

从含铱树脂废料中选择性溶解铱的工艺研究

高毅远, 杨深宏, 王 彪, 王 欢, 吴喜龙*
(贵研资源(易门)有限公司, 云南 玉溪 651100)

摘 要: 用王水对含铱树脂中的铱进行造液处理。实验表明, 金属铱的溶解率可达 90%, 且金属基本不会损失。考察了王水浓度、加热温度、保温时间、料液比对于铱溶出率的影响; 在王水浓度为 80%, 加热温度在 85 °C, 保温时间为 1.5 h, 料液比为 1:3 的最佳条件下, 金属铱的溶出率可达 90%。

关键词: 铱; 回收工艺; 二次资源; 树脂; 资源再生

中图分类号: TF833 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)S1-0070-04

Study on the selective dissolution process of iridium from iridium containing resin waste

GAO Yiyuan, YANG Shenhong, WANG Biao, WANG Huan, WU Xilong*
(Sino-Platinum Metals Resources (Yimen) Co. Ltd., Yuxi 651100, Yunnan, China)

Abstract: Use aqua regia to treat the iridium in the iridium containing resin. Experiments have shown that the dissolution rate of metal iridium can reach 90%, and the metal will not be lost. The effects of aqua regia concentration, heating temperature, holding time, and material liquid ratio on the dissolution rate of iridium were investigated; Under the optimal conditions of 80% aqua regia concentration, heating temperature at 85 °C, holding time of 1.5 hours, and a material liquid ratio of 1:3, the dissolution rate of metallic iridium can reach 90%.

Key words: iridium; recycling process; secondary resources; resin; resource regeneration

贵金属铱, 熔点高(2443 °C)、密度大、具有高温力学性能好、催化活性、化学稳定性、耐腐蚀性强等特点, 因此在航空航天、催化剂、兵器、军事、高能物理等领域有着重要的用途^[1-3]。铱是最耐腐蚀的金属, 不溶于无机酸, 在高温下不受其他熔融金属或硅酸盐的腐蚀。金属铱具有很高的熔点, 是唯一一种在 1600 °C 以上大气气氛中保持良好力学性能的金属^[4-5], 这些性质也导致铱的分离提纯十分的困难。

醋酸铱别名乙酸铱, 主要用作化工(煤、石油、醋酸等)领域中的活性催化剂, 是甲醇羰基化生产醋酸中最有发展前景的活性催化剂^[6-8]。醋酸铱生产过程中, 采用离子交换工艺去除其中特定的杂质, 部分铱也会吸附在树脂上, 形成了含铱的树脂废料,

需要回收其中的铱。铱的回收工艺主要有高温熔炼法^[9]、碱焙烧法^[10]、直接溶解法^[11]、萃取法^[12]等, 铱精炼的主要方法包括氯化铵沉淀、硫化沉淀除杂、氧化再沉淀、煅烧-氢还原等^[13]。由于树脂中铱含量不高, 且铱是以有机化合物的形式存在, 直接加热或煅烧都可能因挥发造成铱的大量损失。因此, 针对醋酸铱生产过程中产生的含铱树脂的回收, 本文开展了湿法溶解工艺研究, 实现铱的高效循环利用。

需要注意的是, 铂族金属化学性质都及其相似, 尤其是铱的精炼提纯是铂族金属中难度最大的, 所以铱树脂的收集需要特别注意, 防止引入不必要的杂质, 特别是不要与其它铂族金属混在一起, 造成后期精炼困难。

收稿日期: 2023-08-15

基金项目: 云南贵金属实验室产业化技术攻关(YPML-2022050208); 云南贵金属实验室重大科技专项(YPML-2023050201)

第一作者: 高毅远, 男, 助理工程师; 研究方向: 贵金属冶金新技术; E-mail: 414230258@qq.com

*通信作者: 吴喜龙, 男, 正高级工程师; 研究方向: 贵金属冶金及金属材料; E-mail: 291283488@qq.com

1 实验部分

1.1 实验原料

实验原料为某公司生产醋酸铱过程中使用过的 HPR650 树脂, 总量约 980 kg。树脂呈细小颗粒状, 包裹着液态醋酸铱以及微量杂质, 铱金属含量约为 3%~9%。称取样品 20.18 g, 放入烘箱中调整温度至 100 °C, 烘烤 6 h 后取出, 称重为 12.21 g。研磨至过 50 目筛后送样, 通过分析检测出样品中铱的含量, 如表 1 所示。

表 1 原料分析结果

Tab.1 Raw material analysis results

分析原料量	干料重量	干样 Ir 分析	原料 Ir 含量
20.18 g	12.21 g	8.02%	4.85%

主要使用的试剂包括盐酸(工业级)、硝酸(工业级)、氯化铵(分析纯)、硫化铵(分析纯)、硝酸(分析纯)、氢气(工业级)等。

主要使用的设备包括四氟乙烯烧杯若干、HT-300 实验电加热板、SHZ-III型循环水式真空泵、测温枪和马弗炉等, 后期扩大生产后需用到搪瓷反应釜、台车炉、10L 瓷钵等

1.2 实验方法

称取一定量的含铱树脂置于烧杯中, 研究在不同王水浓度、溶解温度、保温时间、固液比等条件下含铱树脂的溶解情况, 取样分析计算铱的溶解率, 得到最佳溶解条件, 实现树脂中铱的高效溶解。

2 结果与讨论

2.1 王水浓度对溶解率的影响

设定工艺条件为加热温度 65 °C, 保温时间为 1 h, 料液比 1:1。分别选取标准王水(硝酸:盐酸=1:3)与水的体积比 20%、40%、60%、80%、100%, 研究了王水浓度对溶解效果的影响, 结果如图 1 所示。从图 1 可以看出, 随着王水浓度的增加, 铱的溶解率也逐渐升高。但当王水浓度到达 80% 浓度以上, 增加浓度对溶解率无显著影响。由于王水溶解饱和度的原因, 当王水浓度达到一定值时, 单纯提升浓度已经对金属的溶解率提升效果不大, 且王水本身会产生大量的污染气体以及增加试剂投入会提高生产成本。根据经济性及环保的原则, 选取 80% 浓度的王水为较为合理的条件。

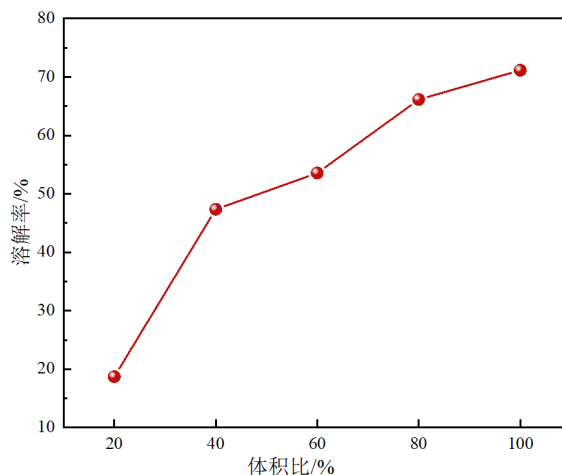


图 1 王水浓度对含铱树脂溶解率的影响

Fig.1 The effect of aqua regia concentration on the solubility of iridium containing resins

2.2 温度对溶解率的影响

温度分别选取 55、65、75、85、95 °C, 王水溶解物料的其它工艺条件固定为王水浓度为 80%, 保温时间为 1 h, 料液比为 1:1。溶解后, 果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 溶解过程中温度越高, 铱的溶解率越高, 当到达 85 °C 后溶解率增幅趋于平缓。当加热温度过高时, 对于溶解度已无太大影响, 长时间保持高温加热状态, 会造成设备损耗严重, 且操作人员有一定的安全风险。考虑到设备耐用性及安全等原因, 选择 85 °C 为最佳溶解温度。

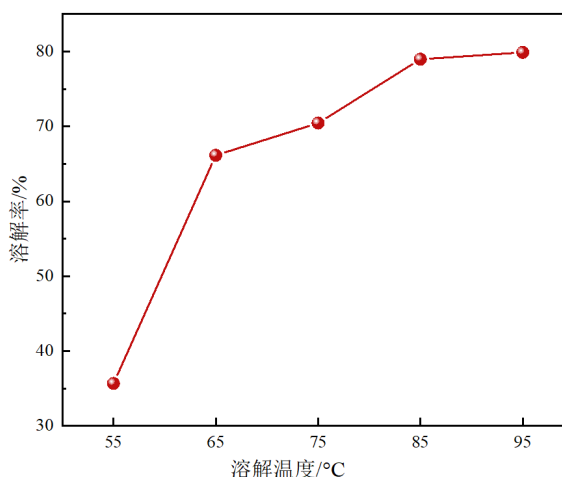


图 2 温度对含铱树脂溶解率的影响

Fig.2 The effect of temperature on the solubility of iridium containing resins

2.3 保温时间对溶解率的影响

保温时间分别选取 0.5、1、1.5、2、2.5 h。王水溶解的其它工艺条件固定为：加热温度 85℃，王水浓度 80%，料液比为 1:1，结果如图 3 所示。从图可见，保温时间在 1.5 h 以下时，铱的溶出率会随着溶解时间的增加而显著增加，当溶解时间到达 1.5 h 以后时，溶出率不再有明显涨幅，考虑到实验效率及生产中的经济性，选择 1.5 h 为最优保温时间。

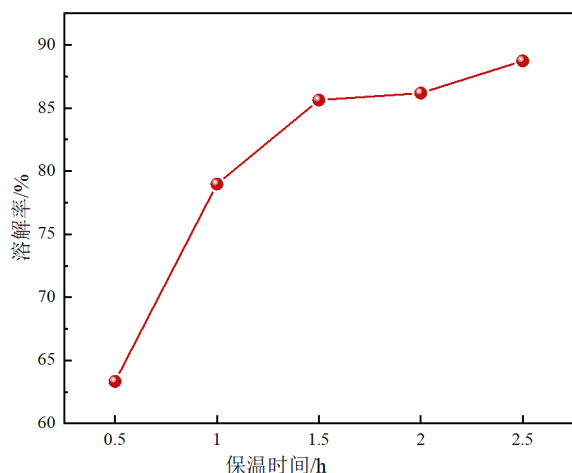


图3 保温时间对含铱树脂溶解率的影响

Fig.3 The effect of insulation time on the solubility of iridium containing resin

2.4 料液比对溶解率的影响

料液比即物料与所使用王水液的量的比值，取 100 g 物料进行实验。物料与王水比值(g/mL)分别为 1:0.5、1:1、1:2、1:3、1:4。王水溶解的其它工艺条件固定为：王水浓度为 80%，加热温度取 85%，保温时间 1.5 h。实验结果如图 4 所示

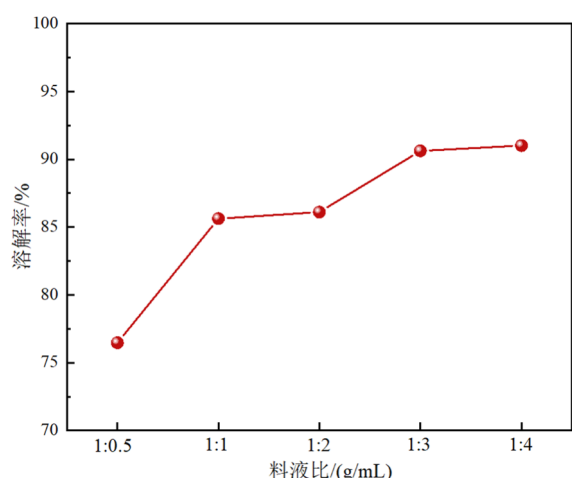


图4 料液比对含铱树脂溶解率的影响

Fig.4 The effect of material liquid ratio on the solubility of iridium containing resin

如图 4 所示，当料液比为 1:0.5 时溶出率相对较差，当达到 1:1 以上时溶出率有了大幅的提升，物料比为 1:3 之后溶出率相对平缓，再增加王水投入的收益极低。考虑到成本原因以及环保问题，且在实际生产中料液比 1:2 以下会出现溶解过程中难以搅拌开的情况，故而选择料液比 1:3 为合适。

2.5 综合条件实验

把上述实验综合后，得到了王水溶解该含铱物料的最佳条件为：王水浓度 80%，加热温度 85℃，保温时间 1.5 h，料液比 1:3。在上述条件下再进行 3 组王水溶解实验进行验证，金属铱的溶出率分别为 90.72%、91.04%、90.88%，平均为 90.89%。又分别对三组渣进行金属平衡，即渣与溶液中金属含量之和与原料当中的金属含量的比值，经过计算后分别为 99.34%、99.27%、99.42%，平均值为 99.35%。由此可得，在最佳条件下，该种含铱树脂的金属溶出率可达 90%以上，金属平衡可达 99%以上。

3 结论

1) 含铱树脂可以直接进行王水溶解，缩短了工艺流程，提高了回收效率。

2) 王水溶解树脂铱的最佳条件为：王水浓度 80%，加热温度 85℃，保温时间 1.5 h，料液比 1:3，铱的溶解率可达到 90%以上。

参考文献:

- [1] 李红梅, 赵金成, 张济祥, 等. 铱的资源、应用及回收利用研究进展[J]. 有色金属工程, 2023, 13(5): 130-138.
- [2] 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): 82-89.
- [3] 段顺飞, 赵家春, 吴跃东, 等. 含铱废料回收技术研究进展[J]. 贵金属, 2021, 42(2): 93-98.
- [4] IAVICOLII, LESO V. Iridium[M]. Academic Press; Hand book on the toxicology of metals, 2015: 855-878.
- [5] LIU Q, PENG W M, Peng F. Mechanical and electronic properties of iridium nitride[J]. Chinese Physics Letters, 2014, 31(8): 086202.
- [6] 郑修成, 张守民, 黄唯平, 等. 甲醇羰基化制醋酸铱基催化剂体系的研究[J]. 有机化学, 2003(6): 613-618.
- [7] CHOI G, TSURUGI H, MASHIMA K. Hemilabile N-xylyl-N'-methylperimidene carbene iridium complexes as catalysts for C-H activation and dehydrogenative silylation: dual role of N-xylyl moiety for ortho-C-H bond activation and reductive bond cleavage[J]. Journal of the American

- Chemical Society, 2013, 135(35): 13149-13161.
- [8] 李志龙. 甲醇低压羰基合成醋酸铈钕催化剂研究[J]. 化工设计通讯, 2020, 46(2): 16.
- [9] 贺小塘, 李勇, 吴喜龙, 等. 等离子熔炼技术富集铂族金属工艺初探[J]. 贵金属, 2016, 37(1): 1-5.
- [10] 王欢, 李勇, 吴喜龙, 等. 失效汽车催化剂精炼渣中铂族金属的碱焙烧富集[J]. 贵金属, 2021, 42(2): 37-40.
- [11] 贺小塘, 刘伟平, 吴喜龙, 等. 从有机废液中回收铈的工艺[J]. 贵金属, 2010, 31(2): 6-9.
- [12] 范梅. 几种新型离子液体的制备及萃取铈性能研究[D]. 云南大学, 2022.
- [13] 赵家春, 吴跃东, 马媛, 等. 含铈废料直接制备高纯铈粉的研究[J]. 贵金属, 2020, 41(4): 27-30.