

含铂碘化银渣中的铂、银和碘的环保回收工艺

金 全, 朱泽兵, 何 健*

(昆明贵研药业有限公司 云南省铂族金属抗肿瘤药物工程技术研究中心, 昆明 650106)

摘 要: 采用密闭吸收, 提高碘化银还原的转化率, 使用水解、无机沉淀等工艺, 有效回收了抗癌药物生产中形成的含铂碘化银渣中的铂、银和碘, 减少了环境污染。

关键词: 有色金属冶金; 碘化银; 铂; 回收; 环保

中图分类号: TF83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)S1-0028-03

Recycling Technology of Platinum, Silver and Iodine in Slag of Silver Iodide Containing Platinum

JIN Quan, ZHU Zhebin, HE Jian*

(Kunming Guiyan Pharmaceutical Co. Ltd., Platinum Antitumor Medicine Engineering Technology
Research Center of Yunnan Province, Kunming 650106, China)

Abstract: By using the closed absorption technology, the conversion rate of silver iodide reduction was improved. With hydrolysis and inorganic precipitation process, the effective recovery of the platinum containing silver iodide slag of platinum, silver and iodine from anticancer drug production, reducing the pollution of the environment.

Key words: nonferrous metal metallurgy; silver iodide; platinum; recycling; environmental protection

自 20 世纪 60 年代末顺铂抗癌活性的发现及临床应用以来, 由于其良好的疗效, 人们对于新型含铂抗癌药的研究不断开展, 通过逐步创新提高, 已发展到第三代。现在除顺铂外还有卡铂、奥沙利铂等, 全球铂抗癌药物的年销量在 3000 kg 以上。而要生产铂抗癌药物就要产生含铂碘化银渣, 目前的回收方法^[1-2]仅回收铂、银, 而碘被抛弃, 不但浪费了碘资源, 还对环境不利。因此, 回收铂、碘、银是非常重要和必要的。

1 实验部分

1.1 回收工艺

回收工艺流程图如图 1 所示。与传统工艺^[2]主要的不同在于密闭系统, 纯湿法回收, 除回收有价金属外还回收碘, 避免了火法污染空气等影响环境的因素。

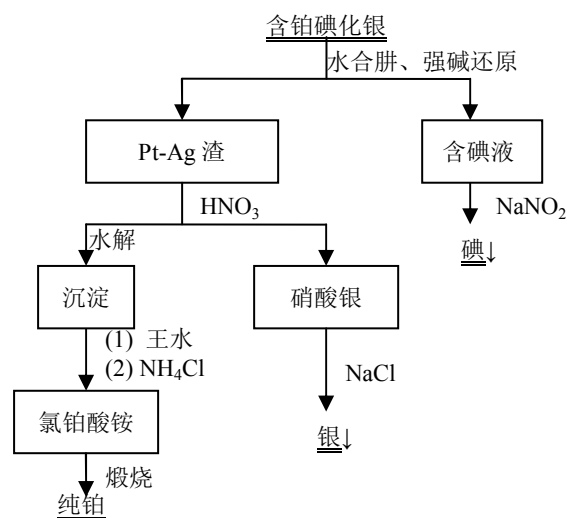


图 1 回收工艺流程图

Fig.1 Flow diagram for recovery process

收稿日期: 2014-07-24

第一作者: 金 全, 男, 助理工程师, 贵金属回收。E-mail: 804870881@qq.com

*通讯作者: 何 健, 男, 正高级工程师, 研究方向: 铂抗癌药物研究。E-mail: h25111hj@126.com

本工艺关键点在于含铂碘化银的水合肼还原的转化率,水合肼还原有 4 电子及 2 电子二种类型,4 电子还原产生 4 个氢离子,并且转化率最高,因此,还原过程中补氢氧根离子就十分重要。水解是一个要求较高的步骤,控制好 pH 是关键。碘的回收为传统方法,控制在低温反应是关键。

1.2 密闭回收装置及工作原理

回收处理碘化银装置如图 2 所示。

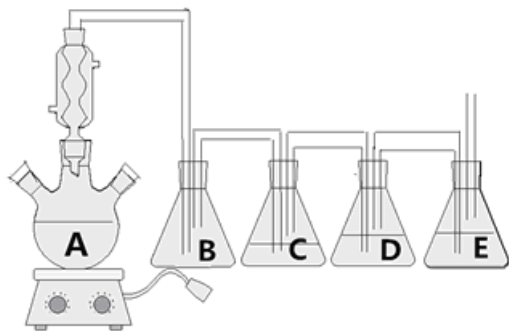


图 2 碘化银回收与废气处理装置
Fig.2 Device of recovery and treatment waste gas

装置由 5 部分组成。A 是带加热水冷凝加料的反应系统, B 是缓冲系统, C、D、E 是吸收系统。

表 1 含铂碘化银渣中铂、银、碘回收结果

Tab.1 Recovery result of platinum, silver, iodine in slag of silver iodide containing platinum

编号	铂/g		银/g		Pt-Ag 渣 转化率/%
	名义值	回收量	名义值	回收量	
AgI-1 [#]	415	407	2712	2685	98.8
AgI-2 [#]	389	382	2630	2613	98.0
AgI-3 [#]	430	424	2745	2730	99.3
AgI-4 [#]	393	388	2639	2623	98.5
AgI-5 [#]	402	396	2696	2676	98.4
平均回收	98.4%		99.3%		98.3%

按本工艺进行了 10 个批次物料的回收,回收率与实验结果相当,回收的铂及银经分析铂的含量为 99.93%,银为 99.97%,达到抗癌药物生产用金属原料要求。

2.2 pH 值对含铂碘化银还原转化的影响

从图 1 工艺流程可见,水合肼和强碱的还原,将含铂碘化银转化为 Pt-Ag 渣的转化效率是影响回收率的关键。还原反应的 pH 对含铂碘化银有较大的影响。实验发现碱性越强,碘化银转化率越高,

在装置中,含铂碘化银渣先与水合联氨在装置 A 中直接反应沉出 Pt-Ag 渣,溶液再回收碘;Pt-Ag 先使用稀硝酸溶解,再水解,溶液水合联氨直接反应沉出银,水解沉淀水合联氨直接反应沉出铂。含铂碘化银的水合肼还原,是一个放热过程,同时产生大量的氨气,因此,该过程的吸收瓶 C、D、里面是稀酸吸收氨气。第二个过程溶解 Pt-Ag 渣产生 NO 和 NO₂。该过程的吸收瓶 C、D 里面是稀碱,用于吸收 NO 和 NO₂。

1.3 试剂与材料

水合联氨、强碱、硝酸、氨水、盐酸、亚硝酸钠,均为分析纯试剂。

2 结果与讨论

2.1 批次回收结果

表 1 列示了实验用料及采用本工艺回收铂、银的结果。表 1 中,1[#]~5[#]样品为生产铂抗癌药物过程中形成的含铂碘化银废渣。由表 1 可见,采用本工艺,原料转化为回收用 Pt-Ag 渣的平均转化率达到 98.3%,以 Pt-Ag 渣计算 Pt、Ag 的回收率分别达到 98.4%、99.3%。

并且碘化银与强碱存在定量的比例关系,如果低于这个定量关系,含铂碘化银的转化率低高于定量关系转化率提高。并且要在操作中要分批加入强碱。

2.3 水解条件的选择

用硝酸溶解 Pt-Ag 渣时,会有部分 Pt 进入到硝酸银溶液中:pH 值过低,铂沉淀不完全;pH 值过高,硝酸银会被沉淀出。因此,pH 是水解的关键,经实验确定最佳的范围是 5~6 之间。

由于单质碘容易挥发,同时还原时使用的水合

肼由于强烈的放热作用,影响了碘的回收。前本工艺碘的回收率只有 60%,尚有进一步改进的余地。

3 结论

(1) 采用本工艺,含铂碘化银渣中的铂、银回收率达到 98%以上,回收所得铂、银纯度可满足抗癌药物用原料金属要求;同时可以回收物料中 60%左右的碘,达到了资源充分回收的目的

(2) 采用密闭吸收的装置,有效避免了有害物质的排放,更好地满足了环保要求。

参考文献:

- [1] 何键,朱泽兵,普绍平,等.一种从含铂碘化银渣回收铂银碘的方法及其装置:中国,CN101255501A[P]. 2008-04-08.
- [2] 贺小塘,吴喜龙,郭宝华,等.从含铂碘化银渣中回收银铂的新工艺[J].贵金属,2010,31(4):29-31.
- He X, Wu X, Guo B, et al. New recovery process of platinum & silver from silver iodide residue[J]. Precious Metals, 2010, 31(4): 29-31.
- *****
- (上接第 27 页)
- [3] 杨茂才,孙萼庭,周杨霁.从废铝基催化剂回收贵金属及铝的方法和消化炉:中国,1143682[P].1997-02-26.
- [4] 贺小塘,郭俊梅,王欢,等.中国的铂族金属二次资源及其回收产业化实践[J].贵金属,2013,34(2):82-90.
- He X, Guo J, Wang, et al. Reviews of platinum group metals secondary resource and recycling industries in China[J]. Precious Metals, 2013, 34(2): 82-90.
- [5] 汪云华,吴晓峰,童伟锋.铂族金属催化剂回收技术及发展动态[J].贵金属,2011,32(1):76-82.
- Wang Y, Wu X, Tong W. Present research status and developments on recycling technology of renewable resources of platinum group metals[J]. Precious Metals, 2011, 32(1): 76-82.
- [6] 张方宇,王海翔,姜东,等.从废重整催化剂中回收铂、铼、铝等金属的方法:中国,1342779A[P]. 2002-04-03
- [7] 朱书全,张正红.氯酸钠氧化法从废氧化铝-铂催化剂中提取铂[J].贵金属,2006,27(1):6-9.
- Zhu S, Zhang Z. Extraction of platinum from waste Pt-Al₂O₃ catalysts with NaClO₃ oxidation[J]. Precious Metals, 2006, 27(1): 6-9.
- [8] 杨茂才,孙萼庭,周杨霁,等.从含 Pt 废催化剂回收 Pt、Al 的新工艺[J].贵金属,1996,17(3):20-24.
- Yang M, Sun E, Zhou Y, et al. A new process for recovery of Pt and Al from Pt-containing waste catalyst[J]. Precious Metals, 1996, 17(3): 20-24.
- [9] 王明.从废催化剂中综合回收铂、铝的工艺研究[D].长沙:中南大学,2012:8-13.
- [10] 杜欣,张晓文,周耀辉,等.从废催化剂中回收铂族金属的湿法工艺研究[J].中国矿业,2009,18(4):82-85.
- Du X, Zhang X, Zhou Y, et al. Hydrometallurgical processes of platinum group metals recovery from exhaust catalysts[J]. China Mining Magazine, 2009, 18(4): 82-85.
- [11] 杨洪飏,何蔼平,刘时杰.从失效载体催化剂回收铂的工艺研究[J].贵金属,2005,26(2):9-13.
- Yang H, He A, Liu S. Study on the process for recovery of Pt from spent supported catalysts, Precious Metals, 2005, 26(2): 9-13.
- [12] 付光强,范兴祥,董海刚,等.贵金属二次资源回收技术现状及展望[J].贵金属,2013,34(3):75-81.
- Fu G, Fan X, Dong H, et al. Recovery technique and prospect on secondary resources of precious metals[J]. Precious Metals, 2013, 34(3): 75-81.