

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.08.011

# 铂钯铑分离提纯过程及铑的分布规律

肖力<sup>1,2</sup>, 孙峙<sup>2</sup>

(1. 格林美股份有限公司, 广东 深圳 518101;

2. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190)

**摘要:**以溶液中铂、钯、铑的短流程与高效分离为目标,系统研究了贵液中铂、钯、铑的分离提纯及铑的分散规律,探索了通过  $\text{NH}_4\text{Cl}$  沉铂—氧化沉钯—DETA 沉铑流程对贵液中的铂、钯、铑进行分离提纯。分离铂、钯后液中的铑仅占全部铑的 20% 左右,铑在铂、钯精炼提纯工序分别分散了 14.59%、65.33%。对于钯、铑混合物沉淀采用 DETA 沉淀法优先分离铑的策略,一次沉淀直收率达 77.25%,极大简化了铑的分离流程。

**关键词:**铂;钯;铑;分离提纯;DETA 沉铑

**中图分类号:**TF83

**文献标志码:**A

**文章编号:**1007-7545(2024)08-0086-08

## Distribution Pattern of Rhodium in the Separation and Purification Process of Platinum, Palladium and Rhodium

XIAO Li<sup>1,2</sup>, SUN Zhi<sup>2</sup>

(1. GEM Inc., Shenzhen 518101, Guangdong, China;

2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** Aiming to achieve a short and efficient separation of platinum, palladium and rhodium in solution, the separation and purification of platinum, palladium and rhodium in precious liquids, as well as the dispersion law of rhodium, were systematically studied. The separation and purification of platinum, palladium and rhodium in precious liquids was explored through the process of platinum precipitation with  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , palladium oxidation precipitation, and rhodium precipitation with DETA. After the separation of platinum, palladium and rhodium, only about 20% of the total rhodium was present in the liquid compared to the initial precious liquids. Rhodium was dispersed by 14.59% and 65.33% in the platinum and palladium refining purification processes, respectively. The strategy of using DETA precipitation method to preferentially separate rhodium from the precipitation of palladium rhodium mixtures was adopted, achieving a direct precipitation yield of 77.25%. This strategy greatly simplified the rhodium separation process.

**Key words:** platinum; palladium; rhodium; separation and purification; rhodium precipitation with DETA

铂族金属在溶液中的化学性质极为相似,并且价态变化复杂,因此铂族金属的分离提纯一直是冶

金领域的难题。铂分离的常用方法包括  $\text{NH}_4\text{Cl}$  沉淀法<sup>[1]</sup>和萃取法<sup>[2]</sup>。 $\text{NH}_4\text{Cl}$  沉淀法利用铂族金属

收稿日期:2024-03-06

基金项目:中国博士后科学基金资助项目(2019M663111)

作者简介:肖力(1991-),男,博士

的氯配阴离子与  $\text{NH}_4^+$  形成的氯铵盐在溶解度上的差异实现分离<sup>[3]</sup>。常用的铂萃取剂包括含磷类有机物如磷酸三丁酯(TBP)、氧化膦类,含氮类有机物  $\text{N}_{235}$ 、季胺盐,含硫类有机物如石油亚砷(PSO)、二异辛基亚砷(DIOSO)以及螯合萃取剂喹啉等<sup>[4-6]</sup>。

钯的分离方法主要有沉淀法和萃取法,其中沉淀法包括氯钯酸铵沉淀法、硫化沉淀法、黄药沉淀法。氯钯酸铵沉淀法是一种非常高效的从贱金属中分离钯的方法,该方法在酸性  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中利用氧化剂(硝酸、氯气、氯酸钠等)将  $\text{Pd(II)}$  氧化成  $\text{Pd(IV)}$ , 后者形成的  $\text{PdCl}_6^{2-}$  可与  $\text{NH}_4\text{Cl}$  反应生成溶解度非常低的  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ , 而绝大多数贱金属离子在强酸性条件下仍以水溶性离子态存在<sup>[7]</sup>。萃取法常用的萃取剂有含硫萃取剂(硫醚类、亚砷类)、含氧萃取剂、含氮萃取剂、含磷萃取剂<sup>[8-9]</sup>。钯的精炼提纯方法主要有氯钯酸铵沉淀法-二氯二氨络亚钯联用法、离子交换法、电解法等。

铑在溶液中的化学性质非常复杂,铑的溶解和精炼提纯具有非常高的技术难度,当金属态铑粒度较大时,即使用王水也难以将其溶解<sup>[10]</sup>。铑常用溶解方法包括水溶液化学溶解法、中温熔融法、高温熔融法、电化学溶解法<sup>[11]</sup>。溶液中铑的配合物主要有  $\text{RhCl}_6^{3-}$  及其水合物  $[\text{RhCl}_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{3-x}$ , 当 pH 足够高时,  $\text{RhCl}_6^{3-}$  中的  $\text{Cl}^-$  可全部被替换为  $\text{H}_2\text{O}$ , 铑以  $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  水合阳离子形态存在<sup>[12]</sup>。比较经典的铑精炼提纯方法有阳离子交换法、二乙烯三胺(DETA)沉淀法、亚硝酸钠络合法等。

尽管铂族金属的分离提纯研究已非常充分,但较少有文献充分讨论铑在铂、钯、铑分离提纯过程中的分散现象,本文探究了采用  $\text{NH}_4\text{Cl}$  沉铂—氧化沉钯—DETA 沉铑分离铂、钯、铑,系统分析了铑在上述流程中的分散规律,并提出了钯铑共沉淀—DETA 选择性沉铑新工艺,极大简化了铑的分离提纯流程。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验材料

通过中频炉熔炼 20 kg 汽车废三元催化剂得到 6 kg 铁合金,经过数控电动螺旋压力机-颚式破碎机粗破,制粉机粉碎得到 6 kg 铁合金粉料。

酸溶试验所用浓硫酸、氢氟酸、盐酸、硝酸均为工业级试剂,用生产回用水对浓酸稀释配制酸浸液,  $\text{H}_3\text{RhCl}_6$  溶液、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、二乙烯三胺(DETA)、 $\text{NaClO}_3$ 、氨水、 $\text{NaOH}$  均为分析纯,试剂配制所用水

为去离子水。

### 1.2 试验方法

铁粉酸溶试验在 5 L 玻璃反应釜中进行,反应温度由水浴锅控制,采用机械搅拌,反应结束后用布氏漏斗、抽滤瓶装置,配合真空循环泵进行固液分离,得到铂、钯、铑富集物。

铂、钯、铑富集物的溶解试验在 5 L 玻璃反应釜中进行,反应温度由水浴锅控制,采用机械搅拌,反应结束后用布氏漏斗、抽滤瓶装置,配合真空循环泵进行固液分离,浓缩赶硝过程在旋转蒸发器中进行,定容后得到铂、钯、铑贵金属溶液,其成分为(g/L): Pt 7.090、Rh 2.584、Pd 6.270、Fe 86.700、Cu 5.762。

铂、钯、铑精炼分离试验在敞口玻璃反应釜中进行,采用机械搅拌,反应釜置于水浴锅中控制反应温度,固液分离均采用砂芯漏斗,滤纸规格为 0.2  $\mu\text{m}$  水性微孔滤膜,溶液成分分析用 1 mL 玻璃移液管移取 1 mL 料液,根据所分析离子的实际浓度选择相应稀释倍数。

### 1.3 分析方法

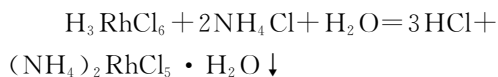
采用 X 射线衍射分析仪(XRD-6100)分析物相组成。电感耦合等离子光谱发生仪(ICPS-7510)分析溶液中金属离子。

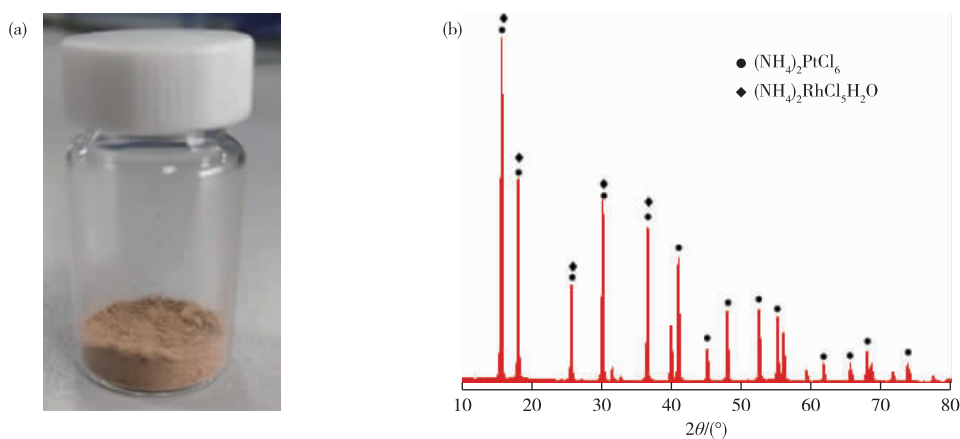
## 2 结果与讨论

### 2.1 铂分离提纯及铑的分布规律

采用氯铂酸铵沉淀法选择性分离贵金属料液中铂,  $\text{PtCl}_6^{2-}$  可与  $\text{NH}_4^+$  生成难溶于水的  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ <sup>[13]</sup>。通过向 400 mL 料液中一次性加入 23 g 固体  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 并搅拌 15 min,待  $\text{NH}_4\text{Cl}$  全部溶解后停止搅拌,室温下静置沉淀 8 h 后过滤。铂沉淀后液化学成分分析结果(g/L): Pt 0.621、Rh 2.207、Pd 6.220、Fe 86.700、Cu 5.762。对比沉淀前的成分数据,可以计算出料液中铂、铑、钯的沉淀率分别为 91%、15%、1.63%,表明在沉淀铂过程铑也存在共沉淀现象,导致铑在沉铂过程分散。

为了分析铑在铂沉淀物中的存在形态,将沉淀物用 50 g/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液搅拌洗涤 0.5 h,并在真空烘箱中去除水分,烘干后的粉末形态见图 1(a),沉淀产物为土黄色,其物相分析结果如图 1(b)所示,物相分析表明粉末样品中存在  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{RhCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,说明沉铂过程中部分铑以  $(\text{NH}_4)_2\text{RhCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  形态沉淀:



图1  $\text{NH}_4\text{Cl}$  沉铂产物(a)及其XRD谱(b)Fig. 1 Platinum precipitation products from  $\text{NH}_4\text{Cl}$  precipitation method (a) and its XRD pattern (b)

为了明确铂分离过程铑的沉淀损失是  $\text{RhCl}_6^{3-}$  单独沉淀而非  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  沉淀包裹夹带导致的, 取 75 mL 氯铑酸溶液, 盐酸浓度为 1 mol/L 左右, 铑浓度为 20~350 mg/L, 铂、钯浓度可忽略不计。依据铂分离条件, 在室温下加入 3.75 g 固体  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  完全溶解后, 可观察到玫瑰红色沉淀形成, 静置 4 h 后过滤。如图 2(a) 所示, 沉淀物呈玫瑰红

色, 质量为 0.89 g, 铑沉淀率 17.69%。沉淀物的物相分析结果如图 2(b) 所示, 沉淀物化学式为  $(\text{NH}_4)_2\text{RhCl}_5\text{H}_2\text{O}$ , 与图 1 铂沉淀产物中铑物相分析一致, 说明铂分离过程铑的分散是由于  $\text{RhCl}_6^{3-}$  在饱和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中形成了溶解度较低的  $(\text{NH}_4)_2\text{RhCl}_5\text{H}_2\text{O}$ , 并非  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  沉淀包裹夹带导致的。

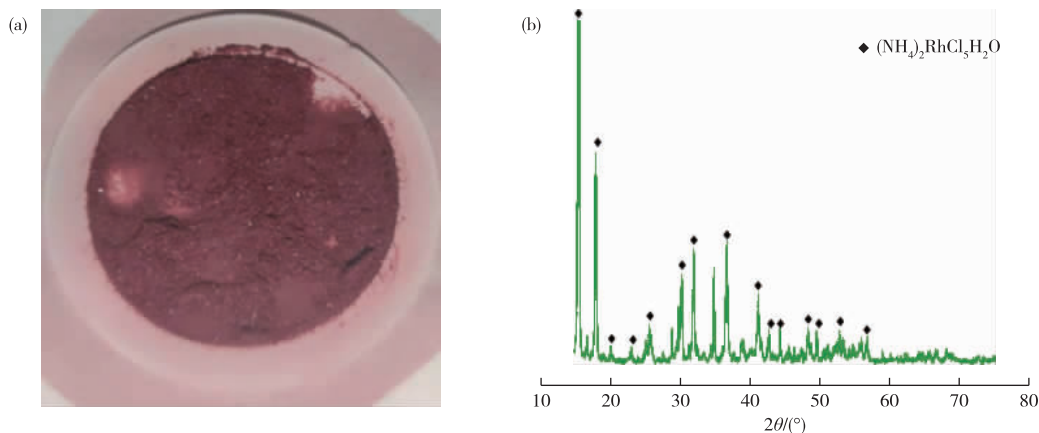


图2 铑料液沉淀产物(a)及其XRD谱(b)

Fig. 2 Precipitation product of rhodium solution (a) and its XRD pattern (b)

使用 5%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液洗涤沉淀产物中的铑盐, 洗涤液铂钯铑离子浓度如表 1 所示, 第一次洗涤铑离子浓度达到 1 872 mg/L, 铂、钯离子浓度分别为 213、364 mg/L。氯铂酸铵第二次洗涤铂、钯、铑浓度分别为 97、12、27 mg/L, 说明经过两次洗涤, 氯铂酸铵沉淀中钯、铑基本被去除。

表1 铂沉淀产物洗涤液化学成分

Table 1 Chemical composition of platinum precipitation product washing solution

| 元素 | /(mg · L <sup>-1</sup> ) |       |
|----|--------------------------|-------|
|    | 第一次洗涤                    | 第二次洗涤 |
| Pt | 213                      | 97    |
| Rh | 1 872                    | 27    |
| Pd | 364                      | 12    |

将洗涤后的氯铂酸铵移入用去离子水洗涤后的瓷坩埚中,送入马弗炉中逐步升温煅烧,氯铂酸铵煅烧前后的形貌如图 3 所示,煅烧前氯铂酸铵呈金黄色,煅烧后分解成银灰色铂粉。将焙烧得到的铂粉先用 1:1 的盐酸溶液煮洗,再水洗至中性,得到海绵铂。海绵铂化学成分分析结果(%):Rh 0.007 7、

Pd 0.150 4、Fe 0.039 5、Cu 0.030 1、Ni 0.002 3、Au ND、Ir ND、Pt 99.45、Ag 0.000 3、Pb 0.004 7、Al 0.015 5、Si 0.002 8、Cd 0.000 4、O 0.300 0、杂质 0.554 0。主要杂质元素为钯含量 0.1504%、氧含量 0.3%,通过减量法计算铂含量为 99.45%。

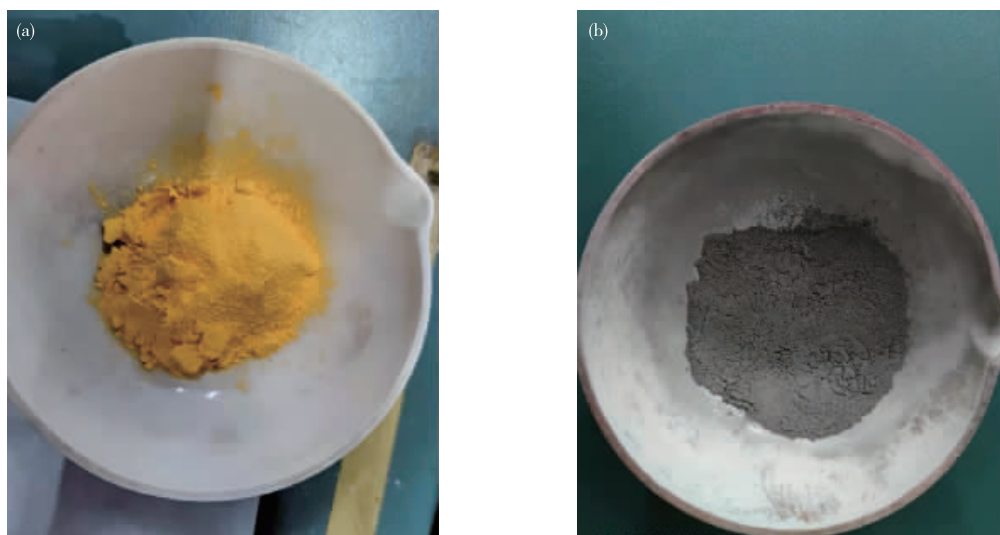


图 3 氯铂酸铵煅烧前(a)和煅烧后(b)

Fig. 3 The ammonium chloropallanate before calcination (a) and after calcination (b)

## 2.2 钯精炼提纯及铑的分布规律

铂分离后液  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度非常高,直接通过氨水调节 pH 使钯形成水溶性的  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  并与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  分离,然而  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  也会在碱性条件下水解生成胶状沉淀,不仅难以过滤,还会吸附、包埋大量贵金属,降低回收率。因此,采用氯钯酸铵沉淀法从杂质金属含量高的料液中选择性分离钯,并分析了铑元素在该过程的分散情况。将铂分离后液  $\text{NH}_4\text{Cl}$  浓度提高至 100 g/L,钯在贵金属料液溶解赶硝后主要以低价态  $\text{Pd}^{2+}$  存在<sup>[14]</sup>。加入化学计量比 6 倍的  $\text{NaClO}_3$  将  $\text{Pd}^{2+}$  充分氧化为  $\text{Pd}^{4+}$ ,加完  $\text{NaClO}_3$  后继续反应 1 h 使钯充分沉淀,反应在室温下进行。沉钯后液化学成分分析结果表明,钯、铑、钯离子浓度分别为 290、519、2 236 mg/L,对应的沉淀率分别为 53.30%、76.48%、63.89%,表明铑元素在采用钯沉淀过程中会大量进入钯盐沉淀,无法很好地与钯进行分离,同时钯的沉淀率仅为 63.89%,可能是由于沉钯后液  $\text{H}^+$  浓度过低,降低了  $\text{NaClO}_3$  的氧化效率。为了探究  $\text{H}^+$  浓度对氧化沉钯效率的影响,取 5 组  $\text{PdCl}_2$  溶液进行氧化沉钯试验,设置了一系列  $\text{H}^+$  浓度,结果如图 4 所示。可以看出,随着  $\text{H}^+$  浓度的

提高,钯沉淀率也随之提高, $\text{H}^+$  浓度为 0.01 mol/L 时,钯沉淀率仅为 4.83%, $\text{H}^+$  浓度为 2.37 mol/L 时,钯沉淀率达到 100%,说明  $\text{H}^+$  浓度是氧化沉钯的关键, $\text{NaClO}_3$  在强酸性条件下反应产生高活性  $\text{Cl}_2$  (式 1),从而将  $\text{Pd}^{2+}$  充分氧化为  $\text{Pd}^{4+}$ ,形成氯钯酸铵沉淀。因此,为了保证氧化沉钯效率,应用浓盐酸调整沉钯后液  $\text{H}^+$  浓度至 2.37 mol/L 以上。

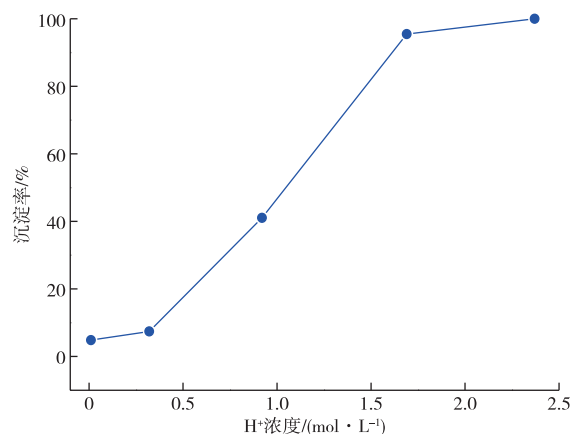
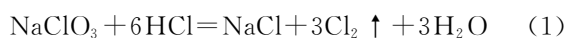


图 4  $\text{H}^+$  浓度对钯沉淀率的影响

Fig. 4 Effect of  $\text{H}^+$  concentration on palladium precipitation rate

将钯分离过程得到的钯、铑混合沉淀物置于真空烘箱中 40 ℃ 烘干 24 h, 得到干燥盐(图 5(a)), 沉淀物呈暗红色, 而一般认为氯钯酸铵盐颜色为红色, 说明该沉淀物中混有其他化合物。沉淀物 XRD 分析结果如图 5(b) 所示, 物相分析表明沉淀物中包含  $(\text{NH}_4)_2\text{RhCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。文献报道铑的主要价态有 +3、+4 价,  $\text{Rh}^{4+}$  很难稳定存在于溶液中,  $\text{RhCl}_6^{2-}$  仅在用氯气饱和的硝酸介质中才可存在, 因此推断

铑在沉钯过程仍以  $\text{Rh}^{3+}$  的形态进入沉淀<sup>[15]</sup>。为了进一步探索氧化沉钯条件对铑的存在形态的变化规律, 取纯氯铑酸溶液, 按照氧化沉钯条件处理氯铑酸溶液, 过滤后将铑盐烘干, 如图 6(a) 所示, 铑盐颜色呈玫瑰红色, 图 6(b) XRD 分析结果表明该化合物为  $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 说明在氧化沉钯过程中部分铑盐会生成  $(\text{NH}_4)_2\text{RhCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  或  $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

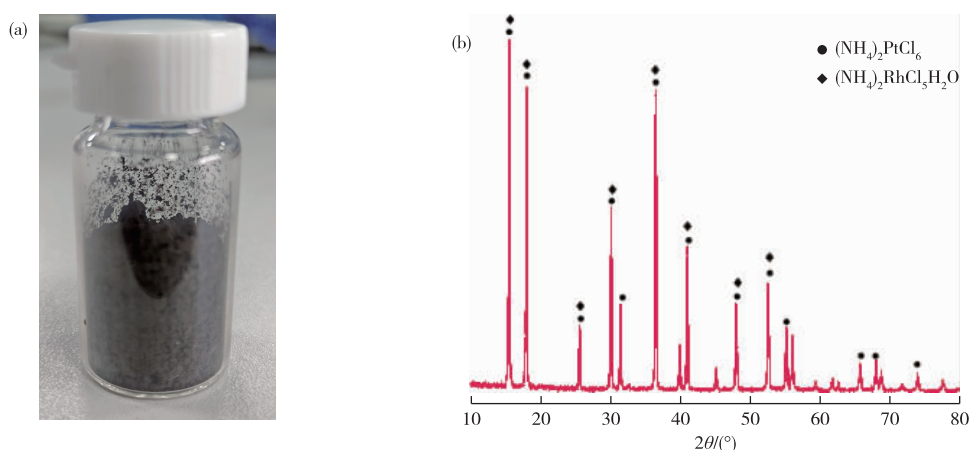


图 5 (a) 氯钯酸铵法沉淀物(a)及其 XRD 谱(b)

Fig. 5 Precipitate product from ammonium chlorpalladium method (a) and its XRD pattern (b)

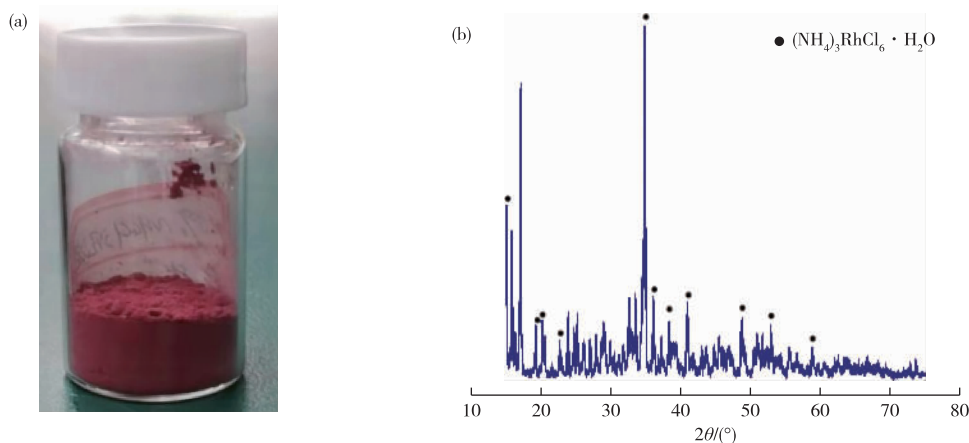
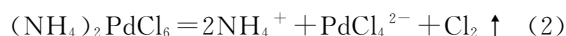


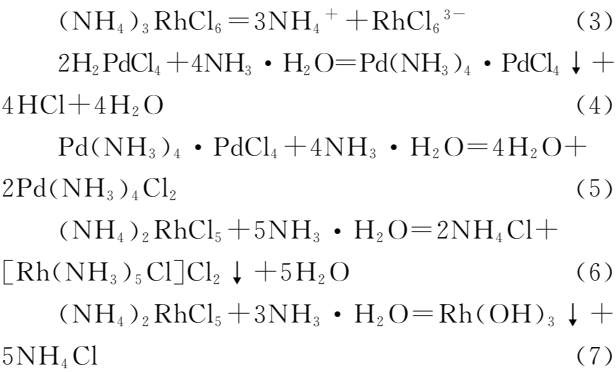
图 6 铑盐沉淀物(a)及其 XRD 谱(b)

Fig. 6 Rhodium salt precipitate (a) and its XRD pattern (b)

采用氯钯酸铵沉淀法-二氯二氨络亚钯法联用方法对钯进行提纯,  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{RhCl}_6$  在热水中可按式(2)、式(3)分解, 分解之后钯、铑以氯配阴离子形态进入溶液中<sup>[16]</sup>。用氨水调节钯铑沉淀物溶解液 pH 为 8~9, 钯的氯配阴离子如反应式(4)所示, 先生成肉红色的  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{PdCl}_4$  沉淀, 继续加入氨水, 并在 85 ℃ 下加热可以将沉淀溶解, 生成

浅色的  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  溶液(式 5)。料液中的铑部分以一氯五氨盐沉淀或氢氧化铑形态沉淀(式(6)、式(7)), 部分则以氯铑酸铵形态与钯一起进入溶液。用稀盐酸将氯钯酸铵氨水溶解过程产生的沉淀渣溶解, 钯渣酸溶液钯、钯、铑浓度分别为 847、1 332、1 085 mg/L。





用 1 : 1 稀盐酸对上述氯钯酸铵氨水溶液进行酸化,通过控制稀盐酸加入速率将酸化沉钯过程温度控制在 30 ℃ 以下,调节至 pH=1 后维持 60 min。如图 7(a)所示,pH 调至 4~5 时开始出现絮状黄色沉淀,pH 调至 1 时絮状沉淀量达到最大,沉淀后上清液

呈棕黄色,过滤后得到  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  沉淀(图 7(b))。将  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  沉淀用氨水重新溶解,二次酸化沉钯,两次酸化沉钯液的化学成分分析如表 2 所示,第一次酸化沉钯液钯、铑浓度分别为 734、931 mg/L,说明氯钯酸铵的氨水溶液中含有大量铑离子,氯铑酸铵在氨水溶液中分解后并不能完全进入沉淀,在溶液与沉淀中均有分散;第二次酸化沉钯液钯、铑浓度分别为 134、137 mg/L,经过两次氨水溶解—酸化沉钯操作后杂质含量进一步降低。用水合肼在常温下还原钯溶液,反应完成后用 pH=1 的稀盐酸、纯水将钯粉洗涤至中性后烘干,得到银灰色钯粉,钯粉的成分分析结果(%) :Pt 0.000 9、Rh 0、Fe 0.007 7、Al 0、Ni 0、Mg 0.000 4、Ca 0.001 8、Cu 0.001 7、杂质 0.012 5。通过减量法测得钯粉纯度为 99.988%。

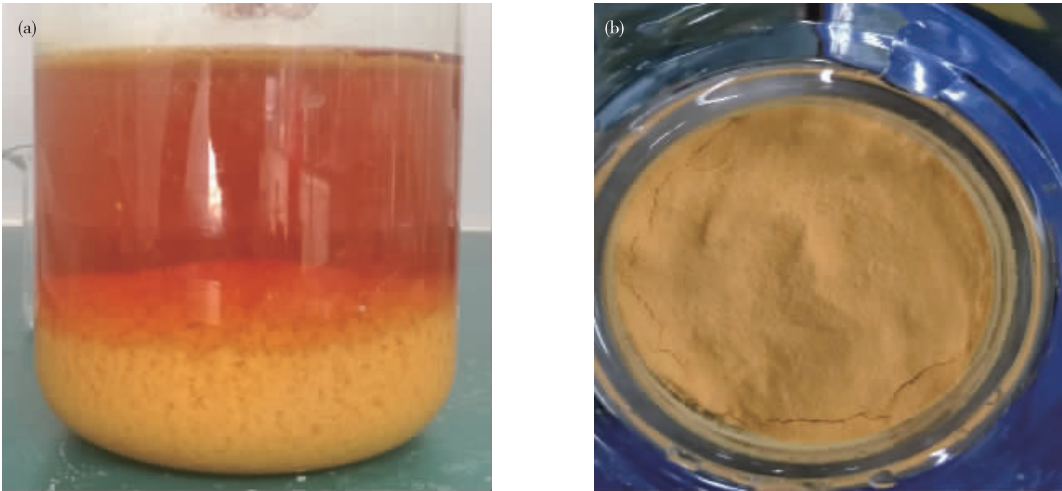


图 7 酸化沉钯过程(a)和得到的二氯二氨络亚钯(b)  
Fig. 7 Acid precipitation process of palladium (a) and obtained palladium dichloride diammonium complex (b)

表 2 钯渣酸溶液化学成分分析结果

Table 2 Chemical composition analysis results of palladium slag acid solution / (mg · L<sup>-1</sup>)

| 元素 | 第一次酸化沉钯液 | 第二次酸化沉钯液 |
|----|----------|----------|
| Pt | 734      | 134      |
| Rh | 931      | 137      |
| Pd | 156      | 128      |

2.3 贵液中铑的提纯工艺研究

在前述钯分离过程,采用氧化沉钯从沉钯后液分离钯时,铑的沉淀率为 76.48%,考虑到沉钯过程也有部分铑沉淀,贵液中铑含量由初始值 2 584 mg/L 降低至分离钯、钯后液的 519 mg/L,分离钯、钯后液中的铑仅占全部铑的 20% 左右,铑在钯、钯粗分精炼提纯工序分别分散了 14.59%、65.33%。为了解

决钯精炼过程铑的分散问题,探索了调整钯、铑分离顺序,并采用 DETA 沉淀法从含钯、铑料液中优先分离铑<sup>[17]</sup>。将两次氯钯酸铵洗涤液和沉钯后液合并,加热煮沸将体积浓缩一半,加浓盐酸调节盐酸浓度为 3 mol/L,NH<sub>4</sub>Cl 15%,加入理论值 6 倍的 NaClO<sub>3</sub>,反应温度 30 ℃,反应 1 h 后过滤。氧化沉钯后液化学成分分析结果表明,钯、钯、铑浓度分别降低至 166、31、135 mg/L,钯的沉淀率为 75.53%,钯的沉淀率为 99.66%,铑的沉淀率为 90.96%,大部分铑随钯进入沉淀。研究表明,溶液中以  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ 、 $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  形态存在的铑更容易与 DETA 发生沉淀反应<sup>[18]</sup>。将钯铑铵盐用热水溶解,用浓盐酸

酸化料液,使盐酸浓度为 5 mol/L,并在 85 ℃下水浴 2 h,调整性质后的料液化学成分分析结果表明,铂、钯、铑浓度分别为 335、29 950、4 165 mg/L。

按照理论量加入 20% DETA 4 mL,反应 2 h,如图 8 所示,随着 DETA 的加入,溶液中会产生玫瑰红色沉淀,很容易沉降到底部,上清液仍为红棕色。DETA 沉铑后液化学成分分析结果表明,铂、钯、铑浓度分别为 230、22 850、695 mg/L,DETA 沉

铑过程铑的一次沉淀直收率达 77.25%,而铂、钯的沉淀率分别仅为 6.37%和 0。将铑盐用王水溶解赶硝,用 DETA 法再反复沉淀 2~3 次,最终得到高纯铑料液。提纯铑料液化学成分分析结果(mg/L): Pt 0.0、Rh 13 140.0、Pd 10.0、Fe 0.0、Cu 0.0、Ni 0.0、Au 0.0、Al 10.0、Pb 0.0、Mn 25.0、Mg 5.0、Sn 0.0、Si 10.0、Zn 0.0。料液杂质非常低,可以用于高纯铑粉的制备。



图 8 DETA 沉铑现象(a)及得到的铑盐(b)

Fig. 8 The phenomenon in the process of DETA rhodium precipitation (a) and the obtained rhodium salt (b)

### 3 结论

探索了  $\text{NH}_4\text{Cl}$  沉铂提纯铂,氧化沉钯-二氯二氨络亚钯提纯钯,DETA 沉铑工艺分离贵金属料液中的铂、钯、铑以及该过程铑的分布规律,主要结论如下:

1)采用  $\text{NH}_4\text{Cl}$  沉铂法分离铂时,15%左右的铑会以  $(\text{NH}_4)_2\text{RhCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  形态共沉淀,通过 50 g/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液对氯铂酸铵沉淀洗涤可以有效去除沉淀中的钯和铑,马弗炉中煅烧、稀盐酸纯水洗涤后可得到纯度 99.45%的铂粉。

2)氧化沉钯效率受到  $\text{H}^+$  浓度影响,只有在强酸性条件下  $\text{NaClO}_3$  才能将  $\text{Pd}^{2+}$  充分氧化为  $\text{Pd}^{4+}$  形成氯钯酸铵沉淀,氧化沉钯过程铂钯铑存在共沉淀现象,钯、铑沉淀率分别达到 99.66%、90.96%,采用二氯二氨络亚钯法对粗钯进行提纯可得到 99.988%高纯钯粉,但是铑会在该过程同时进入渣相和液相,不利于铑回收。

3)采用氧化共沉淀钯铑-DETA 选择性沉铑可以有效简化铑的分离提纯流程,加入 20%DETA 溶液可以实现铑的选择性沉淀,经过 2~3 次反复提纯后可以得到高纯氯铑酸料液。

### 参考文献

- [1] 孙敬韬,黄绍勇,陈善文,等. 铂钯精矿制备高纯铂的工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2021(6):78-83.  
SUN J T, HUANG S Y, CHEN S W, et al. Study on preparation of high purity platinum from Pt-Pd concentrate [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(6):78-83.
- [2] 吴松平. 溶剂萃取法从二次资源中回收贵金属[D]. 广州:华南理工大学,2002.  
WU S P. Study on recovery of precious metals: gold, palladium, platinum from secondary resources by solvent extraction[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2002.
- [3] 赵祝鹏,王兴,崔家友,等. 从二次金粉中提取金、碲、铂、钯、硒工艺研究[J]. 中国资源综合利用,2016,34(10):19-22.  
ZHAO Z P, WANG X, CUI J Y, et al. Research on extraction of gold, tellurium, platinum, palladium and selenium from platinum and palladium concentrate[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2016, 34(10): 19-22.

- [4] MOOIMAN B. Chemistry of gold solvent extraction from alkaline cyanide solution by solvating extractants[J]. Hydrometallurgy, 1991, 27(1): 29-46.
- [5] 赵家巧, 刘时杰, 余建民. 叔胺萃取分离精炼铂的新工艺[J]. 贵金属, 1995, 16(4): 19-24.  
ZHAO J Q, LIU S J, YU J M. A novel process for separation and refining platinum by trialkylamine extraction[J]. Precious Metals, 1995, 16(4): 19-24.
- [6] 刘时杰, 余建民, 赵家巧, 等. 连续萃取分离精炼贵金属之新工艺实践[J]. 贵金属, 1995, 16(2): 1-9.  
LIU S J, YU J M, ZHAO J Q, et al. A novel process for separation and refining platinum by solvent extraction[J]. Precious Metals, 1995, 16(2): 1-9.
- [7] 陈景, 孙常焯. 氯钯(IV)酸铵反复沉淀法分离钯中贱金属[J]. 稀有金属, 1980, 4(3): 35-37.  
CHEN J, SUN C Z. Separation of base metals in palladium by repeated ammonium hexachloropalladate precipitation method [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1980, 4(3): 35-37.
- [8] 陈柱辉, 古国榜, 徐志广, 等. 不对称亚砷 BSO 从废导线溶解液中萃取回收钯的研究[J]. 稀有金属, 2007, 31(2): 224-227.  
CHEN Z H, GU G B, XU Z G, et al. Extraction and recovery of palladium from solution of waste wire with unsymmetrical sulfoxide BSO[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007, 31(2): 224-227.
- [9] 潘路, 古国榜, 王凤武, 等. 二烷基硫醚的合成及其萃取分离钯、铂的研究[J]. 无机化学学报, 2008, 24(4): 520-526.  
PAN L, GU G B, WANG F W, et al. Dibutyl sulfide: synthesis, Pd, Pt extraction and separation studies[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2008, 24(4): 520-526.
- [10] 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, 45(11): 3746-3751.  
DONG H G, CHEN J L, ZHAO J C, et al. Rules and mechanism of alloying activation dissolution of platinum group metals rhodium[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2014, 45(11): 3746-3751.
- [11] 贺小塘. 铑的提取与精炼技术进展[J]. 贵金属, 2011, 32(4): 72-78.  
HE X T. Development of rhodium separation and refining technology[J]. Precious Metals, 2011, 32(4): 72-78.
- [12] GRANT R A. The separation chemistry of rhodium and iridium[C]//Precious Metals Recovery and Refining. USA: Proceedings of a Seminar of the International Precious Metals Institute, 1989: 7-40.
- [13] 《贵金属生产技术使用手册》编委会. 贵金属生产技术实用手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011.  
Editorial Board of the Manual for Precious Metal Production Technology. Practical manual of precious metal production technology[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011.
- [14] 吴喜龙, 赵雨, 贺小塘, 等. 四甲基氯化铵沉淀法分离提纯铂和钯[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(1): 50-53.  
WU X L, ZHAO Y, HE X T, et al. Separation and purification of platinum and palladium by tetramethyl ammonium chloride precipitation [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2014(1): 50-53.
- [15] 陈景. 铂族金属冶金化学[M]. 北京: 科学出版社, 2011.  
CHEN J. Metallurgical chemistry of platinum group metals[M]. Beijing: Science Press, 2011.
- [16] 杨宗荣. 铂钯铑分离提纯方法览要[J]. 贵金属, 1989, 8(3): 45-51.  
YANG Z R. Review of the platinum, palladium and rhodium separation and purification methods [J]. Precious Metals, 1989, 8(3): 45-51.
- [17] 赵雨, 吴喜龙, 贺小塘, 等. DETA 沉淀法回收含铑料液中的铑[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(9): 48-50.  
ZHAO Y, WU X L, HE X T, et al. Recovery of rhodium from rhodium bearing solution by EDTA precipitation method[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(9): 48-50.
- [18] WILHELMUS G, KLAUS K, HANS R. Separation and quantification of  $[\text{RhCl}_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$  ( $n=0-6$ ) complexes, including stereoisomers, by means of ion-pair HPLC-ICP-MS[J]. Talanta, 2010, 82(1): 348-358.