

# 从钛阳极退镀料中回收精炼铱的工艺研究

马子龙, 王欢, 王彪, 杨深宏, 吴喜龙\*  
(贵研资源(易门)有限公司, 云南 玉溪 651100)

**摘要:** 通过氧化沉淀、还原溶解等工艺从钛阳极退镀料溶解液中回收贵金属铱, 实验确定了最佳工艺条件, 在氧化还原电位大于 900 mV、氯化铵用量为铱的 1 倍以上时, 铱的沉淀率大于 98%, 还原 pH 值为 3 时, 可较好的分离铱中少量的铂钯铑钌杂质。方法适用于以铱为主体、贵金属杂质含量较低的含铱废料处理, 操作简便, 产品纯度可达到国标要求。

**关键词:** 铱; 回收; 氧化沉淀; 还原溶解

**中图分类号:** TF833 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)S1-0074-04

## Research on the process of recovering iridium from waste titanium anodes

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

**Abstract:** The precious metal iridium was recovered from titanium anode deplating by oxidation precipitation, reduction dissolution and other processes. The experiment determined the best process conditions. When the red-ox potential is greater than 900 mV, the amount of ammonium chloride is more than 1 times of iridium, the precipitation rate of iridium is greater than 98%, and the reduction pH value is 3, a small amount of platinum, palladium, rhodium and ruthenium impurities in iridium can be separated well. The method is suitable for the treatment of iridium waste with iridium as the main body and the content of precious metal impurities reduced. The operation is simple and the purity of the product can meet the requirements of the national standard.

**Key words:** iridium; recovery; oxidation precipitation; reduction dissolution

铱是地壳中最稀有的元素之一, 平均质量比只有  $10^{-9}$ , 其熔点、强度和硬度都很高, 具有极高的熔点和超强的抗腐蚀性, 所以其在航空航天、军工、制药和汽车领域得到了广泛运用<sup>[1]</sup>。目前铱用量较大的领域为铱坩埚<sup>[2]</sup>、钛阳极涂层<sup>[3-6]</sup>等, 而随着氯碱工业、电解铜箔行业的高速发展, 钛阳极涂层中铂族金属的用量快速增长, 废旧阳极板上贵金属涂层的回收具有非常显著的社会价值和经济价值<sup>[7-8]</sup>。

料。经过溶解造液、氧化提纯钌等操作后, 得到以铱为主体的溶液, 净重 185 kg。经过前处理后, 溶液中主体贵金属为铱, 还有少量的钌、铂、钯、铑等贵金属杂质, 如表 1 所列。

实验所用氯化铵、盐酸、氢氧化钠、氯酸钠、水合肼均为试剂级。

表 1 溶液成分分析结果

Tab.1 Analytical results of the solution

项目	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru
含量/%	0.0059	0.0107	0.0058	4.31	0.0110
折金属量/g	10.9	19.8	10.73	7973.5	20.4

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

本次实验所用原料为钛阳极退镀得到的铱钌废

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: 马子龙, 男, 工程师; 研究方向: 贵金属冶金新技术; E-mail: 409485267@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

## 1.2 工艺原理及工艺流程

高价态的铱(IV)能与铵盐形成难溶的氯铱酸铵沉淀,可以实现铱与大量贱金属的快速分离,这也是铂钯提纯常用的方法<sup>[9]</sup>,氯铱酸铵沉淀过程中也会夹带铂、钯、铑、钌。通过选择性还原,使粗氯铱酸铵中的铱转化为溶解度较大的低价态铱(III),转入溶液,与铂钯铑钌等杂质分离。

还原得到的铱溶液中仍有少量贱金属杂质,可以通过离子交换的方式进一步除去,得到纯净的铱溶液,经过沉淀、煅烧、通氢还原产出合格的铱粉。实验总体工艺流程如图 1 所示。

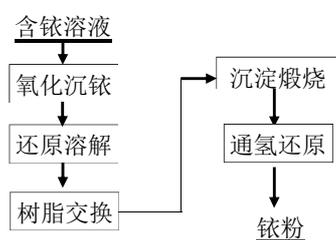


图 1 实验工艺流程图

Fig.1 Experimental process flow chart

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 氧化沉铱

取取 100 mL 的原料铱溶液,用氯酸钠溶液、水合肼溶液调节溶液的氧化还原电位至设定值,按照预定量加入氯化铵,搅拌均匀后静置 30 min,取样分析母液中残留的铱浓度,计算铱的沉淀率。

### 1.3.2 还原溶解

取一定量的粗氯铱酸铵沉淀,加水浆化,用稀氢氧化钠溶液、稀盐酸溶液调整 pH 值至设定值,加入预定量的水合肼溶液,搅拌均匀后静置 30 min,取样分析溶液中铱的浓度、杂质贵金属的浓度,计算铱和贵金属杂质的分离效率。

### 1.3.3 过程监控及含量测定

溶液氧化还原电位的测定采用 ORP 检测仪(WTW Multi 350i 型),溶液中铱及铂钯铑钌浓度的测定采用 Spectro Blue-II 型 ICP-AES。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铱氧化沉淀的影响因素

#### 2.1.1 氧化还原电位

取原料溶液 5 份,加入不同量的硝酸调整电位

至 600、700、800、900、1000 mV ( $\pm 10$  mV),加入氯化铵 10 g,搅拌均匀后静置 30 min。取上清液过滤,检测滤液中铱的浓度,计算铱的沉淀率,结果列于表 2。由表 2 可见,随着电位升高,铱的沉淀率大幅提升。这主要是由于随着电位升高,体系的氧化性越强,更多的铱被氧化,形成难溶的氯铱酸铵(IV)。到 900 mV 时,铱的沉淀率已经大于 98%,因此确定铱的沉淀最佳电位为大于 900 mV。

表 2 不同电位对应的铱沉淀率

Tab.2 Different potentials vs iridium precipitation rate

电位	母液铱浓度/%	铱沉淀率/%
600	3.22	25.29
700	1.79	58.47
800	0.95	77.96
900	0.08	98.14
1000	0.05	98.84

#### 2.1.2 氯化铵加入量

取原料溶液 5 份,加入硝酸调整电位至 900 mV,分别加入氯化铵 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0 g(对应铱的量分别为 0.6、0.8、1.0、1.2、1.4 倍),搅拌均匀后静置 30 min,然后取上清液过滤,检测滤液中铱的浓度,计算铱的沉淀率,结果列于表 3。由表 3 可知,铱随着氯化铵用量的增大,铱的沉淀率升高,到氯化铵用量为铱的 1 倍时,铱的沉淀率接近 98%,再继续增大氯化铵用量,沉淀率提升不明显。因此确定铱的沉淀最佳氯化铵用量为 1 倍。

表 3 氯化铵加入量与铱的沉淀率

Tab.3 Ammonium chloride dosage vs iridium precipitation rate

氯化铵加入量	母液铱浓度/%	铱沉淀率/%
0.6	0.62	85.61
0.8	0.29	93.27
1.0	0.1	97.68
1.2	0.08	98.14
1.4	0.06	98.61

按氧化还原电位 900 mV、氯化铵用量为铱量的 1 倍的最佳条件,将原料铱溶液中的铱转化为氯铱酸铵沉淀。过滤抽干,分离出黑色的氯铱酸铵沉淀,母液收集后取样分析,铱的浓度为 0.07%,铱的沉淀率大于 98%。得到的氯铱酸铵沉淀用于后续实验。

## 2.2 还原溶解影响因素

取过滤得到的氯铱酸铵固体 5 份, 每份 20 g (含铱约 5 g), 加去离子水 100 mL 搅拌浆化, 用 5% 氢氧化钠溶液调节 pH 值分别为 0、1、2、3, 保持温度为 80°C, 加入 20% 水合肼溶液 20 mL, 搅拌均匀后静置 30 min, 取样分析溶液中铱以及其他贵金属的浓度, 结果列于表 4。

表 4 溶液中贵金属的浓度

初始 pH 值	Ir	Pt	Pd	Rh	Ru
0	4.02	0.0051	0.0095	0.0024	0.0043
1	3.98	0.0014	0.0010	0.0010	0.0025
2	4.15	0.0008	0.0006	0.0008	0.0012
3	4.07	0.0005	0.0005	0.0008	0.0008

由表 4 可知, 在水合肼的作用下, 高价态的氯铱酸铵很容易被还原为+3 价, 转变成可溶性的铱, 在 pH 值 0~3 范围内基本不受的影响。杂质铂、钯、铑、钌的浓度受 pH 值影响较大, 呈现出 pH 值越高杂质浓度越低的现象, 可能是在酸度较低的情况下水合肼的还原性更强<sup>[10]</sup>, 将部分杂质贵金属还原成了金属态, 从而从溶液中分离。从实验结果看, 选择 pH 值为 3 更有利于实现铱和贵金属杂质的分离, 而且得到的溶液中铂、钯、铑、钌相对于铱的浓度均小于 0.02%, 符合国标 99.95% 铱粉的纯度要求。

将氧化沉淀得到的氯铱酸铵加水浆化至约 200 L, 用氢氧化钠溶液调节 pH 值至 3, 保温 80 °C, 滴加 80% 水合肼溶液 8 L 后保温静置 30 min, 过滤, 收集滤液和滤渣, 滤液即为铱溶液。

## 2.3 树脂交换

阳离子是铂族金属与贱金属分离的一个重要手段<sup>[11]</sup>。溶液中的铂族金属元素以络阴离子形式存在, 贱金属铱阳离子的形式存在。通过离子交换, 贱金属阳离子被阳离子树脂吸附, 而铂族金属络阴离子不被吸附, 从而达到贵贱金属分离的目的。如果贱金属杂质含量较高, 需要重复交换几次才行。将得到的铱溶液反复通过 732 阳离子交换树脂 3 次, 交换前溶液 185 L, 交换后得到纯净的铱溶液约 300 L, 交换前后分析结果列于表 5、表 6。

## 2.4 沉淀煅烧

将离子交换得到的纯净铱溶液浓缩至约 200 L。按照铱氧化沉淀的最佳条件沉淀铱可实现与其他贵金属元素的进一步分离。用氯酸钠溶液调节氧化还

表 5 交换前溶液中的元素含量

Tab.5 Element content in solution before exchange

元素	质量浓度 / (g/L)	相对 Ir 的含量 / %	元素	质量浓度 / (g/L)	相对 Ir 的含量 / %
Ir	41.28		Fe	0.87	2.10
Pd	0.001	0.005	Cu	0.38	0.92
Rh	<0.001	<0.005	Pb	0.52	1.26
Au	<0.001	<0.005	Ca	0.26	0.63
Ru	<0.001	<0.005	Mg	0.36	0.87
Pt	0.001	0.005	Si	0.028	0.067
Na	2.35	5.69			

表 6 树脂交换后溶液中的元素含量

Tab.6 Element content in solution after resin exchange

元素	质量浓度 / (g/L)	相对 Ir 的含量 / %	元素	质量浓度 / (g/L)	相对 Ir 的含量 / %
Ir	25.08		Fe	0.001	0.005
Pd	0.001	0.005	Cu	<0.001	<0.005
Rh	<0.001	<0.005	Pb	<0.001	<0.005
Au	<0.001	<0.005	Ca	<0.001	<0.005
Ru	<0.001	<0.005	Mg	<0.001	<0.005
Pt	0.001	0.005	Si	<0.001	<0.005
Na	<0.001	<0.005			

原电位至 900 mV 以上, 加入试剂氯化铵 8000 g, 搅拌均匀后静置 30 min, 过滤得到较纯净的氯铱酸铵。用 5% 的氯化铵溶液洗涤滤饼 2 次, 再用 95% 的酒精润洗 2 次, 防止氯铱酸铵在干燥、煅烧时结块。清洗后的氯铱酸铵转入石英坩埚中, 放入马弗炉中烘干煅烧, 使氯铱酸铵分解, 得到黑色的、有部分氧化的铱粉。

## 2.5 通氢还原

将煅烧得到的铱转入氢还原炉内, 在氢气气氛下 600°C 保温 2 h, 冷却至室温, 得到灰色的铱粉产品。取样分析, 对比铱粉产品国标<sup>[12]</sup>, 产出的铱粉杂质达到 99.95% 产品纯度要求, 如表 7 所列。

## 3 结论

1) 通过氧化沉淀、还原溶解等方式, 实现了铱的回收精炼, 产出的铱粉纯度达到国标要求。本方法适用于杂质含量较低的铱废料的提纯, 操作简单、回收率高。

2) 确定了氧化沉铱、还原溶解等关键步骤的最

表 7 铱粉杂质元素含量(质量分数)

Tab.7 Mass fraction of impurity elements in iridium powder /%

元素	含量	99.95 Ir (GB/T 1422)	元素	含量	99.95 Ir (GB/T 1422)
Pd	0.006	0.01	Pb	0.001	0.005
Rh	0.001	0.02	Al	0.001	0.005
Au	0.001	0.01	Ca	0.001	0.005
Ru	0.001	0.02	Mg	0.001	0.005
Pt	0.01	0.02	Sn	0.002	0.005
Si	0.001	0.005	Ag	0.001	0.005
Fe	0.003	0.005	Ni	0.001	0.005
Cu	0.001	0.005	烧损	0.01	0.1

佳条件，铱的沉淀率大于 98%，控制还原溶解条件可去除少量的贵金属杂质。

#### 参考文献:

- [1] 王松, 谢明, 张吉明, 等. 铱及其合金制备工艺的研究进展[J]. 贵金属, 2013, 34(S1): 84-88.
- [2] 唐会毅, 李国纲, 吴保安, 等. 高熔点单晶生长用铱坩埚制备技术及应用[J]. 贵金属, 2013, 34(3): 46-49.
- [3] 陶自春, 罗启富, 潘建跃. 铱系涂层钛阳极的研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2003(1): 138-142.
- [4] 徐明玥, 陈松, 周建仁, 等. 钌和铱阳极在环境电化学中的应用现状[J]. 贵金属, 2022, 43(S1): 128-138.
- [5] 杨瑞锋, 贾波, 冯庆, 等. 钛涂层阳极的失活机制及改进方法的研究进展[J/OL]. 材料导报: 1-10 [2023-10-06]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1078.TB.20230919.1657.010.html>.
- [6] 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.
- [7] 李冬云, 李骞, 董海刚, 等. 从二次资源中回收铱的研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(3): 173-178.
- [8] 余建民. 贵金属分离与精炼工艺学[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2016.
- [9] 郝帅, 蒋冬梅, 张晓腾, 等. 水合肼还原金属的研究进展[J]. 应用化学, 2018, 35(7): 756-766.
- [10] 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. 贵金属, 2010, 31(3): 56-59.
- [11] 全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243). 铱粉: GB/T 1422-2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.