

含铑树脂中铑的回收工艺研究

熊庆丰, 陈明军, 杨深宏, 王金营, 赵 雨

(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: 采用水溶液氯化法、王水溶解法和水溶液氯酸钠氧化法等3种湿法工艺从含铑树脂中回收铑, 重点研究了溶解体系、反应温度、反应时间和液固比等对铑溶解率的影响。结果表明, 在液固比 12:1 mL/g、反应温度 90°C、反应时间 20 h 的条件下, 采用水溶液氯化法铑溶解率达到 95%, 经精炼后得到合格铑粉, 铑的回收率达到 92%。

关键词: 有色金属冶金; 铑; 树脂; 回收

中图分类号: TF837; TF114 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)02-0001-04

Studies on the Recovery Processes of Rhodium from Rhodium-Containing Resin

XIONG Qingfeng, CHEN Mingjun, YANG Shenhong, WANG Jinying, ZHAO Yu

(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: Three wet processes, including the aqueous chlorination and aqua regia dissolution and oxidative dissolution with sodium chlorate, were used and compared in recovering rhodium from the rhodium-containing resin, and the influence of the reaction temperature, reaction time and liquid-solid ratio on the dissolution rate of rhodium was investigated. The results showed that a dissolution rate of 95% could be accomplished by adopting the aqueous chlorination process at a reaction temperature of 90°C for 20 h with a liquid(in mL)-solid(in gram) ratio of 12:1. After refining, rhodium powder in line with quality standards was obtained with a recovery rate of 92%.

Key words: non-ferrous metallurgy; rhodium; resin; recovery

铂族金属铑以化学性质稳定、高催化活性、高选择性、抗氧化等特性, 被广泛应用于各行各业, 其中世界上 90% 以上的铑都应用于汽车尾气净化催化剂^[1], 在珠宝首饰行业、医药行业、精密仪器防磨涂层等方面也有重要应用。铑有多种溶解方法, 如: 水溶液化学溶解法、中温熔融法、高温熔炼法、电化学溶解法等, 从溶液中分离提纯铑的方法有亚硝酸钠络合法、氨化法、溶剂萃取法等。由于铑的一次溶解技术难于突破, 溶解率低, 造液不完全, 造成铑的回收率较低^[2-5]。

我国铂族金属矿产资源匮乏, 仅占世界总储量

的 0.46%。铑的循环利用是主要从失效铑催化剂、含铑有机废液等原料中进行铑的回收, 是铂族金属二次资源回收的重要内容。铑的高效富集溶解和清洁分离提纯是铑回收过程中研究重点。失效铑催化剂中铑的回收工艺主要有火法熔炼和湿法活性组分溶解、载体溶解以及全溶等。含铑有机废液中铑的回收方法主要通过硫化沉淀或焙烧溶解等方法回收溶液中的铑, 赵家春等^[6]采用硫化沉淀法回收低浓度有机废液中铑, 铑沉淀率为 80%, 但受体系 pH 值、原始溶液铑浓度影响较大, 回收率较低。采用树脂吸附有机废液中的铑, 然后从含铑树脂中回收

铑, 铑的回收率较高, 生产周期短, 但铑的解吸溶解较难, 有少量从含铑树脂中回收铑的报道^[7-12]。

本文以含铑树脂为研究对象, 采用水溶液氯化法、王水溶解法和水溶液氯酸钠氧化法等 3 种湿法工艺回收铑, 研究溶解体系、反应温度、反应时间和液固比等条件对铑溶解率的影响, 提高铑一次溶解率, 缩短生产周期, 以实现含铑树脂中铑的回收。

1 实验

1.1 实验材料及设备

实验原料: 某公司含铑树脂, 树脂中铑含量为 1538 g/t。

实验设备: 25 L 和 50 L 恒温油浴玻璃反应釜、树脂吸附塔、萃取柱。

主要药剂: 分析纯盐酸、分析纯硝酸、分析纯氯酸钠、磷酸三丁脂等。

1.2 实验工艺及流程

本实验采用对比试验方法, 选择水溶液氯化法、王水溶解法、水溶液氯酸钠氧化法溶解造液。

水溶液氯化法实验流程为: 取 2000 g 经预处理的含铑树脂至反应釜中, 按比例加入一定量盐酸, 调节反应釜转速为 500 r/min, 开始加热升温, 待溶液反应温度达到目标值时通入氯气, 控制反应温度和反应时间, 反应完成后得到铑的一次溶解液。

王水溶解法和水溶液氯酸钠法溶解过程中直接采用王水和配好的氯酸钠溶液对铑进行溶解, 其他实验条件与水溶液氯化法相同。

溶解结束后, 将不溶渣称重, 取不溶渣样品分析铑含量, 计算铑的溶解率。通过不同反应温度、反应时间和液固比条件下含铑树脂溶解率对比, 选定最佳实验方法。

溶解液经浓缩赶酸后采用离子交换除杂、磷酸三丁脂萃取提纯、氯化铵沉淀铑, 最终经煅烧和通氢还原经等精炼过程得到产品铑粉。由所获得铑粉与投料物料含铑质量的比例计算得到铑粉回收率。

2 结果与讨论

2.1 溶解体系对铑溶解率的影响

在反应时间 20 h, 反应温度 90℃, 液固比 10:1 mL/g 的条件下, 研究了王水溶解、水溶液氯化溶解、水溶液氯酸钠氧化溶解 3 种溶解体系对铑溶解率的影响, 结果如表 1 所列。从表 1 可以看出, 水溶液

表 1 三种溶解体系下铑溶解率

Tab.1 Rhodium dissolution rates of the three dissolution systems

批次	溶解率/%		
	王水溶解	水溶液氯化溶解	水溶液氯酸钠氧化溶解
1	86.56	93.24	76.35
2	85.56	93.43	76.24
3	85.82	93.28	76.56
4	86.73	93.18	76.87
5	86.11	93.37	76.20

氯化溶解体系铑溶解率在 93% 以上, 王水溶解体系中铑溶解率为 85%~86%, 而水溶液氯酸钠氧化溶解体系铑溶解率仅略高于 76%。采用王水溶解、水溶液氯酸钠氧化溶解、水溶液氯化溶解体系处理含铑树脂, 铑一次溶解率差异较大。采用水溶液氯化溶解体系, 铑的一次溶解率始终保持较高水平。

对比 3 种方案, 水溶液氯化体系铑的溶解率高, 且不需赶硝, 生产周期短; 而王水溶解和水溶液氯酸钠氧化溶解效率较低、生产周期较长, 故选择水溶液氯化溶解作为铑的溶解体系, 并在此基础上开展反应时间、反应温度和液固比等 3 个因素对铑溶解率影响的实验。

2.2 水溶液氯化法影响因素

2.2.1 反应温度对铑溶解率的影响

贵金属性质稳定, 铑在常温下对盐酸、硝酸有很好的防腐性能, 其对酸抗氧化性强, 反应缓慢, 温度对铑溶解率起着至关重要的作用。在液固比 10:1 mL/g, 反应时间 20 h, 采用水溶液氯化法研究了温度对铑溶解率的影响, 结果如图 1 所示。

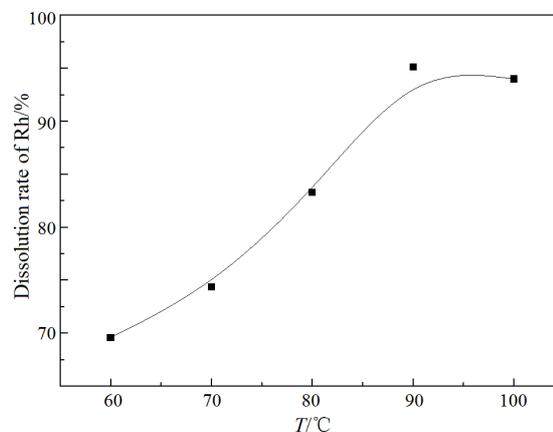


图 1 反应温度对铑溶解率的影响

Fig.1 Effect of the reaction temperatures on the rhodium dissolution rate

由图 1 可以看出,随着反应温度的升高,铑的溶解率逐渐提高,后续略有下降趋势。当反应温度为 90℃时,铑的溶解率达到 95.13%;而当反应温度升高到 100℃时,铑溶解率有所下降,为 93.99%。这主要是因为反应温度升高导致溶液体系中氯气的溶解度下降,降低了溶液中氯气的溶解度,不利于氧化溶解反应进行,从而导致铑的溶解率下降。综合比较,选择反应温度为 90℃。

2.2.2 反应时间对铑溶解的影响

研究水溶液氯化法在不同反应时间下的一次溶解率,对生产周期有很好的指导作用,避免溶解时间短而达不到相应回收率,或者过程持续时间较长而溶解率不再变化而浪费时间。在反应温度 90℃,固液比 10:1 mL/g,采用水溶液氯化法溶解铑,研究了反应时间对铑溶解率的影响,结果如图 2 所示。

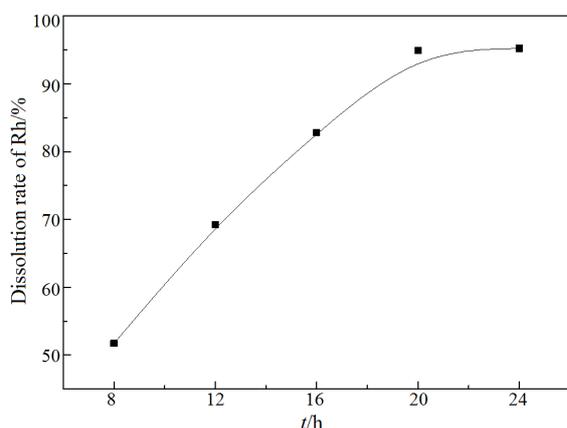


图 2 反应时间对铑溶解率的影响

Fig.2 Effect of the reaction time on the rhodium dissolution rate

由图 2 可以看出,随着反应时间的延长,铑的溶解率逐渐升高。当反应时间为 8 h 时,铑的溶解率仅为 50%左右,当反应时间达到 20 h 时,铑溶解率为 94.90%,继续延长反应时间至 24 h,铑溶解率变化不大,铑溶解率为 94.98%。综合考虑生产效率、成本以及收率等因素,选择溶解时间为 20 h。

2.2.3 液固比对铑溶解率的影响

在反应温度 90℃,反应时间 20 h,研究了液固比(mL/g)对铑溶解率的影响,结果见图 3。

由图 3 可以看出,在液固比为 6:1~10:1 mL/g 范围内,提高液固比能够极大的促进铑的溶解,液固比超过 10:1 后继续提高液固比对提高铑溶解率影响较小。当液固比为 10:1 时铑的溶解率为 94.89%,液固比为 12:1 时铑溶解率为 95.02%,液固比为 14:1 mL/g 时铑溶解率为 95.05%。液固比过

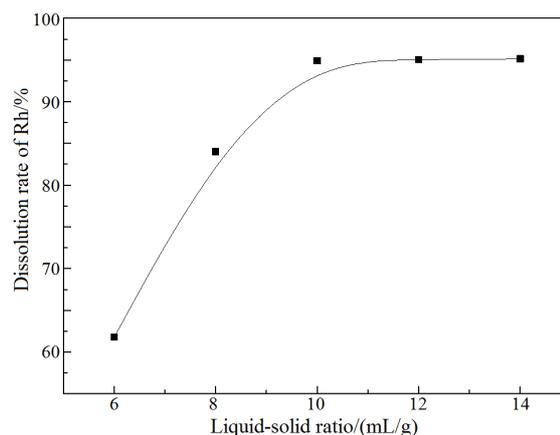


图 3 液固比对铑溶解率的影响

Fig.3 Effect of the liquid-solid ratio on the rhodium dissolution rate

高将会产生大量废水,且导致溶液中铑的含量降低,后期需要浓缩处理,结合设备使用效率、废水量等影响,选择液固比为 12:1 较为经济,且具有较高溶解率。

2.3 铑的精炼

铑的精炼提纯方法有萃取法、沉淀法等^[13-15]。

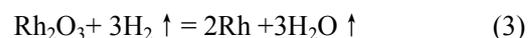
本实验在铑溶解造液后,对含铑溶液进行浓缩赶酸,然后通过离子交换树脂控制酸度、浓度,除去贱金属杂质至分析合格。采用磷酸三丁脂(相比为 1:1)萃取提纯至分析合格,得到高含量铑溶液,调整溶液 pH 值后采用氯化铵沉淀法沉铑,反应式为:



将沉淀后得到的滤饼进行高温煅烧:



在高温煅烧过程中少量铑被氧化,通入氢气将其还原:



经过煅烧还原,送样进行杂质含量分析,测得杂质元素质量分数总和为 0.027%,所得铑粉达到 99.95%的指标。

2.4 批次回收实验

采用水溶液氯化法在反应温度为 90℃,反应时间为 20 h,液固比为 12:1 mL/g 的条件下,对 5 批次物料进行平行实验,铑粉回收率分别为 91.26%、92.30%、92.24%、92.18%和 92.20%,平均回收率为 92.04%。

3 结论

1) 3 种湿法溶解铑的体系中,王水溶解和水溶

液氯酸钠氧化溶解率较低、生产周期较长。水溶液氯化溶解体系中, 铑的溶解率高, 且不用赶硝, 生产周期短, 适合作为工艺体系。

2) 优选得到水溶液氯化体系铑优选的条件为: 反应温度 90℃、反应时间 20 h、液固比 12:1 mg/L, 铑的一次溶解率能够达到 95%。

3) 经 5 批次全流程实验, 得到 99.95% 的铑粉, 回收率为 92.04%。

参考文献:

- [1] 韩守礼, 王金营, 赵雨, 等. 难溶铑粉的溶解工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(3): 40-43.
HAN S L, WANG J Y, ZHAO Y, et al. Study on dissolution process of insoluble rhodium power[J]. Nonferrous metals (Extractive metallurgy), 2017(3): 40-43.
- [2] 贺小塘. 铑的提取与精炼技术进展[J]. 贵金属, 2011, 32(4): 72-78.
HE X T. Development of rhodium separation and refining technology[J]. Precious metals, 2011, 32(4): 72-78.
- [3] 李永敏, 焦向东, 卢新宁. 废贵金属催化剂中铑回收工艺研究进展[J]. 贵金属, 2014, 35(S1): 42-44.
LI Y M, JIAO X D, LU X Y. Research progress of Rh recovery techniques from spent precious metals catalyst[J]. Precious metals, 2014, 35(S1): 42-44.
- [4] 吴喜龙, 王欢, 贺小塘, 等. 玻纤工业用铂铑合金漏板的提纯工艺[J]. 贵金属, 2013, 34(2): 48-50.
WU X L, WANG H, HE X T, et al. Recovery of platinum-rhodium alloy bushing used in glass fiber industry[J]. Precious metals, 2013, 34(2): 48-50.
- [5] 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): 939-943.
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): 939-943.
- [6] 赵家春, 李强, 周伟, 等. 低浓度含铑有机废液中硫化沉铑工艺优化研究[J]. 贵金属, 2018, 39(S1): 145-149.
ZHAO J C, LI Q, ZHOU W, et al. Optimization of sulfide precipitation rhodium on low concentration organic waste liquid containing rhodium[J]. Precious metals, 2018, 39(S1): 145-149.
- [7] 赵雨, 吴喜龙, 贺小塘, 等. DETA 沉淀法回收含铑溶液中的铑[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(9): 48-50.
ZHAO Y, WU X L, HE X T, et al. Recovery of rhodium from rhodium-bearing solution by DETA precipitation[J]. Nonferrous metals (Extractive metallurgy), 2018(9): 48-50.
- [8] 王小莉, 陶川东, 谌晓玲, 等. 含铑废催化剂的回收方法[J]. 齐鲁石油化工, 2015, 43(03): 243-246.
WANG X L, TAO C D, SHEN X L, et al. Recovering methods for rhodium from waste catalyst[J]. Qilu petrochemical technology, 2015, 43(03): 243-246.
- [9] 王锐利, 周国平, 吴任超, 等. 废催化剂回收贵金属工艺及前处理技术研究[J]. 资源再生, 2011(9): 58-60.
WANG R L, ZHOU G P, WU R C, et al. The research on technology of recovering noble metal from industrial spent catalyst and preliminary treatment[J]. Resource recycling, 2011(9): 58-60.
- [10] 周国平, 王锐利, 吴任超, 等. 工业废催化剂回收贵金属工艺及前处理技术研究[J]. 中国资源综合利用, 2011, 29(8): 26-30.
ZHOU G P, WANG R L, WU R C, et al. Recovery of precious metals from industrial waste catalyst and pretreatment technology[J]. China resources comprehensive utilization, 2011, 29(8): 26-30.
- [11] 杨春吉. 从废铑催化剂中提取铑粉[J]. 贵金属, 2002, 23(4): 6-8.
YANG C J. Extraction of rhodium from waste rhodium catalysts[J]. Precious metals, 2002, 23(4): 6-8.
- [12] 李俊, 于海斌, 李继霞, 等. 废铑催化剂中铑回收制三氯化铑技术进展[J]. 化工进展, 2010, 29(S1): 566-568.
LI J, YU H B, LI J X, et al. Technical progress in recovering rhodium from rhodium catalyst for preparation of rhodium chloride[J]. Chemical industry and engineering progress, 2010, 29(S1): 566-568.
- [13] KAZUYUKI Y, TOMOYUKI M, TOMOHIKO I, et al. Process for preparing a rhodium complex solution and process producing an aldehyde: US19970926481[P]. 1999-08-10.
- [14] 余建民. 贵金属分离与精炼工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
YU J M. Technology of separation and refining for precious metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [15] 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.
LI D X, WANG Y L. Extraction and refining of precious metals[M]. Changsha: Central South University Press, 2003.