

含铱废料直接制备高纯铱粉的研究

赵家春, 吴跃东, 马 媛, 童伟锋, 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: 采用碱熔融活化溶解-氯化铵沉淀-硫化沉淀-氧化再沉淀-煅烧氢还原-混酸煮洗联合工艺, 用铱废料直接制备高纯铱粉。结果表明, 含铱废料经碱熔融水浸、王水溶解, 得到的铱溶液通过氯化铵沉淀、硫化沉淀除杂, 氧化再沉淀、煅烧-氢还原得到的金属铱经混酸煮洗, 进一步去除杂质元素, 获得纯度 99.999% 的高纯铱粉。

关键词: 有色金属冶金; 铱废料; 制备; 高纯铱粉

中图分类号: TF837 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2020)04-0027-04

Study on Direct Preparation of High-Purity Iridium Powder from Iridium-containing Scraps

ZHAO Jia-chun, WU Yue-dong, MA Yuan, TONG Wei-feng, DONG Hai-gang*

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

Abstract: The combined process of alkali fusion activation dissolution ammonium chloride precipitation - ammonium sulfide precipitation - oxidation reprecipitation - calcination and hydrogen reduction - mixed acid boiling wash was used to directly prepare high purity iridium powder from iridium scraps. The results showed that 99.999% of iridium powder was obtained after the iridium scraps were treated by the following processes. The iridium scraps were first performed alkali fusion-water leaching and aqua regia dissolving, and the obtained iridium solution was then added to ammonium chloride and ammonium sulfide to form precipitation for removing impurities, and the resulted precipitation was oxidized and reprecipitated, finally the precipitation was calcined and reduced by hydrogen to obtain iridium, and the obtained iridium was further purified by boiling in mixed acid.

Key words: non-ferrous metallurgy; iridium scraps; preparation; high purity iridium powder

贵金属包括铂族金属(铂、钯、铑、钌、铱、钇)和金、银 8 种元素, 由于其独特、优越的性质在现代工业和新技术产业有着不可替代的应用。铱及其合金、化合物常用于制作工业催化剂、坩埚器皿、测温材料、放射性热源容器材料、有机发光二极管等, 广泛应用于航天、航空、电子等行业。

铂族金属资源稀缺, 铱在地壳中的含量为千万分之一, 尤其我国铱资源十分匮乏, 且价格昂贵, 铱废料回收再生利用具有重要意义^[1-2]。在铱废料回

收方面, 铱的高效溶解是实现回收利用的前提。铱的化学性质很稳定, 抗腐蚀性极强, 是铂族金属中最难溶解的金属。目前, 对于粉状、颗粒状的含铱催化剂、化合物等通常采用碱熔融预处理, 对铱合金废料通常采用合金化活化预处理, 才能达到溶解铱的目的^[3-6]。铱的提纯精炼通常要在溶液体系中进行, 且分离难度比较大, 一般采用氯铱酸铵反复沉淀法, 同时根据原料性质需要结合硫化法、亚硝酸钠配合法、溶剂萃取法、离子交换法等分离铱溶液

收稿日期: 2020-07-27

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0305402); 云南省重大科技专项(2018ZE001, 202002AB080001)

第一作者: 赵家春, 男, 正高级工程师, 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

中的贵贱金属杂质, 获得纯铱溶液, 再通过氯化铵沉淀-煅烧-氢还原制备合格铱粉^[7-9]。

随着各个行业对铱粉纯度要求越来越高, 通过单一的除杂方法很难达到制备高纯铱粉的目的。因此, 本文提出采用碱熔融活化溶解造液-氯化铵沉淀-硫化沉淀-氧化再沉淀-煅烧氢还原-混酸煮洗联合工艺由铱废料直接制备高纯铱粉。

1 实验部分

1.1 实验原料

所用原料为贵研铂业股份有限公司提供的粉状含铱废料(铱 90.2%)。硝酸、盐酸、氯化铵、硫化铵、氢氟酸均为优级纯试剂。氢氧化钠、过氧化钠为分析纯试剂。

1.2 实验方法

实验流程如图 1 所示。主要包括铱的溶解造液、氯化铵沉淀除杂、硫化沉淀除杂、铱粉制备等过程。具体方法:

1) 溶解造液: 称取一定量的粉末状含铱废料, 按质量比铱废料:过氧化钠:氢氧化钠=1:3:1 配料, 在 750℃ 温度下焙烧 3 h, 冷却, 将焙烧产物水浸, 液固比 5, 沸腾温度浸出 2 h, 过滤, 收集水浸出液; 将水浸渣用王水充分溶解, 过滤洗涤, 获得铱溶液, 收集王水不溶渣。

2) 氯化铵沉淀: 往氯铱酸溶液中加入过量氯化铵沉淀出黑色 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 沉淀, 过滤, 用饱和氯化铵溶液洗涤, 收集含铱尾液 I。

3) 硫化沉淀: 将 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 沉淀加去离子水浆化, 然后加入适量水合肼, 加热, 搅拌, 直至全部转变成 $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ 溶液, 过滤; 在室温下往氯亚铱酸铵溶液中加入硫化铵稀溶液, 静置, 过滤; 再将滤液加热, 缓慢加入硫化铵溶液进行二段硫化, 静置, 过滤, 获得纯净 $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ 溶液。收集硫化渣。

4) 铱粉制备: 往纯净的 $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ 溶液中加入盐酸、双氧水, 加热, 氧化沉淀, 过滤, 用饱和氯化铵溶液洗涤, 收集含铱尾液 II; 将获得纯净的 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 沉淀干燥后装入石英舟中, 煅烧-氢还原, 获得铱粉, 采用盐酸+硝酸+氢氟酸混合溶液煮洗金属铱, 过滤, 洗涤, 干燥, 获得高纯铱粉。

1.3 分析方法

铱溶液采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES, PE 5300DV 型)分析杂质含量^[10]; 高纯铱采用型辉光放电质谱(GD-MS, Element GD)分析杂质含量。

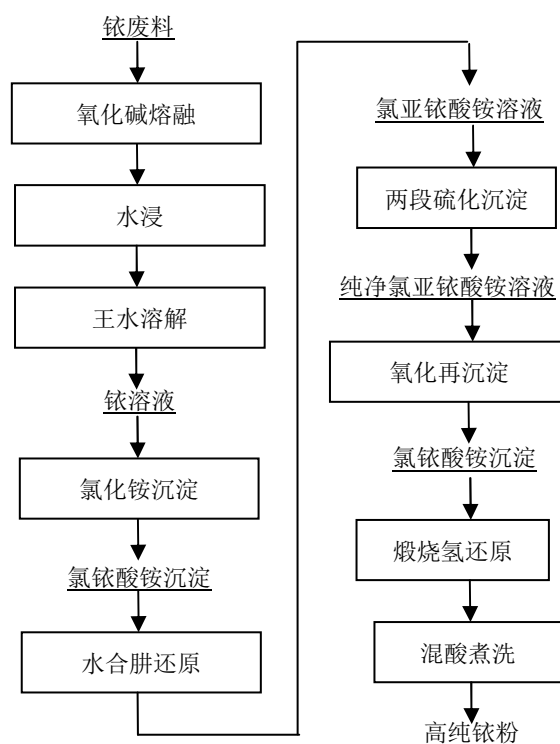


图 1 实验流程图

Fig.1 Experimental flowchart

2 结果与讨论

2.1 溶解造液

含铱废料添加过氧化钠、氢氧化钠焙烧后, 进行水浸, 分离去除部分杂质元素, 铱保留在水浸渣中; 再用王水充分溶解后, 获得 H_2IrCl_6 溶液, 其主要元素含量分析结果见表 1。

由表 1 可以看出, 铱废料经过溶解造液, 获得 H_2IrCl_6 溶液 1.6 L, 铱的溶解率 92.95%, 得到的铱溶液中含有大量的贵贱金属杂质, 需要进行杂质分离, 精炼提纯后, 才有可能获得高纯铱粉。

表 1 铱溶液成分

Tab.1 Main elements content of iridium solution / (g/L)					
元素	Ir	Pt	Rh	Pd	Cu
浓度	26.20	0.21	0.13	0.24	0.89
元素	Fe	Au	Na	Ni	Si
浓度	1.32	0.027	5.44	0.13	0.56

2.2 氯化铵沉淀除杂

氯化铵沉淀是利用 Ir(IV) 氯配合物能够与氯化铵作用生成 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 沉淀的特性, 使铱与大部分

贱金属及其他贵金属分离。往 H_2IrCl_6 溶液中加入比理论量过量 10%~15% 的氯化铵,同时补加一定量的双氧水,加热,进行沉淀反应,过滤,用饱和氯化铵溶液洗涤,得到 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 沉淀,沉铱尾液 I 呈棕褐色,收集后与其他含铱尾液合并待处理,将 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 沉淀干燥,其杂质含量结果见表 2。

表 2 氯铱酸铵杂质元素含量

Tab.2 Impurity elements content of $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ /(10 ⁻⁶)					
元素	Pt	Rh	Pd	Cu	Fe
质量分数	197	63	80	320	410
元素	Ni	Au	Na	Si	
质量分数	75	3	210	170	

由表 2 可以看出,获得的 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 中杂质元素含量较高,尤其是 Fe、Cu、Na、Si 等含量高,该氯铱酸铵煅烧后不能获得合格的海绵铱产品,因此需要进一步除杂处理。其原因是由于氯化铵沉淀铱的过程中,其他高价态铂族金属氯配合离子与氯化铵反应生成相应的氯络合铵盐沉淀,形成了共沉淀。因此,对其他铂族金属的去除效果较差。虽然其它杂质离子不会与氯化铵反应生成沉淀,但不可避免地夹杂在沉淀物中,很难通过洗涤去除。

2.3 硫化沉淀除杂

$(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 沉淀中杂质含量高,采用硫化法分离除杂。由于硫化沉淀除杂过程需要在溶液体系中进行,根据铱(III)盐溶解度高的性质,首先通过还原将 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 沉淀转变成 $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ 溶液。将 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 加去离子水浆化,调整 pH 值为 1.5,加热至 80℃,然后缓慢加入适量水合肼,搅拌,严格控制水合肼用量,确保沉淀全部转变成 $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ 溶液,且铱(III)不被进一步还原为金属铱,冷却,过滤,得到 $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ 溶液,用于硫化沉淀除杂。

根据金属硫化物沉淀由易到难的顺序^[3]:普通金属→Ag→Au→Os→Ru→Pd→Pt→Rh→Ir,对铱溶液采用硫化铵溶液作为硫化剂沉淀除杂。铱溶液中杂质元素较多,考虑采用两段硫化除杂,即一段常温硫化沉淀除杂,二段加热硫化沉淀除杂。一段硫化沉淀:在常温下调整 $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ 溶液 pH=1,缓慢加入 5%硫化铵溶液,搅拌,至不产生沉淀为止,静置 24 h,采用微孔滤膜过滤;二段硫化沉淀:将一段沉淀除杂后的溶液加热煮沸,缓慢加入 5%硫化铵溶液,恒温保持 1 h,静置 24 h,采用微孔滤膜过滤,得到 $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ 溶液,杂质分析结果见表 3。

表 3 $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ 溶液杂质元素含量

Tab.3 Content of impurity in the $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ solution /(mg/L)							
Pt	Rh	Pd	Cu	Fe	Ni	Si	Na
0.05	0.03	0.004	0.034	0.053	0.002	0.021	0.012

由表 3 可以看出,经过两段硫化除杂后,获得的 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 溶液中杂质元素含量均在 0.06 mg/L 以下,为后续高纯铱粉的制备奠定了基础。硫化除杂过程,常温硫化可有效去除贱金属、钯等金属离子,但溶液中的铂、铑很难沉淀,需要通过加热才能生成硫化铂、硫化铑沉淀,此过程中会有少量的铱也形成硫化铱沉淀^[3],对两段硫化物沉淀中铱及其他贵金属可采用其他方法综合回收。

2.4 铱粉制备

往纯净的 $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ 溶液中加入盐酸、双氧水,加热至沸腾,使铱(III)全部氧化为铱(IV),浓缩,析出黑色 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 沉淀,溶液颜色变淡,过滤,用饱和氯化铵溶液洗涤至滤液为无色,收集沉铱尾液 II;将获得的纯净 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 沉淀,干燥,在管式炉中在 350℃煅烧 2 h,继续升温至 700℃煅烧 2 h,然后升温至 900℃,通氢气还原 2 h,然后通氮气冷却至室温,获得灰色海绵铱粉;将海绵铱粉采用盐酸+硝酸+氢氟酸混合溶液在聚四氟乙烯烧杯中,加热至沸腾,煮洗 1 h,过滤,去离子水充分洗涤至中性,干燥,获得高纯铱粉。对混酸煮前后的铱粉采用 GDMS 分析杂质含量,结果列于表 4。

由表 4 可以看出,酸煮洗前,铱粉中杂质含量在 15×10^{-6} 以上(不计气态杂质元素含量),尤其是 Fe、Cu、Si、Na 等杂质含量较高,纯度达不到 99.999%。通过采用盐酸、硝酸、氢氟酸混合溶液

表 4 酸煮前后铱粉杂质含量

Tab.4 Impurity content of iridium powder before and after acid boiling /(10 ⁻⁶)									
元素 煮前 煮后			元素 煮前 煮后			元素 煮前 煮后			
Pt	0.73	0.64	Na	1.12	0.15	Ca	0.031	0.025	
Rh	1.12	0.97	Cr	0.04	0.03	Zn	0.10	0.15	
Pd	0.19	0.01	Ni	0.43	0.35	K	0.05	0.05	
Ru	0.03	0.05	V	0.003	0.005	Co	0.09	0.03	
Au	0.14	0.11	Pb	0.05	0.05	Cd	0.005	0.001	
Ag	0.02	0.05	Sn	0.02	0.06	Ti	0.21	0.08	
Al	0.16	0.13	Mg	0.26	0.12	Sb	0.09	0.01	
Cu	1.87	1.05	Mn	0.34	0.09	Bi	0.09	0.05	
Fe	2.92	0.74	Si	5.31	2.07	合计	15.419	6.431	

煮洗后, 硅、铁等杂质元素部分被溶解除去, 去离子水充分洗涤后, 达到深度除杂的目的, 最终所得高纯铱杂质元素总含量小于 7×10^{-6} , 用减量法衡量, 所制备的铱粉纯度大于 99.999%。

含铱废料直接制备高纯铱粉全流程铱金属平衡进行分析, 结果如表 5 所示。

表 5 全流程铱平衡表

Tab.5 Ir balance during the whole process

流程	名称	铱金属 量/g	溶液 体积/L	铱浓度/ (g/L)	分配 率/%
原料	铱废料	45.10	—	—	100
溶解 造液	水浸尾液	0.09	1.0	0.09	0.20
	含铱溶液	41.92	1.6	26.20	92.95
	王水不溶渣	3.09	—	—	6.85
铱粉 制备	含铱尾液 I+II	9.24	5.5	1.68	20.49
	还原、硫化渣	0.06	—	—	0.13
产品	高纯铱粉	32.62	—	—	72.33
	直收率/%	72.33			

从表 5 可以看出, 含铱废料溶解造液后, 92.95% 的铱进入溶液, 铱溶液通过除杂后制备高纯铱粉, 全流程铱的直收率 72.33%。整个过程产生的王水不溶渣、硫化渣等以及含铱尾液可通过其他等方法回收铱及其他贵金属。

3 结论

对铱废料采用碱熔融活化-王水溶解, 得到的氯铱酸溶液经氯化铵沉淀、硫化沉淀等除杂方法处理, 有效分离杂质元素, 氧化再沉淀获得的氯铱酸铵沉淀经煅烧-氢还原、混酸煮洗后, 最终制备的铱粉纯度大于 99.999%, 从铱废料到高纯铱粉全流程铱的直收率 72.33%。

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] 贺小塘, 刘伟平, 吴喜龙, 等. 从有机废液中回收铱的工艺[J]. 贵金属, 2010, 31(2): 6-9.
HE X T, LIU W P, WU X L, et al. Recovery of iridium from organic waste water [J]. Precious Metals, 2010,

31(2): 6-9.
[3] 余建民. 贵金属分离与精炼工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 196-216.
YU J M. Separation and refining technology of precious metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 186-216.
[4] 贺小塘, 韩守礼, 吴喜龙, 等. 从铂-铱合金废料中回收铂铱的新工艺[J]. 贵金属, 2010, 31(3): 56-59.
HE X T, HAN S L, WU X L, et al. A new technology for recovery Pt and Ir from Pt-Ir alloy scrap [J]. Precious Metals, 2010, 31(3): 56-59.
[5] 李红梅, 熊庆丰, 贺小塘, 等. 一种从含铱废催化剂中分离回收铱的方法: CN106337132A[P]. 2017-01-18.
LI H M, XIONG Q F, HE X T, et al. A method of separation and recovery on iridium from spent iridium catalyst: CN106337132A[P]. 2017-01-18.
[6] LEE J, KIM Y. Chemical dissolution of iridium powder using alkali fusion followed by high-temperature leaching [J]. Materials Transactions, 2011, 52(11): 2067-2070
[7] 侯晓川, 高丛培, 肖连生, 等. 用于光谱分析的高纯铱基体的研制[J]. 北京科技大学学报, 2010, 32(9): 1203-1208.
HOU X C, GAO C J, XIAO L S, et al. Development of high-purity iridium matrixes for spectral analysis[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2010, 32(9): 1203-1208.
[8] GAIKWAD A, JAGATAP S, SURYAVANSHI V. Liquid-liquid extraction of iridium(III) from malonate media using liquid anion exchanger[J]. International Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2013, 3(1): 42-46.
[9] 贺小塘, 赵雨, 吴喜龙, 等. 一种分离提纯铱的方法: CN 103302298 B [P]. 2015-11-18.
HE X T, ZHAO Y, WU X L et al. A method of preparation of palladium powder: CN110340373A[P]. 2015-11-18.
[10] 任传婷, 方卫, 徐光, 等. 高温高压消解-ICP-AES 法测定铱粉中 15 个杂质元素[J]. 贵金属, 2019, 40(4): 23-27.
REN C T, FANG W, XU G, et al. Determination of 15 impurities in iridium powder with high temperature and high pressure digestion by ICP-AES[J]. Precious metals, 2019, 40(4): 23-27.