的电极电位的不同, 可以通过对电解槽电压的控制, 使贵金属以生成配位离子的方式选择性或全部溶解进入溶液, 从而达到分离贵金属的目的。

Hsu M 等^[25]以 Co-Ru 合金为原料, 采用直流电化学溶解方法对其进行溶解, 具体做法是称取 Co-Ru 合金(质量分数 50%Co-50%Ru)20 g 作为阳极, 电解液为 75%硫酸, 在电解液中加入 5%氯化钠后通电电解(9 A), 电解 4 h 后取出未溶解合金、烘干称量, 经计算得出, 合金电解速率为 2.9 g/h, 贵金属电化学溶解率为 63%。

此方法与交流电相比设备简单、操作简便; 但对硫酸和氯化钠的配比要求严格, 且合金溶解时, 易在阳极表面生成氧化物薄膜产生钝化而阻止物料继续溶解, 因此不适合于大批量溶解贵金属物料。

1.5.2 交流电化学溶解法

交流电化学溶解^[21]装置和直流电化学溶解装置大致一样, 区别是通入交流电, 电极棒交替做阳极, 对贵金属物料进行溶解。此法与直流电化学溶解相比具有诸多优势, 如: 不需要电流转换器, 有效防止了生成的氧化物钝化阳极表面, 操作过程得到了简化, 且溶解效率得到极大提高。此法可用于处理各种贵金属及其合金物料。

张健^[27]对铂铑合金废料进行电化学溶解工艺探究实验, 选取 PtRh10 合金进行交流电化学溶解, 得出最佳溶解工艺条件为: 电流密度 180 mA/cm², 盐酸浓度 8 mol/L, 过氧化氢加入量 6 mL/h, 温度 75℃。Benke G 等^[28]以纯度为 99.9%的金属铂块为原料进行电化学溶解探究实验, 其工艺条件为: 电解液(盐酸)浓度 25%~30%, 电解温度 40~50℃, 电压控制在 1.88~3.05 V, 电流密度控制在几千到 2 A/m², 但根据具体实际需要制定电流密度。获得铑

最佳溶解速率为 $22.04 \text{ mg}/(\text{h}\cdot\text{cm}^2)$ ，对于细粒状或粉末状金属铂更易溶解。

Mitsushima S 等^[33]探究了铂在酸介质中的电化学溶解，分别考察了不同酸介质、温度、pH、密闭加压等对铂族溶解率的影响。其研究表明，温度越高，酸性越大，反应越剧烈，金属铂溶解率越大。但当温度升高，反应越剧烈， HClO_4 分解越快，酸性降低；当在密闭加压的酸性氧化性气氛下比在空气中或在氮气保护下金属铂的溶解率更高。其原理是先将金属铂氧化成铂(IV)氧化物，铂氧化物在酸性条件下有利于电解，在酸性氧化气氛下所发生的溶解反应为： $\text{PtO}_2 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Pt}(\text{OH})_3^+$ ，溶解反应焓大约为 25 kJ/mol 。故当温度为 25°C ， H_2SO_4 、 HClO_4 和 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 均为 1 mol/L ，铂的溶解率可达到 $3 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。

Péron J 等^[29]研究了金属铂溶解在密闭高电势电位下的不同价态铂离子迁移规律，阳极和阴极用高氟化离子交换树脂膜隔开，该膜对金属铂离子具有吸附作用，电解液为盐酸溶液和双氧水，接通电源电压，金属铂在阳极电解并以 Pt(II)、Pt(III) 的形式穿过高氟化离子交换树脂膜覆盖于阴极的表面，电极过程中双氧水把部分 Pt(II) 氧化成 Pt(IV)，阴极电解生成氢气，阳极同时伴随着氧气产生，当氧气分压比氢气分压高时，铂离子则围绕在自身电极周围，阻止金属铂的电解；当氢分压高时，铂离子则通过树脂薄膜向阴极扩散，有利于金属铂的电解；当氢分压和氧分压平衡时，铂离子则被吸附在树脂膜中间。

国外大量文献^[20-22, 30-33]研究了从铂、钯、铑等废催化剂或贵金属燃料电池中通过电化学溶解回收贵金属，其主要考察了溶解温度、电解材料粗糙程度、交流电频率、电流密度、酸浓度等对贵金属溶解的影响。结果表明，电解材料越光滑、比表面越大，越有利于电解；酸浓度越大，贵金属物料溶解率越高；电流密度越大，贵金属溶解率越高，但当电流密度过大，电解槽中会出现火花和相应的气体，设备腐蚀严重，降低电化学过程的稳定性。其中金属铂主要以正四价的形式和卤素、氢氧根、硝基的离子形成多种铂络合物，金属钯主要以正二价的形式和卤素、氢氧根、硝基的离子形成多种钯络合物；铑主要以正三价的形式和卤素、氰化物、硝酸根离子等形成多种络合物，常见的铑络合物有三价铑的氯化物，溶液呈玫红色，在溶液中化学性质稳定。

电化学溶解操作简单，不需赶硝作业，不污染

铂铑溶解液，不易引入新的杂质，不仅消除了合金的还原沉积现象，还对克服阳极钝化，提高合金的溶解速度起到了显著作用。但该法处理量小，目前设备达不到工业化应用要求，故实际应用有局限性。

1.6 微波加压溶解法

微波加热溶解^[34-40]是将贵金属物料和溶剂放在密闭的容器中对其进行微波加热，在高温高压下对贵金属物料进行溶解的一种新型方法。其特点是加热速率快，物料受热均匀，压力便于控制。

朱利亚等^[41-42]用微波消解贵金属与常规法溶解贵金属速率作了对比试验。第一组分别称取 0.10 g ，Rh 粉、Ir 粉， 0.20 g 贵金属富料， 2.0 g 浮选精矿， 10.0 g 氰化渣于不同微波罐中，加入 20 (或 30) mL $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$ (3+1) 或 HCl-HNO_3 (3+1)，密闭；第二组分别称取 410 g 铂砂矿、钨铀矿于瓷坩埚中，于马弗炉中碎化，用 HCl 浸取。残渣置于微波消化罐中，加入 20 mL HCl-HNO_3 (3+1)，密闭。将其于各自所需功率、时间、温度、压力条件下进行溶解，结果表明在微波中贵金属的溶解速率要比在常规方法下溶解速率平均快 25 倍左右。

董海刚等^[43]在一种难溶贵金属铑物料高效溶解的方法中用微波消解铑粉：将铑物料按比例与酸和氧化剂混合，其中铑物料:酸:氧化剂 = 1:30:10 (或 5) 装入全密闭耐腐蚀、耐高温、耐压反应器中，将反应器置于微波工作平台中并设定微波功率，在溶解温度 $160\sim 260^\circ\text{C}$ ，溶解压力 3 MPa ，溶解时间 $30\sim 60 \text{ min}$ 的条件下，通过微波辅助溶解，可获得铑溶液，铑的溶解率大于 98% ，回收率大于 99% 。

该方法具有流程短，溶解周期短，效率高，成本低，清洁无污染等优点。但是处理量小，还不适合工业化生产，有待进一步研究。

2 预处理溶解法

2.1 合金化-活化溶解

合金化活化溶解^[7]是将贵金属及其合金与活泼金属在一定温度下熔融形成合金状，再用强氧化性酸溶解的方法，用于活化贵金属的活泼金属有锌、铝、铁、锡等及其合金。针对难溶的贵金属物料，如铑、钯、钌、铱及其合金，在王水或水溶液氯化法作用下均很难溶解，因此用活泼金属与其共熔活化成合金，使之成为高分散性、高活性、具有纳米粒度、易溶的金属状态，然后用稀盐酸或者稀硫酸溶解除去活泼金属，再用王水或水溶液氯化溶解获

得高浓度贵金属溶液^[44], 如将铑活化制取三氯化铑, 已有大量报道^[45-48]。

张邦安等^[49]等从废铑坩埚提纯铑工艺研究实验中分别用锡、锌、铝进行活化溶解, 得出碎化效果为 Al>Zn>Sn。锡活化溶解效果最差, 主要是因为活化后用盐酸溶解锡的效果不好, 增加了后续分离回收铑的难度; 锌在 800℃时已开始大量挥发, 因此活化效果不好, 需在其表面加一层覆盖剂防止其挥发; 铝的熔点适中, 且价格不高, 三者中铝的活化溶解综合效果最好。用铝丝作碎化剂时, 原料与铝的质量比为 1:(1.25~1.5), 温度 1000℃, 最后得出铑直收率为 91.16%, 总回收率为 99.29%。贺小塘等^[50]用铝活化溶解 Pt-Ir 合金废料, Pt-Ir 合金废料与铝质量比为 1:6, 利用中频炉将物料加热到 1300℃, 保温 30 min 后浇入在铁盘中自然冷却, 然后用盐酸溶解金属铝, 再用王水溶解高活性的铑铱粉末, 最后得到 Pt 的溶解率大于 99.8%, Ir 的溶解率大于 99.6%。

吴晓峰等^[51]以低品位难溶铑废料为原料, 提出以铁氧化物作为捕集剂和活化剂, 采用熔炼法富集活化低品位物料中的铑, 通过贵贱金属分离获得高活性贵金属精矿, 活性贵金属精矿采用稀王水溶液即可溶解难溶贵金属铑, 铑溶解率大于 99%。贺小塘等^[46]以含铑废催化剂为试料, 用铝作为活化捕集剂, 将其混合焙烧, 然后再用稀酸将贱金属溶解并分离出高活性的贵金属, 再用王水溶解获得铑液, 铑的溶解率为 92.04%。

合金-碎化法对设备要求低、操作简单、溶解率高; 但是溶解周期长、能耗高、环境污染大, 且溶解过程中会引进新的杂质, 不易去除。

2.2 金属蒸气法

金属蒸气法^[52-54]是将熔沸点低的活泼性金属(如镁、锌、锡等)与贵金属物料混合置于密闭容器中, 在高温下使活泼金属以蒸汽的状态扩散到难溶贵金属物料中形成金属间化合物, 最后再用王水等强氧化性酸溶解的过程。该方法与合金化溶解贵金属原理相似, 都是将贱金属原子渗透到贵金属晶体结构中, 以破坏贵金属晶体结构, 增大其分散度, 使处理后的贵金属具有高分散性、高活性, 从而易溶于王水等氧化性酸中。此法主要用于处理难溶贵金属铑、铱物料。

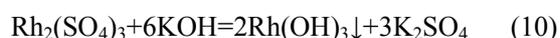
Park Jung-Chul^[55]用金属镁粉在真空加热条件下将铑粉活化, 获得镁铑金属间化合物, 然后用王水溶解。具体做法是将铑粉(500 mg)与镁粉(1 g, 270

μm)混合, 放入 SiO₂ 制反应器(外径 24 mm, 长 150 mm, 容积 50 mL)中, 抽真空(约 0.4 Pa)后, 在 500~800℃下焙烧 5 h, 使金属镁气化, 高温下镁蒸气与铑微粒充分接触, 形成金属间化合物, 待冷却后用盐酸浸出金属镁, 过滤, 再用王水在 60℃下溶解活性铑。最终获得高纯铑(约 99.2%), 回收率 87.79%~99.75%。

董海刚等^[56]用镁粉对贵金属物料进行活化溶解。将贵金属物料与金属镁粉按重量比 1:(2~3)混合后装入密闭反应器中, 抽真空, 密封并保持反应器内真空度为 0.4 Pa, 将反应器置于卧式管炉内, 在 700~800℃下焙烧 4~6 h, 使活性金属镁气化并与贵金属物料发生合金化反应, 然后用稀酸选择性浸出焙烧样品中的镁, 获得高活性贵金属物料, 再采用盐酸加氧化剂溶解活性贵金属物料, 获得含贵金属溶液。贵金属溶解率 99%, 回收率大于 99%。

2.3 中温熔融法

中温熔融法^[57]是将贵金属试料与氧化性钠盐混合, 再通入氯气, 加热到 300~800℃对其进行熔融, 待熔块冷却后用稀酸溶解, 便可以得到贵金属溶液。该方法主要是用于处理难溶贵金属铑铱物料。如铑与硫酸氢钾混合熔融, 其反应方程式^[58]为:



杨春吉^[58]将含铑物料中加入过量的硫酸氢钾, 置于搪瓷反应器中混合均匀, 缓慢升温至 500~600℃, 保温 2 h, 冷却后取出产物, 用稀硫酸溶解, 得到 Rh₂(SO₄)₃ 溶液, 铑液相回收率大于 98%。

该方法溶解周期长, 试剂损耗量大, 操作过程复杂, 需要反复溶解才能溶解完全, 且引入其他杂质离子, 所得水溶液仍需转变成氯配合物后才能进行进一步处理, 故目前很少采用此法进行贵金属物料溶解。

3 结语与展望

贵金属物料种类繁多、形态各异、品位低, 其溶解是贵金属回收的关键环节。不同贵金属物料溶解方法各不相同, 目前金、银、铂、钯物料的溶解技术相对成熟, 但钌、铑、铱、钨物料的溶解目前尚未有高效、清洁的溶解方法。且这些溶解方法都存在不同程度的问题, 主要是没有搞清贵金属溶解的根本理论。因此, 要解决贵金属溶解的根本问题,

就需要在对贵金属的性质进行了解和研究的基础上,找出贵金属溶解难度大的根本原因,并探寻适宜改善贵金属溶解过程的有效措施。因此,应加大对贵金属溶解技术的研发力度,开发新的高效清洁的贵金属物料溶解技术,提高贵金属物料溶解效率,并保证其直收率。在此基础上,开发具有规模化、工业化应用潜力的溶解新技术,实现贵金属物料的高效清洁溶解。笔者认为微波溶解和电化学溶解技术具有较大的发展潜力,因其具有环境污染较小、溶解速率快等特点,但目前仅处于实验室阶段,需进一步研究。总之,贵金属物料高效清洁的溶解新技术的研发及推广应用,是今后贵金属溶解技术发展的重要方向之一。

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: 289.
- [2] 黎鼎鑫, 王永录. 贵金属提取与精炼[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2003: 248.
- [3] 张莓. 世界铂族金属矿产资源及开发[EB/OL]. 资源网, [2009-09-30]. http://www.lrn.cn/invest/internationalres/200911t20091108_430682.htm.
- [4] 陈喜峰, 彭润民. 中国铂族金属资源形势分析及可持续发展对策探讨[J]. 矿产综合利用, 2007(2): 27-30.
Chen Xifeng, Peng Runmin. Analysis of platinum metals resources conditions and strategy for sustainable development of platinum metals industry in China[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2007(2): 27-30.
- [5] 汪云华, 吴晓峰, 童伟峰. 铂族金属催化剂回收技术及发展动态[J]. 贵金属, 2011, 32(1): 76-80.
Wang Yunhua, Wu Xiaofeng, Tong Weifeng. Present research status and developments on recycling technology of renewable resources of platinum group metals[J]. Precious Metals, 2011, 32(1): 76-80.
- [6] 陈景. 铂族金属冶金化学[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 19-25.
- [7] 王永录, 刘正华. 金、银及铂族金属再生回收[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2007: 122-141.
- [8] Marinhoa R S, Afonsoa J C, Waldemar J, et al. Recovery of platinum from spent catalysts by liquid-liquid extraction in chloride medium[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(3): 488-494.
- [9] Luxton T P, Eick M J, Scheckel K G. Characterization and dissolution properties of ruthenium oxides[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011(10): 2-10.
- [10] 张蕾, 唐应吉, 王振宇, 等. 氯化铑制备工艺及其催化性能研究[J]. 化学工程, 2011, 39(12): 73-74.
Zhang Lei, Tang Yingji, Wang Zhenyu, et al. Preparation of rhodium chloride and its catalytic performance[J]. Chemical Engineering, 2011, 39(12): 73-74.
- [11] Juodkazis K, Stalnicionis G, Ebeka B, et al. EQCM study of rhodium anodic dissolution in sulfuric acid[J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2002, 38(11): 1157-1162.
- [12] 彭红建, 谢佑卿. 金属铑的原子状态、物理性质和热力学性质的研究[J]. 稀有金属, 2007, 31(2): 206-211.
Peng Hongjian, Xie Youqing. Atomic states, physical properties and thermodynamic properties of rhodium[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007, 31(2) : 206-211.
- [13] Adams M, Liddell K, Holohan T. Hydrometallurgical processing of platreef flotation concentrate[J]. Minerals Engineering, 2011, 24(6): 545-550.
- [14] 潘永雄, 陆稼际, 朱兰芳. 用氯化法溶解不纯铑粉[J]. 仪表材料, 1984, 15(3): 77-83.
Pan Yongxiong, Lu Jiaji, Zhu Lanfang. The dissolution of impure rhodium powder by chloride method[J]. Instrument Materials, 1984, 15(3) : 77-83.
- [15] 黄焜. 加压氰化法提取铂族金属新工艺研究[D]. 昆明理工大学, 2004.
Huang Kun. The new process of extraction of platinum-group metals by pressure cyanide[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2004.
- [16] 孙竹贤. 含铂族金属物料加压溶解的新方法[J]. 金川科技, 2010(6): 91-95.
Sun Zhuxian. The new pressure dissolved methods of containing platinum group metals[J]. Jinchuan Science and Technology, 2010(6): 91-95.
- [17] Benguerel E, Demopoulos G, Harris P. Speciation and separation of rhodium(III) from chloride solutions: a critical review[J]. Hydrometallurgy, 1996, 40(2): 135-152.
- [18] 赵家春, 汪云华, 范兴祥, 等. 一种高纯铑物料快速溶解方法: 中国, CN101319278A[P]. 2008-07-21.
- [19] Styrkas A D, Styrkas D. Electrochemical dissolution of metals of the platinum group by alternating current[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1995, 25(6): 490-494.
- [20] Paul C J, Lim L L. Recovery of precious metals by an electrochemical deposition method[J]. Chemosphere, 2005, 60(10): 1384-1392.
- [21] Kim Lim, Chung Chul Goo, Sung Yong Wook, et al. Dissolution and migration of platinum after long-term

- operation of a polymer electrolyte fuel cell under various conditions[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 183(2): 524-532.
- [22] Yadav A P, Nishikata A, Tsuru T. Effect of halogen ions on platinum dissolution under potential cycling in 0.5 M H₂SO₄ solution[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(26): 7444-7452.
- [23] Liang Z X, Zhao T S, Xu J B. Stabilization of the Platinum-ruthenium electrocatalyst against the dissolution of ruthenium with the incorporation of gold[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 185(1): 166-170.
- [24] Łukaszewski M, Czerwiński A. Dissolution of noble metals and their alloys studied by electrochemical quartz crystal microbalance[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2006, 589(1): 38-45.
- [25] Hsu M, Wen Y. Method of electrochemical dissolution of ruthenium-cobalt-based alloy: EP, 2377955[P]. 2011-10-19.
- [26] 吕顺丰, 秦燕璜. 贵金属的电化学溶解方法: 中国, CN1579605A[P]. 2005-02-16.
- [27] 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.
Zhang Jian. Experimental study of the electrochemical dissolution of Pt-Rh alloys[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 1997, 26(4): 45-48.
- [28] Benke G, Gnot W. The Electrochemical dissolution of platinum[J]. *Hydrometallurgy*, 2002, 64(3): 205-208.
- [29] Péron Jennifer, Nedellec Yannig, Jones Deborah J. The effect of dissolution, migration and precipitation of platinum in nafion-based membrane electrode assemblies during fuel cell operation at high potential[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 185(2): 1209-1217.
- [30] Gögy Inzelt, Balázs Berkes, ákos Kriston. Temperature dependence of two types of dissolution of platinum in acid media[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(16): 4742-4749.
- [31] Bakos I, Szabo S. Electrochemical adsorption of rhodium on platinum[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, 547(1): 103-107.
- [32] Marie-Celine C, Didier M, Jean-Pierrt P. Electrochemical process for recovering metallic rhodium from aqueous solutions of spent catalysts: USA, US4795538[P]. 1989-01-03.
- [33] Mitsushima S, Koizumi Y, Uzuka S. Dissolution of platinum in acidic media[J]. *Electrochimical Acta*, 2008, 54(2): 455-460.
- [34] 薛光, 于永江, 邬旭然, 等. 微波加热技术在贵金属分析中的应用[J]. *黄金科学技术*, 2012, 20(4): 85-89.
Xue Guang, Yu Yongjiang, Wu Xuran, et al. Application of microwave heating technology in precious metals analysis[J]. *Gold Science and Technology*, 2012, 20(4): 85-89.
- [35] Boch K, Shuster M. Microwave-assisted digestion procedure for the determination of palladium in road dust[J]. *Anal Chim Acta*, 2002, 459(2): 257-2611.
- [36] 刘能生, 彭金辉, 张利波, 等. 微波技术在稀贵金属冶金中的研究应用进展[J]. *贵金属*, 2009, 30(4): 48-51.
Liu Nengsheng, Peng Jinhui, Zhang Libo, et al. Development of the investigation and application of microwave technology in rare and precious metals metallurgy[J]. *Precious Metals*, 2009, 30(4): 48-51.
- [37] 张文朴. 微波在稀贵金属冶金中的应用研究进展[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2008, 36(2): 9-15.
Zhang Wenpu. The latest development of microwave application in rare and noble metal metallurgy[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2008, 36(2): 9-15.
- [38] 冯建华, 兰新哲, 宋永辉, 等. 微波辅助技术在湿法冶金中的应用[J]. *湿法冶金*, 2008, 27(4): 211-215.
Feng Jianhua, Lan Xinzhe, Song Yonghui. Application of microwave-assisted technique in hydrometallurgy[J]. *Hydrometallurgy*, 2008, 27(4): 211-215.
- [39] Djingova R, Heidenveich H, Kovacheva P, et al. On the determination of platinum group elements in environmental materials by inductively coupled plasma mass spectrometry and microwave digestion[J]. *Anal Chim Acta*, 2003, 489(2): 245-2491.
- [40] Wang Shixing, Peng Jinhui, Chen Anran, et al. Progress in microwave technology applied to the recovery of precious metals from secondary resources[J]. *Precious Metals*, 2012, 33(S1): 33-39.
- [41] 朱利亚, 杨光宇, 李楷中, 等. 微波消解技术在分析难溶物料铑、铱粉的应用[J]. *贵金属*, 2008, 29(1): 40-47.
Zhu Liya, Yang Guangyu, Li Kaizhong, et al. Application of microwave closed digestion technique in the treatment of difficultly dissolved Rh, Ir powders and their samples[J]. *Precious Metals*, 2008, 29(1): 40-47.
- [42] 朱利亚, 胡秋芬, 刘云, 等. 微波消解技术在分析难处理贵金属及其物质中铑、铱、铂、钯的研究与应用[J]. *冶金分析*, 2005, 25(5): 11-14.
Zhu Liya, Hu Qiufen, Liu Yun, et al. Research and application of microwave-assisted digestion technique for

- analysis of Rh, Ir, Pt, Pd in difficultly decomposed precious metals and their materials[J]. *Metallurgical Analysis*, 2005, 25(5): 11-14.
- [43] 董海刚, 王云华, 范兴祥, 等. 一种难溶贵金属铑物料高效溶解的方法: 中国, CN102181659A[P]. 2011-09-14.
- [44] 钱东强, 刘时杰. 低品位及难处理贵金属物料的富集活化溶解方法: 中国, CN1136595[P]. 1996-03-06.
- [45] 吕顺丰, 张秀英, 吴秀香, 等. 一种三氯化铑的制备方法: 中国, CN101100756A[P]. 2008-01-09.
- [46] He Xiaotang, Wang Huan, Wu Xilong, et al. Study on the recovery of rhodium from spent organic rhodium catalysts of acetic acid industry using pyrometallurgical process[J]. *Precious Metals*, 2012, 33(S1): 24-27.
- [47] 文永忠, 潘丽娟, 张之翔, 等. 一种三氯化铑的制备方法: 中国, CN101503220A[P]. 2009-08-12.
- [48] Liu Jun, Yu Haibin, Li Jixia, et al. Technical progress on recovery and preparation of rhodium trichloride from the spent rhodium catalyst waste[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2010, 29(1): 566-572.
- [49] 张邦安, 李富荣. 废铑坩埚提纯铑工艺研究[J]. *中国资源综合利用*, 2006, 24(10): 5-9.
Zhang Bang'an, Li Furong. Technological study on purification of iridium from waste iridium crucible[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2006, 24(10): 5-9.
- [50] 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.
- [51] He Xiaotang, Han Shouli, Wu Xilong, et al. A new technology for recovery Pt and Ir from Pt-Ir alloy scrap[J]. *Precious Metals*, 2010, 31(3): 56-59.
- [52] Wu Xiaofeng, Dong Haigang, Tong Weifeng, et al. High efficient enrichment and activated dissolution of refractory low grade Rh-containing material[J]. *Precious Metals*, 2012, 33(S1): 40-44.
- [53] 郭廷杰. 铂族金属的气相处理回收法[J]. *再生资源*, 2007(6): 30-32.
Guo Tingjie. Recycling methods of platinum group metal by gaseous phase treatment[J]. *Renewable Resources*, 2007(6): 30-32.
- [54] Kayanuma Y, Okabe T H, Mitsuda Y, et al. New recovery process for rhodium using metal vapor[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 365(1/2): 212-220.
- [55] Kayanuma Y, Okabe T H, Maeda M. Metal vapor treatment for enhancing the dissolution of platinum group metals from automotive catalyst scrap[J]. *Metall Mater Trans B*, 2004, 35(5): 817-824.
- [56] Park J C. Purification and recovery of rhodium metal by the formation of intermetallic compounds[J]. *Notes*, 2008, 29(9): 1787.
- [57] 董海刚, 王云华, 范兴祥, 等. 一种贵金属物料溶解的方法: 中国, CN102212704A[P]. 2011-10-12.
- [58] 余建明. 关于铑铱富集和分离[J]. *贵金属*, 1993, 14(2): 59-65.
Yu Jianming. Enrichment and separation of rhodium and iridium[J]. *Precious Metals*, 1993, 14(2): 59-65.
- [59] 杨春吉. 从废铑催化剂中提取铑粉[J]. *贵金属*, 2002, 23(4): 6-8.
Yang Chunji. Extraction of rhodium from spent catalyst rhodium powder[J]. *Precious Metals*, 2002, 23(4): 6-8.