

含铑均相废催化剂回收铑技术进展

李宁博^{1,2}, 赵 雨^{2*}, 王 欢², 王 彪², 陈明军², 马王蕊²

(1. 昆明贵金属研究所, 昆明 650106; 2. 贵研资源(易门)有限公司, 云南 玉溪 651100)

摘 要: 金属铑作为一种国家战略的储备金属, 具有其他金属不可替代的作用, 但铑资源主要集中在南非等一些国家, 我国铑资源十分稀缺。而在我国工业化进程中, 有大量含铑均相废铑催化剂产生, 其中铑含量远远高于矿石, 所以, 从含铑均相废催化剂中回收铑尤为重要, 本文对其回收方法进行了归纳总结, 并对发展前景进行了展望。

关键词: 铑; 均相; 废催化剂; 回收

中图分类号: TF837 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)S1-0063-04

Progress of rhodium recovery technology from rhodium-containing homogeneous waste catalysts

LI Ningbo^{1,2}, ZHAO Yu^{2*}, WANG Huan², WANG Biao², CHEN Mingjun², MA Wangrui²

(1. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming, 650106, China;

2. Sino-Platinum Metals Resources (Yimen) Co. Ltd., Yuxi 651100, Yunnan, China)

Abstract: Rhodium as a national strategic reserve metal, has the irreplaceable role of other metals, but its resources are mainly concentrated in some countries in South Africa, and rhodium resources are very scarce in our country. In the process of industrialization in China, a large number of rhodium-containing homogeneous spent rhodium catalysts are produced, of which rhodium content is much higher than that of ores, so it is particularly important to recover rhodium from rhodium-containing homogeneous spent catalysts. By referring to the relevant literature, this paper summarized the recycling methods and prospected its prospects.

Key words: rhodium; homogeneous; spent catalyst; recovery

铑作为一种稀有贵金属, 具有独特性质和功能, 在许多领域具有优越性, 尤其是在汽车尾气催化剂方面。随着我国化工行业飞速发展, 有机均相催化剂需求量越来越大。在使用过程会老化、变性或中毒, 铑均相催化剂会逐渐失去活性^[1]。失效含铑均相催化剂是重要的铂族金属二次资源, 具有极高回收价值, 若能够高效回收, 必然产生较好的经济效益和社会价值, 减轻铂族金属供需关系及资源分布不均带来的矛盾。但此类有机废催化剂中含有大量有机物, 回收处理难度大, 因此亟需开发失效含铑

均相催化剂高效清洁回收铑关键技术, 形成失效均相催化剂高效回收方法及产业化示范线, 促进产业技术升级, 提升长期竞争力。本文对含铑均相废催化剂中回收铑的技术进行归纳总结, 对此类物料中铑的回收提供参考。

1 火法工艺

1.1 直接焚烧法

王荣华等^[2]公布了一种从废铑催化剂残夜中回

收稿日期: 2023-08-31

基金项目: 云南重大科技专项(YPML-2023050201: 失效铑均相催化剂高效清洁回收铑关键技术攻关及产业化)

第一作者: 李宁博, 男, 硕士研究生; 研究方向: 贵金属冶金; E-mail: lnb980816@163.com

*通信作者: 赵 雨, 男, 硕士, 高级工程师; 研究方向: 贵金属冶金; E-mail: 306736970@qq.com

收铑的方法,主要步骤为:将铑废催化剂放入焚烧炉内,按照指定程序,300℃以下,以15~50℃/h的速度升温,300℃以上,以30~100℃/h的速度升温进行灰化,灰化温度为400~800℃,得到铑灰后依次进行精炼即可得到铑粉或其化合物。

潘剑明等^[1]公布了一种从均相废催化剂中回收铑的方法,主要步骤为:1)将失效铑均相催化剂放入焚烧炉中,在200~600℃通入空气焚烧1~3h;2)将得到的残渣加入碱金属硫酸氢盐,球磨1~4h,冷却后得到混合物;3)得到的混合物用热的低浓度酸溶解浸出铑得到铑溶液后,加入碱金属溶液调节pH至7~9,沉淀得到 $\text{Rh}(\text{OH})_3$,过滤洗涤至无硫酸根离子;4)将 $\text{Rh}(\text{OH})_3$ 固体加盐酸溶解,加水稀释后,通过阳离子交换树脂^[4]除去贱金属,除去贱金属的溶液经过蒸发浓缩结晶后即可得到合格的水合三氯化铑固体。以碱金属或碱土金属的碳酸盐为添加剂,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。

杨春吉等^[5]提出,向废催化剂中加入铑含量10倍的碳酸盐,在700℃焚烧4h,得到铑灰,然后向铑灰中加入铑含量30倍的酸式硫酸盐,在焚烧炉中升温至400℃,使硫酸盐熔融,继续升温,550℃恒温2h,得到可溶性铑盐,将其他金属形成相应的硫酸盐,在90℃下,用去离子水或2mol/L盐酸溶解,最后将铑盐置于两室式电解槽的阴极室中,控制电位在 $-(1.10\sim 1.15)\text{V}$,电解4~5h,得到铑粉。

1.2 蒸馏焚烧法

由于有机物的沸点低,且利用有机物的可燃性,采用蒸馏焚烧法尤为适宜。这种方法是将含铑均相废催化剂中的低沸点有机物先蒸馏出来,剩余的高沸点物再焚烧,将铑富集在残渣中,经过后续的精炼工艺,得到铑或其化合物^[6-7]。

王建忠等^[8]通过减压蒸馏的方式回收溶剂,降低了蒸馏时间,并在温度低于200℃的情况下焙烧^[9],待反应不明显时,升温至800℃,取蒸馏的尾渣与氢氧化钠按10:1在500℃下焚烧2h,再经水洗、脱碳、酸洗得到尾液,通过金属置换,铑收率99%。张玉景等^[10]通过逐级精馏将废铑派克催化剂中的轻、中、重有机组分逐级分离出来,含铑渣在焚烧炉内焚烧,焚烧得到的残渣通过活化、造液、还原后即可得到纯度较高铑粉。董岩等^[11]对废铑催化剂残液进行蒸馏处理,得到含铑残渣,将制得的残渣焙烧,得到铑灰。用盐酸和双氧水溶液将铑灰

溶解,生成粗氯铑酸溶液,再经过浓缩、还原,得到生铑单质。

蒸馏蒸馏法操作简单,且对有机物有良好的去除效果,但是部分铑会进入焚烧产生的烟气中,造成铑的损失,且烟气排放会对环境造成污染。

1.3 浸没燃烧法

浸没燃烧法^[12]是将浓缩后的废催化剂以83.3g/min的速度,同时空气以0.1m³/min的速度通入燃烧室内,在1150℃的条件下燃烧20h,高沸物与有机相充分燃烧而除去,铑则悬浮于吸收水中,不溶相分离后,经过过滤、洗涤及精炼等工序后即可得到铑或其化合物。回收率在95%左右,对环境友好,最重要的是对物料适用性很强,可处理比较复杂物料,但是浸没燃烧法能耗高,且要采用专业的设备。

2 湿法工艺

2.1 氧化法

氧化法主要依赖与强氧化剂对贵金属的浸取,从而将贵金属离子溶解和富集^[13]。在贵金属企业中,该方法首先对废催化剂进行处理,在其富集并转化为单质状态后,使用氯酸钠对溶液进行氧化处理,使贵金属转化为高价态,后续经过阳离子交换树脂吸附贱金属,吸附后的溶液使用磷酸三丁脂进行萃取即可将铑分离开来。刘全杰等^[14]使用 H_2O_2 、 H^+ 对废催化剂进行处理,使贵金属溶解,后续经过浓缩、精炼,回收贵金属。

2.2 萃取法

吴喜龙等^[15]将废铑催化剂与氧化剂按1:(0.5~2)的重量比混合萃取,静置分离得到水相和油相,其中绝大多数铑进入水相,对于水相中的铑,浓缩后加入盐酸,破坏双氧水,并将酸度调整为6~8mol/L,在90~95℃下加入铑重量2~5倍的DETA保温5~10h沉淀铑盐,经后续的提纯精炼即可得到铑粉或铑的化合物。油相中残余的铑经焚烧、制团、烘干、熔炼、溶解、离子交换、还原后得到铑粉。

高凤等^[16]公开了一种从含铑催化剂的有机脚料中回收低浓度铑催化剂的方法。主要步骤为:向废液中加入温敏性聚合物水溶液,搅拌后静置分层,吸附铑的聚合物进入水相。待分层完成后,将水相分离、升温,使聚合物发生相变析出,经过滤、干燥、焙烧,即可得到回收后的铑催化剂。

牛慧玲等^[17]公开了一种从均相废催化剂中回

收铑的方法, 首先向加水的均相废催化剂加酸溶液, 调节 pH 至 0.5~1, 其次将调节后的混合物转移至萃取反应罐后, 加入络合剂和三相催化剂, 在 50~90 °C 下搅拌 2~6 h 后静置至油水分离, 将进入水相的铑进行电渗析, 得到铑的无机溶液。最后调节 pH 至 7~9, 对固液混合物压滤、干燥, 即可得到 $\text{Rh}(\text{OH})_3$, 而压滤后的滤液可回收至萃取反应罐中。

萃取法回收铑对环境无污染, 回收率高, 工业生产应用的前景广阔。其中铑萃取属于离子缔合机制^[18], 可在较短时间内完成。

2.3 吸附分离法

潘丽娟等^[19]公开了一种从含铑有机废液中回收铑制备三氯化铑的方法。首先通过动态吸附的方式, 将铑均相催化剂生产过程中产生的含铑有机废液(铑含量为 $10\sim 1000\times 10^{-6}$)中的铑吸附到高分子吸附剂上, 得到含铑吸附剂, 其中废液中铑与吸附剂的质量比为 1:(1~50)。其次将干燥后的吸附剂置于加入 SnCl_2 的盐酸溶液中, 在 80~120 °C 的条件下回流搅拌 4~8 h, 过滤后得到含铑的水溶液, 其中酸性溶液的质量与干燥的含铑吸附剂的质量比为 (5~10):1。最后对含铑的水溶液经过加碱沉淀、过滤、离子交换树脂除杂、浓缩后, 得到三氯化铑。

吸附法虽然简单, 生产成本低, 但铑回收率不稳定, 仍需继续探讨和研究^[20]。

2.4 消解法

蒋凌云等^[21]对丁辛醇废铑液做了研究, 确定了一条理想的硫酸-硝酸钠废铑液液相消解铑回收工艺。具体工艺为: 向升温的废铑液中加入浓硫酸, 使其炭化, 过程中会产生 SO_2 、 CO_2 气体, 待吸收瓶内无气体产生时, 再缓慢加入硝酸钠固体, 将产生的 NO_2 、 CO_2 气体吸收后静置, 直到溶液清澈透明。最优工艺条件为: 以硫酸-硝酸钠为消解体系, 硫酸加入量为废铑液的 5 倍, 消解温度控制在 180~190 °C。该工艺较之前做出了改进, 将硝酸替换为硝酸钠, 体系中水含量大幅度减少, 消解效率明显提高, 且减少了水蒸发时带来的铑损失。但此法消解反应过程中会产生 SO_2 、 NO_x 等污染性气体, 需设计尾气回收装置。

2.5 沉淀法

赵家春等^[22]采用硫化沉淀法处理乙酰丙酮铑($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Rh}$)废液。当饱和硫化钠溶液用量为理论值的 20 倍, 反应温度为 80 °C, 初始 pH 在 6~7.5, 反应时间 6 h, 转速为 300 r/min 时, 沉淀率最高, 在 80% 以上。硫化沉淀法绿色环保, 操作简单且易

于实现, 但该工艺对反应条件要求比较苛刻^[23], 反应体系中要严格控制氧化物的存在, 否则会出现反溶。

解雪等^[24]对有机废催化剂经过氧化-氧化处理后, 采用络合沉铑-尾液置换富集铑, 调节 pH 至 2 mol/L, 在 80 °C 反应 24 h, 铑沉淀率 54%。

张邦胜等^[25]公开了一种通过酸化氧化-络合沉淀-硫化沉淀从含铑均相废催化剂中回收铑的方法。向废催化剂中加入其体积 5%~30% 的无机酸和 3%~30% 的氧化剂, 70~90 °C 保温 0.5~2 h。保温结束后, 加入废催化剂量 4%~25% 的草酸和 3%~18% 的甲酸混合溶液, 继续保温搅拌 1~2.5 h。再次保温后, 将溶液过滤。所得滤液在 60~90 °C 搅拌加热, 并滴加废催化剂量 2%~15% 的 Na_2S 溶液, 保温 1~3 h 后过滤, 将所得滤渣与第一次过滤所得滤渣合并。用王水溶解、浸出后, 调整 pH 至 8~9, 得到 $\text{Rh}(\text{OH})_3$ 沉淀。用硝酸溶解 $\text{Rh}(\text{OH})_3$ 沉淀, 浓缩后, 用甲酸还原, 过滤得到铑黑。铑黑在 500~850 °C 通氢气还原 1~3 h 得到铑粉^[26]。

3 结语

随着铑在各个领域尤其是催化方面的应用越来越多, 以及国家对环境保护和现代工业的要求, 据需开发从含铑均相废催化剂中回收铑的清洁、高效的方法。但国内相关研究起步晚, 技术体系不够完善。需要不断探索, 开发绿色环保、低能耗、高回收率回收技术。

参考文献:

- [1] 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(3): 243-246.
- [2] 王荣华, 赵晓东, 张文, 等. 从废铑催化剂残液中回收金属铑的方法: CN1105786C[P]. 2003-04-16.
- [3] 潘剑明, 谢智平, 马银标, 等. 一种从废均相铑催化剂中回收铑的方法: CN111020210A[P]. 2020-04-17.
- [4] 董岩, 李坚. 一种从铑催化剂废液中回收铑的方法: CN110964910B [P]. 2021-05-11.
- [5] 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: CN1176232C[P]. 2004-11-17.
- [6] 陈国祥, 苑志伟, 蒋绍洋, 等. 从废催化剂中回收贵金属铑的技术进展[J]. 中外能源, 2021, 26(2): 65-69.
- [7] 裴洪营, 赵家春, 吴跃东, 等. 从有机废料中回收铑的技术进展[J]. 贵金属, 2019, 40(4): 85-90.

- [8] 王建忠, 相亚波, 赵栋云, 等. 有机铑凝胶废料的低温灰化处理技术[J]. 中国资源综合利用, 2017, 35(2): 30-32.
- [9] 董海刚, 赵家春, 吴跃东, 等. 一种从废铑派克催化剂中富集回收铑的方法: CN116445726A[P]. 2023-07-18.
- [10] 张玉景, 蒋绍洋, 张鑫杰. 一种废铑派克催化剂有效组分逐级回收的方法: CN111848674A[P]. 2020-10-30.
- [11] 董岩, 李坚, 武陈, 等. 一种从羰基合成反应废铑催化剂残液中回收铑的方法: CN112481494A[P]. 2021-03-12.
- [12] 川田明, 原田升, 难波滋. 铑回收方法: JP56265948[P]. 1981-06-04.
- [13] 李志, 权凯栋, 韩志敏. 废贵金属催化剂中铑回收工艺研究进展[J]. 石化技术, 2020, 27(12): 270-271.
- [14] 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: CN1205345C[P]. 2005-06-08.
- [15] 吴喜龙, 王欢, 赵雨, 等. 一种从废铑派克催化剂中回收铑的方法: CN113462900B[P]. 2022-06-21.
- [16] 高凤, 牛广文, 乔胜超, 等. 一种从含铑催化剂的有机脚料中回收低浓度铑催化剂的方法: CN116445724A[P]. 2023-07-18.
- [17] 朱玲慧, 刘燕, 刘围, 等. 一种从均相催化剂废液中回收贵金属铑的方法: CN116121552A[P]. 2023-05-16.
- [18] 汪家鼎, 陈家镛. 溶剂萃取手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 592.
- [19] 潘丽娟, 张蕾, 校大伟, 等. 一种从含铑有机废液中回收铑制备三氯化铑的方法: CN110607448B[P]. 2021-06-04.
- [20] 李继霞, 于海斌, 蒋凌云, 等. 一种用阴离子交换树脂分离提纯铑的方法: CN102912128B[P]. 2014-06-04.
- [21] 蒋凌云, 于海斌, 李晨, 等. 丁辛醇废铑液液相消解铑回收工艺研究[J]. 广州化工, 2013, 41(20): 64-65.
- [22] 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.
- [23] 裴洪营, 赵家春, 吴跃东, 等. 从有机废料中回收铑的技术进展[J]. 贵金属, 2019, 40(4): 85-90.
- [24] 解雪, 姜东, 张邦胜, 等. 低浓度含铑有机废催化剂回收铑的工艺研究[J]. 中国资源综合利用, 2022, 40(10): 10-12.
- [25] 张邦胜, 姜东, 刘贵清, 等. 一种从含铑均相废催化剂中回收铑的方法: CN111996386B[P]. 2021-06-29.
- [26] 刘桂华, 左川, 侯文明, 等. 一种从含有机铑液体中提取铑的方法: CN115369256B[P]. 2023-08-04.