

## 从含有机铑液体中提取铑的工艺研究

冯璐, 侯文明, 许明明, 杨军, 颜力, 戴云生, 杨云, 刘桂华\*  
(贵研化学材料(云南)有限公司, 昆明 650503)

**摘要:** 本文提出了一种从羧酸类、烯烃类和乙酰丙酮类的铑化合物在生产或使用过程中产生的含铑复杂废液中提取铑的方法。该方法涉及如下过程和条件: 羧酸类、烯烃类和乙酰丙酮类的铑化合物在生产或使用过程中产生的含铑复杂有机废液, 加入氢氧化钠, 加热至沸腾, 分批缓慢加入还原剂, 煮沸1 h以上, 以使铑从液体中尽量还原出来, 过滤分离铑粉, 在750 °C下通氢进一步还原后, 再在王水、氢氟酸中煮沸、以除去存在的杂质, 可得纯度 $\geq 99.9\%$ 的金属铑。

**关键词:** 铑; 有机铑液体; 提取; 回收

**中图分类号:** TF837 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)S1-0067-03

### Studies on the extracting rhodium from liquid containing organic rhodium

FENG Lu, HOU Wenming, XU Mingming, YANG Jun, YAN Li, DAI Yunsheng, YANG Yun, LIU Guihua\*  
(Sino-Platinum Metals Chemical (Yunnan) Co. Ltd, Kunming 650503, China)

**Abstract:** The alkaline solution was added to the concentrated liquid containing organic rhodium and heated. The reducing agent was added to the mixed solution to reduce the coarse rhodium powder. The coarse rhodium powder was boiled in aqua regia and hydrofluoric acid, washed with water to remove acid, and dried to obtain pure rhodium powder. The purity of rhodium was greater than 99%, and the rhodium recovery rate was higher than 95%.

**Key words:** rhodium; organic rhodium liquid; extract; recovery

铂族金属均相催化剂由于具有催化效率高、选择性好、适用温度范围广等优点, 迅速应用于精细化工和制药等行业的相关化学合成反应。铂族金属均相催化剂以低价态铂、钯、铑化合物居多, 其中, 又以催化活性尤为突出的铑有机羧酸、有机膦、羧基配合物等为主, 主要包括醋酸铑(II)、辛酸铑(II)、三苯基膦氯化铑(I)、铑派克<sup>[1-4]</sup>。这些铑均相催化配合物在生产和使用过程中都会产生大量的含铑有机废液, 而铑资源开采困难, 且我国铑资源相当匮乏, 主要依赖进口, 所以价格比较昂贵。故必须从含铑有机废液中回收铑。

含铑有机废液有机物的种类繁多, 体系复杂, 回收利用难度大, 一直是铑回收的一个研究重点。目前, 从含铑有机废液中回收铑方法主要包括火法、

湿法以及其他方法<sup>[5]</sup>。火法通过废液浓缩、焚烧并精炼, 虽然具有回收率高优点, 但是条件严苛、污染大且能耗高, 文献报道的火法主要包括焚烧法<sup>[6-7]</sup>、浸没燃烧法<sup>[8]</sup>、还原-磨选法<sup>[9-10]</sup>、熔炼富集法<sup>[11]</sup>。湿法通过加沉淀剂将铑从废液中沉淀出来, 再精炼, 该方法工艺简单但是回收率低, 文献报道的湿法包括消解法<sup>[12-13]</sup>、萃取法<sup>[14-15]</sup>、硫化沉淀法<sup>[16-17]</sup>、氧化法<sup>[18-20]</sup>、直接还原法<sup>[21]</sup>、吸附法<sup>[22]</sup>。其他方法主<sup>[23]</sup>要是将湿法和火法工艺相结合, 在回收率和环保等方面有了一定的改善。

基于以上研究, 本文用火法、湿法相结合的方式, 先将含铑有机废液浓缩, 再加入碱性溶液将混合液调成碱性以减弱有机物与铑的配位能力, 用还原剂将铑还原出来, 洗涤、过滤、烘干得纯铑粉。

收稿日期: 2023-08-15

基金项目: 云南贵金属实验室科技计划项目(YPML-2023050220)

第一作者: 冯璐, 女, 助理工程师; 研究方向: 贵金属化学; E-mail: fl@ipm.com.cn

\*通信作者: 刘桂华, 男, 高级工程师; 研究方向: 贵金属化学; E-mail: lgh@ipm.com.cn

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

含有机铑液体：醋酸铑、乙酰丙酮铑、辛酸铑、二(乙烯)氯铑、乙酰丙酮铑、乙酰丙酮二羰基铑、铑派克等羧酸类铑盐、酮类铑盐、烷烃类铑盐、烯烃类铑盐在生产或使用过程中所产生的废液。

三口玻璃瓶，氢还原炉，真空烘箱，旋转蒸发仪，玻璃反应釜。氢氧化钠、水合肼为分析纯试剂。

### 1.2 实验方法

将含有机铑液体减压浓缩直至铑含量(质量分数,下同) $>1\%$ ; 配制一定浓度的碱性溶液, 将含有机铑液体与碱性溶液按体积比 1:(0.2~5)混合, 加热到 70~120 °C; 向以上混合液中按体积比 1:0.3 分批次缓慢加入一定量的还原剂, 还原剂加完后, 煮沸 1 h 以上, 冷却至室温, 过滤、分离得到粗铑粉, 将粗铑粉洗涤备用; 将以上粗铑粉在 750 °C 下通氢还原 3 h, 然后分别在王水、氢氟酸中煮沸, 水洗除酸, 烘干, 得纯铑粉。实验工艺流程图见图 1。

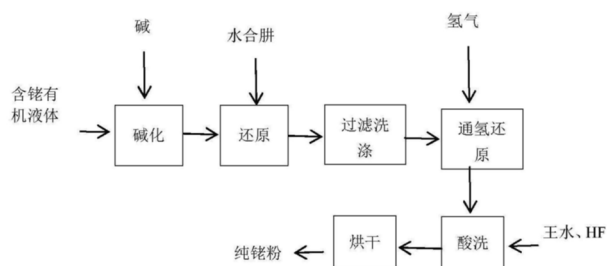


图 1 从含有机铑液体中提取铑工艺流程图

Fig.1 Process flow diagram for extracting rhodium from liquid containing organic rhodium

## 2 结果与讨论

### 2.1 从不同含有机铑液体中提取铑

#### 2.1.1 辛酸铑合成过程废液

取辛酸铑合成过程产生的铑含量为 2% 的废液 300 mL, 该废液主要成分为水、辛酸钠、辛酸、乙醇。在 5 L 三口玻璃瓶中, 加入 300 mL 的 30% 氢氧化钠溶液, 搅拌下加入上述浓缩液, 加热到 100 °C。缓慢分批次加入 100 mL 水合肼, 溶液发生剧烈反应, 待反应稍平静后再逐渐加入水合肼直至加完, 煮沸 1 h, 过滤分离, 得到析出粗铑粉。

用去离子水洗涤粗铑粉, 烘干后置于氢还原炉

750 °C 中再通氢 3 h, 再在王水、氢氟酸中煮沸, 水洗除酸, 烘干, 得纯铑粉。

#### 2.1.2 乙酰丙酮铑合成过程废液

取乙酰丙酮铑合成过程中产生的铑含量为 0.7% 的废液 10 L, 该废液主要成分为水、乙酰丙酮、稀硝酸, 用旋转蒸发仪将该废液减压浓缩至 1 L。在 10 L 三口玻璃瓶中, 加入 1 L 20% 氢氧化钠溶液, 搅拌并加入上述浓缩液, 加热到 100 °C。缓慢分批次加入 300 mL 水合肼, 溶液发生剧烈反应, 待反应稍平静后再逐渐加入水合肼直至加完, 煮沸 1 h, 析出粗铑粉, 过滤分离。按 2.1.1 方法洗涤处理得到纯铑粉。

#### 2.1.3 乙酰丙酮二羰基铑合成过程废液

取乙酰丙酮二羰基铑合成过程中产生的铑含量为 0.1% 的废液 50 L, 该废液主要成分为水、N-N 二甲基甲酰胺、乙酰丙酮、异丙醇、石油醚, 先用旋转蒸发仪将该废液减压浓缩至 5 L。在 20 L 三口玻璃瓶中, 加入 5 L 的 30% 氢氧化钠溶液, 搅拌并加入上述浓缩液, 加热到 100 °C。缓慢分批次加入 1.5 L 水合肼, 溶液发生剧烈反应, 待反应稍平静再逐渐加入水合肼直至加完, 煮沸 1 h, 析出粗铑粉, 过滤分离。按 2.1.1 方法洗涤处理得到纯铑粉。

#### 2.1.4 醋酸铑合成过程废液

取醋酸铑合成反应产生的铑含量为 0.6% 的废液 100 L, 该废液主要成分为水、醋酸、醋酸钠, 用旋转蒸发仪将该废液浓缩至 10 L。在 50 L 玻璃反应釜中, 加入 10 L 的 30% 氢氧化钠溶液, 搅拌下加入上述浓缩液, 加热到 100 °C。缓慢分批次加入 3 L 水合肼, 溶液发生剧烈反应, 待反应稍平静再逐渐加入水合肼直至加完, 煮沸 1.5 h, 析出粗铑粉, 过滤分离。按 2.1.1 方法洗涤处理得到纯铑粉。

#### 2.1.5 铑派克合成过程废液

取铑派克合成反应产生的铑含量为 0.16% 的废液 200 L, 该废液主要成分是水、N-N 二甲基甲酰胺、乙酰丙酮、异丙醇、石油醚, 先用浓缩反应釜浓缩至 20 L。在 100 L 夹套反应釜中, 加入 20 L 30% 氢氧化钠溶液, 搅拌并加入上述浓缩液, 加热到 100 °C。缓慢分批次加入 6 L 水合肼, 溶液发生剧烈反应, 待反应稍平静后再逐渐加入水合肼直至加完, 煮沸 2 h, 析出粗铑粉, 过滤分离。按 2.1.1 方法洗涤处理得到纯铑粉。

### 2.2 反应机理

加入一定浓度的碱性溶液, 其目的是将溶液调至强碱性, 促使有机物和强碱反应。其反应包括羧

酸与碱发生中和反应和酯类与碱发生皂化反应，反应方程式为：

羧酸与碱发生中和反应：



酯类与碱发生皂化反应：



同时，强碱性条件下，可以减弱有机物与铑配位能力，有利于铑的还原。

### 2.3 铑纯度及回收率

用该方法从不同种类的含有机铑液体中提取的铑纯度及回收率见表 1。

表 1 铑纯度及回收率

Tab.1 Purity and recovery rate of rhodium

含有机铑液体来源	铑粉质量/g	铑纯度/%	回收率/%
辛酸铑合成过程	5.88	99.95	98.00
乙酰丙酮铑合成过程	67.50	99.95	98.40
乙酰丙酮二羰基铑合成过程	47.30	99.95	96.50
醋酸铑合成过程	564.00	99.90	96.00
铑派克合成过程	297.90	99.90	95.00

## 3 小结

采用先将含有机铑液体减压浓缩，加入碱性溶液将溶液调成强碱性，加热并分批次缓慢加入还原剂得到粗铑粉并洗涤备用，将粗铑粉通氢还原后分别在王水、氢氟酸中煮沸并通过水洗除酸和烘干，最终得到铑粉纯度 > 99% 的纯铑粉，铑回收率 ≥ 95%。

与现有的从含有机铑液体中提取铑的方法相比，本法工艺过程中未用到剧毒、敏感、难操作的试剂，对环境造成污染相对小；且没有苛刻的反应条件如温度、压力、浓度和时间等，操作条件易于实现；回收率高、回收铑粉纯度高，稳定性好且成本低，无特殊设备、适用性广、实用性强，符合工业生产化需求。

### 参考文献：

[1] 熊晓东, 王胜国, 梁敬博, 等. 铑在均相催化工业中的应用[J]. 稀有金属, 2005(4): 403-407.  
 [2] 潘再富, 刘伟平, 陈家林, 等. 铂族金属均相催化剂的研究和应用[J]. 贵金属, 2009, 30(3): 42-49.  
 [3] 丁云集, 张深根. 废催化剂中铂族金属回收现状与研究进展[J]. 工程科学学报, 2020, 42(3): 257-269.  
 [4] YUAN Q, SONG X, FENG S, et al. An efficient and ultrastable single-Rh-site catalyst on a porous organic

polymer for heterogeneous hydrocarboxylation of olefins[J]. Chemical Communications, 2021, 57(4): 472.  
 [5] 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.  
 [6] 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.  
 [7] 李晨, 蒋凌云, 于海斌. 丁辛醇工业装置废铑催化剂回收技术综述[J]. 广州化工, 2013, 41(11): 63-64.  
 [8] 川田明, 原田升, 难波滋. 铑回收方法: JP56265948[P]. 1981-06-04.  
 [9] 付光强, 范兴祥, 董海刚, 等. 从失效有机铑催化剂中富集铑的新工艺研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(6): 1423-1426.  
 [10] 周利民, 董海刚, 赵家春, 等. 固态还原铁捕集法从废有机催化剂中回收铑的研究[J]. 贵金属, 2015, 36(1): 17.  
 [11] 张深根, 郑环东, 刘波. 一种从失活含铑均相催化剂中回收铑的方法: CN108950233A[P]. 2018-12-07.  
 [12] 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): 64-66.  
 [13] 李继霞, 于海斌, 李晨, 等. 丙烯低压羰基合成用废铑催化剂中回收铑及三氯化铑提纯[J]. 贵金属, 2011, 32(2): 45-49.  
 [14] ROBERT L B. Process for recovery of rhodium values: US4364907[P]. 1982-12-21.  
 [15] 谢建林, 信保平, 陈华君, 等. 一种从辛酸铑有机废液中回收铑的方法: CN103540749A [P]. 2014-01-29.  
 [16] 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.  
 [17] 张金池, 姜东, 解雪, 等. 低浓度失效含铑均相催化剂回收铑的工艺研究[J]. 中国资源综合利用, 2022(11): 24.  
 [18] FRANKENTHAL R K, SCHNEIDER H, SCHWIRTEN K. Isolation and regeneration of rhodium-containing catalysts from distillation residues of hydroformylation reactions: US4113754[P]. 1978-09-12.  
 [19] 丁云集, 李佳怡, 郑环东, 等. 废均相催化剂氧化-络合浸出铑工艺及其动力学[J]. 工程科学学报, 2023, 45(2): 214-222.  
 [20] 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): 10-22.  
 [21] 于海斌, 李晨, 蒋凌云, 等. 一种从含铑废液中回收铑制备水合三氯化铑的方法: CN102557155A[P]. 2012-07-11.  
 [22] FU B. Recycling method on rhodium-phosphine complex catalyst: JP492121793[P]. 1974-11-21.  
 [23] 刘桂华, 侯文明, 沈善问, 等. 从合成三(三苯基膦)氯化铑产生的有机废液中回收铑[J]. 贵金属, 2011, 32(4): 21-23.