

废贵金属催化剂中铑回收工艺研究进展

李永敏¹, 焦向东^{1*}, 卢新宁²

(1. 江西汉氏铂业有限公司, 江西 上饶 335500; 2. 赣南师范学院, 江西 赣州 341000)

摘 要: 综述了废贵金属催化剂中铑的回收、富集及精炼工艺, 对铑回收技术发展前景进行了展望。

关键词: 有色金属冶金; 废贵金属催化剂; 铑; 回收

中图分类号: TF837 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)S1-0042-03

Research Progress of Rh Recovery Techniques from Spent Precious Metals Catalyst

LI Yongmin¹, JIAO Xiangdong^{1*}, LU Xinning²

(1. Jiangxi Hanshi Platinum Co. Ltd., Shangrao, Jiangxi 335500, China;

2. Gannan Normal University, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: The cycling, enrichment and refining process of spent rhodium catalyst was reviewed, the advancement of domestic rhodium recovery technology development was forecasted.

Key words: nonferrous metallurgy; spent precious metals catalyst; Rh; recovery

铂族金属中的铑具有独特的物理和化学特性, 特别是具有高催化活性和高选择性, 因而广泛应用于石油工业催化剂, 汽车三元尾气净化剂, 催化加氢, 甲醇羰基化, 烯烃的氢甲酰化等方面, 目前市场需求量很大^[1]。但是铑在地壳中含量少, 分离提纯比较困难; 国内铑的矿产资源匮乏, 二次回收并重新利用技术还不成熟, 主要以进口为主, 因此极大限制了国内生产企业获得货源的可能性, 严重制约国内催化剂回收企业的发展。如果大力发展循环经济, 从废料中高效提纯加以再利用, 对于扩大贵金属资源规模, 提高贵金属自供保障以满足市场的高增长需求, 在经济发展、科研、环保等领域都有重要意义。本文主要论述铑的二次回收技术进展, 介绍从废铑催化剂中回收铑的方法, 并对铑回收的发展前景进行展望。

1 贵金属铑回收

1.1 废铑催化剂处理

废铑主要来源于汽车排气催化剂, 石油工业催

化剂, 玻璃玻纤工业, 镀层等的废渣废液。铑的分离、提取技术比较复杂, 废料的再生回收工艺流程长、技术条件要求较高。依据废料的不同形态及性质, 回收技术不尽相同。催化剂中金属铑的回收方法可分为湿法和火法两大类^[2-3]。湿法回收铑包括萃取法、沉淀法、氧化蒸馏法、洗涤法、吸附分离法、化学活化法等^[4-6]。回收铑的方法有各自的优点和缺点, 要根据不同的废催化剂采用不同的方法进行回收, 将几种工艺方法联合起来进行回收或者改进方法和创建新的方法, 使催化剂中贵金属回收率提高。

1.2 废铑催化剂预处理

目前, 工业使用的铑催化剂主要是以活性炭、氧化铝等为载体的负载型以及一些可溶性均相催化剂。废铑催化剂中含有大量难溶固体类、有机磷、硫类杂质, 束缚着铑的分离析出, 若不予以去除将会造成回收铑工艺难以进行, 故首先要对废催化剂进行预处理。将废铑催化剂与 IA 或 IIA 族元素的碱性化合物混合, 高温焙烧, 除去表面的有机物和积炭, 然后加入无机酸和氧化剂进行消解, 再用碱调节溶液 pH 值, 得到水合氧化铑沉淀, 再加盐酸溶

收稿日期: 2014-07-17

第一作者: 李永敏, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属的绿色综合利用。E-mail: hans001@yeah.net

*通讯作者: 焦向东, 男, 工程师, 研究方向: 工业催化剂开发及贵金属回收。E-mail: jiaoxiangdong1982@126.com

解可得到氯化铑溶液, 经离子交换树脂除去贱金属杂质, 经过重结晶得到高纯度水合氯化铑。张保颖等^[7]对废铑催化剂回收过程中预处理工艺进行了详细研究, 通过将定量的废铑催化剂与定量的添加剂在坩埚中均匀混合, 在一定的程序升温条件下于电阻炉中进行焙烧, 冷却后将焙烧残渣研细得到铑灰, 并将所得铑灰用盐酸进行溶解, 铑的液相回收率可达到 96.5%。

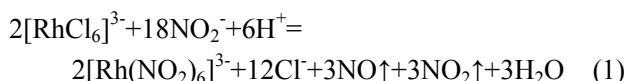
2 铑的提纯

2.1 沉淀洗涤法

沉淀法是提纯铑的经典方法, 其采用水解沉淀或者化学试剂沉淀回收铑。先将失活的催化剂用氧化蒸馏法浓缩, 使铑的质量分数为 0.1%~7.0%, 加入氧气或者氧化剂氧化 10~20 h, 然后进行沉淀反应。洗涤法主要针对外部中毒而导致铑催化剂失活的一种方法, 此方法是除去引起催化剂中毒的物质, 从而提高催化剂的活性, 对于催化剂内部失活不起活化作用。在失活溶液中加入一种物质与引起催化剂中毒物质反应, 从而除去该物质。例如由酸引起中毒的催化剂主要用碱洗, 碱可以是碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、氨水、叔烷醇胺等^[8], 用碱洗后, 再用水洗去多余的碱。

2.2 亚硝酸钠配合法

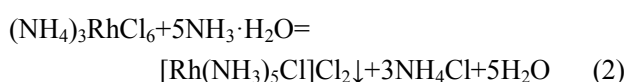
由维切尔斯等^[9]提出的亚硝酸钠配合法是将预处理过主要为氯铑酸溶液的铑催化剂, 通过 NaNO_2 配合可有效除去铑中贱金属杂质。



操作中用于配合的料液的铑浓度应控制在 50 g/L 左右, 常压控制温度在 80~90℃, pH 值 1~1.5, 搅拌下加入固体 NaNO_2 , 氯铑酸离子可很快转化为可溶性亚硝基铑离子, 之后用 $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{NaOH}=3:1$ 的溶液调整 pH 值, 煮沸 30~60 min, 使贱金属转化为氢氧化物沉淀, 从而达到与铑分离的目的。

2.3 氨化法

由别别汀斯基等^[10]提出的氨化法是将氯铑酸溶液中加入过量的氨水, 发生如下反应:



生成的 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 沉淀过滤后, 用氯化钠溶液洗涤, 溶于 NaOH 溶液中, 用盐酸酸化并用硝酸处理, 使铑转变成 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ 的溶液, 将

此溶液浓缩赶硝转变成铑氯配合物后, 煅烧后用稀王水蒸煮溶去一些可溶性杂质, 然后氢气还原得到高纯度铑。

2.4 离子交换与吸附法

离子交换工艺吸附回收废催化剂中的铑, 由于分离效率高、设备与操作简单、树脂与吸附剂可再生和反复使用, 且环境污染少, 是一种“绿色提取”技术, 因此它是一种应用广泛和重要的分离富集方法, 在贵金属分离中的应用越来越受到人们的重视。有专利^[12]报道向铑-膦络合物催化剂和高沸点有机蒸馏残渣的混合物中加入碳酸盐和硅酸镁等选择性吸附材料, 用苯或者甲苯洗除高沸点蒸馏残渣, 再用含少量膦的甲醇或四氢呋喃等极性溶剂从吸附剂上溶出铑-膦络合物催化剂, 回收效果很好。

2.5 氧化法

专利^[11]介绍了从含有贵金属的废催化剂中回收贵金属的方法。用含有双氧水、氢离子和氯离子的混合溶液对经过预处理的废催化剂进行浸取, 使贵金属组分以离子形态存在于混合溶液中, 最后对含有贵金属离子的混合溶液进行处理, 可以得到水溶性贵金属化合物。

2.6 萃取法

萃取工艺具有反应过程快, 分离效果好、回收率高等优点。主要以水溶性配位体, 如 TPP 的一硫化产物、二硫化产物、水溶性高聚物等, 或者用醛或醛的三聚物, 使铑催化剂萃取到水相中, 再用有机溶剂从水相中反萃取出活性铑催化剂。专利^[12]中描述: 氢甲酰化催化剂溶液在除去了醛类和烯烃之后, 剩余的高沸点物质和三苯基膦等混合物, 在水中被空气氧化可以得到一种水溶性的铑化合物, 这种水溶性化合物, 与甲苯或其它有机溶剂溶解的非水溶性三苯基膦混合后, 加入 C2~C8 羧酸, 在混有 CO 气体的高压釜中以一定的压力反应一段时间, 水相和油相分离, 可以从油相中得到被回收的铑化合物。近年来研究人员将萃取方法加以改进, 将废催化剂在萃取前进行氧化, 可提高萃取效率。马亮帮等^[13]研究了在加入氯化亚锡作为活化剂后 TOPO-乙酸乙酯体系萃取铑的能力, 一级萃取率可达 98% 以上, 而且分相速度快。

2.7 电解法

铑的电解工艺属于氧化还原反应。阴极的铑离子 (Ru^{3+}) 得到电子被还原为金属铑 (Ru), 同时还有氢离子被还原为氢原子, 结合生成氢气逸出。阳极氯离子 (Cl^-) 被氧化, 最后生成氯气逸出。电极反应为:



专利[14]介绍了从羰基合成反应废铑催化剂中回收铑的方法,即以碱金属或碱土金属的碳酸盐为添加剂,在 650~700℃下,将废催化剂残液焚烧灰化,剩余残渣再与熔融状态下的碱金属的酸式硫酸盐反应,生成可溶性的铑盐,然后采用电解技术将铑分离得到金属铑。

2.8 氢气还原法

为了得到高纯度铑粉,可将铑黑装入石英舟移入管式炉中,连接好进出气管,通入 N₂ 赶尽空气后接通 H₂,加热至 700℃恒温 2 h,冷却至 400~500℃,再换为 N₂ 通入,直至降至 100℃以下,停止通入通气。冷却至室温后取出,用 50%的盐酸煮洗,去离子水洗至中性,真空烘干,可制的高纯度铑粉。

3 结论与展望

目前国内从废贵金属催化剂中回收铑的基本工艺还是以焚烧、酸碱溶解、沉淀法为主,工艺流程长、三废排放严重,而且回收率不高,需要不断开发新的回收技术提高贵金属资源的循环利用效率。

参考文献:

- [1] 韩守礼, 吴喜龙, 王欢, 等. 从汽车尾气废催化剂中回收铂族金属研究进展[J]. 矿冶, 2010, 19(2): 80-83.
Han S, Wu X, Wang S, et al. Research progress on platinum group metals recovery from spent automobile catalyst[J]. Mining and Metallurgy, 2010, 19(2): 80-83.
- [2] 坂本正治, 森知行, 坪井明男. 回收铑的方法: 中国, 1088269A[P]. 1994-06-22.
- [3] 周一康, 李关芳. 我国贵金属二次资源回收技术现状[J]. 稀有金属, 1998, 22(1): 63-66.
Zhou Y, Li G. Technological status of recovering precious metals from secondary resources in China[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1998, 22(1): 63-66.
- [4] 朱萍. 溶剂萃取法从贵金属废料液中分离回收贵金属的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2003.
- [5] 黎鼎鑫. 贵金属提取与精炼: 1 版[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 2000.
- [6] 白中育, 顾宝龙, 金美荣. 粗铑及含铑量高的合金废料的溶解与提纯: 中国, CN 87105623[P]. 1987-08-13.
- [7] 张保颖, 郎万中, 白玉洁, 等. 回收废铑催化剂的预处理工艺研究[J]. 上海师范大学学报: 自然科学版, 2011, 40(2): 174-178.
Zhang B, Lang W, Bai Y, et al. Pre-treatment process of the recovery of deteriorated rhodium catalyst[J]. Journal Of Shanghai Normal University: Natural Sciences, 2011, 40(2): 174-178.
- [8] Bryant D R, Babin J E, Nicholson J C, et al. Reactivation of hydroformylation catalysts: US 5183943[P]. 1992-02-02.
- [9] 兹发京采夫 O E. 金银及铂族金属精炼[M]. 徐广生, 林春梅, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1985.
- [10] 贵金属研究所五室. 纯铑光谱基体制备[J]. 贵金属, 1978, 12(1): 22-27.
- [11] 刘全杰, 孙万付, 杨军, 等. 一种从含有贵金属的废催化剂中回收贵金属的方法: 中国, 1448522A[P]. 2002-04-04.
- [12] Tomoyuki Mori, Masaki Takai, Tomohiko Inoue, et al. Process for preparing a rhodium complex solution and process producing an aldehyde: US, 5936130[P]. 1999-08-10.
- [13] 马亮帮, 范必威, 宁丽荣, 等. TOPO 活化-溶剂萃取技术分离铑的研究[J]. 稀有金属, 2006, 30(3): 358-362.
Ma L, Fan B, Ning L, et al. Separation of rhodium from aqueous solution with TOPO by activation-solvent extraction technology[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2006, 30(3): 358-362.
- [14] 杨春吉, 王桂芝, 李玉龙, 等. 一种从羰基合成反应废铑催化剂中回收铑的方法: 中国, 1414125A[P]. 2001-12-26.