

酰胺萃取铑的研究

翟步英, 潘 雄, 吴宝安, 胡 伟, 罗凤兰, 陈小军
(重庆材料研究院有限公司, 国家仪表功能材料工程技术研究中心, 重庆, 400700)

摘 要: 在 $\text{SnCl}_2\text{-HCl-Rh}$ 体系中用 N-正丁基异辛酰胺萃取铑, 采用正交试验的方法, 进行了萃取条件实验。引入萃取率计算公式评价各组优劣, 以获得最优实验组。实验证明, 选择 N-正丁基异辛酰胺浓度为 1.5 mol/L、磷酸三丁脂加入量为 2 mL、HCl 浓度为 4 mol/L 的条件下, N-正丁基异辛酰胺萃取铑一次萃取率达到 99%。

关键词: 有色金属冶金; 铑; N-正丁基异辛酰胺; 溶剂萃取

中图分类号: TF837 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)S1-0161-06

Study of Rhodium Extracted by N-Butyl Isooctylamide

ZHAI Buying, PAN Xiong, WU Baoan, HU Wei, LUO Fenglan, CHEN Xiaojun
(National Instrument Functional Materials Engineering Technology Research Centers,
Chongqing Materials Research Institute, Chongqing 400700, China)

Abstract: By the way of orthogonal test, the extraction of rhodium by N-butyl isooctylamide from $\text{SnCl}_2\text{-HCl-Rh}$ system are investigated, introduced extraction rate calculation formula of evaluation of each group, in order to obtain the best experimental group. Experiments show that N-butyl isooctylamide concentration is 1.5 mol/L, tributyl phosphate for the amount of 2 mL, concentration of HCl for 4 mol/L one-time extraction rate of rhodium was reached 99%.

Key words: nonferrous metallurgy; rhodium; N-butyl isooctylamide; solvent extraction

铂、铑等贵金属元素因具有优异的耐酸碱、抗氧化等物理化学性质, 被广泛地应用于高新技术、国防工业、航天航海、新能源开发、石油化工、电子信息、环境治理等领域。因其优异的性能和应用的范围广泛, 而被誉为“现代工业的维他命”和“第一高技术金属”, 是我国国民经济建设中必不可少和不可替代的关键性战略资源。铑在地壳中储量非常稀少, 矿物品位低, 共生成分复杂, 分离和加工及其困难, 所以将使用失效的二次贵金属资源再次回收就成了世界各国的工作重点。

溶剂萃取分离是铂、铑、钯最有效的分离手段, 已被世界各国贵金属精炼厂所采用^[1]。传统的分离方法是用硫醚类萃取剂选择性萃取分离钯; 磷酸三丁酯或烷基胺类萃取剂选择性萃取分离铂; 萃余母

液采用沉淀法或离子交换法提纯铑。在液-液萃取过程中, 因铂、铑、钯离子价态及形态的变化影响了它们的分离效果, 所以在液-液萃取分离前需对溶液的酸度、离子的价态、形态等进行调整, 以达到最佳的分离效果。

铑、氯和水能形成多种 $\text{Rh-Cl-H}_2\text{O}$ 离子, 一般常见的萃取剂很难将铑定量萃取^[2]。近年有文献报道用单酰胺试剂有效萃取铂^[3], 在溴、碘、氯化亚锡等试剂存在下萃取铑^[4-5]。在铑的氯水溶液中加入氯化亚锡进行活化, 铑就形成一个双核桥联基配合阴离子^[5] $[\text{Rh}_2\text{Cl}_{6-n}(\text{SnCl}_3)_n]^{4-}$, 改变了铑-氯络合离子的性质, 有利于溶剂萃取。作者采用 $\text{L9}(3^4)$ 正交试验方法, 研究了 N-正丁基异辛酰胺、磷酸三丁脂 (TBP) 和盐酸 (HCl) 对 Rh-Cl-SnCl_2 体系萃取铑的影

收稿日期: 2015-07-10

基金项目: 转制科研院所创新能力专项资金(2014EG209024)。

第一作者: 翟步英, 女, 高级工程师, 研究方向: 贵金属湿法冶金和催化剂研究。E-mail: 13500354172@163.com

响,采用极差分析法对实验结果进行分析,确定了萃取条件。在该条件下,N-正丁基异辛酰胺对铈的一次萃取率达到了 99%。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

1.1.1 仪器

ICP-AES 光谱仪(美国珀金埃尔默公司);调速多用振荡器 HY-5(上海双捷实验设备有限公司)。

1.1.2 试剂

HCl, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 辛烷, 磷酸三丁酯(TBP), 均为分析纯; N-正丁基异辛酰胺(BiOA), 自制。

1.2 实验方法

1.2.1 Rh 溶液配制

取 10 mL 浓度为 30 g/L (ICP-AES 光谱仪测定)的 Rh 溶液于 100 mL 容量瓶中,加纯水稀释到刻度,摇匀,即得浓度为 3 g/L 的溶液。移 25 mL 该溶液于 100 mL 容量瓶中,加纯水稀释到刻度,摇匀,即得浓度为 0.75 g/L 的 Rh 溶液,备用。

1.2.2 N-正丁基异辛酰胺萃取剂

称 3 g 自制 N-正丁基异辛酰胺(BiOA), 2 mL 磷酸三丁酯(TBP), 加正辛烷稀释到 10 mL, 萃取剂浓度为 1.5 mol/L。

1.2.3 Rh 溶液活化

称 0.1 g $\text{SnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中, 加入 10 mL 8 mol/L 的 HCl 溶解, 即得 10 g/L 的 SnCl_2 溶液。

取 5 mL 0.75 g/L 的 Rh 溶液于 10 mL 比色管中, 加入含 8 mol/L HCl 的 SnCl_2 溶液, 加水稀释到刻度, 混合均匀, Sn/Rh 质量比为 6。在沸水中保温 15 min, 取出冷却到室温, Rh 已活化。

1.2.4 正交实验设计

为了使 Rh 在 N-正丁基异辛酰胺萃取剂中有一个好的萃取率, 利用正交实验表来安排实验方案。影响铈萃取率的因子有 BiOA 浓度、TBP 用量、酸度, 每个因子取三个水平。该实验选用 $L_9(3^3)$ 型正交表, 设计的实验因子及其水平如表 1 所示。

表 1 萃取率工艺参数因子水平表

Tab.1 The process parameters and levels of technique

因子	BiOA 浓度/(mol/L)	TBP 量/mL	HCl 浓度/(mol/L)
水平 1	0.5	1	2
水平 2	1.5	2	4
水平 3	2.5	3	6

按照正交实验设计的萃取工艺参数组合见表 2。采用不同的萃取工艺参数组合共进行 9 次萃取。

表 2 萃取率工艺参数正交实验设计方案

Tab.2 Orthogonal experiment scheme of process parameters

编号	BiOA 浓度 /(mol/L)	TBP 量 /mL	HCl 浓度 /(mol/L)
1 [#]	0.5	1	2
2 [#]	1.5	2	4
3 [#]	2.5	3	6
4 [#]	0.5	2	6
5 [#]	1.5	3	2
6 [#]	2.5	1	4
7 [#]	0.5	3	4
8 [#]	1.5	1	6
9 [#]	2.5	2	2

1.2.5 萃取率检验

用 Rh 的萃取率来检验 BiOA 萃取铈的好坏。对正交实验中 9 个条件下萃取 Rh 后, 用 ICP-AES 测定萃余液中的残余 Rh, 计算萃取率。

1.2.6 萃取率计算

在实验条件下萃取 Rh, 用 ICP-AES 测定萃余液中 Rh, 按下式计算萃取率:

$$\text{萃取率}\% = (\rho_{\text{原液 Rh}} - \rho_{\text{萃余液 Rh}}) / \rho_{\text{原液 Rh}} \cdot 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 SnCl_2 活化效果

在 3 个相同浓度 Rh 溶液中加入一定浓度的 HCl, 一个不加 SnCl_2 , 另两个加入相同体积的 Sn/Rh 质量比为 6 的 SnCl_2 溶液。取一个加了 SnCl_2 溶液的在沸水中活化 15 min; 另一个室温下放置观察溶液颜色变化。室温下放置的溶液在 24 h 后, 溶液颜色逐渐变深, 5 d 后与沸水活化的颜色一致, 如图 1 所示。



图 1 铈溶液活化效果对比

(左：未活化，中：加热活化，右：未加热静置 5 d)

Fig.1 Comparison of activation on Rh solution

(Left: without activation, Middle: heating activation, Right: aged for 5 days without heating)

2.2 正交实验

2.2.1 实验结果

(1) 实验直观现象

实验过程中试剂萃取后有机相与水相分层情况见表 3。

表 3 有机相与水相分层情况

Tal.3 Organic and water stratification

编号	BiOA 浓度	TBP 体积	HCl 浓度	分层情况	是否有三相
1	0.5	1	2	快	无
2	1.5	2	4	快	无
3	2.5	3	6	很慢	有少量
4	0.5	3	4	快	无
5	1.5	1	6	快	有
6	2.5	2	2	快	无
7	0.5	2	6	快	有一些
8	1.5	3	2	快	无
9	2.5	1	4	慢	无

从表 3 可见，HCl 浓度大，分层时易出现第三相；3#和 9#说明 BiOA 浓度高，HCl 浓度大时有机相和水相分层就慢。

(2) 实验结果

正交实验萃取后，用户 IPC-AES 测定萃余液中 Rh 浓度，计算有机相中萃取量和萃取率，结果见表 4 (Rh 起始浓度为 0.375 g/L，下同)。

表 4 正交实验结果

Tal.4 The results of orthogonal experiment

编号	余液 Rh 浓度 / (g/L)	萃取量 / mg	萃取率 / %
1#	0.025	0.325	92.86
2#	0.004	0.346	98.86
3#	0.002	0.348	99.43
4#	0.009	0.341	97.43
5#	0.004	0.346	98.86
6#	0.004	0.346	98.86
7#	0.009	0.341	97.43
8#	0.005	0.345	98.57
9#	0.002	0.348	99.43

2.2.2 计算综合平均值

为了进行分析计算，用 k_I 、 k_{II} 、 k_{III} 分别表示因子 (以因子 BiOA 浓度为例) 取第 1、4、7 水平时相应的实验结果之和，即

$$k_I = 92.86 + 97.43 + 97.43 = 287.72 \quad (2)$$

$$k_{II} = 98.86 + 98.86 + 98.57 = 296.29 \quad (3)$$

$$k_{III} = 99.43 + 98.86 + 99.43 = 297.72 \quad (4)$$

为了比较因子不同水平好坏，引入因子相应的综合平均值。以 BiOA 为例， $k_{I_{AV}}$ 、 $k_{II_{AV}}$ 、 $k_{III_{AV}}$ 分别称为因子 BiOA 相应水平 1、4、7 的综合水平：

$$k_{I_{AV}} = k_I / 3 = 287.72 / 3 = 95.91 \quad (5)$$

$$k_{II_{AV}} = 296.29 / 3 = 98.76 \quad (6)$$

$$k_{III_{AV}} = 297.72 / 3 = 99.24 \quad (7)$$

以同样的方法计算因子 TBP 和 HCl，计算结果见表 5。表 5 中 R 为 $k_{I_{AV}}$ 、 $k_{II_{AV}}$ 、 $k_{III_{AV}}$ 之间的最大极差。

表 5 极差分析结果

Tal.5 The results of variance analysis

编号	BiOA 浓度 / (mol/L)	TBP 量 / mL	HCl 浓度 / (mol/L)
k_I	287.72	290.29	291.15
k_{II}	296.29	295.72	295.15
k_{III}	297.72	295.72	295.43
$k_{I_{AV}}$	95.91	96.76	97.05
$k_{II_{AV}}$	98.76	98.57	98.38
$k_{III_{AV}}$	99.24	98.57	98.48
R	3.33	1.81	1.43

2.2.3 指标与因子关系

图 2 所示为实验指标与因子的关系, 横坐标为因子水平, 纵坐标为萃取率。

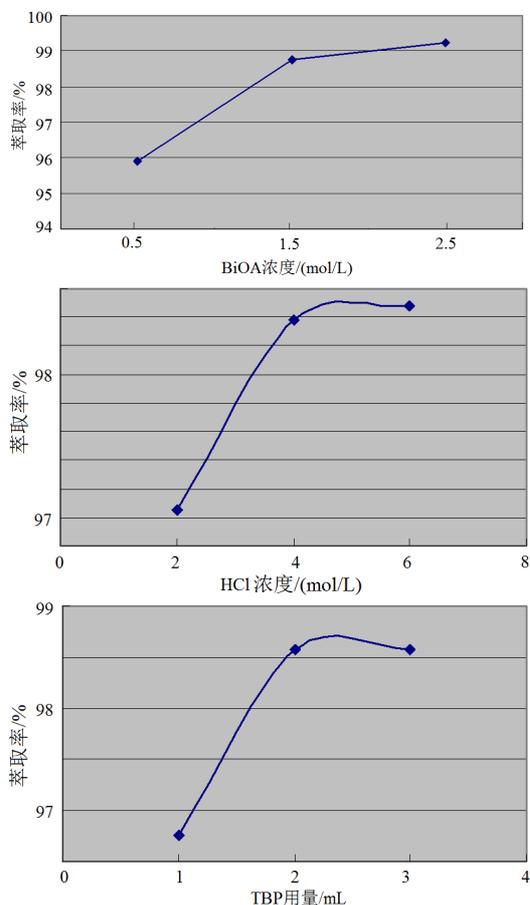


图 2 实验指标与因子关系图

Fig.2 The relationship between index and the factor diagram

从图 2 和表 5 的计算结果看出, BiOA 为 2.5 mol/L, HCl 为 4~6 mol/L, TBP 为 2~3 mL 最佳, 因此确定最优组合是 BiOA 为 2.5 mol/L, HCl 为 4 mol/L, TBP 为 2 mL。考虑到试剂 BiOA 的粘稠度, 将 BiOA 浓度调整为 1.5 mol/L。

2.2.4 因子主次分析

从图 2 可以看出, 当因子取不同水平时, 点子散布的范围大, 即点子上升(或降低)的幅度大, 该因子就是影响实验指标的主要因子, 反之即为次要因子。用一个数(R)来描述分散程度的大小。因子 BiOA 的各个平均值中最大的减去最小的称为因子 BiOA 的极差, 用 R_M 表示。计算如下:

$$R_{\text{BiOA}}=99.24-95.91=3.33 \quad (8)$$

$$R_{\text{HCl}}=98.48-97.05=1.43 \quad (9)$$

$$R_{\text{TBP}}=98.57-96.76=1.81 \quad (10)$$

采用极差分析法, 对表 5 的实验结果进行分析, 极差 R 大者为重要因子, 极差小的为次要因子。由表 5 得到, 影响萃取率因子的主次顺序是 BiOA→TBP→HCl。

2.2.5 最优化水平组合选择

对主要因子选取使综合平均值最好的水平, 对次要因子可以选取使综合平均值最好的水平, 也可以选择节约原料、节约时间、便于操作和提高萃取率的水平。按 $k_{\text{I AV}}$ 、 $k_{\text{II AV}}$ 、 $k_{\text{III AV}}$ 数值确定各因子最佳水平组合为 BiOA3、TBP2、HCl3。值得注意的是这个组合并不在设计的实验中(表 2 和表 3)。这正是正交实验的优点, 通过它可以寻找到最优萃取条件的途径。

直观分析实验的数据, 最优的萃取工艺参数依次是: 3[#]实验 BiOA3、TBP3、HCl3, 9[#]实验 BiOA3 TBP2、HCl 1, 2[#]实验 BiOA2、TBP2、HCl2, 5[#]实验 BiOA2、TBP3、HCl 1, 6[#]实验 BiOA3、TBP1、HCl2, 8[#]实验 BiOA2、TBP1、HCl3。极差分析的结果表明: 影响铈萃取率的因子主次顺序是 BiOA→TBP→HCl, 萃取铈要获得高的萃取率的工艺参数最佳组合是 BiOA 浓度为 2.5 mol/L, TBP 2 mL, HCl 6 mol/L。

3[#]实验和 9[#]实验中使用的 BiOA 浓度为 2.5 mol/L, 极差分析的最佳 BiOA 浓度也是 2.5 mol/L。从表 3 中可以看到, BiOA 浓度为 2.5 mol/L 时, 有机与水相分层效果不理想。HCl 浓度过高, 萃取后溶液容易出现第三相。

根据直观分析结果、极差分析结果、实际萃取分层情况考虑, 选择实验参数是 BiOA2 TBP2 HCl2, 即 BiOA 浓度为 1.5 mol/L, TBP 为 2 mL, HCl 浓度为 4 mol/L。

2.2.6 最优水平组合验证实验

以 BiOA 萃取铈优化工艺参数组合 BiOA2、TBP2、HCl2 做实验, 其一次萃取率达到 98.86%。

2.3 Rh 活化

2.3.1 Sn/Rh 质量比

选择 Sn/Rh 质量比分别为 0、3、6、9 和 12, 分别称取 $\text{SnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体, 溶于 10 mL 浓度为 8 mol 的 HCl 中。取浓度为 0.75 g/L 的 Rh 溶液 5 mL 于 10 mL 比色管中, 加 5 mL SnCl_2 溶液, 加水到刻度, 摇匀。在沸水中保温 15 min, 取出冷却至室温, 转入已用同一浓度的酸平衡好的有机萃取剂的漏斗中, 振荡 1 min, 放置 1 h 以上。放出水相, 测定萃余液中铈含量, 结果如图 3 所示。

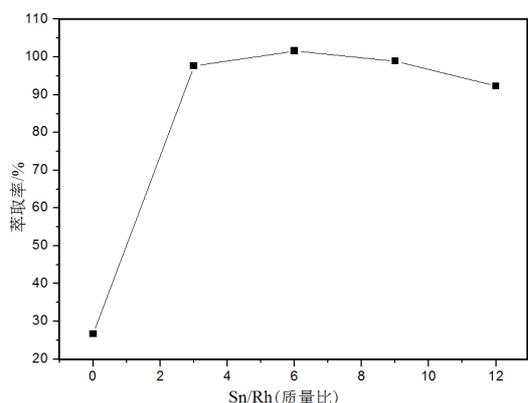


图3 Sn/Rh 质量比与萃取率关系

Fig.3 The Sn/Rh mass ratio and the extraction rate diagram

从图3中得知, Sn/Rh 比值在3~9之间, 萃取率超过98%, 所以选择 Sn/Rh 比值为6。

2.3.2 活化温度

Rh 溶液加 SnCl_2 , 在室温下放置1 h后, 用 BiOA 萃取, 其萃取率为74%。在沸水中保温5 min 以上, 其萃取率达到87%以上。这说明 Rh 溶液加 SnCl_2 后需要在沸水中活化一定时间或长时间放置才利于萃取。

2.3.3 活化时间

将配制好的加了 SnCl_2 的 Rh 溶液放入沸水中, 分别保温0、5、15、25 min, 取出冷却至室温, 用 BiOA 萃取, 测定萃余液中 Rh 浓度, 计算其萃取率。结果见图4。

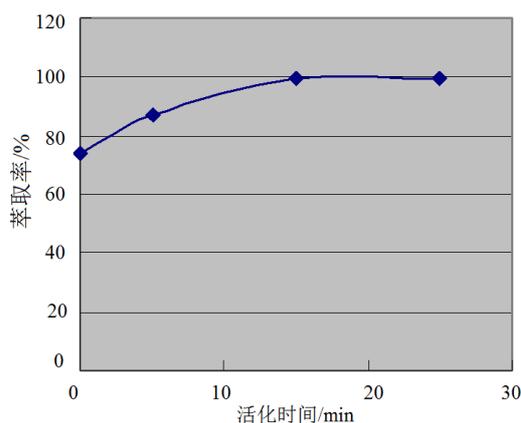


图4 活化时间与萃取率的关系图

Fig.4 Relationship between extraction rate and activation time

从图4可知, Rh 在萃余液中的浓度随着在沸水中保温时间的增加, 浓度随之降低, 保温时间为15

min 时, 萃取率最大, 保温25 min 萃取率有所降低。所以选择在沸水中保温15 min 即可

2.4 反萃实验

2.4.1 实验方法

称取1 g SnCl_2 于干的烧杯中, 加入100 mL 浓度为8 mol/L HCl 溶解即得10 g/L SnCl_2 溶液。

取4个10 mL 比色管, 分别加入5 mL 浓度是0.75 g/L 的 Rh 溶液, 加入5 mL SnCl_2 溶液, 混合均匀, 在沸水中保温15 min, 取出冷却。

取30 g BiOA 试剂于100 mL 容量瓶中, 加入20 mL TBP, 加辛烷溶解, 并定容于瓶中。

取4个50 mL 梨型分液漏斗, 分别放入10 mL 萃取试剂, 加入10 mL 4 mol/L HCl 平衡1 min, 放置, 去掉水相。将活化好的 Rh 溶液转入分液漏斗中, 震荡1 min, 放置, 放出萃取水相。

将有机相合并, 加入5 mL 4 mol/L 的 HCl 和5 mL 0.03 mol/L 的 NaClO_3 进行反萃, 震荡10 min, 放置过夜。放出水相, 加入试剂重复反萃步骤, 进行第二反萃。测其每次反萃液中 Rh 浓度, 计算其反萃率。

2.4.2 反萃实验结果

表6为反萃实验的结果。

表6 反萃实验结果

编号	(Rh, g/L)						
	萃余液铈	萃取铈	萃取率/%	第一次反萃铈	第二次反萃铈	总反萃铈	反萃率/%
1	0.003	0.372	99.46	0.313	0.053	0.366	98.39
2	0.004	0.371	99.93	0.327	0.045	0.372	100.27
3	0.003	0.372	99.46	0.322	0.049	0.371	99.73
4	0.005	0.372	98.67	0.315	0.063	0.378	101.61

根据反萃实验结果, 用 N-正丁基异辛酰胺萃取含氯水溶液的铈, 方法是可行的, 萃取率达到99%。用 HCl 和 NaClO_3 共同反萃有机相的铈, 反萃率在98%~102%之间, 所使用的试剂达到了回收的效果。

3 结论

(1) 以 N-正丁基异辛酰胺(BiOA)萃取铈的萃取率为基本依据, 设计了 $L_9(3^3)$ 型正交实验, 考察了 N-正丁基异辛酰胺(BiOA)浓度、磷酸三丁酯(TBP)加入量、HCl 浓度因子对铈萃取率的影响。综合分析了最优化的萃取条件是 BiOA₂、TBP₂、HCl₂,

即 BiOA 浓度为 1.5 mol/L、TBP 为 2 mL、HCl 浓度为 4 mol/L。

(2) 影响铑萃取因子的主次顺序是 BiOA→TBP→HCl。其中 BiOA 的影响起主导作用，TBP 和 HCl 的影响不大。

(3) 在 SnCl₂ 存在的情况下，N-正丁基异辛酰胺能有效萃取氯化水合铑，一级萃取率达到 99%。

参考文献:

- [1] 余建民. 贵金属萃取化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] 中南矿冶学院分析化学教研室. 分析化学手册[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [3] 李耀威, 古国榜, 庄晓磊. N-正丁基异辛酰胺合成及其萃取 Pt(IV)的性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(11): 1830-1834.
- Li Yaowei, Gu Guobang, Zhuang Xiaolei. Synthesis of

N-butyl isooctylamide and study on its extraction of Pt(IV)[J]. Rare Metal Materails and Engineering, 2005, 34(11): 1830-1834.

- [4] 李耀威, 古国榜. 用 N-正丁基异辛酰胺从 Rh-Sn-Cl 体系中萃取铑[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(6): 1069-1073.

Li Yaowei, Gu Guobang. Property and mechanism of rhodium extraction from Rh-Sn-Cl system by N-butyl isooctylamide[J]. Rare Metal Materails and Engineering, 2008, 37(6): 1069-1073.

- [5] 李耀威. 溶剂萃取法分离铂、钯、铑及其在二次资源回收中的应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2005.

Li Yaowei. Separation of solvent extraction platinum, rhodium, palladium and in the two resource application in the recovery[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2005.