

从有机废料中回收铑的技术进展

裴洪营, 赵家春*, 吴跃东, 陈家林, 董海刚*

(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, 昆明贵金属研究所, 昆明 650106)

摘要: 有机铑废料中的铑具有很高的价值, 且铑资源十分匮乏, 从有机废料中回收铑意义重大。目前从含铑有机废料中回收铑的技术主要包括火法工艺、湿法工艺以及其他工艺。火法工艺中焚烧法具有技术简单, 铑回收率较高等特点, 是目前含铑有机废料回收常用的方法, 但焚烧过程温度控制要求比较严格, 且存在着环保问题; 湿法工艺相对简单, 但主要存在铑回收率低等问题; 其他工艺尚未得到应用。开发高效清洁的新工艺是今后含铑有机废料回收技术发展的重要方向。

关键词: 有色金属冶金; 铑; 有机废料; 回收

中图分类号: TF837 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2019)04-0085-06

Technology Progress on Recovery of Rhodium from Organic Wastes

PEI Hongying, ZHAO Jiachun*, WU Yuedong, CHEN Jialin, DONG Haigang*

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

Abstract: It is of great significance to recover rhodium from organic wastes in that rhodium in the organic wastes is scarce resources and has high value. At present, the recovery processes of rhodium from the organic wastes containing rhodium include hydrometallurgical, pyrometallurgical and other processes. The incineration method in the pyrometallurgical process is a commonly used method due to its characteristics of simple technology and high rhodium recovery, however, the temperature control requirements of the incineration process are relatively strict, and there are environmental issues. Hydrometallurgical process is relatively simple, while its main problem is low rhodium recovery. Other processes have not yet been applied. Development of efficient and clean new processes is an important future direction for recovering rhodium in the organic wastes.

Key words: non-ferrous metallurgy; rhodium; organic waste; recovery

铑具有稳定的电阻和良好的导电、导热性、高催化活性以及良好的耐酸碱腐蚀性和高温抗氧化性, 广泛应用于高新技术、航天军工、石油化工、精细化工、环境保护等各个领域, 有着不可替代的作用^[1]。化工合成反应中均相催化反应过程中都需要铑均相催化剂^[2-3], 如催化加氢、羰基合成、氢甲酰化等化工合成过程。随着化工合成产能不断扩大,

铑催化剂用量也增加。有机铑均相催化剂制备中会产生一定量的含铑有机废料, 有机铑均相催化剂失效后同样会产生大量的有机铑废料。铑资源十分匮乏, 在地壳中的含量非常少。因此, 从有机废料中回收铑, 实现铑的循环利用是十分必要的, 且具有相当可观的经济效益。化工催化过程中使用的原料、产物及铑均相催化剂均存在同一有机物系中, 反应

收稿日期: 2019-04-04

基金项目: 云南省科技计划项目(2018ZE001, 2017FA030, 2016FB096)

第一作者: 裴洪营, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属提纯加工。E-mail: phy@ipm.com.cn

*通讯作者: 赵家春, 男, 高级工程师, 研究方向: 贵金属冶金。E-mail: zhaojiachun@ipm.com.cn

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

后得到的含铑有机废料种类繁多,体系复杂,且多以固体、液体相互夹杂的粘稠状形态存在,铑的回收利用难度大。目前,从有机废料中回收铑的主要方法包括火法工艺、湿法工艺以及其他工艺。

1 火法工艺

火法工艺主要是将含铑有机废料在一定条件通过高温焙烧处理,使铑富集在固体物中,再通过对富集物进行后续精炼提纯,实现铑的回收,主要包括焚烧法、浸没燃烧法、还原-磁选法、熔炼富集法等^[1,4]。

1.1 焚烧法

焚烧法一般是将含铑有机废料进行高温焚烧,使有机组分充分燃烧,最终将铑富集在焚烧渣中,然后经后续精炼提纯,最终获得合格金属铑或铑化合物^[1,4]。

张保颖等人^[5]研究了将丁辛醇工业产生的废铑催化剂添加一定量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 在设定的升温程序下进行焚烧,得到的铑富集物用盐酸溶解,获得含铑溶液,铑的液相回收率可达到 96.5%。专利 CN1176232C^[6]公开了一种从羰基合成反应废铑催化剂中回收铑的方法,以碱金属或碱土金属的碳酸盐为添加剂,在 700℃ 温度下恒温 4 h 进行焚烧,焚烧渣加入硫酸氢钠/钾进行熔融反应,生成可溶性的铑盐,用盐酸溶解,然后通过电解获得铑粉,铑的回收率 98% 以上。文献^[7]中提到对羰基合成丁辛醇铑催化剂残液通过特殊的工艺进行焚烧,具体过程是在 250~300℃ 焚烧,升温速度 20~30℃/h,在 300~600℃,升温速度 40~60℃/h,得到铑灰,铑的回收率达到 80%~99%。对废铑丁辛醇行业废铑催化剂,将其与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合进行焚烧,在焚烧温度 700~800℃ 温度下恒温 5 h,获得的铑灰再通过精炼提纯后,获得纯度 99.5% 的铑粉,铑的回收率大于 95%^[8]。含有有机膦配体的废铑催化剂与 IA 或 IIA 族金属元素的碱性化合物混合,在 600~950℃ 的温度下燃烧^[9],将所得的灰分用甲醇、肼或硼氢化钠等进行还原,经分离除去其它杂质金属后即可得金属铑。一种从羰基合成废铑催化剂回收铑制备水合氯化铑的方法^[10],向羰基合成反应废铑催化剂中(铑含量 1750×10^{-6}),加入二氧化硅固体作为吸附剂,进行控温程序干馏焙烧,焙烧渣采用盐酸+臭氧溶解,离子交换除杂,浓缩干燥后得到水合三氯化铑,铑回收率 99% 以上。

焚烧法操作简单,有机物去除效果好,但是焚烧过程中铑会随烟气夹杂挥发,导致铑的损失较多,且产生的烟气会造成二次污染,对烟气回收装置有特殊要求。

1.2 浸没燃烧法

浸没燃烧法是将废铑催化剂物料浓缩后和助燃剂分别以一定的速度通入至浸没装置中,升温燃烧除去其中的高沸物,铑则以悬浮状态留在浸没装置底部水中,过滤后得到铑或化合物^[1]。该报道^[11]称,将含铑有机混合物进行预处理浓缩至含铑 0.3%,然后将浓缩后的废催化剂混合物以 5 kg/h 的速度和空气以 6 m³/h 的流速混合送入浸没燃烧设备的燃烧室内,在 1150℃ 的温度下燃烧 20 h,过剩氧约为 25%,燃烧完毕后,铑则悬浮于浸没燃烧室底部的吸收水中,经过滤,铑的回收率约为 95%。

浸没燃烧法对物料的适用性强,但实际过程中能耗高,条件控制较苛刻,且需要采用专门的耐高温、耐腐蚀设备。

1.3 还原-磨选法

固体还原-磨选法基于铁-铑合金相图,在一定的条件下金属铁与铑形成连续固溶体,以铁氧化物为捕集剂,通过固态还原,使铁氧化物被还原为金属铁并捕集铑,形成带磁性的铁-铑合金,然后通过湿式磁选分离,获得含铑磁性铁粉,实现铑的回收。

相关研究^[12-13]对有机铑废液(含有乙酰丙酮、酒精、乙酰丙酮铑等有机物,铑含量 0.3~0.8 g/L)采用还原-磁选法回收铑,将有机铑废液加入铁矿、煤粉和添加剂,混合制成的球团,通过固态还原,球团破碎细磨,再进行磁选,获得含铑铁粉,在还原温度 1200℃,还原时间 6 h,添加剂配比 10%,煤粉配比 5%,球磨时间 45 min,磁场强度 1.28×10^5 A/m 的条件下,铑回收率为 92%~96%。

还原-磨选工艺具有还原温度低的优点。但需要较长的还原时间使铁晶粒大到足够的粒度且捕集铑形成微合金,才能获得较好的回收效果。

1.4 熔炼富集法

中国专利 CN108950233A 提出了一种从失活含铑均相催化剂中回收铑的方法^[14],首先对失活催化剂通过蒸馏回收有机物并得到铑富集物,然后将铑富集物与过渡金属 M (M=Fe、Co、Cr、Mn、Zr)、还原剂和造渣剂混合,进行高温还原熔炼,使铑与过渡金属 M 形成低熔点 Rh-M 合金,再将 Rh-M 合金进行电解或酸解得到铑粉/铑锭,铑回收率为 95%~98%。

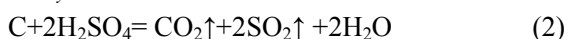
2 湿法工艺

湿法工艺主要是将含铑废料通过相应的湿法处理, 使铑沉淀或富集在溶液中, 然后进行精炼提纯回收, 主要包括消解法、萃取法、硫化沉淀法、吸附法等。

2.1 消解法

消解法是采用无机酸(硫酸、硝酸、高氯酸、盐酸等)和氧化剂混合体系处理含铑有机废料^[15-16], 铑以水溶性盐的形式存在于溶液中, 有机组分以气体的形式除去。

对于丁辛醇废铑液(铑含量 1750 mg/kg), 以硫酸-硝酸钠为消解体系^[17], 硫酸加入量为废铑液的 5 倍, 消解温度控制在 180~190℃, 铑损失小于 1%。采用硫酸-硝酸盐消解过程发生的基本反应如下:



采用分子蒸馏装置先对废铑催化剂溶液进行浓缩, 分别得到丁醛及其聚合物等轻组分、三苯基膦、高浓度铑渣; 铑渣再通过 H₂SO₄-HNO₃ 的酸化消解后^[18], 加 NaOH 中和得到铑凝胶, 再经精炼分离得到 RhCl₃·nH₂O, 铑的损失为 1.58%~2.08%。此类方法消解反应过程中会产生 SO₂、NO_x 等污染性气体, 需设计尾气回收装置。

2.2 萃取法

萃取法是将萃取剂与含铑有机废液中的铑作用生成新的有机配合物, 使铑进入有机相, 再通过反萃, 使铑重新进入水相, 实现铑的富集回收。

美国专利 US4364907^[19]报道了以卤代甲烷为萃取剂, 从醋酸甲酯羰基合成过程失活的含铑催化剂中萃取回收铑。具体过程是将二氯甲烷和碘化氢的水溶液加入到含铑废催化剂溶液中, 混合均匀后再加入氨水, 萃取、静置分层, 铑催化剂组分分布在溶液体系下层, 反复萃取多次, 铑回收率达到 98% 以上。中国专利 CN103540749A 公开了一种从辛酸铑有机废液中回收铑的方法^[20]: 往辛酸铑有机废液(铑含量 500×10⁻⁶)中加入水, 调节 pH 值, 搅拌, 加入络合剂和相转移催化剂十六烷基三甲基溴化铵或十二烷基苯磺酸钠, 进行络合萃取。调节水相 pH 值, 使铑沉淀, 经干燥后得到粗铑, 铑回收率为 99%。

萃取法流程短, 工艺简单, 但在萃取过程中,

由于有机废料的体系比较复杂, 如何选取最为适用的萃取剂, 需要通过诸多实验才能确定。

2.3 硫化沉淀法

硫化沉淀法^[21-22]是将含铑有机废液中加入硫化钠或硫化钾等使铑转变为硫化物沉淀, 实现铑的回收。对乙酰丙酮铑废液采用硫化钠溶液沉淀回收铑, 在反应温度控制在 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 的条件下, 铑沉淀率最高为 80% 以上^[23]。该工艺仅适合处理相对简单的有机体系, 铑回收率较低, 反应过程条件控制比较苛刻, 否则会产生 H₂S 有害气体, 工艺还有待进一步优化。

2.4 氧化法

氧化法是将含铑有机废料添加氧化剂进行氧化, 使铑以离子形态进入溶液, 然后进行精炼回收。

专利 CN1205345C 介绍了从含有贵金属的废催化剂中回收铑^[24], 用含有双氧水、氢离子和氯离子的混合溶液对经过预处理的废催化剂进行浸取, 可以得到水溶性铑化合物。专利 CN103509061A^[25]公开了一种从失活丙烯氢甲酰化催化剂中回收铑的方法。在酸性条件下, 往含铑络合物的丙烯氢甲酰化催化剂废液(铑含量 4900×10⁻⁶)中添加无水乙醇、硝酸、过氧化氢加热进行氧化处理, 然后加入氢氧化钠的乙醇溶液, 在氮气气氛下加入三苯基膦的乙醇溶液、1 mol/L 盐酸的乙醇溶液、37% 甲醛水溶液加热, 过滤、洗涤、干燥后, 得到三苯基膦羰基铑产品。美国专利(US4113754)^[26]以硝酸和双氧水对含铑有机废液进行处理, 使铑进入到水相中, 然后用阳离子交换树脂将铑富集, 再用盐酸将铑洗脱, 加入异丙醇、三苯基膦, 在 CO 气氛下合成 RhCl(CO)(TPP)₂。

氧化法所需设备简单, 减少了焚烧等高环境污染的处理过程, 工艺过程简单, 条件温和, 但铑回收率较低。

2.5 直接还原法

专利 CN102557155A 公开了一种从含铑废液中回收铑制备水合三氯化铑的方法^[27], 对多种含铑废液(铑含量 0.001%~5.0%), 加入水合肼, 在 90~130℃ 的温度下, 还原 2~4 h, 使废液中的铑还原为黑色微细金属态, 过滤分离洗涤后, 采用盐酸+氧化剂溶解粗铑, 得到氯铑酸溶液, 精炼后可直接浓缩制备水合三氯化铑, 铑回收率为 95% 左右。

2.6 吸附法

吸附法是利用吸附剂对某些元素或离子的选择性吸附的分离方法。Brown 等^[28]采用苯乙烯和二乙烯苯基离子交换树脂回收烯烃加氢甲酰化的反应催化剂中的铑,将所需处理的废催化剂与碱性离子树脂接触,使其中的铑离子与树脂键合,然后充分煅烧该树脂,铑富集在灰分中,经后续精炼提纯可获得铑粉或再转化为催化剂。专利 JP492121793^[29]报道了利用硅酸镁选择性吸附处理废铑催化剂,向含铑-膦配合物的废催化剂中加入大表面积吸附剂硅酸镁吸附铑-膦配合物,用芳香烃洗除共吸附的有机物,用四氢呋喃溶出催化剂净化提纯,铑回收率大于 95%。

3 其他工艺

随着环保要求的提高,研究人员也开发了一些将湿法和火法工艺结合的方法从含铑有机废液中回收铑,在回收率和环境污染等方面都有了一定的改善。将丁辛醇废铑催化剂在压力为 1.333 kPa,馏分温度为 180℃的条件下进行蒸馏浓缩^[30],浓缩铑渣添加二氧化硅,采取程序升温焙烧,焙烧后的铑灰加入硫酸、硝酸钠进行消解,获得铑溶液,铑回收率大于 99%。姜东等人^[31]将含铑有机物废料(铑含量约 280~360 mg/L)与沸石或碎瓷片置于蒸馏锅中,进行减压蒸馏,分离出低沸点有机物,然后将蒸馏产物进行阶段升温焙烧,焙烧后渣中铑含量约为 17%~21%,对铑渣精炼提纯处理,获得 99.95%的铑粉,或制备出三氯化铑产品,铑直收率可达 95%以上。专利^[32]公开了一种从烯烃羰基化催化剂废液中回收铑的方法,对含有三苯基膦、三苯基氧膦的铑膦催化剂废液(铑 100~2000×10⁻⁶)通过减压蒸馏处理使铑富集,然后进行高温灰化,铑回收率大于 99%。文献^[33]报道采用过氧化氢对废铑液进行处理,将其中近 90%的铑以沉淀形式回收,剩下 10%左右的铑溶液再经浓缩处理得到铑渣,将铑渣进行焚烧,经过精炼,获得水合三氯化铑,铑总回收率为 99%以上。

4 结语

有机铑均相催化剂在工业催化中的应用越来越多,产生的含铑有机废料也越来越多。含铑有机废料种类繁多,体系复杂,物料中铑含量较低,回收难度大,从有机废催化剂中回收铑的方法包括火法

工艺、湿法工艺以及由火湿法联合衍生出的其他工艺。在实际应用过程中各种工艺都不同程度地存在着一些问题,如铑的挥发损失严重、产生有毒有害气体、工艺条件苛刻、设备装置要求高等,严重影响了工艺的工业化应用。因此,需要对不同含铑有机废料的性质进行研究,找出回收技术难题的关键所在,探索有效的改善措施,开发操作简单、安全、回收率高、适应范围广以及绿色环保的规模化、工业化工艺,实现铑的循环利用,减少环境污染,提高铑的回收率,是未来发展的趋势。

参考文献:

- [1] 刘时杰. 铂族金属冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2013: 1-9.
LIU S J. Metallurgy of Platinum Group Metals [M]. Changsha: Central South University Press, 2013: 1-9.
- [2] 潘再富, 刘伟平, 陈家林, 等. 铂族金属均相催化剂的研究和应用[J]. 贵金属, 2009, 30(3): 42-49.
PAN Z F, LIU W P, CHEN J L, et al. Research and application of platinum metal homogeneous catalysts [J]. Precious metals, 2009, 30(3): 42-49.
- [3] 熊晓东, 王胜国, 梁敬博, 等. 铑在均相催化工业中的应用[J]. 稀有金属, 2005, 29(4): 403-407.
XIONG X D, WANG S G, LIANG J B, et al. Industry applications of rhodium as homogeneous catalyst [J]. Chinese journal of rare metals, 2005, 29(4): 403-407.
- [4] 李俊, 于海斌, 李继霞, 等. 废铑催化剂中铑回收制三氯化铑技术进展[J]. 化工进展, 2010, 29(S): 566-568.
LI J, YU H B, LI J X, et al. Technology progress on preparation of rhodium trichloride from waste rhodium catalysts[J]. Chemical industry and engineering progress, 2010, 29(S): 566-568.
- [5] 张保颖, 郎万中, 白玉洁, 等. 回收废铑催化剂的预处理工艺研究[J]. 上海师范大学学报(自然科学版), 2011, 40(2): 174-178.
ZHANG B Y, LANG W Z, BAI Y J, et al. Pre-treatment process of the recovery of deteriorated rhodium catalyst [J]. Journal of Shanghai Normal University (Natural sciences), 2011, 40(2): 174-178.
- [6] 杨春吉, 王桂芝, 李玉龙. 一种从羰基合成反应废铑催化剂中回收铑的方法: CN1176232C[P]. 2004-11-17.
YANG C J, WANG G Z, LI Y L. Method of recycling rhodium from carbonyl synthesis waste rhodium catalysts: CN1176232C[P]. 2004-11-17.
- [7] 王荣华, 赵晓东, 张文, 等. 从废铑催化剂残液中回收

- 金属铑的方法: CN1105786C[P]. 2000-11-15.
- WANG R H, ZHAO X W, ZHANG W, et al. Method on recycling rhodium from waste rhodium catalysts residual liquid: CN1105786C[P]. 2000-11-15.
- [8] 杨春吉. 从废铑催化剂中提取铑粉[J]. 贵金属, 2002, 23(4): 6-8.
- YANG C J. Extraction of rhodium from waste rhodium catalysts [J]. Precious metals, 2002, 23(4): 6-8.
- [9] 李晨, 蒋凌云, 于海斌. 丁辛醇工业装置废铑催化剂回收技术综述[J]. 广州化工, 2013, 41(11): 63-64.
- LI C, JIANG L Y, YU H B. Review on the recovery technology of the waste rhodium catalyst in butanol and octanol plant[J]. Guangzhou chemical industry, 2013, 41(11): 63-64.
- [10] 蒋凌云, 于海斌, 李继霞, 等. 一种从羰基合成废铑催化剂回收铑制备水合氯化铑的方法: CN102923796A[P]. 2013-02-13.
- JIANG L Y, YU H B, LI J X, et al. A method on recovery of rhodium and preparation of hydrate rhodium chloride from carbonyl synthesis waste rhodium catalysts: CN102923796A[P]. 2013-02-13.
- [11] 川田明, 原田升, 难波滋. 铑回收方法: JP56265948[P]. 1981-06-04.
- CHUANTIAN M, YUANTIAN S, NANBO Z. Method on recovery of rhodium: JP56265948[P]. 1981-06-04.
- [12] 付光强, 范兴祥, 董海刚, 等. 从失效有机铑催化剂中富集铑的新工艺研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(6): 1423-1426.
- FU G Q, FAN X X, DONG H G, et al. A new technique for rhodium enrichment from wasted organic catalysts containing rhodium[J]. Rare metal materials and engineering, 2014, 43(6): 1423-1426.
- [13] 周利民, 董海刚, 赵家春, 等. 固态还原铁捕集法从废有机催化剂中回收铑的研究[J]. 贵金属, 2015, 36(1): 17-20.
- ZHOU L M, DONG H G, ZHAO J C, et al. Recovery of Rh from spent organic catalyst by solid state reduction iron collection[J]. Precious metals, 2015, 36(1): 17-20.
- [14] 张深根, 郑环东, 刘波. 一种从失活含铑均相催化剂中回收铑的方法: CN108950233A[P]. 2018-12-07.
- ZHANG S G, ZHENG H D, LIU B. A method on recovery of rhodium from deactivation containing rhodium homogeneous catalyst: CN108950233A[P]. 2018-12-07.
- [15] 于海斌, 李继霞, 成宏, 等. 一种从废铑催化剂中回收氯化铑的方法: CN100575267C[P]. 2009-12-30.
- YU H B, LI J X, CHENG H, et al. A method on recovery of rhodium chloride from waste rhodium catalysts: CN100575267C[P]. 2009-12-30.
- [16] 于海斌, 李继霞, 成宏, 等. 一种液相法从羰基合成反应产生的废铑液催化剂中回收高纯度氯化铑的方法: CN100575267C[P]. 2008-05-14.
- YU H B, LI J X, CHENG H, et al. A method on recycling high purity rhodium chloride from waste rhodium catalysts produced from carbonyl synthesis reaction by liquid phase method: CN100575267C[P]. 2008-05-14.
- [17] 蒋凌云, 于海斌, 李晨, 等. 丁辛醇废铑液液相消解铑回收工艺研究[J]. 广州化工, 2013, 41(20): 64-66.
- JIANG L Y, YU H B, LI C, et al. Study on recycling technology of rhodium from butyl octyl alcohol waste by liquid phase digestion[J]. Guangzhou chemical engineering, 2013, 41(20): 64-66.
- [18] 李继霞, 于海斌, 李晨, 等. 丙烯低压羰基合成用废铑催化剂中回收铑及三氯化铑提纯[J]. 贵金属, 2011, 32(2): 45-49.
- LI J X, YU H B, LI C, et al. Rhodium recovery from waste rhodium catalyst solution of propylene oXo reaction and rhodium chloride purification[J]. Precious metals, 2011, 32(2): 45-49.
- [19] ROBERT L B. Process for recovery of rhodium values: US4364907[P]. 1982-12-21.
- [20] 谢建林, 信保平, 陈华君, 等. 一种从辛酸铑有机废液中回收铑的方法: CN103540749A[P]. 2014-01-29.
- XIE J L, XIN B P, CHEN H J, et al. A method on recovery of rhodium from bitterness rhodium organic waste liquid: CN103540749A[P]. 2014-01-29.
- [21] 陈景, 杨正芬, 崔宁. 硫化钠分离贵贱金属的方法和意义[J]. 贵金属, 1985, 6(1): 7-15.
- CHEN J, YANG Z F, CUI N. Method and significance on separation between precious metals and base metals by sodium sulphide[J]. Precious metals, 1985, 6(1): 7-15.
- [22] 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.
- LI Q. Study on recovery of rhodium from low concentration organic waste liquid containing rhodium[D]. Kunming: Kunming Institute of Precious Metals, 2017.
- [23] 赵家春, 李强, 周伟, 等. 低浓度含铑有机废液中硫化沉铑工艺优化研究[J]. 贵金属, 2018, 39(S1): 145-149.
- ZHAO J C, LI Q, ZHOU W, et al. Optimization of sulfide precipitation rhodium on low concentration organic waste

- liquid containing rhodium[J]. *Precious metals*, 2018, 39(S1): 145-149.
- [24] 刘全杰, 孙万付, 杨军, 等. 一种从含有贵金属的废催化剂中回收贵金属的方法: CN1205345C[P]. 2005-06-08. LIU Q J, SUN W F, YANG J, et al. A method on recovery of precious metals from waste catalyst containing precious metals: CN1205345C[P]. 2005-06-08.
- [25] 李彤, 吕顺丰, 王世亮, 等. 一种从失活丙烯氢甲酰化催化剂中回收铑的方法: CN103509061A[P]. 2014-01-15. LI T, LU S F, WANG S L, et al. A method on recovery of rhodium from the deactivation propylene formylation catalyst: CN103509061A[P]. 2014-01-15.
- [26] FRANKENTHAL R K, SCHNEIDER, H, SCHWIRTEN K. Isolation and regeneration of rhodium-containing catalysts from distillation residues of hydroformylation reactions: US4113754[P]. 1978-09-12.
- [27] 于海斌, 李晨, 蒋凌云, 等. 一种从含铑废液中回收铑制备水合三氯化铑的方法: CN102557155A[P]. 2012-07-11. YU H B, LI C, JIANG L Y, et al. A method on recovering rhodium and preparation of rhodium chloride: CN102557155A[P]. 2012-07-11.
- [28] BROWN A C G, PIERCE R, REYNOLDS G. Recycling method of metals by calcining alkaline ion exchange resin containing metals: CN1452605A[P]. 2003-10-29.
- [29] FU B. Recycling method on rhodium-phosphine complex catalyst: JP492121793[P]. 1974-11-21.
- [30] 蒋凌云, 于海斌, 李晨, 等. 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. JIANG L Y, YU H B, LI C, et al. Study on rhodium recovery process by roasting rhodium containing waste catalyst from butyl octanol unit[J]. *Inorganic chemicals industry*, 2015, 47(4): 51-53.
- [31] 姜东, 廖秋玲, 龚卫星. 含铑有机废液回收制备三氯化铑[J]. *中国资源综合利用*, 2010, 28(11): 18-20. JIANG D, LIAO Q L, GONG W X. Preparation rhodium chloride from the organic compound containing rhodium[J]. *China resources comprehensive utilization*, 2010, 28(11): 18-20.
- [32] 赵晓东, 王荣华, 张文, 等. 从烯烃羰基化催化剂废液中回收金属铑的方法: CN1403604A[P]. 2003-03-19. ZHAO X D, WANG R H, ZHANG W, et al. Method of recycling metal rhodium from the olefin hydroformylation catalysts waste liquid: CN1403604A[P]. 2003-03-19.
- [33] 李晨, 于海斌, 蒋凌云, 等. 用过氧化氢处理氢甲酰化反应含铑废催化剂回收铑的方法: CN102925699 B[P]. 2014-01-15. LI C, YU H B, JIANG L Y, et al. Recycling method of rhodium from hydroformylation containing rhodium spent catalyst by hydrogen peroxide treatment: CN102925699B[P]. 2014-01-15.
- *****

《贵金属》期刊简介

《贵金属》(*Precious Metals*)季刊创办于1980年,为中国有色金属学会和昆明贵金属研究所共同主办、国内外公开发行的学术期刊。主要报道8个贵金属元素(Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir、Os、Ru)在冶金、材料、化学、分析测试等科技领域的研究论文、综合评述。

《贵金属》为中文核心期刊(PKU)、中国科技核心期刊(ISTIC)、中国科学引文数据库(CSCD)来源期刊。

《贵金属》被中国知网、万方、维普和超星等全文数据库收录,是美国化学文摘(CA)、英美金属学会金属文摘(MA)、美国剑桥科技文摘(CSA)等的文献源期刊。期刊影响因子一直位于国内同类

期刊前列(见附表),是国内外贵金属科技人员的重要参考资料来源。

附表: 2014~2018年《贵金属》期刊主要评价指标

评价年份	总被引频次	影响因子	影响因子排名	他引率	基金论文比
2018	299	0.435	13	0.68	0.65
2017	282	0.466	15	0.67	0.62
2016	344	0.659	8	0.71	0.69
2015	313	0.608	10	0.66	0.73
2014	352	0.872	3	0.69	0.59

[数据来源:中国科学技术信息研究所《中国科技期刊引证报告(核心版)》2015~2019年版,影响因子排名为在金属材料类期刊中的排名]。