

## 响应曲面法优化水溶液氯化溶解纯铑粉

杨金富, 毕向光, 王火印\*, 李 权, 卢 峰, 赵云昆  
(昆明贵研催化剂有限责任公司, 昆明 650106)

**摘要:** 利用响应曲面法中心组合设计(CCD)对水溶液氯化溶解纯铑粉的工艺参数进行优化, 分别选取反应温度、酸度、时间、氧化剂用量四个主要影响因子, 模拟得到二次多项式回归方程的预测模型。结果表明, 铑的溶解率影响因子的显著顺序为: 温度>时间>酸度>氧化剂用量, 优化后的工艺条件为: 反应温度 90 min, 温度 90℃, 氧化剂/铑粉质量比 6.25, 酸度 8.7 mol/L, 铑粉溶解率的预测值为 97.13%, 实际值为 96.58%, 响应曲面法优化模型准确有效。

**关键词:** 水溶液氯化; 铑粉; 溶解率; 响应曲面法

中图分类号: TF837 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2018)S1-0150-05

### Optimization of Aqueous Chlorination Solubilized Pure Rhodium Powder by Response Surface Methodology

YANG Jinfu, BI Xiangguang, WANG Huoyin\*, LI Quan, LU Feng, ZHAO Yunkun  
(Kunming Sino-Platinum Metals Catalyst Co. Ltd., Kunming 650106, China)

**Abstract:** The central composite rotatable design (CCD) of response surface methodology(RSM) was used to optimize the process parameters of aqueous chlorination solubilized pure rhodium powder. Four main influencing factors including reaction temperature, acidity, time and oxidant dosage were selected to simulate the prediction model of quadratic polynomial regression equation. Results show that significant impact factor of the dissolution of rhodium in order as: temperature > time> acidity> oxidant dosage, Optimized to get the best process conditions as follows: reaction temperature was 90 min, temperature was 90℃, dosage of oxidant/rhodium powder mass ratio of 6.25, acidity was 8.7 mol/L. The predicted value of the dissolution rate was 97.13%, the actual value was 96.58%, the result indicating that the response surface optimization model was accurate and effective.

**Key words:** aqueous chlorination; rhodium powder; dissolution rate; response surface methodology

铑熔点高、强度大、电热性稳定、抗电火花蚀耗性高、抗腐蚀性优良、高温抗氧化性能强、催化活性良好, 广泛应用于汽车催化剂、航空航天电子和电气工业等领域。铑最具化学惰性, 基本不溶于多数酸, 微溶于王水, 但在铑的材料制备过程中, 首先都需要将其溶解转入溶液<sup>[1]</sup>, 因此, 铑的高效快速溶解成为制约贵金属新材料开发及二次资源利用的主要瓶颈。

目前铑溶解方法主要: 有水溶液化学溶解法<sup>[2]</sup>, 中温氯化法<sup>[3]</sup>, 合金碎化法<sup>[4-5]</sup>, 电化学溶解法<sup>[6]</sup>等。水溶液溶解法介质为盐酸, 使用较广, 主要针对铑含量较低的物料, 但对于铑含量较高的物料溶解效率低, 需要加压溶解, 对设备要求较高; 使用较广的是中温氯化法, 需加热到 400~800℃左右通氯气, 对于设备损耗较大; 合金碎化法则需加入贱金属形成合金再用水溶液氯化, 适用于铑含量较高的物料;

收稿日期: 2018-06-23

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0101309)、云南省应用基础研究计划重点项目(2012FA006)。

第一作者: 杨金富, 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 贵金属冶金及催化材料制备。E-mail: jinfu.yang@spmatalyst.com

\*通讯作者: 王火印, 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 工业催化。E-mail: huoyin.wang@spmatalyst.com

电化学溶解优点是溶解过程不引入新的杂质, 铈的溶解率高, 缺点是溶解速度慢。还有部分研究者先将铈物料进行活化处理, 添加的活化剂多为贱金属, 然后再用稀酸进行贵贱金属分离<sup>[7-8]</sup>。吴晓峰等<sup>[9]</sup>认为: 铈粉的来源不同, 其存在状态差别很大, 当其非常细微分散且反应活性很好时易溶解, 研究了铈粉粒度与溶解的关键因素, 认为粒度 $\geq 100\ \mu\text{m}$ 的铈粉基本不溶解, 粒度 $\leq 10\ \mu\text{m}$ 的铈粉易溶解。本文作者<sup>[10]</sup>在其研究的基础上提出了通过常压水溶液法溶解纯铈粉的工艺, 铈粉的平均粒度控制在 $100\ \mu\text{m}$ 以下, 通过控制溶解温度、酸度、氧化剂等因素实现了纯铈粉的快速溶解, 得到的最佳溶解工艺为: 溶解酸度为 $8\sim 9\ \text{mol/L}$ , 氯酸钠和铈粉质量比 $6.25$ , 反应 $2\ \text{h}$ , 溶解温度 $85^\circ\text{C}$ , 铈粉的一次溶解率达到 $95\%$ 以上, 但条件实验结果无法体现各因子之间交互作用和影响溶解率的显著关系。

响应曲面法是优化随机过程的统计学实验方法, 利用合理的实验设计, 将多因素实验中的因素与水平的相互关系用多项式进行拟合, 可精确地描述因素与响应值之间的关系, 相对单因素实验设计法和正交实验设计方法, 具有实验设计合理、可以确定实验结果的最佳值并且可以将模拟方程与真实值进行拟合等优点, 被广泛用于多种影响因子的工艺优化<sup>[12-13]</sup>, 因此, 本文用响应曲面法, 通过分析实验值与各因子间的定量规律, 获得各因子水平的最佳组合, 旨在探索短时间、高溶解率的溶铈工艺。

## 1 实验

### 1.1 实验材料及仪器

实验原料为外购纯铈粉(质量分数 $99.99\%$ , 粒度为 $20\sim 100\ \mu\text{m}$ , Johnson Matthey)。浓盐酸(酸度 $12\ \text{mol/L HCl}$ )和氯酸钠( $\text{NaClO}_3$ , 配制成 $1000\ \text{g/L}$ 饱和溶液)均为分析纯。溶解实验主要设备包括: 数显恒温型 $1000\ \text{mL}$ 电热套(北京光明), 数显电动搅拌器(郑州华瑞), pH-3C 酸度计(上海雷兹), 恒压滴液漏斗 $100\ \text{mL}$ , 蛇形冷凝管,  $1000\ \text{mL}$ 四口圆底烧瓶, 水银温度计。

### 1.2 实验方法

取纯铈粉 $10\ \text{g}$ 放入四口烧瓶内, 按初始液固比 $45\ \text{mL/g}$ 加入一定量的浓盐酸, 同时启动搅拌, 调节转速为 $500\ \text{r/min}$ , 开始加热升温, 待溶液温度达到目标值时, 打开滴液漏斗开始滴加饱和氯酸钠溶液( $\rho(\text{NaClO}_3)=1000\ \text{g/L}$ )进行氯化溶解, 反应结束后

过滤溶液, 不溶铈粉过滤后烘干、称重并入下一批继续溶解。铈的溶解率 $Y$ 的计算方式为:

$$\text{溶解率} = \frac{\text{投入金属量} - \text{剩余金属量}}{\text{投入金属量}} \times 100\% \quad (1)$$

### 1.3 响应曲面法实验设计

实验根据中心组合设计原理, 固定物料质量为 $10\ \text{g}$ , 采用四因素五水平对水溶液氯化法溶解铈工艺条件进行优化, 设计水平如表 1, 利用 Design Expert 8.01 软件对实验数据进行回归分析。

预测模型多为多项式所表示的一阶模型和二阶模型, 如式(2)和式(3)所示, 通过回归分析可确定多项式的系数。

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i \quad (2)$$

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (3)$$

上式中 $y$ 是预测的响应值,  $\beta_0$ 是系数常数,  $\beta_i$ 是线性系数,  $\beta_{ii}$ 是二次方程系数,  $\beta_{ij}$ 是相互作用系数,  $X_i, X_j$ 是实验因素编码值。

本文在单因素条件实验的基础上, 选取溶解时间( $X_1, \text{min}$ ), 溶解温度( $X_2, ^\circ\text{C}$ ), 溶解酸度( $X_3, \text{mol/L}$ ), 氧化剂/铈粉质量比( $X_4, \text{g/g}$ )作为自变量, 铈的溶解率( $y, \%$ )作为因变量, 基于 CCD 中心组合设计了四因素五水平的响应曲面设计, 因素水平如表 1 所列。

表 1 基于 CCD 响应曲面法的影响因子水平及编码

Tab.1 Level and code of experimental variables based on CCD response surface methodology

因素	单位	水平				
		-2	-1	0	1	2
溶解时间/min	min	60	90	120	150	180
溶解温度/ $^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C}$	75	80	85	90	95
溶解酸度	mol/L	7.5	8	8.5	9	9.5
氧化剂/原料质量比	g/g	5.88	6	6.13	6.25	6.38

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验设计及结果

实验固定铈粉质量为 $10\ \text{g}$ , 液固比 $45\ \text{mL/g}$ , 溶解时间( $X_1, \text{min}$ ), 溶解温度( $X_2, ^\circ\text{C}$ ), 酸度( $X_3, \text{mol/L}$ ), 氧化剂/铈粉质量比( $X_4, \text{g/g}$ )作为响应曲面实验因素, 以溶解率 $y$ 为响应值进行实验, Design-Expert8.0 软件设计得到 $30$ 组实验, 结果如表 2 所列。

表 2 响应曲面实验结果

Tab.2 Response surface result of the experiments

编号	$X_1/\text{min}$	$X_2/^\circ\text{C}$	$X_3/(\text{mol/L})$	$X_4/(\text{g/g})$	$y/\%$
1	90	90	8.00	6.25	73.9
2	90	80	9.00	6.00	35.0
3	90	90	9.00	6.00	78.6
4	150	90	9.00	6.25	96.3
5	120	85	9.50	6.13	45.2
6	150	80	8.00	6.00	51.0
7	120	85	8.50	6.13	93.0
8	90	80	8.00	6.25	49.8
9	150	90	9.00	6.00	94.1
10	90	80	9.00	6.25	47.8
11	120	85	8.50	6.13	93.0
12	120	85	8.50	6.38	95.2
13	120	75	8.50	6.13	13.3
14	120	85	8.50	6.13	92.6
15	120	95	8.50	6.13	88.5
16	120	85	8.50	5.88	95.2
17	150	80	9.00	6.00	45.6
18	150	90	8.00	6.00	92.0
19	150	90	8.00	6.25	93.4
20	120	85	8.50	6.13	92.4
21	120	85	8.50	6.13	93.1
22	150	80	8.00	6.25	49.0
23	180	85	8.50	6.13	94.3
24	90	80	8.00	6.00	35.0
25	60	85	8.50	6.13	56.7
26	150	80	9.00	6.25	34.5
27	120	85	8.50	6.13	93.1
28	90	90	9.00	6.25	92.8
29	90	90	8.00	6.00	53.1
30	120	85	7.50	6.13	24.5

## 2.2 响应曲面方差分析

根据水溶液法溶解铈实验的响应曲面法实验的 ANOVA 方差分析, 得到溶解时间, 溶解温度, 酸度, 氧化剂/原料比作为自变量的二次响应曲面模型, 该模型的方差分析如表 3 所示。由表 3 可以看出, 方程的  $R^2$  值为 0.9873, 相关系数越接近 1, 说明该模型预测的结果越准确, 这表明在响应曲面法优化水溶液法溶解铈的实验中, 有 98.73% 的实验数据可以用模型加以解释, 校正决定系数  $\text{adj}R^2$  为 0.9754, 说明自变量之间具有非常好的线性相关性。

在该方差分析中, 一般认为  $\text{Prob} > F$  值小于 0.05 意味着该项指标显著。通过表 4 得到, 模型的  $F$  值为 83.13,  $P$  值小于 0.0001, 说明只有 0.1% 的比例是由于模型失拟项  $F$ -value 的夸大而产生是误差。可见本文建立的二次多项式模型具有高度显著性, 其中一次项  $X_1, X_2, X_3$  及平方因子  $X_1^2, X_2^2, X_3^2$  二次项  $X_1X_2, X_1X_3, X_1X_4, X_2X_3$  对于模型的影响作用较大, 说明溶解温度对于铈的溶解率影响最大, 溶解时间与其他三个因变量的交互作用明显。四个自变量对于因变量影响大小顺序为:  $X_2$ (溶解温度)  $>$   $X_1$ (溶解时间)  $>$   $X_3$ (溶解酸度)  $>$   $X_4$ (氧化剂/原料比)。

表 3 自变量对因变量的方差分析

Tab.3 Analysis of variance(ANOVA) for the effect of the independent variable on the dependent variables

方差来源	自由度	平方和	均方值	$F$ 值	$P$ 值
线性	20	9694.80	484.74	5593.15	<0.0001
双因素模型	14	8529.56	609.25	7029.86	<0.0001
二次模型	10	261.98	26.20	302.29	<0.0001
立方模型	2	13.46	6.73	77.64	0.0002
残差	15	262.42	17.49	-	-
失拟项	10	261.98	26.20	302.29	<0.0001
纯误差	5	0.43	0.087	-	-
总和	29	20622.67	-	-	-

$R^2=0.9873$ ;  $\text{adj}R^2=0.9754$ ;  $\text{CV}$ (变异系数)=6.0%

表 4 二次多项式回归方差分析

Tab.4 Anova response surface quadratic model

模型项	平方和值	自由度	均方值	$F$ 值	$\text{Prob} > F$
模型	20360.25	14	1454.30	83.13	<0.0001
$X_1$	1135.75	1	1135.75	64.92	<0.0001
$X_2$	9476.40	1	9476.40	541.68	<0.0001
$X_3$	197.80	1	197.80	11.31	0.0043
$X_4$	117.48	1	117.48	6.72	0.0204
$X_1X_2$	263.25	1	263.25	15.05	0.0015
$X_1X_3$	205.21	1	205.21	11.73	0.0038
$X_1X_4$	324.90	1	324.90	18.57	0.0006
$X_2X_3$	317.73	1	317.73	18.16	0.0007
$X_2X_4$	36.30	1	36.30	2.07	0.1703
$X_3X_4$	17.85	1	17.85	1.02	0.3285
$X_1^2$	526.75	1	526.75	30.11	<0.0001
$X_2^2$	3042.63	1	3042.63	173.92	<0.0001
$X_3^2$	5802.54	1	5802.54	331.68	<0.0001
$X_4^2$	8.08	1	8.08	0.46	0.5071

根据最小二乘法，将附加显著项放入高次多项式中并保持模型不变形，从而确定模型。通过 Design Expert 软件，得到四个自变量对于因变量的二次多项式方程，其关系式为：

$$y = -5632.24 + 8.49X_1 + 42.43X_2 + 975.44X_3 - 324.78X_4 + 0.027X_1X_2 - 0.24X_1X_3 - 1.20X_1X_4 + 1.78X_2X_3 + 2.41X_2X_4 - 16.90X_3X_4 - 4.87 \times 10^{-3}X_1^2 - 0.42X_2^2 - 58.18X_3^2 - 34.73X_4^2 \dots\dots\dots(4)$$

水溶液法溶解铈的优化实验的预测值和实验值的线性相关关系如图 1 所示。

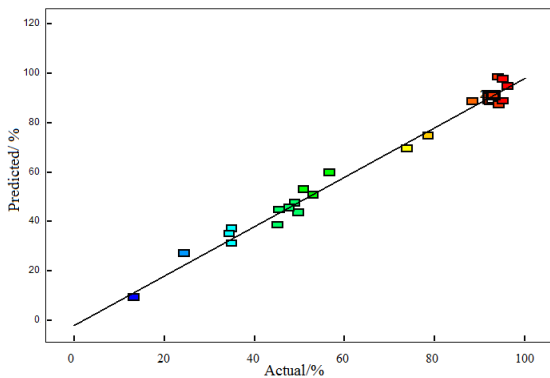


图 1 实验值和预测值的线性相关性

Fig.1 Linear correlation between experimental value and predicted value

从图 1 可以看出，优化实验的预测值非常接近实验值，而且实验值与预测值并没有产生较大的偏离，说明得到的回归方程的拟合度较高，所选用的模型能够预测自变量和因变量之间的关系。

### 2.3 响应曲面分析

图 2~4 是根据回归分析结果得到的响应曲面图。基于表 3 中的  $F$  值，发现温度对铈溶解率的影响最大( $F=541.68$ )。从图 2 可以看出，随着温度的升高，铈的溶解率也随之升高，当体系温度在  $95^\circ\text{C}$  时，铈的溶解率反而降低，主要原因是温度过高，氯化氢的挥发速度也增大，就无法维持溶解所需的酸度。而溶解时间也是对溶解率影响较大的因素，因为随着时间的延长，滴加的氯酸钠的量随之增加，需要消耗大量的氢离子导致体系酸度降低，不利于溶解反应，在本实验中，温度( $X_1$ )和时间( $X_2$ )两个因素的变化都会引起另外两个因素变化，因此，温度( $X_1$ )、时间( $X_2$ )与酸度( $X_3$ )、氧化剂/原料质量比( $X_4$ )的之间的交互作用影响较为显著，在 4 个因子的考察范围之内存在最优点，温度( $X_1$ )和酸度( $X_3$ )氧化剂

/原料质量比( $X_4$ )的取值在靠近中间或者中上位置是

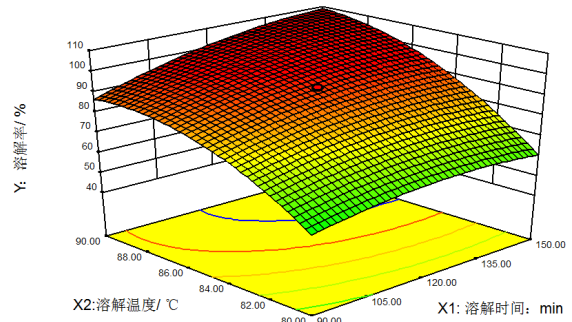


图 2 溶解时间和溶解温度的响应曲面图

Fig.2 Response surface of dissolution time and dissolution temperature

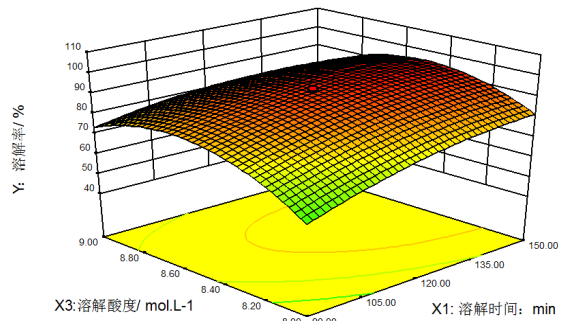


图 3 溶解时间和酸度的响应曲面图

Fig.3 Response surface of dissolution time and acidity

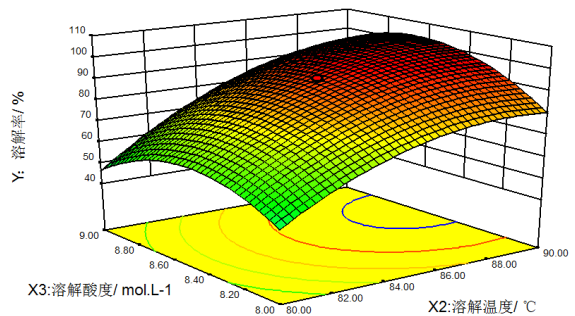


图 4 溶解温度和酸度响应曲面图

Fig.4 Response surface of dissolution temperature and acidity

最优点，而溶解时间( $X_2$ )则需要考虑能耗及时效，最优点取值在中间点偏下的位置。

### 2.4 优化结果

结合回归模型的数学分析可知，要使铈的溶解率达到最高而需要的溶解时间最短得到的最优工艺参数为：反应温度  $90^\circ\text{C}$ ，氧化剂用量/铈粉质量比 6.25，酸度  $8.7\text{mol/L}$ ，溶解率的预测值 97.13%。为了进一步验证响应曲面法优化的可靠性，采用最佳工艺条件进行 3 组平行实验，溶解率

分别为:95.87%、96.97%、96.90%,平均值为 96.58%,相对误差较小(0.55%)。因此,采用响应曲面法分析优化的水溶液氯化法溶解纯铑的工艺参数准确可靠,可用于实际操作。

### 3 结论

1) 利用 Design Expert 8.01 软件对实验数据进行回归分析,模拟得到二次多项式回归方程的预测模型,结果表明,铑的溶解率影响因子的显著顺序为:温度>时间>酸度>氧化剂用量。

2) 结合回归模型的数学分析,得到的最优工艺参数为:反应温度 90min,温度 90℃,氧化剂用量/铑粉质量比 6.25,酸度 8.7mol/L,溶解率的预测值 97.13%。为了进一步验证响应曲面法优化的可靠性,采用最佳工艺条件进行 3 组平行实验,平均值为 96.58%,相对误差较小(0.55%),说明响应曲面法优化铑溶解的模型准确有效。

#### 参考文献:

- [1] 董海刚,陈家林,赵家春,等.铂族金属铑的合金化活化溶解规律及其机理[J].中南大学学报(自然科学版),2014,11(45):3747.
- [2] 胡定益,余建民,游刚,等.汽车失效催化剂中铑的浸出动力学研究[J].稀有金属,2016,40(2):143-144.
- [3] 潘永雄,陆稼际,朱兰芳.用氯化法溶解不纯铑粉[J].仪表材料,1984,15(3):77-79.
- [4] 赵家春,董海刚,范兴祥,等.难溶铑物料高温高压快速溶解技术研究[J].贵金属,2013,34(1):42-45.
- [5] 董海刚,汪云华,李柏榆,等.稀贵金属铑物料溶解技术研究进展[J].稀有金属,2011,35(6):939-942.
- [6] 张健.铂铑合金电化学溶解工艺研究[J].稀有金属材料与工程,1997,26(4):45-48.
- [7] 刘杨,范兴祥,董海刚,等.铝活化剂对铑溶解的影响[J].湿法冶金,2014,33(1):42-46.
- [8] 吴喜龙,贺小塘,韩守礼,等.铑还原活化溶解方法:ZL201310120933.X[P].2013-04-09.
- [9] 吴晓峰,董海刚,陈家林,等.铑粉粒度对其溶解的影响[J].贵金属,2013,34(1):38-41.
- [10] 杨金富,王火印,李权,等.水溶液氯化法快速溶解纯铑粉[J].贵金属,2018,39(2):8-13.
- [11] 毕向光,杨金富,余建民,等.响应曲面法优化制备乙醇胺铂(IV)[J].稀有金属材料与工程,2016,45(8):2176-2181.
- [12] 王火印,杨金富,毕向光.微波干燥 MgO 涂层响应曲面法优化工艺研究[J].涂料工业,2014,44(1):65-69.