

水溶液氯化法快速溶解纯铑粉

杨金富, 王火印, 李 权, 卢 峰, 毕向光*, 赵云昆
(昆明贵研催化剂有限责任公司, 昆明 650106)

摘要: 采用水溶液氯化法, 在盐酸-氯酸钠体系中溶解铑粉, 考察了反应温度、酸度、氧化剂用量、时间、液固比等因素对铑溶解率的影响。结果表明, 浓盐酸升温至 85℃后开始加氯酸钠, 酸度为 8~9 mol/L, 饱和氯酸钠溶液用量为 250 mL, 液固比为 45 mL/g, 反应时间 2 h, 铑粉的一次溶解率达到 95%以上。机理探讨认为, 充当氧化剂的 ClO_3^- 在酸性条件下产生的活性 $[\text{Cl}]$, 将金属态的铑氧化, 并与体系中的 Cl^- 配位形成 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ 。

关键词: 有色金属冶金; 铑粉; 溶解; 盐酸; 氯酸钠

中图分类号: TF837, O614.82⁺² **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)02-0008-05

Rapid Dissolution of Pure Rhodium Powder by Aqueous Chlorination

YANG Jinfu, WANG Huoyin, LI Quan, LU Feng, BI Xiangguang*, ZHAO Yunkun
(Kunming Sino-Platinum Metals Catalyst Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Aqueous chlorination technique was used to dissolve pure rhodium powder in hydrochloric acid-sodium chlorate system, and the impacts of various factors on the dissolution rate were investigated. These factors included the reaction temperature and time, acidity, amount of sodium chlorate and liquid-solid ratio. The results indicated that, after it had been chlorinated at 85°C for 2 h, the primary dissolution rate of rhodium powder reached more than 95%, when hydrochloric acid was set at 8~9 mol/L and 250 mL of the saturated sodium chlorate solution was added into the dissolving system and the liquid-solid ratio was 45 mL/g. The dissolution mechanism was also explored. It is believed that Rh is oxidized by active chlorine produced from ClO_3^- in HCl solution and then coordinated with Cl^- to form a stable complex $[\text{RhCl}_6]^{3-}$. The formation of $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ facilitates the dissolution of rhodium, in return.

Key words: non-ferrous metallurgy; rhodium powder; dissolution; hydrochloric acid; sodium chlorate

贵金属的溶解在贵金属冶金领域是一个重要且必不可少的环节。铑物料的分离、提纯精炼过程, 都首先需要将铑物料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、提纯以及纯铑化合物、配合物的合成制备^[1]。金属铑的化学惰性很强, 用王水溶解数月也难溶解完全, 因此, 铑的高效清洁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^[2-3]。目前铑的溶解技术主要有中温熔融法^[4]、高温碎化法^[5-7]、电化学溶解法^[8]和

水溶液化学溶解法^[9]等。中温熔融法主要针对铑含量较高物料, 使用较广的是中温氯化法, 氯化温度在 400~800℃左右, 需反复多次, 溶解效率低, 对设备损耗较大。高温碎化法则需加入贱金属形成合金再用水溶液氯化, 此方法引入大量贱金属, 对于产品的纯度影响较大。电化学溶解的优点是溶解过程不引入新的杂质, 电解液可以直接进入后续精炼工艺, 缺点是溶解速度慢。还有部分研究者^[10-11]先将纯铑粉进行活化处理, 然而添加的活化剂多为贱

收稿日期: 2017-11-09

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0101309)、云南省应用基础研究计划重点项目(2012FA006)。

第一作者: 杨金富, 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 贵金属冶金与化合物制备。E-mail: jinfu.yang@spmatalyst.com

*通讯作者: 毕向光, 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 贵金属冶金及催化材料制备。E-mail: xiangguang.bi@spmatalyst.com

金属, 对后续分离不利。水溶液化学溶解法主要分为常压溶解和加压溶解。加压溶解^[12]可以溶解高含量、粒度细的物料, 但对设备的要求较高, 不利于过程控制。常压溶解对设备要求不高, 工艺简单, 常用于处理低含量、高活性的物料。

本研究提出了常压水溶液法溶解纯铈的工艺, 重点考察了温度、酸度、氧化剂用量、时间、液固比等因素对铈溶解率的影响, 并对溶解机理进行初步探讨。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

实验原料为外购纯铈粉(质量分数 99.99%, 粒度为 20~150 μm , Johnson Matthey)。浓盐酸(HCl 浓度 12 mol/L)和氯酸钠(NaClO_3 , 配制成 1000 g/L 饱和溶液)均为分析纯。

溶解实验装置如图 1 所示。

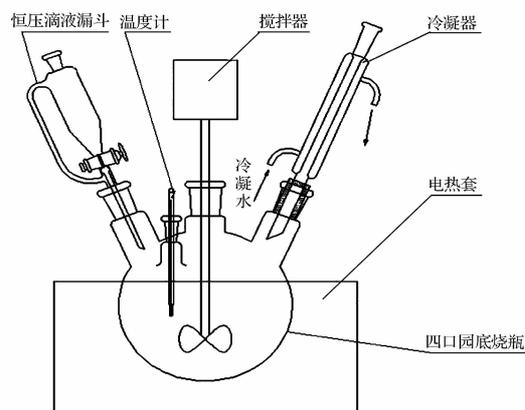


图 1 溶解铈实验装置

Fig.1 The experimental apparatus of solubilized rhodium

主要设备包括: 数显恒温型 5000 mL 电热套(北京光明); 5000 mL 四口圆底烧瓶; 水银温度计; 数显电动搅拌器(郑州华瑞); pH-3C 酸度计(上海雷兹)用于测量溶液的酸度; 氧化还原电位计(科霖)用于测量反应的氧化还原电位(测量时插入从测温口); 250 mL 恒压滴液漏斗用于滴加试剂; 蛇形冷凝器用于冷凝回流烧瓶内蒸发出来的水份及氯化氢气体, 可减缓溶液酸度的损失, 未被冷凝的尾气进入碱吸收瓶。

1.2 实验方法

取纯铈粉 40 g 放入四口烧瓶内, 按比例加入一

定量的浓盐酸, 同时启动搅拌, 调节转速在 500 r/min, 开始加热升温, 待溶液温度达到目标值时, 打开滴液漏斗开始滴加饱和氯酸钠溶液($\rho(\text{NaClO}_3) = 1000 \text{ g/L}$)进行氯化溶解, 每隔 30 min 从测温口取样 5 mL 溶液分析铈含量及酸度, 并用电位计测量氧化还原电位, 反应结束后过滤溶液, 不溶铈粉过滤后烘干、称重并入下一批继续溶解。

1.3 测定与计算

铈的最终溶解率计算方式为:

$$\text{溶解率} = \frac{\text{投入金属量} - \text{剩余金属量}}{\text{投入金属量}} \times 100\% \quad (1)$$

溶液的酸度采用 pH 计进行测量, 铈含量测定采用分光光度法。

2 结果与讨论

2.1 反应时间的影响

根据探索试验结果, 拟定的反应条件为: 铈粉 40 g, 加入浓盐酸 2500 mL, 搅拌转速 500 r/min, 待溶液温度升至 85 $^{\circ}\text{C}$ 时开始滴加氯酸钠溶液, 滴加速度控制在 2.0 mL/min, 并调节加热温度, 保证反应温度维持在 85 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 考察反应时间对铈粉溶解率的影响, 如图 2 所示。

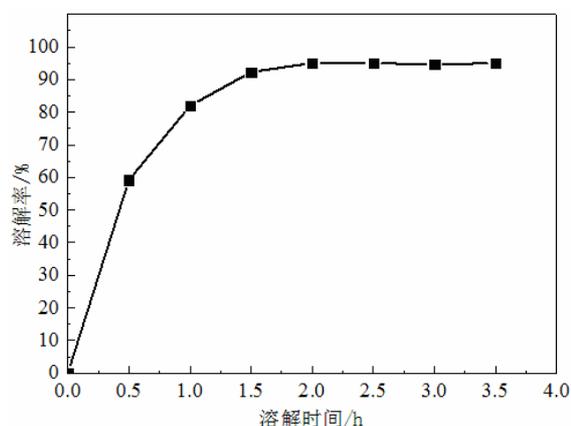


图 2 反应时间对铈粉溶解率的影响

Fig.2 Effect of the reaction time on the dissolution rate of Rh powder

由图 2 可见, 铈的溶解率随着反应时间的增加逐渐提高。反应时间为 2 h, 铈的溶解率到达 95%, 继续延长反应时间, 溶解率变化不大。因为随着时间的延长, 滴加的氯酸钠随之增加, 需要消耗大量的氢离子导致溶液酸度降低, 不利于溶解反应。因此, 添加氯酸钠溶解的反应时间控制在 2 h。

2.2 酸度的影响

在溶解时间 2 h, 溶解温度 85°C 的条件下, 研究了溶液酸度对铈溶解率的影响, 结果如图 3 所示。

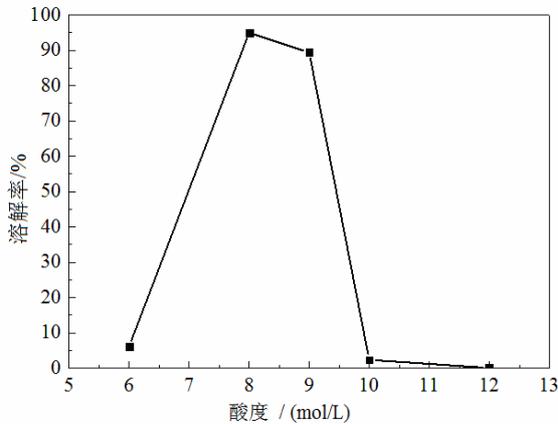


图 3 酸度对铈溶解率的影响

Fig.3 Effect of acidity on Rh dissolution rate

由图 3 可见, 铈的溶解率并非是随着酸度增加而增大, 酸度在 8~9 mol/L 铈粉溶解率最高, 高于或低于这个区间, 溶解率都比较低, 甚至不溶。而浓盐酸(12 mol/L)加热至 85°C 左右时, 由于温度升高导致大量酸气逸出, 造成溶液酸度下降, 此时对应的酸度为 8~9 mol/L。因此, 反应的最佳酸度应控制在 8~9 mol/L。

2.3 氧化剂用量的影响

采用相同的工艺条件, 考察氯酸钠溶液的加入量对铈溶解率的影响情况。铈溶解率变化如图 4 所示, 反应过程中氧化还原电位变化情况如图 5 所示。

由图 4 可知, 氯酸钠溶液的加入量对铈的溶解率影响很大, 溶解率随着氯酸钠的滴加量增加而增加, 当加入量达到 250 mL 时, 铈的溶解率最大, 此后继续滴加氯酸钠溶液, 铈的溶解率基本保持不变, 说明此时溶解反应不再进行。原因是, 随着氯酸钠溶液的不断加入消耗了溶液中的氢离子, 导致溶液的酸度下降, 影响了铈的溶解率。因此, 氯酸钠的最佳用量为 250 mL。

影响电位变化的因素有很多, 如酸度、温度、金属浓度、氧化剂的添加速度等。在该反应中, 主要的影响因素是氧化剂的通入量, 一般情况下, 刚加入氯酸钠时, 氯酸钠被系统中的氢离子分解产生强氧化性的原子态[Cl]与铈粉反应而被消耗, 导致溶液的电位维持稳定, 随着溶解反应的减缓, 产生的[Cl]就会过剩, 使体系的电位迅速上升。由图 5 可见, 反应 2 h 后, 出现拐点, 铈的溶解反应已经基本结束。因此, 可通过控制电位选择氯酸钠的

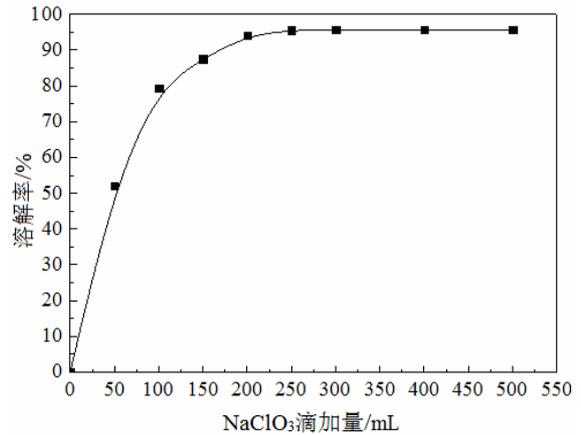


图 4 氯酸钠溶液滴加量对铈溶解率的影响

Fig.4 Effect of the amount of NaClO₃ solution on

Rh dissolution rate

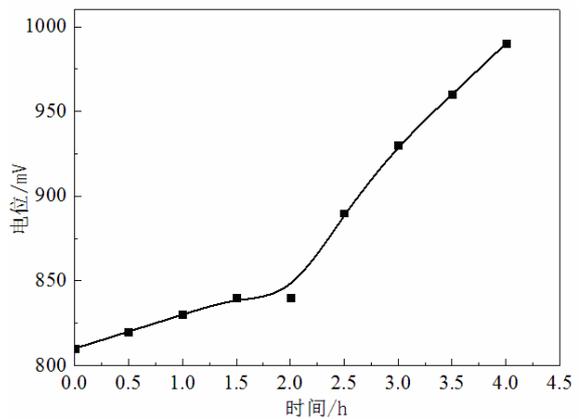


图 5 溶液电位随反应时间的变化情况

Fig.5 Variations of the solution potential at different reaction time

加入终点。故溶解反应的电位可控制在 850 mV。

2.4 液固比的影响

保持其余工艺不变, 改变盐酸和铈粉的液固比 (mL/g), 对铈溶解率的影响如图 6 所示。

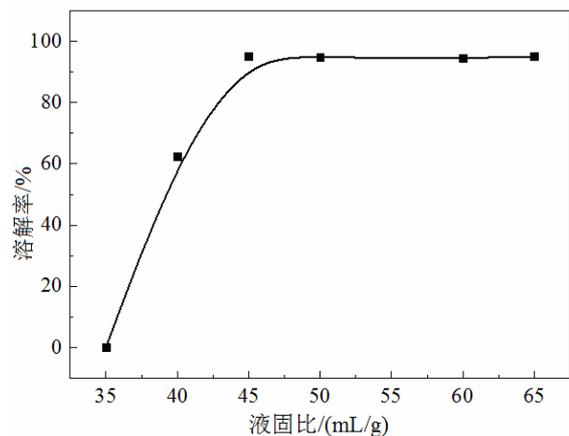


图 6 液固比对铈溶解率的影响

Fig.6 Effect of the solid-liquid ratio on the dissolution rate of Rh

根据图6结果,液固比至少要达到40 mL/g以上,铑粉才能被溶解,当液固比提高至45 mL/g以上时,溶解率基本维持稳定,实验选择最佳液固比为45 mL/g。

2.5 溶解温度的影响

保持其余工艺不变,改变溶解温度,研究不同温度对铑溶解率的影响如图7所示。

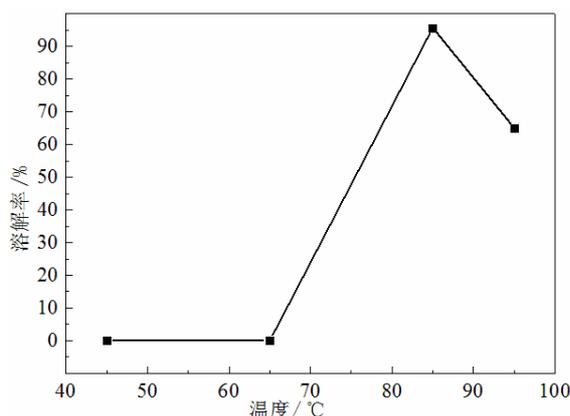


图7 反应温度对铑溶解率的影响

Fig.7 Effect of the reaction temperature on the dissolution rate of Rh

由图7可知,温度是影响铑溶解率一个重要因素:当温度低于85°C,铑的溶解率几乎为0,而温度升至95°C时,铑的溶解率下降。温度升高时,溶液中的氯化氢气体挥发较快,实际上会降低溶液中酸度。故最佳的溶解反应温度为85°C。

2.6 优化条件下的溶解实验

根据上述实验,最终得到的优化溶解条件为:

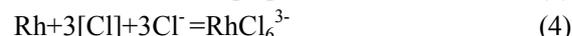
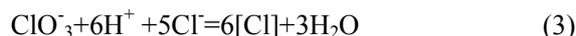
液固比为45 mL/g,搅拌转速500 r/min,溶液温度升至85°C时开始滴加氯酸钠溶液,滴加速度控制在2.0 mL/min,滴加时间2 h,溶液酸度8~9 mol/L,控制电位850 mV,维持反应温度85°C。采用这一条件进行了3次溶解,铑粉的一次溶解率分别为95.1%、95.6%、95.7%,均大于95%。

2.7 反应机理探讨

铑粉与盐酸和氯酸钠的反应式如下:



反应过程是:



从反应式(2)~(4)可以看出,在溶解过程中起主要作用的是氯酸钠分解产生的原子态[Cl],它具有很高的氧化电位,能够将铑氧化,并与体系中的Cl⁻与铑配位形成络合物进入溶液^[12]。在HCl-NaClO₃体系中,由于溶液酸度较高(8~9 mol/L),氯酸钠刚加入就会立即被分解产生具有氧化活性的[Cl],与铑粉发生溶解反应。由于[Cl]被消耗,体系的氧化还原电位不会明显升高。但随着氯酸钠的持续加入,消耗了大量氢离子,导致体系酸度下降,反应减缓,产生的[Cl]过剩,导致体系的氧化电位持续升高。溶解过程中电位的变化情况佐证了这一进程。

图8是溶解前后铑粉的SEM图像。可以看出,原料铑粉颗粒表面光滑,而通过添加强氧化剂氯酸钠反应之后,铑粉颗粒状态发生明显变化,部分铑粉呈现海绵状,其比表面明显增大,导致其溶解活性增强,因而铑粉能够快速被溶解。

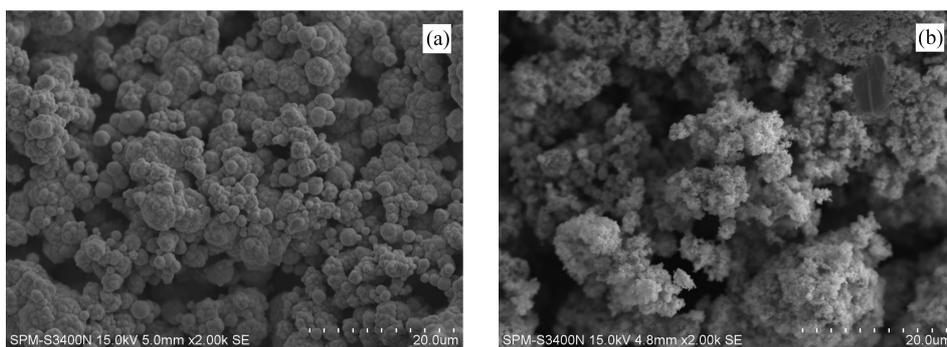


图8 铑粉溶解前(a)后(b)的SEM图像

Fig.8 SEM images of rhodium powder before (a) and after (b) dissolution

3 结论

1) 采用水溶液氯化法溶解纯铑粉是可行的, 并且取得了较好的效果, 分别考察了时间、酸度、氧化剂用量、电位、液固比和反应温度对溶解率的影响。结果表明, 浓盐酸升温至 85℃ 后开始加氯酸钠, 盐酸酸度为 8~9 mol/L, 饱和氯酸钠用量为 250 mL, 液固比为 45 mL/g, 反应 2 h, 铑粉的一次溶解率达到 95% 以上。满足快速溶解的要求。

2) 机理探讨认为, 发生溶解反应主要原因是充当氧化剂的 ClO_3^- 在酸性条件下产生活性 $[\text{Cl}]$, 将金属态的铑粉氧化, 与体系中的 Cl^- 配位形成 $[\text{RhCl}_3]^{3-}$ 进入溶液。

参考文献:

- [1] 董海刚, 陈家林, 赵家春, 等. 铂族金属铑的合金活化溶解规律及其机理[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2014, 11(45): 3746-3751.
DONG H G, CHEN J L, ZHAO J C, et al. Rules and mechanism of alloying activation dissolution of platinum group metals rhodium[J]. Journal of Central South University (Science and technology), 2014, 11(45): 3746-3751.
- [2] 贺小塘. 铑的提取与精炼技术进展[J]. 贵金属, 2011, 32(4): 72-73.
HE X T. Development of rhodium separation and refining technology [J]. Precious metals, 2011, 32(4): 72-73.
- [3] 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.
- [4] 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): 77-79.
PANG Y X, LU J J, ZHU L F. Dissolving impure powders with chlorination[J]. Journal of functional materials, 1984, 15(3): 77-79.
- [5] 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.
- [6] 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): 939-942.
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): 939-942.
- [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 Y, LANG W Z, BAI Y J, 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] 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 alloys[J]. Rare metal materials and engineering, 1997, 26(4): 45-48.
- [9] 胡定益, 余建民, 游刚, 等. 汽车失效催化剂中铑的浸出动力学研究[J]. 稀有金属, 2016, 40(2): 143-144.
HU D Y, YU J M, YOU G, et al. Leaching kinetics of rhodium from spent automotive catalyst[J]. Chinese journal of rare metals, 2016, 40(2): 143-144.
- [10] 刘杨, 范兴祥, 董海刚, 等. 铝活化剂对铑溶解的影响[J]. 湿法冶金, 2014, 33(1): 42-46.
LIU Y, FAN X X, DONG H G, et al. Influence of aluminum activator on rhodium dissolution[J]. Hydrometallurgy of China, 2014, 33(1): 42-46.
- [11] 吴喜龙, 贺小塘, 韩守礼, 等. 铑还原活化溶解方法: ZL201310120933.X[P]. 2013-04-09.
WU X L, HE X T, HAN S L, et al. Rhodium reductive activation dissolution method: ZL201310120933.X[P]. 2013-04-09.
- [12] 侯文明, 赵家春, 童伟锋, 等. 微波辅助高效溶解铑的研究[J]. 贵金属, 2016, 37(3): 42-45.
HOU W M, ZHAO J C, TONG W F, et al. Study on microwave assisted high-efficiency dissolution of rhodium[J]. Precious metals, 2016, 37(3): 42-45.