

# 低浓度含铑有机废液中硫化沉铑工艺优化研究

赵家春, 李强, 周伟, 吴跃东, 童伟锋, 杨海琼, 保思敏, 董海刚\*

(昆明贵金属研究所, 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:** 应用硫化沉淀法处理乙酰丙酮铑废液, 以沉淀形式回收铑。研究了反应温度、时间和体系 pH 值对铑沉淀率的影响, 优化了硫化沉淀铑的工艺技术参数。结果表明, 当反应温度控制在 80℃, 反应时间为 6 h, 初始 pH 值为 6~7.5, 终点 pH 值小于 9.5, 饱和硫化钠溶液用量为理论量的 20 倍, 搅拌转速为 300 r/min 时, 铑沉淀率最高为 80%以上。

**关键词:** 硫化沉淀法; 含铑废液; 工艺优化

**中图分类号:** TF837 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)S1-0145-05

## Optimization of Sulfide Precipitation Rhodium on Low Concentration Organic Waste Liquid Containing Rhodium

ZHAO Jiachun, LI Qiang, ZHOU Wei, WU Yuedong, TONG Weifeng,  
YANG Haiqiong, BAO Simin, DONG Haigang\*

(Kunming Institute of Precious Metals, State key Laboratory of Advanced Technology of Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

**Abstract:** The rhodium recovery process based on sulfide precipitation method was proposed for the waste rhodium-containing organic solution. The influence of reaction temperature, time, and pH of the solution on the rhodium precipitation rate was studied. The optimum reaction parameters were obtained. The test results show that under the condition of reaction temperature 80℃, reaction time 6 h, reaction initial pH value 6~7, end point pH value less than 9.5, saturated sodium sulfide solution dosage 20 times the theoretical amount and stirring speed 300 r/min, the yield of rhodium is more than 80%.

**Key words:** sulfide precipitation process; rhodium-containing organic solution; process optimum

近年来, 有机铑催化剂在工业催化中的应用越来越多。根据现代生产和环境保护的需要, 经济高效, 安全环保地从废铑催化剂中回收铑受到化工和冶金学界的高度重视。焚烧法<sup>[1-3]</sup>、液相消解法<sup>[4]</sup>、萃取法<sup>[5-7]</sup>、吸附法<sup>[8-9]</sup>和浸没燃烧法<sup>[10]</sup>作为铑回收的代表性方法, 都能保证较高的回收效率, 但在实际应用过程中难免会遇到不少问题。硫化沉淀法是提取冶金中应用较广的方法, 在湿法冶金中早已应用, 如硫化沉淀法从 Ni-Co 溶液中制取硫化精矿<sup>[11-12]</sup>。硫化沉淀法具有操作简单, 有价金属回收率

高等优点。前人已研究过硫化沉淀法处理贵金属稀溶液, 并未得到一致的工艺流程与参数。本文拟应用硫化沉淀法为主的工艺从低浓度有机废液中回收铑<sup>[13]</sup>, 并对硫化沉铑工艺进行参数优化。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

低浓度含铑有机废液为昆明某化工厂在化工催化过程中所产生的乙酰丙酮铑(C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>Rh)废液,

收稿日期: 2018-04-20

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0305401、2017YFB0305402); 国家自然科学基金项目(51504106); 云南省科技计划项目(2015FB204、2017FA030、2016BA006、2016FB096)。

第一作者: 赵家春, 男, 高级工程师, 研究方向: 贵金属冶金。E-mail: zhaojiacuh@ipm.com.cn

\*通讯作者: 董海刚, 男, 研究员, 研究方向: 贵金属冶金。E-mail: donghaigang0404@126.com

主要化学成分见表 1。

表 1 样品主要化学成分

Tab. 1 Main composition of sample

样品	Rh/ (g/L)	Al/ (g/L)	贱金属离子/(g/L)		
			Cu	Ni	Fe
1 <sup>#</sup>	0.131	0.009	<0.0005	<0.0005	<0.0005
2 <sup>#</sup>	0.129	0.011	<0.0005	<0.0005	<0.0005
3 <sup>#</sup>	0.130	0.008	<0.0005	<0.0005	<0.0005
4 <sup>#</sup>	0.131	0.008	<0.0005	<0.0005	<0.0005
5 <sup>#</sup>	0.129	0.011	<0.0005	<0.0005	<0.0005

由表 1 可以看出, 该有机废液铑含量低, 且各批次铑含量基本不变, 金属杂质离子单一且含量少。

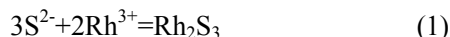
所用的主要化学试剂为工业级硫化钠(购自四川省立源化工有限公司), 分析纯盐酸(购自西陇化工股份有限公司), 实验用水为去离子水。

## 1.2 主要仪器设备

实验使用的主要仪器包括精密电动搅拌器(常州国华电器有限公司 JJ-1 型); 智能升降油水浴锅、循环水式真空泵(巩义市予华仪器有限公司); 使用的电子天平为奥豪斯 AR3202CN 型, 精度为 0.1 mg。

## 1.3 实验原理与方法

乙酰丙酮铑是由 1 个 Rh(III) 金属离子和 3 个乙酰丙酮铑上的 6 个氧原子形成。在含低浓度铑有机废液中加入硫化钠使铑从溶液中转变为硫化物沉淀, 实现铑的回收。硫化钠沉铑的基本原理是加入硫化钠, 溶液中的  $\text{Rh}^{3+}$  离子在一定的强化条件下能与其形成难溶的硫化物沉淀:



实验过程中, 量取 50 mL 乙酰丙酮铑废液置于 200 mL 烧杯中, 开启并调整水浴锅温度。将装有原液的 200 mL 烧杯置于水浴锅中加热, 另取定量饱和硫化钠溶液, 将硫化钠溶液通过滴管以 2 mL/min 缓慢地加入到乙酰丙酮铑废液中, 开启并调整搅拌机速度为 300 r/min, 水分若蒸发过快注意补水。拟定反应时间, 反应结束后静置溶液, 溶液趋于澄清时过滤溶液, 将滤液定容到 100 mL, 取定容后的 10 mL 液体置于容量瓶中待测。分析实验数据并进行铑的回收率计算。乙酰丙酮铑废液中铑的定量分析采用的方法为, 先用高氯酸破坏有机物, 再用王水溶解铑, 最后用 ICP (电感耦合等离子体光谱仪) 定量测定铑含量。铑的沉淀率计算以沉淀母液中残留的铑含量为准。

## 2 结果与讨论

根据硫化沉淀法基本原理、反应热力学理论和反应动力学理论, 实验研究了反应温度、反应时间和体系 pH 值对铑沉淀率的影响。

### 2.1 硫化沉铑的热力学分析

硫化沉淀过程是硫化物浸出的逆过程。浸出时,  $\text{Rh}_2\text{S}_3$  中的硫及金属铑元素会随氧化还原电势、pH 值的不同而变化, 硫元素和铑元素的可能形态有  $\text{S}$ 、 $\text{HS}^-$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{Rh}^{3+}$ 、 $\text{Rh}(\text{OH})_3$  等。在 298K 时  $\text{S}-\text{H}_2\text{O}$  系电势-pH 图中元素硫的行为如图 1 所示。

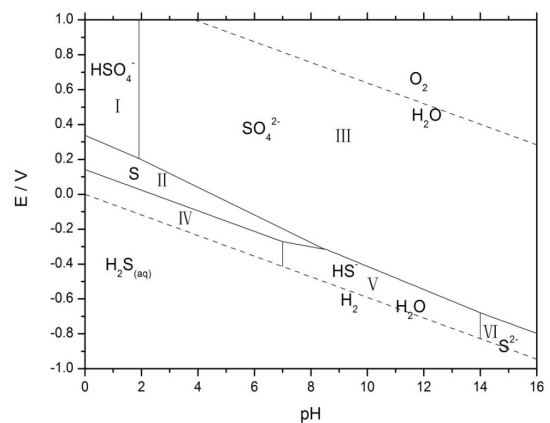


图 1  $\text{S}-\text{H}_2\text{O}$  系电势-pH 图

Fig.1 E-pH diagram for the sulfur-water system

图 1 中, I 区:  $\text{HSO}_4^-$  优势区; II 区:  $\text{S}$  优势区; III 区:  $\text{SO}_4^{2-}$  优势区; IV 区:  $\text{H}_2\text{S}$  优势区; V 区:  $\text{HS}^-$  优势区; VI 区:  $\text{S}^{2-}$  优势区。298 K 时, 从  $\text{S}-\text{H}_2\text{O}$  系电势-pH 图中可以看出元素硫随氧化还原电势的高低、pH 值的变化而呈不同的形态。对于  $\text{Rh}-\text{S}-\text{H}_2\text{O}$  系的电势-pH 图, 其原则图形和图 1 相似, 体系中的反应平衡线走向也类似。

硫化铑的热力学数值无法查询, 经热力学计算, 只能得到  $\text{Rh}-\text{S}-\text{H}_2\text{O}$  系的电势-pH 原则图。通过上述分析, 从原则图 2 可知 V 区为  $\text{Rh}_2\text{S}_3$  的优势区, 即在区域 V 内  $\text{Rh}_2\text{S}_3$  将保持不变, 而在其他 4 个区域内 Rh 均呈  $\text{Rh}^{3+}$  形态存在。应当指出, 以上电势-pH 图是当温度为 298K 时的图形, 当温度上升时, 各平衡线将随之移动, 硫化铑稳定区范围增大。同时, 当溶液中存在氧化剂时, 硫化物不稳定, 易被氧化成  $\text{Rh}^{3+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  出现反溶。因此, 在实验过程中必须控制条件使铑元素尽可能的呈  $\text{Rh}_2\text{S}_3$  析出。

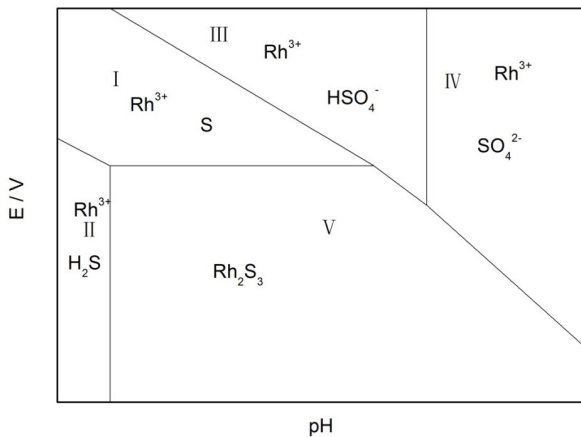
图 2 Rh-S-H<sub>2</sub>O 系电势-pH 原则图形

Fig.2 E-pH diagram for the rhodium -sulfur-water system

## 2.2 反应温度对铑沉淀率的影响

实验饱和硫化钠用量为 20 mL，反应时间 2 h，搅拌速度 300 r/min，研究了不同反应温度对铑回收率的影响，结果如图 3 所示。

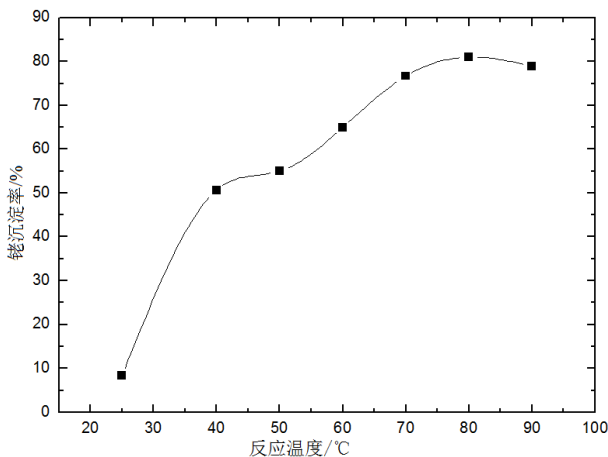


图 3 反应温度对铑沉淀率的影响

Fig.3 Effect of reaction temperature on precipitation of rhodium

从图 3 可以看出，随着反应温度的升高，铑沉淀率逐渐升高，且在 80℃ 时达到最高值 80.01%。当反应在室温下进行，沉淀率为 8.33%，升温至 40℃，达到 50.67%。温度较低时，升高温度，活化分子数增加，分子之间化学碰撞几率增加，故反应速率加快，反应右移。反应温度由 40℃ 升至 80℃，沉淀率由 50.67% 升至 80.01%，沉淀率上升速度减缓。因为 40℃ 以后继续升温，活化分子数虽然继续增加，但是活化分子百分数相对减少，所以回收率上升速度减缓。反应温度为 90℃ 时，沉淀率为 78.93%，从图中可以看出，反应温度大于 80℃ 时继续升温，

沉淀率趋于平稳，硫化沉淀反应达到平衡<sup>[14]</sup>。由实验确定的最佳反应温度为 80℃，此时铑的沉淀率为 80.01%。

## 2.3 反应时间对铑沉淀率的影响

实验饱和硫化钠用量为 20 mL，反应温度为 80℃，搅拌速度 300 r/min，研究了不同反应时间对铑沉淀率的影响，如图 4 所示。

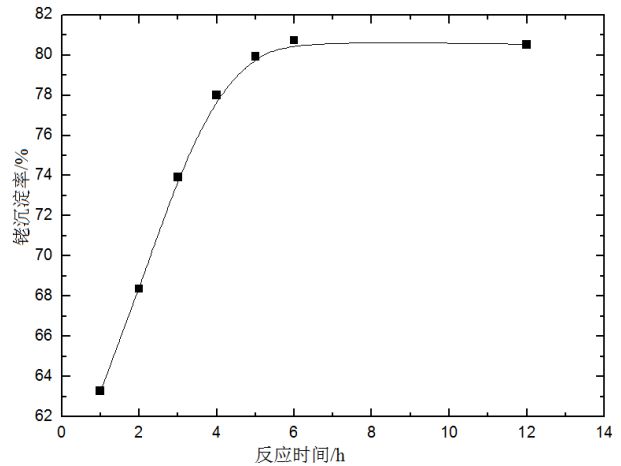


图 4 反应时间对铑沉淀率的影响

Fig.4 Effect of reaction duration on precipitation of rhodium

从图 4 可以看出，随着反应时间的增加，铑沉淀率上升，且反应时间为 6 h 时达到最高值 80.73%。反应时间从 1 h 增加到 4 h，沉淀率由 63.27% 升至 78.01%，曲线呈直线上升。反应开始进行时，反应物浓度较高，实验过程中搅拌速度达到 300 r/min，可推测化学反应是速率控制步骤。反应继续进行，当时间到 6 h 时，沉淀率为 80.73%，增加趋势放缓，随着时间的增加，反应物消耗量增加，反应物浓度降低而成为速率控制步骤<sup>[12]</sup>。当反应进行到 12 h，沉淀率为 80.52%，图中曲线可以看出反应进行到 6 h 后，沉淀率不再增加，这是因为反应已达最大限度，无法再从有机废液中硫化沉铑。由实验确定的最佳反应时间为 6 h，此时铑的沉淀率为 80.73%。

## 2.4 体系 pH 值对铑沉淀率的影响

实验采用两种方法来调节 pH 值：

1) 反应温度 80℃，反应时间 6 h，搅拌速率 300 r/min，改变硫化钠用量，得到碱性条件下不同 pH 值对铑沉淀率的影响，结果如图 5 所示。

2) 饱和硫化钠用量为 20 mL，反应温度 80℃，反应时间 6 h，搅拌速率 300 r/min，配制 1:1 的盐酸，酸化溶液，得到酸性条件下不同盐酸用量和 pH 对铑沉淀率的影响，如表 2 和图 6 所示。

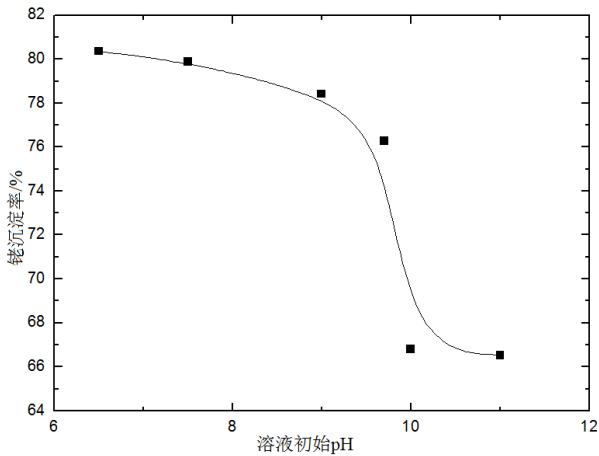


图 5 反应溶液初始 pH 值对铈沉淀率的影响

Fig.5 Effect of initial pH on precipitation of rhodium

表 2 不同 pH 值下沉铈尾液中铈的含量

Tab.2 The content of Rh in tail washings of different pH

编号	盐酸用量/mL	初始 pH	滤液 pH	残余铈量/(g/L)	铈沉淀率/%
E-0 <sup>#</sup>	0	6.5	7	0.019	80.36
E-1 <sup>#</sup>	5	6	6.5	0.021	79.33
E-2 <sup>#</sup>	10	2	3	0.045	53.21
E-3 <sup>#</sup>	20	<0	1.5	0.057	37.61
E-4 <sup>#</sup>	30	<0	<0	0.061	37.42
E-5 <sup>#</sup>	50	<0	<0	0.063	37.35

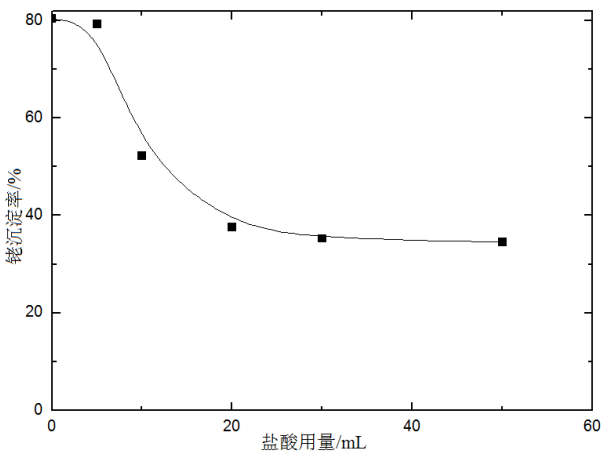


图 6 盐酸用量对铈沉淀率的影响

Fig.6 Effect of HCl dosage on precipitation of rhodium

从图 5 可以看出，随溶液初始 pH 值的增加，铈沉淀率下降，当初始 pH 值为 6.5 时，最高为 80.36%。反应初始 pH 升至 7.5 时，此时沉淀率为 79.87%。随着初始 pH 值继续增加，先缓慢下降再迅速下降，并在 pH=10 时，降至 66.81%，且继续

控制反应初始 pH=12 时，沉淀率为 66.51%。故判断初始 pH 在 6.5~7.5 时，硫化沉淀效果最明显。从 Rh-S-H<sub>2</sub>O 系电势-pH 看，pH 值增加，硫化铈优势区域减小。另一方面，硫化沉铈过程是生成钠盐(强碱弱酸盐)的过程，随着 pH 的增大，热力学条件不再有利于硫化物沉淀生成。由本组实验确定最佳初始 pH<7.5。

从表 2 和图 6 可以看出，随着盐酸用量的增加，铈沉淀率下降，当不使用盐酸酸化溶液时，最高为 80.36%，此时反应初始 pH=6.5。盐酸用量为 5 mL 时，反应初始 pH=6，沉淀率为 79.33%。继续增加盐酸用量，沉淀率迅速下降，且当盐酸用量 20 mL 时，沉淀率降至 37.61%。盐酸用量超过 20 mL，沉淀率基本不变。对比 S-H<sub>2</sub>O 电势-pH 图硫元素在不同 pH 值条件下可能存在的状态，当前条件下无法生成硫化铈沉淀；也可能是因为盐酸用量增加消耗大量的硫化钠，沉淀率下降，亦可能是盐酸和原配合物反应，生成了难与硫化铈反应的物质。硫化钠在酸性条件下沉铈的效果并不理想，所以不做过多赘述。由本组实验确定最佳初始 pH>6。

2.5 原液铈含量对铈沉淀率的影响

实验中饱和硫化钠用量为 20 mL，反应温度 80 °C，反应时间 6 h，反应初始 pH=6.5，搅拌速率 300 r/min，研究原液铈含量对铈沉淀率的影响，结果如图 7 所示。

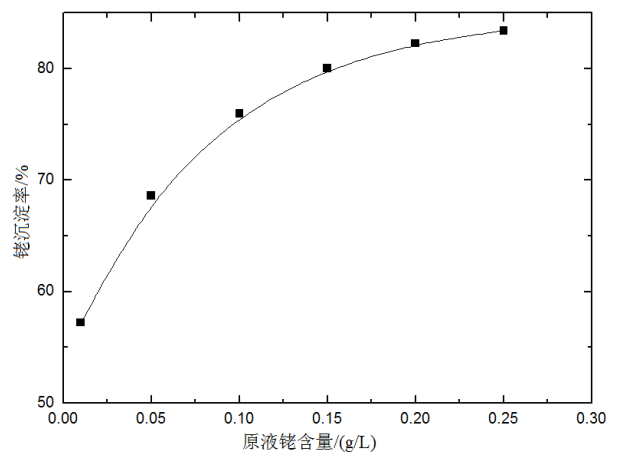


图 7 原液浓度对铈沉淀率的影响

Fig.7 Effect of initial Rh concentration on precipitation of rhodium

从图 7 可以看出，随着原液 Rh 含量的上升，铈沉淀率增加。图中曲线的斜率由大到小变化。Rh 含量由 0.01 g/L 升至 0.15 g/L，此时曲线斜率较大，

沉淀率上升较多且变化速率较快。Rh 含量由 0.15 g/L 升至 0.25 g/L, 此时曲线斜率较小沉淀率继续增加但变化趋于平缓。这可能是当反应温度、反应时间、体系 pH 值一定时, 按硫化沉淀离子方程式可得出溶液中残余  $\text{Rh}^{3+}$  含量理论值不变。由以上分析可知, 为保证铑沉淀率较高和原液处理的经济性, 原液中适宜的铑浓度为 0.2 g/L。

### 3 结论

- 1) 硫化沉铑能有效回收有机废液中的铑;
- 2) 铑沉淀率随温度上升而增加, 且在 80℃时达到峰值 80.01%;
- 3) 铑沉淀率随反应时间的推移而上升, 较优的沉铑时间为 6 h;
- 4) 体系 pH 值对铑沉淀率影响较为复杂, 主要表现为 pH 值的改变能够影响溶液中物质存在形式, 通过实验得出, 反应初始 pH 最优值为 6~7.5。
- 5) 采取硫化钠沉淀法回收乙酰丙酮废液中的铑, 当反应温度控制在 80℃, 反应时间为 6 h, 初始 pH 值为 6~7.5, 终点 pH 值小于 9.5 时, 铑沉淀率最高, 为 80%以上。

### 参考文献:

- [1] ARISAWA M, YAMAGUCHI M. Rhodium enolate complexes as synthons and catalysts in organic chemistry[M]. Patai's chemistry of functional groups. 2016.
- [2] 王荣华, 赵晓东, 张文. 从废铑催化剂残液中回收金属铑的方法: CN1105786C[P]. 2000-11-15.
- [3] OKABE T H, NAKADA H, MORITA K. Recovery technology of platinum group metals[J]. Hyomen kagaku, 2008, 29(10): 592-600.
- [4] BERNFELD G J, BIRD A J, EDWARDS R I, et al. Review on the recovery of the platinum-group metals[M]// Pt Platinum, Springer Berlin Heidelberg, 1985: 1-23..
- [5] MUEHE E M, HE J, WIMMER D, et al. Microbially stimulated recovery of precious metals from household waste incineration slag[C]// Goldschmidt, 2015: 2202.
- [6] 蒋凌云, 于海斌, 李晨. 丁辛醇废铑催化剂焙烧铑回收工艺研究[J]. 无机盐工业, 2015, 47(4): 51-53.
- [7] JYOTHI R K, LEE J Y. The role of macrocyclic compounds in the extraction and possible separation of platinum and rhodium from chloride solutions[J]. Scientific reports, 2016, 6: 27668.
- [8] NARITA H, MORISAKU K, TANAKA M. Highly efficient extraction of rhodium(III) from hydrochloric acid solution with amide-containing tertiary amine compounds[J]. Solvent extraction & ion exchange, 2015, 33(4): 407-417.
- [9] YAVUZ E, Å ERIFE TOKALÄ±OÄ LU, Å AHAN H, et al. dispersive solid-phase extraction of rhodium from water, street dust, and catalytic converters using a cellulose â graphite oxide composite[J]. Analytical letters, 2016, 50(1): 63-79.
- [10] SUZUKI T, MORITA K, SASAKI Y, et al. Recovery of rhodium(III) from nitric acid solutions using adsorbent functionalized with n,n,n-trimethylglycine[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2016, 89(5): 608-616.
- [11] 黄万抚, 王淑君. 硫化沉淀法处理矿山酸性废水研究[J]. 环境工程学报, 2004, 5(8): 60-62.
- [12] 徐彦宾, 谢燕婷, 闫兰. 硫化物沉淀法从氧化镍矿酸浸液中富集有价金属[J]. 有色金属(冶炼部分), 2006(3): 8-10.
- [13] 李强. 从低浓度含铑有机废液中回收铑的研究[D]. 昆明: 昆明贵金属研究所, 2017.
- [14] BURKIN A R. Chemical hydrometallurgy: theory and principles[M]. Imperial College Press, distributed by World Scientific Pub Co 2001: 391-409.