

微波辅助高效溶解铑的研究

侯文明, 赵家春, 童伟锋, 杨海琼, 吴跃东, 李博捷, 董海刚*

(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: 铑的高效快速溶解是铂族金属冶金领域不可或缺的环节, 并且是公认的难题。微波具有热效应及非热效应的特点, 在微波辅助溶解下能够使溶解体系的温度、压力迅速提高并保持稳定; 同时微波作用可以降低溶解反应活化能, 提高了溶液体系中活性氯与铑的化学反应速度。采用微波辅助高效溶解工艺, 在王水浓度 50%、体系压力 4.0 MPa、溶解时间 120 min 的条件下, 铑的溶解率达到 99.5%。

关键词: 有色金属冶金; 微波; 加压溶解; 铑

中图分类号: TF837 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)03-0042-04

Study on Microwave Assisted High-efficiency Dissolution of Rhodium

HOU Wenming, ZHAO Jiachun, TONG Weifeng, YANG Haiqiong, WU Yuedong, LI Bojie, DONG Haigang*

(Kunming Institute of Precious Metals, State key Laboratory of Advanced Technology of Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: The high efficient and quick dissolution of rhodium is an indispensable part and a recognized problem in the field of rhodium metallurgy. Microwave has the characteristics of thermal effect and non-thermal effect. Temperature and pressure in the dissolution system are rapidly increased and remain stable under microwave assisted dissolution. Meanwhile, microwave effect can reduce the reaction activation energy, and improve the chemical reaction rate between active chlorine and rhodium in the solution system. Under the conditions of aqua regia concentration 50%, system pressure 4 MPa and dissolution time 120 min, the dissolution rate of rhodium is 99.5% by microwave assisted dissolution.

Key words: non-ferrous metallurgy; microwave; pressure dissolution; rhodium

铑的分离、提纯精炼过程首先需要将铑物料进行有效溶解, 使其转入溶液, 并以配合物状态存在, 然后进行分离、提纯, 以及用于铑化合物、有机化合物等的合成制备。铑的化学惰性很强, 用王水溶解数月也难溶解完全, 铑的高效快速溶解是贵金属冶金科技发展中的重要前沿技术和公认的难题^[1-2]。目前铑的溶解技术主要有: 中温氯化-溶解法、电化学溶解法、硫酸氢钠(钾)-稀酸溶解、预处理活化-溶解法等^[2-10]。以上方法各有优缺点, 有的方法已产业化, 有的还处于实验室研究阶段。

微波技术以其特有的加热形式和处理效果, 近年来得到人们广泛关注, 并逐步在实际中应用^[11]。微波通常是指频率在 3×10^8 至 3×10^{11} Hz 之间的电磁波, 不但具有热效应, 还有“非热效应”, 即化学效应和极化效应。化学效应能提高分子的扩散速率, 增加分子间碰撞几率。同时, 分子间碰撞的相对速率很高, 易于克服原子间的相互排斥力, 利于发生化学反应。我国在选矿、冶炼、材料等方面都开展了应用微波加热技术的研究^[12], 微波技术在冶金领域拥有一定技术优势, 展示出良好的发展前景。

收稿日期: 2015-12-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(51504106)。

第一作者: 侯文明, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属化学。E-mail: hwm@ipm.com.cn

*通讯作者: 董海刚, 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 稀贵金属冶金。E-mail: donghaigang0404@126.com

本研究针对铑的溶解,提出微波辅助高效溶解铑的工艺,重点研究溶解时间、王水浓度、体系压力对铑溶解率的影响。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

实验所用原料为铑质量分数>99.95%的铑粉,由昆明贵金属研究所提供,使用的试剂浓盐酸(36%)、浓硝酸(65%)、双氧水(30%)和氯酸钠均为市售分析纯试剂,实验用水为高纯水。

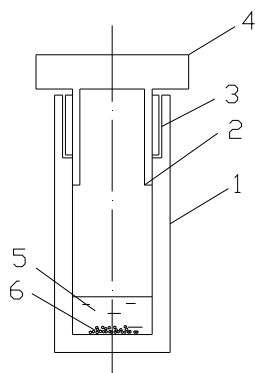
1.2 主要仪器

智能微波消解萃取系统(XT-9912型,上海新拓分析仪器科技有限公司);冷风机(XT-9700,上海新拓分析仪器科技有限公司);电感耦合等离子体发射光谱仪(5300DV型 ICP-AES,美国PE公司)。

1.3 实验方法

称取一定量(10 g)铑粉,放入微波专用溶解杯中,再配入适量王水,于XT-9912型智能微波设备系统中进行铑的溶解。反应终止后取出,用冷风机冷却后,过滤、定容,取样,取样用ICP-AES分析滤液中铑的含量,计算铑的溶解率。

图1为溶解杯结构示意图,本实验使用100 mL容积的溶解杯。实验所用智能微波设备溶解系统温度、压力分别通过中红外非接触式温度传感器、非接触压力传感器,实时扫描和监控溶液的真实温度、压力,并显示温度、压力变化曲线,微波输出功率为设备系统自动调节。



1. 溶解杯; 2. 密封环; 3. 泄压孔; 4. 杯盖; 5. 王水; 6. 铑粉

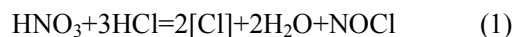
图1 微波溶解杯结构示意图

Fig.1 Structure diagram of dissolution cup in microwave equipment: 1. Dissolution cup; 2. Sealing ring; 3. Discharge hole; 4. Bowl cover; 5. Aqua regia; 6. Rhodium powder

2 结果与讨论

2.1 王水溶解铑的原理

采用王水溶解铑的过程主要有以下反应:



总的反应可以看成:



从反应式(1)~(5)可看出,在铑的溶解过程中起主要作用的是游离态的活性[Cl],它具有很高的氧化电位,能将铑氧化,与溶剂体系中的氯离子形成氯铑络合离子进入溶液,实现铑的溶解。在微波体系中铑的溶解受微波热效应及非热效应的协同影响^[1]。微波热效应可以使体系的温度、压力迅速提高并保持稳定,有利于铑的溶解。微波非热效应作用可以导致化学键的减弱,从而降低反应活化能,促进了各个分子/离子基团高速运动或转动,提高了溶液体系中活性氯与铑的化学反应速度,加速铑络合离子的形成,促进铑的溶解。

2.2 微波作用下体系压力随温度的变化

配制一定体积的王水于微波专用溶解杯中,置于微波设备内,开启微波,溶解杯内温度与压力的关系如图1所示。

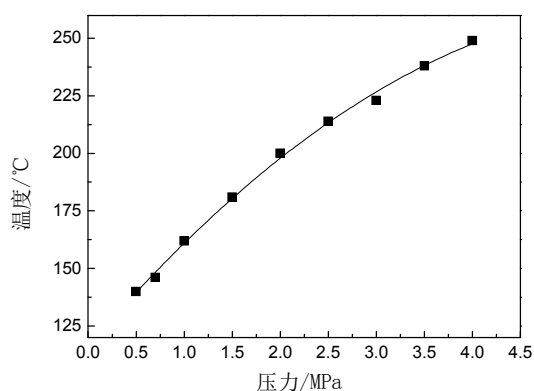


图2 温度与压力对应曲线

Fig.2 Curve of pressure and temperature

由图2可以看出,溶解杯内温度随着容器内压力的升高而直线上升。实验中所用微波系统功率为

自动调节, 升温升压很快, 当压力为 0.5 MPa 时, 温度已经达到了 140℃, 2.0 MPa 升至 198℃, 4.0 MPa 下为 247℃。

2.3 体系压力对铑溶解率的影响

在溶解时间 60 min, 王水浓度 50% 的条件下, 采用微波辅助溶解, 体系压力对铑溶解率的影响如图 3 所示。

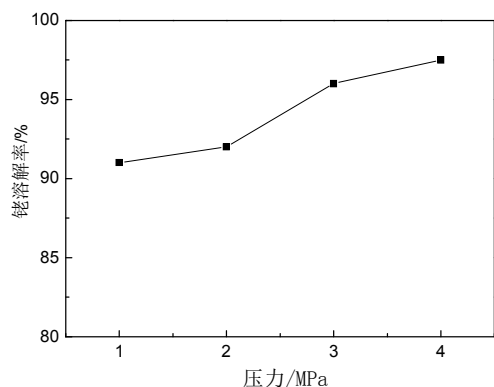


图 3 体系压力对铑的溶解率的影响

Fig.3 Effect of pressure on rhodium dissolution

由图 3 可以看出, 随着体系压力的增加, 铑的溶解率逐渐提高。当体系压力为 1 MPa 时, 铑的溶解率为 91.0%, 继续提高体系压力至 4.0 MPa, 铑的溶解率达到了 97.5%。这是因为王水的沸点随着体系压力升高而升高, 同时, 在高温下王水具有很高的氧化电势, 因此, 压力升高能得到更高的反应温度和氧化能力, 从而能有效加速铑的溶解。同时, 根据亨利定律, 液面上方某气体分压与该气体在溶液中的溶解度成正比, 因此增加压力使溶液中存在的游离态的[Cl]浓度升高, 提高了体系的氧化电位。

2.4 王水浓度对铑溶解率的影响

在体系压力 4.0 MPa, 溶解时间 60 min 的条件下, 采用微波辅助溶解, 研究了王水浓度对铑溶解率的影响, 结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出, 随着王水浓度的提高, 铑的溶解率逐渐增加。当王水浓度为 25% 时, 铑的溶解率 50.5%; 王水浓度增至 50%, 铑溶解率达到 97.5%; 随后继续提高王水浓度, 铑溶解率增幅不明显。这主要是因为王水浓度越高, 游离态活性[Cl]越高, 体系氧化能力则越强, 促进铑的溶解, 当浓度升高至一定程度后(>50%), 溶液体系中游离态[Cl]已经近于饱和状态, 铑的溶解率变化不明显。

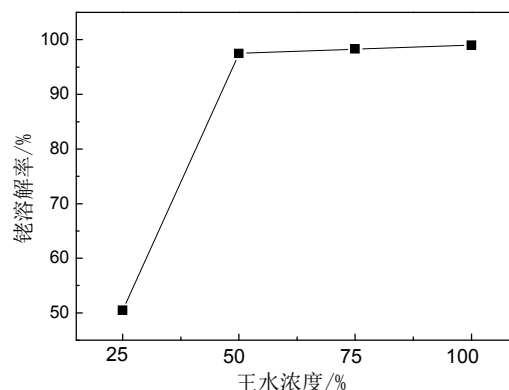


图 4 王水浓度对铑的溶解率的影响

Fig.4 Effect of aqua regia concentration on rhodium dissolution

2.5 溶解时间对铑溶解率的影响

在王水浓度 50%, 体系压力 4.0 MPa 的条件下, 铑的溶解率随时间的变化曲线如图 5 所示。

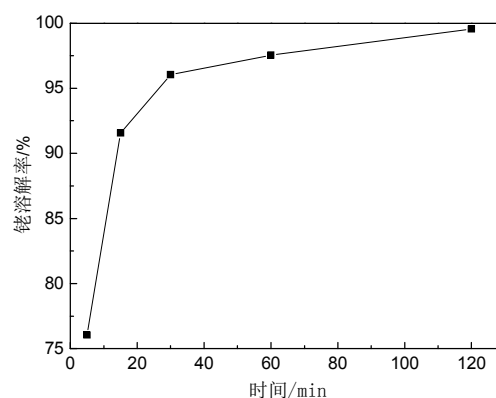


图 5 溶解时间对铑溶解率的影响

Fig.5 Effect of time on rhodium dissolution

由图 5 可以看出, 随着溶解时间的延长, 铑的溶解逐渐增加。在溶解时间为 60 min, 铑的溶解率为 97.5%; 溶解时间延长至 120 min, 铑的溶解率达到 99.5%, 肉眼看不到滤渣, 基本溶解完全。相比传统溶解方法长达数日的溶解方式, 微波辅助溶解可实现铑的高效快速溶解。

3 结论

微波具有热效应及非热效应的特点, 微波辅助溶解表现出的热效应能够使溶解体系的温度、压力迅速提高并保持稳定; 微波非热效应作用导致化学键的减弱, 从而降低反应活化能, 促进了各个分子/离子基团高速运动或转动, 提高了溶液体系中活性

氯与铑的化学反应速度,加速铑络合离子的形成。在微波热效应及非热效应的协同作用下,促进了铑的溶解。采用微波辅助溶解铑的工艺,在王水浓度50%、体系内压力为4.0 MPa、溶解时间为120 min的条件下,铑的溶解率达到99.5%,实现了铑的高效快速溶解,相比传统的铑溶解方法,微波辅助溶解可实现铑的高效快速溶解。

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: 289.
- LIU S J. Mining and metallurgy of platinum group metals [M]. Beijing: Metallurgical industry press, 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.
- LI D X, WANG Y L. Extraction and refining of precious metals[M]. Changsha: Central South University Press, 2003: 248.
- [3] 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.
- DONG H G, WANG Y H, Li B Y, et al. Progress in dissolution technique of precious metal rhodium materials[J]. Chinese journal of rare metals, 2011, 35(6): 939-944.
- [4] JUODKAZIS K, STALNIONIS G, ŠEBEKA B, et al. EQCM study of rhodium anodic dissolution in sulfuric acid[J]. Russian journal of electrochemistry, 2002, 38(11): 1157.
- [5] 廖秋玲, 曲志平, 姚文学. 水合三氯化铑的开发研究[J]. 中国资源综合利用, 2000(11): 9-10.
- LIAO Q L, QU Z P, YAO W X. The research and development of rhodium trichloride hydrate[J]. China resources comprehensive utilization, 2000(11): 9-10.
- [6] 刘志斌. 贵金属铑、铱的分离与富集[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2006.
- LIU Z B. The separation and enrichment of precious metals rhodium, iridium separation and enrichment[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2006.
- [7] 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 J. Experimental study of the electrochemical dissolution of Pt-Rh alloy[J]. Rare metal materials and engineering, 1997, 26(4): 45-48.
- [8] 刘杨, 范兴祥, 董海刚, 等. 贵金属物料的溶解技术及进展[J]. 贵金属, 2013, 34(4): 65-72.
- LIU Y, FAN X X, DONG H G, et al. Dissolving techniques of precious metal materials and their development[J]. Precious metals, 2013, 34(4): 65-72.
- [9] 赵家春, 董海刚, 范兴祥, 等. 难溶铑物料高温高压快速溶解技术研究[J]. 贵金属, 2013, 34(1): 42-45.
- ZHAO J C, DONG H G, FAN X X, et al. Study on high temperature and pressure fast dissolution technology of insoluble rhodium materials[J]. Precious metals, 2013, 34(1): 42-45.
- [10] 吴晓峰, 董海刚, 陈家林, 等. 铑粉粒度对其溶解的影响[J]. 贵金属, 2013, 34(1): 38-41.
- WU X F, DONG H G, CHEN J L, et al. Effect of rhodium powder particle size on its dissolution[J]. Precious metals, 2013, 34(1): 38-41.
- [11] 彭金辉. 微波能技术新应用[M]. 昆明: 云南科技出版社, 1997: 27.
- PENG J H. New application of microwave technology[M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 1997: 27.
- [12] 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): 49-53.
- ZHANG W P. The latest development of microwave application in rare and noble metal metallurgy[J]. Rare metals and cemented carbides, 2008, 36(2): 49-53.