

论含铑废料的回收及提纯

任志强

太原华盛丰贵金属材料有限公司

摘要: 贵金属铑有着优异的物理化学特性, 在石油化工、汽车工业、玻纤工业以及医药化工等行业有着广泛的应用。新时期, 随着我国化工以及工业领域的不断发展, 市场对于贵金属铑的需求也在不断提高。但是, 由于铑的资源有限, 每年我国都需要消耗大量资金从国外引进贵金属铑。在此背景下, 含铑肥料的回收及提纯就成了当前我国解决铑资源短缺问题, 促进化工工业发展的重要途径。本文对含铑废料富集回收、溶解处理进行了探讨, 仅供相关人士参考。

关键词: 含铑废料; 预处理; 富集; 溶解; 回收

【DOI】10.12252/j.issn.2096-6288.2023.08.114

铑作为一种有着广泛用途的贵金属, 可以单独或者和其他铂族金属联合使用。地壳中铑的含量较低, 它主要由镍生产的副产品获得, 也有铂矿的伴生金属开采提炼。目前, 铑的用途主要是汽车工业和触媒剂等方面, 如汽车三元尾气净化剂、石油工业催化剂等。这些年, 随着全球减排力度的加大, 汽车工业贵金属用量不断增长, 市场对于铑的需求也在日渐提升。但是, 由于我国贵金属铑的储量有限, 加上化工及工业发展的现实需求, 我们亟须探索含铑肥料回收以及提纯的有效工艺, 以此来促进我国工业和经济的高质量、生态化发展。

一、当前含铑废料的类别分析

包括铑在内的一些铂族金属在化工工业、高新技术产业等多个领域都有着广泛应用。它们虽然应用数量不大, 但有着不可替代的作用。贵金属铑的应用也非常的广泛, 同时含铑的废料种类也比较多, 就目前情况来看, 主要分为四个类别: 第一, 是金属以及合金废料, 主要有电镀首饰、热电偶传感器、报废坩埚以及静湫合金材料等等, 他们多数是断裂或者被其他元素污染过的元器件, 或者是废旧首饰等加工过程中所产生的边角料。第二, 是含铑的催化剂, 如石油化工催化加氢、汽车尾气净化催化剂、烯烃的氢甲酰化等、辛酸铑均相催化剂、铂钨铑网催化剂以及甲醇羰基化等等。第三, 是低品位废渣, 其主要指的是铂族金属器件在运用过程中受到磨损、夹裹、渗透以及高温氧化挥发等情况影响, 导致产生出一些废渣, 如在玻纤工业高温炉窑方面的耐火砖、硝酸工业方面的炉灰以及其他一些含贵金属的工业垃圾。第四, 是含铂族金属的废液, 主要指的是化工生产过程中运用铂族金属镀层镀液以及提取冶金所生产的一些电镀液或废渣。以上几种肥料都属于含铑较高的肥料类别, 对他们进行回收提纯能够获得一定的贵金属铑, 从而缓解当前市场上存在的铑资源供需矛盾, 促进工业、化工等用铑行业的高质量、生态化、可持续化发展。

二、含铑废料的预处理及溶解

由于含铑废料的来源多种多样, 且含量以及形态各不相同, 所以要做好预处理工艺的选择。对于具体的废料应当选择最合理的方法来进行处理, 以此来保证铑的回收效率。而为了实现铑富集、分离提纯以及金属产品产出, 要对铑进行富集处理, 然后将其溶解。但是, 如果废料含铑量大于9% (铑钨合金、铂铑) 的话, 及时运用王水也没办法进行有效的溶解。同时, 当铑金属是活性粉末时, 通常可以运用氯化法 (HCl/Cl_2 或者王水) 来进行溶解处理。而钨处于难溶状态时, 可以进行预处理, 以回复其化学活性。

(一) 富集活化预处理的方法

1. 高温蒸馏法

在面对有机铑催化剂进行腹肌活化处理时, 运用最多的就是“高温蒸馏法”了, 其主要是通过高温来实现对其中有机物的蒸馏处理, 同时蒸馏渣在焚烧的作用下将剩余有机物氧化成二氧化氮的同时并排放出来, 铑金属则转变为单质或者是氧化物。焚烧期间, 部分铑金属会因为温度的增加而伴着气体进行挥发, 损耗较大, 所以要对升温节奏以及焚烧的温度等进行有效控制。如可以根据有机物特点来进行分段式的整流处理, 然后手机有机蒸馏物再进行循环利用, 蒸馏剩下的残渣可短少处理, 然后输送到冷却塔, 以此来避免二噁英的产生, 同时降低铑的煅烧损失。同时, 还可以对醋酸生产过程中铑催化剂下的黑色沉淀物来进行有效利用, (其铑的含铑约为13.08%) 然后加入某些液体, 在一系列步骤后重做成ROPAC, 实现腹肌活化预处理目标。

2. 熔融法

在对铑废渣、汽车尾气催化剂以及合金等进行富集活化与处理时, 可以运用贱金属熔融、铈熔铝热以及硫酸氢钠 (钾) 混合物熔融等方式来操作。具体来说, 首先在贱金属熔融还原方面。该种熔融方法主要是针对含铑物料, 在其中加合金活化剂或者入铜、铁、铝等

一些贱金属，然后通过高温下的富氧空气来开展活化焙烧处理，时期能够产生含贵金属的合金，在此基础上，运用贱金属（酸浸合金）来获取铑物料（高活性）并进行铑金属的溶解和提纯处理。其次，在铑熔铝热还原方面。该方法主要指的是运用铜、铁以及镍等一些金属硫化物对贵金属铑来展开还原熔炼，从而使铑能够富集在铑当中。而二氧化硅、氧化铝、氧化钙、

氧化铁等贱金属氧化物则会被留在渣相中，实现贱金属氧化物和铑的有效分离。在此基础上，可以采用铝热化技术进行铝合金熔炼，同时运用盐酸来对贱金属进行溶解，产出高品位的贵金属铑，通过水溶液氯化法来进行溶解。再者，在硫酸氢钠（钾）混合物熔融方面。其作为最早的熔融法之一，主要做法是把那些酸氢钠（钾）（含铑量8-12倍）和物料进行混合处理，然后将其放置在500-550摄氏度之下进行熔融，然后保温2到3个小时。同时，在其熔融过程中要充分搅拌处理，而且冷却后要用水浸出，进而让贵金属铑转化为硫酸铑并进入到溶液当中。这一过程中，硫酸铑的转化效果和熔融温度、物料颗粒大小、时间以及搅拌方式等有着重要关联，所以需要科学、合理地处理各个步骤，并且还需要反复多次处理才能促进硫酸铑的生产。这种方法主要应用在那些含铑量较高的肥料中，能够充分促进废料中铑的提取。

（二）铑的溶解

贵金属铑的溶解需要解决两个问题，首先是选择什么样的溶剂以及用什么方法来进行溶解？其次是铑的物理状态如何以及是不是经过了活化处理？从这两个问题角度出发，我们可以总结出常用的集中铑溶解方法，具体如下：

1. 水溶液化学溶解法

对于水溶液化学溶解法来说，其指的是在特定的酸度条件下，通过氯化剂来促使盐酸和铑进行溶解反应，其中原因是氯化剂（过氧化氢、氯酸根）会在酸性条件下产生活性的氧气或氯，然后促进金属态的贵金属铑能够氧化，和体系中的氯配位形成 $[\text{RhCl}_3]^{3-}$ 进入溶液。在常压环境下，将盐酸溶液（大概12mol/L）加热到90摄氏度，然后再加入饱和的氯酸钠溶液，促进铑粉能够和氯酸钠以及盐酸等产生反应，进而实现溶解目标。具体情况如下：



反应过程是：



铑粉的一次溶解率超过95%。

2. 电化学溶解法

对于电化学溶解法来说，其主要是处于贵金属以及贱金属电极电位相差比较大，可控制溶液电位，运用电解的方式来促进贵金属以及贱金属之间的分离。期间，电流通过电解液来引发相应反应。相关人员在研究过程中发现，盐酸体系当中贵金属铑的反应是以下状态的：



对于铑来说，其作为一种铂族贵金属，有着较强的耐腐蚀性特点，几乎难以被溶解。所以，在直流电解池当中通常会被当作阳极。而在直流电的推动下，铂族贵金属表面会产生钝化膜，这也导致其难以发生阳极方面的溶解反应。工业领域当中会利用这种阴极还原以及阳极氧化的反应原理来对贵金属铅以及铜等进行提纯。相关人员可运用表面涂有耐高温以及耐酸绝缘层的铑粉以及石墨等来充当电极并对铑粉进行溶解，而这一过程中要充分控制好电流密度、电极直径大小以及温度等方面的控制工作，以此来有效提高铑的溶解效率。同时，相关人员还可以运用交流电在盐酸溶液中溶解一些贵金属，这一过程中，将铑等金属来当做电极，然后利用电流密度为0.01-5.00安每厘米、10-100赫兹、2-100瓦的交流电来促进铑的溶解。总体上来看，电化学溶解的方法虽然运用的设备比较简单，可整个过程消耗时间不长，而且也不会产生太多的污染，溶解过程也较为安全，所以该方法是当前溶解纯铑粉以及制备相应化合物的有效途径。而需要注意的是，该方法也是存在一定缺点的，主要是溶解效率不高且不容易完全溶解。

3. 中温熔融法

对于中文熔融法来说，其主要依据是铂族贵金属在NaCl（KCl）的条件下，通过高温可以被氯气氧化成氯配酸钠（钾）这一特质，将贵金属转化为能够融入水的盐类。对此，可以将含铑的废料和一定量的NaCl（KCl）混合在一起，然后在500到700摄氏度之间对其进行直接式或者是分段式的通氯气氯化，使其发生如下反应：



而通过氯化可以得到 Na_3RhCl_6 ，这时可以通过稀盐酸溶解来得到氯铑酸钠溶液，在此基础上，可以对其进行提纯处理。这种方法的主要用途针对的是粗金属的重新造液后精制，期间应当注意多次重复进行，这也才能有效促进含铑物料的完全溶解。所以，它的应用成本较

高，特别是对于那些含铑量较低的废料，使用这一方法将会消耗很大的成本。

4. 高温熔炼法

对于高温熔炼法来说，其主要指的是将铂族贵金属的废料依照相应的比例来和一些活性金属配料，以含铑废料来说它在1000摄氏度下和活性金属配料合金化成冰铜，然后在开展诉案件后处理，得到一些富含铑金属的富集物。同时，可运用氯化浸出以及王水溶解。例如，可以将配好的物料放在高温熔炉当中，然后对其进行30分钟的熔炼，冰铜合金用4-6mol/L的盐酸来浸出里面的贱金属，用王水来对不熔渣进行90摄氏度左右的溶解，从而浸出铑金属。该方法的优点是铑的浸出率比较高，可以达到98%左右。在实际应用中，相关人员可以运用Mn-Cu、Al-Zn等活性金属剂，以此来进一步促进铑的溶解。

三、含铑废料的提纯方法

(一) 氨化法

氨化法可以分作三氨化法以及无氨化法，前者所用的原料主要是六硝基合铑酸钠溶液；后者所用的原料主要是氯铑酸铵溶液。其中三氨化法主要是运用三亚硝基三氨络铑沉淀在通过盐酸处理的过程中转化成三氯三氨络铑沉淀而开展的，其反应如下：



从整体上来看，氨化法的过程是比较长的，过滤困难，沉淀物比较细腻，贵金属铑的纯度以及提纯回收率较低。

五氨化法的反应则是如下：



二氯化五氨一氯络铑沉淀用NaCl溶液洗涤后溶于NaOH溶液中，再用盐酸酸化并硝化处理，赶硝后转变成铑氯络合物。

(二) 亚硝酸钠络合法

在贵金属铑溶液提纯过程中，亚硝酸钠络合法属于最经典的途径之一。通常来说，因为亚硝酸钠络合物有着较强的稳定性，其在pH值处于8-10之间也不会出现水解的情况。所以，可以在铑溶液当中运用NaOH来对溶液的pH值进行调整（具体调整在pH=1-2之间），然后加热这些溶液，在搅拌的同时放入亚硝酸钠，在此基础上，会产生出 $\text{Na}_3\text{Rh}(\text{NO}_2)_6$ ，然后在对溶液的pH值展开进一步调整使其处于9-10这个区间，进而让铑之外的贵贱金属能够水解成氢氧化沉淀，从而实现分离以及提纯的目的。而亚硝酸钠络合法和氨化法一样，都是需要一个漫长的过程，而且提纯回收率不高，需要灵活对比和选择。

(三) 溶剂萃取法

对于贵金属铑来说，其氯化物溶液中稳定氧化态是Rh(III)，当其处在强氧化的环境下时才会形成Rh(IV)，但还是不够稳定的，很容易出现还原情况。同时，在其水溶液氯化物截至当中其主要呈现为 RhCl_6^{3-} 的形态，同时由于这一形态有3个点和，因此水化作用是非常强的，生产各种配合物酸度增高生成以氯配阴离子为主，而党旗酸度降低的时候，会生产以水配位的配阳离子为主。所以，从这一视角来看，铑的萃取分离可以有两种方法，一是萃取铑的氯配阴离子，二是萃取铑的阳离子。考虑到溶液中pH值和 Cl^- 浓度与铑的配离子种类及价态之间存在敏感关系，其完全转化为水合阳离子是比较难的，所以萃取阳离子这一方法是很难在现实中实践成功的。同时 RhCl_6^{3-} 中的负电荷较大，一般的萃取剂不容易将其萃入有机相，这也是这一方法的劣势所在。

(四) 水解法

水解法的应用大多是铑等铂族金属的分离阶段，其是分离铂族金属最直接、最有效的途径之一。铂族金属的氯络合物溶液加入氧化剂，然后进行加热处理，使其处于微沸的状态，接着运用碳酸钠或者是碱来进行中和，保证pH值能够在8-9之间，以此来生产过滤性优秀的水解沉淀。而在铑的提纯工作中，当溶液含有很多铂族金属与贱金属的时候，考虑到铑主要生成水解沉淀物，其中杂质比较多且沉淀细腻，所以要进行多次处理，这对其实收率也会形成一定影响。

总之，在新时期，面对铑资源稀少以及市场对于铑资源需求不但提升的现实矛盾，我们有必要积极探索科学化的含铑废料的回收与提纯工艺，本文综述了当前含铑废料富集回收、溶解处理的主要方法，这些方法各有优势和缺点，在具体的铑金属回收提纯工作中还需进行综合考量和科学选择，综合运用以上方法策略，从而进一步提高铑的回收与提纯效率。

参考文献

- [1] 王红梅, 李欢, 致欢欢等. 含铑废料中铑回收方法研究进展[J]. 中国金属通报, 2019(10): 204+206.
- [2] 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(02): 48-50.
- [3] 张方宇. 铂铑回收分离提纯工艺研究[J]. 中国资源综合利用, 2012, 30(06): 28-30.
- [4] 铂铑提纯及加工. 四川省, 成都光明光电股份有限公司, 2011-01-01.
- [5] 徐学章. 铂铑合金提纯技术及减少铑的损耗措施[J]. 中国物资再生, 1997(11): 5-6.