

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2023.05.017

## 铱的资源、应用及回收利用研究进展

李红梅<sup>1</sup>, 赵金成<sup>1,2</sup>, 张济祥<sup>1</sup>, 杨 猛<sup>1</sup>, 曾艳萍<sup>1</sup>

(1. 玉溪师范学院 化学生物与环境学院, 云南 玉溪 653100;

2. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093)

**摘要:** 我国是铱消耗大国, 在铱资源紧缺及国外严格控制的情况下, 铱的二次资源高效利用回收已迫在眉睫。铱的化学稳定性决定了它难以和其他贵金属分离。综述了铱的资源、用途及二次资源回收技术, 从经典的化学沉淀到溶剂/固相萃取技术, 可以看出铱的回收技术体现出短流程、低能耗、环境友好、高效快捷等特点, 并对铱的回收技术进行了展望。

**关键词:** 金属铱; 二次资源; 资源再生; 回收技术

中图分类号: TF834; X756

文献标志码: A

文章编号: 2095-1744(2023)05-0130-09

### Research Progress in Iridium Resources, Application and Recovery

LI Hongmei<sup>1</sup>, ZHAO Jincheng<sup>1,2</sup>, ZHANG Jixiang<sup>1</sup>, YANG Meng<sup>1</sup>, ZENG Yanping<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Biology and Environment, Yuxi Normal University, Yuxi 653100, China;

2. Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** China is a big consumer of iridium. In the situation of shortage of iridium resources and strict control abroad, efficient utilization and recovery of iridium resources is imminent. Iridium's chemical stability makes it difficult to separate from other precious metals. This paper reviews the iridium resources, applications and secondary resource recovery technologies. From classical chemical precipitation to solvent/solid phase extraction, it can be seen that the iridium recovery technology has the characteristics of short process, low energy consumption, environmental friendliness, high efficiency and so on. And the prospect of iridium recovery technologies is proposed.

**Key words:** iridium; secondary resources; resource regeneration; recovery technology

金属铱(Ir)是铂族金属(PGMs)之一, 在地壳中的铱仅含千万分之一, 我国储量尤其稀少<sup>[1]</sup>。高纯贵金属铱, 熔点高(2 443 °C)、密度大, 具有高温力学性能好、催化活性、化学性质稳定、耐腐蚀性强等特点, 因此在航空航天、催化剂、军事、兵器、高能物

理等领域有着极其重要的用途。但 Ir 的储量稀少、价格昂贵。从二次资源中回收铱可以实现资源循环利用, 缓解供需矛盾。然而, 因铱的性质与铂、铑相似, 而不易使它们分离。国外的贵金属企业如德国贺利氏、英国庄信万丰、德国巴斯夫、比利时优美科、

收稿日期: 2023-01-08

基金项目: 云南省科技人才和平台计划项目(2018HB110); 云南省应用基础研究计划面上项目(2016FB091, 2017FB145); 云南省高层次人才培养支持计划项目(YNWR-QNBJ-2020-011)

Fund: Supported by Yunnan Science and Technology Talents and Platform Project(2018HB110); Yunnan Provincial Science and Technology Plan(2016FB091, 2017FB145); Yunnan High-level Personnel Training Support Program(YNWR-QNBJ-2020-011)

作者简介: 李红梅(1982—), 女, 博士, 研究员, 研究方向为稀贵金属资源再生及分离提纯。

通信作者: 赵金成(1983—), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为稀贵金属资源再生及电接触材料。

引用格式: 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.

LI Hongmei, ZHAO Jincheng, ZHANG Jixiang, et al. Research Progress in Iridium Resources, Application and Recovery[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2023, 13(5): 130-138.

日本田中等对贵金属的分离提纯技术高度保密,相关文献很少。本文对铱的分离提取技术进行回顾,以期对铱的分离提纯提供参考。

## 1 铱的资源和应用

铱属于铂族元素。铱(Ir)是仅次于锇(Os)的第二致密度最高的元素,也是最耐腐蚀的金属。它不溶于无机酸,在高温下不受其他熔融金属或硅酸盐的腐蚀。Ir具有很高的熔点,是唯一一种在1600℃以上的空气中保持良好力学性能的金属<sup>[2]</sup>。由于金属Ir硬而脆,延展性低,熔点非常高,固体金属难以加工成形。因此,Ir通常以粉末形式使用。Ir晶胞的晶格常数 $a=b=c=0.388\text{ nm}$ , $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ,晶胞体积为 $0.05822\text{ nm}^3$ 。属于立方晶系,空间群为 $Fm\bar{3}m$ 。

金属铱因其优异的高熔点、强耐蚀、低氧渗透率等特点,在高温抗氧化领域越来越受到重视<sup>[3]</sup>,是航空航天领域超高温结构件最理想的抗氧化涂层材料<sup>[4]</sup>。在过去的几十年里,铱基耐高温合金,由于其不可替代的超高温性能,已成为镍基材料之后的下一代结构材料<sup>[5]</sup>。此外,Os-Ir合金用于钢笔笔尖和旋针指南针轴承。由于其耐腐蚀性,铱合金被用于某些长寿命的飞机发动机部件。近年来,非铂类抗癌药物受到了广泛的关注,在这些非铂类金属配合物中,铱基金属化合物受到了广泛的关注<sup>[6-7]</sup>。铱(III)抗癌药物的开发有可能克服铂类药物的局限性<sup>[8]</sup>。另外Pt-Ir合金线可以用

于制造心脏起搏器的导线和电极。铱(III)配合物因其作为高效磷光材料的应用潜力而引起了人们的极大关注<sup>[9-10]</sup>。在电气工业、航空航天技术方面,铱也可以用于制造科学仪器、热电偶、电阻线、触头、电阻器等<sup>[11]</sup>。发光二极管技术的迅速发展,以及4G、5G移动技术的推出,使得电子行业晶体材料的需求量升高,从而刺激了用于晶体生长的铱坩埚需求增长。用于生产钽酸锂晶体生长所需的温度超过2000℃,铱的熔点可达2446℃<sup>[12]</sup>,因此纯铱是迄今为止最好的坩埚材料。铱也被广泛涂覆于生产铜箔所使用的钛阳极上。在氢能源中,铱与铂一起在质子交换膜电解中作为催化剂<sup>[13]</sup>。铱化合物被用作甲醇碳基化生成乙酸的催化剂和在有机化合物的电催化加氢反应。含铱的均相配合物和有机聚合物配体作为二氧化碳进行甲酸盐合成的催化剂,具有良好的选择性<sup>[14-15]</sup>。纯铱坩埚、铱合金及含铱的催化剂,都可以进行回收再利用,以减轻对进口铱的依赖。2020年和2021年,我国铂族金属采购量已经超过全球铂族金属总需求的30%。随着我国汽车销量的快速增长和排放法规的加严,汽车尾气催化剂对铂族金属的需求将会进一步扩大。之后,由于我国纯电动车市场份额的快速增长,我国对铂族金属的需求才会逐步回落。铱的价格在2021年4月份攀升至6300美元的峰值,这是迄今为止铱的最高价格。过去20年铱和钌的价格波动及近三年铱的全球需求量如图1和表1所示<sup>[16]</sup>。

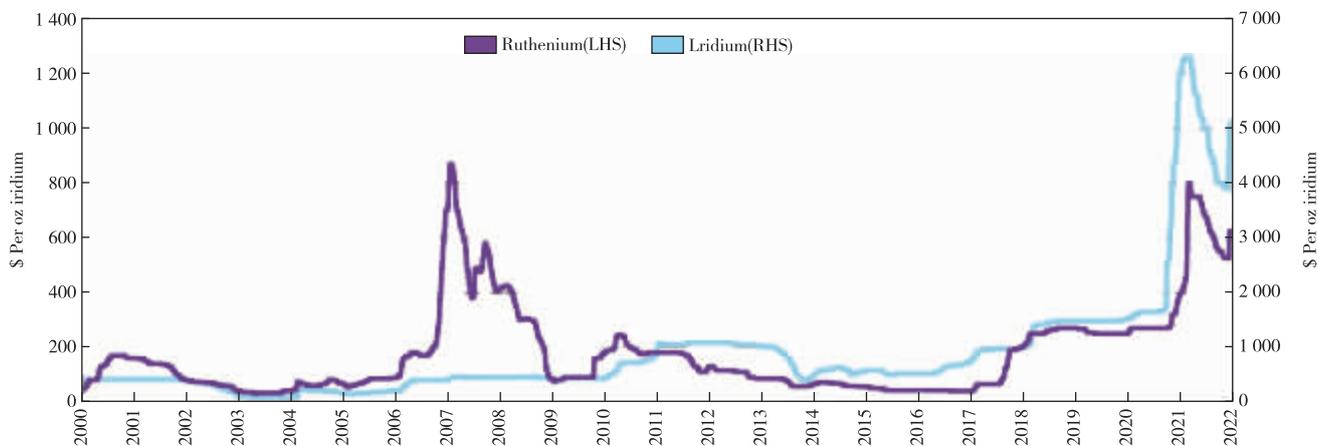


图1 过去20年铱和钌的价格波动

Fig. 1 Ruthenium and iridium prices January 2000 to March 2022

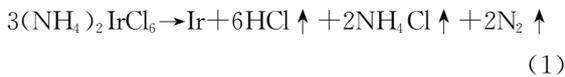
表1 近三年铱的全球需求量

Demand	2020	2021	2022
Chemical	0.8	0.8	0.9
Electrical & electronics	1.8	1.6	1.9
Electrochemical	2.7	2.7	3.1
Other	2	2	2
Total	7.3	7.2	7.9

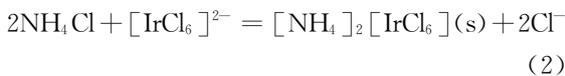
\* 数据来源于《2022年英国庄信万丰铂族金属市场报告》

## 2 铱的分离提纯原理

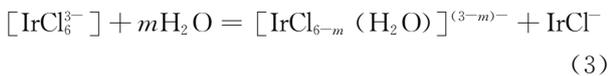
铱的分离提纯基于以下化学性质<sup>[16]</sup>: 铱的络合物主要以与卤素形成的络合物及其水合物为主。但Ir(IV)形成的络合物比Ir(III)形成的络合物稳定。Ir(III)和Ir(IV)在中性或弱酸性介质 $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ 能自发还原到Ir(III)状态。在强酸介质中,即使在冷态下 $\text{IrCl}_6^{3-}$ 也能部分氧化成 $\text{IrCl}_6^{2-}$ ,加热后将完全氧化。 $\text{IrCl}_6^{2-}$ 容易被KI、硫化铵 $\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 、还原为 $\text{IrCl}_6^{3-}$ 。而且 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 和 $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ 在氯化铵溶液中的溶解度差异较大。 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 在氯化铵溶液中是溶解度很小的黑色结晶, $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ 在氯化铵溶液中是可以溶解的。利用这一性质可将Ir与杂质分离。最后将纯 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 煅烧制得金属Ir粉。



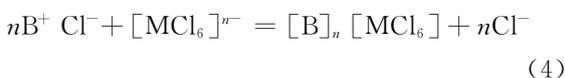
铱在氯离子介质中的络合物主要有<sup>[17]</sup>:  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ 、 $[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 、 $[\text{IrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-}$ 、 $[\text{IrCl}_6]^{4-}$ 。在强 $\text{Cl}^-$ 介质中,Ir(IV)形成的六氯物质可以作为铵盐沉淀,使其从溶液中回收。



另一方面,具有稳定的三价氧化态的PGM,形成各种相互平衡的水配合物



Ir(III)氯配合物的铵盐比Ir(IV)氯配合物更容易溶解,因此四价氯配合物的选择性沉淀是可能的。PGM-氯配合物出现在酸性氯介质中,大多为阴离子。因此,它们能够与各种有机基(B)的盐进行阴离子交换反应:

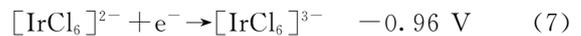


金属-氯配合物与阴离子交换形成离子对的趋势是:



顺序由电荷与大小比或配合物的电荷密度决定。电荷密度较低的配合物比电荷密度较高的配合物更容易配对。这可能是离子周围水化壳大小的结果。具有较大水化壳的密集带电的物质与反离子具有较小的库仑相互作用<sup>[18]</sup>。阴离子交换剂根据交换基团碱性的强弱分为强碱型和弱碱型萃取剂<sup>[17]</sup>两类。强碱型比弱碱型更容易被质子化,在低酸浓度下进行离子交换。仅在高酸浓度下弱碱型才能进行离子交换。

平衡氧化还原电位并不能单独决定在给定电位下溶液中物质的相对浓度,因为动力学和热力学因素都涉及到氧化还原反应。



虽然Pt、Ir的反应电势较为接近,但是Ir的还原速率相对于Pt的还原速率是非常快的,因此选择性还原Ir是可能的。铂的还原较慢<sup>[17]</sup>。可以通过连续调整Ir的氧化或还原,就可以实现Pt、Ir分离。此外,硫化沉淀是分离贵贱金属的方法之一。不同的金属硫化物沉淀的速度顺序为: $\text{Cu}_2\text{S} > \text{FeS} > \text{NiS} > \text{OsS}_2 > \text{RuS}_2 > \text{PtS}_2 > \text{Rh}_2\text{S}_3 > \text{Ir}_2\text{S}_3$ 。运用此原理可使贱金属与除Ir以外的贵金属形成硫化物沉淀,从而实现Ir的精炼提纯。

铂和Ir的盐酸溶液与硫化氢或碱金属硫化物作用,都可以形成难溶硫化物,其中铂较易形成硫化铂,而Ir则很难定量以硫化物形式沉淀出,并且在水溶液里, $\text{Ir}_2\text{S}_3$ 的溶解度要大于 $\text{PtS}_2$ 。

## 3 铱二次资源的分离回收方法

### 3.1 经典的沉淀法

铑和铱由于它们的化学性质相似,所以很难进行高精度分离<sup>[19]</sup>。因操作简单、工艺成本低等优点沉淀法是Ir精炼的常用方法。从含Ir二次资源回收包括废铱坩埚的回收<sup>[20]</sup>、铑铱合金废料回收<sup>[21]</sup>、有机含铱废催化剂<sup>[22-23]</sup>等,都是采用沉淀法进行精炼。但是沉淀法的操作流程较长,选择性沉淀较低。使得精炼过程成为颇为繁琐。张冀<sup>[24]</sup>总结了采用氯化铵沉淀法、水解分离法、硫化沉淀法、还原分离法分离铂和铱。铱精炼过程为:溶解造液- $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 沉淀-还原-硫化除杂- $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 再沉淀-煅烧-通氢还原等,一般两次沉淀之间的步骤需要进行2~3次后,才能得到纯度大于99.95%的Ir粉。目

前,溶剂萃取、离子交换等方法的研究和应用都已经广泛应用于精炼厂。这些新方法中常常需要和沉淀法联合使用,以简化操作过程,提高金属纯度和收率,建立更加完善合理的新工艺。

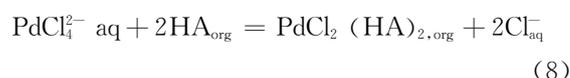
### 3.2 溶剂萃取方法

20世纪70年代中期,溶剂萃取技术开始应用于PGMs的精炼。溶剂萃取过程包括三个基本步骤:1)萃取步骤,选择性地提取目标金属;2)洗涤步骤,去除共萃金属;3)洗脱步骤,从有机相中去除萃取的金属。随着溶剂萃取技术的出现,简化了精炼方案。与传统的沉淀方法相比,溶剂萃取具有许多优点:1)溶剂萃取具有较高的选择性;2)可获得较高的金属纯度;3)通过使用多级萃取可去除杂质金属。

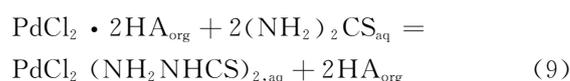
国际著名精炼厂英国 Royston 的 Matthey Rustenburg 精炼厂已将 TOA 萃取分离 Ir(IV)应用于实际生产。蒋明等<sup>[25]</sup>在盐酸介质中,按体积比为 TOA(三正辛胺):异辛醇:异辛烷=10:5:85 混合溶液萃取 Ir,萃取率可达 97%以上。用 5%的 NaCO<sub>3</sub>或者大于 2%的 NaOH 溶液反萃时,反萃率可达 98%。马亮帮<sup>[26]</sup>以三正辛基氧磷(TOPO)为萃取剂,对铱铱混合溶液进行萃取分离。因 TOPO 能够萃取 98%以上的 Rh(III),而只能萃取少量的 Ir(III)。从而达到 Rh 和 Ir 分离的目的。CRUNDWELL 等<sup>[27]</sup>在 pH=5 的条件下,溶解含铱的滤饼,净化溶液去除微量的碱性金属,如 Cu 和 Ni。再用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理该溶液,使铱在浓盐酸溶液中处于较高的氧化状态。然后用一种新型酰胺溶剂 *n*-异三烷基三癸酰胺溶剂萃取从溶液中分离铱。煅烧、通氢还原制成纯度为 99.95%的 Ir 粉。FINE<sup>[28]</sup>研究了盐酸溶液中 Ir(III)形成的不同复合物,如:Ir(H<sub>2</sub>O)<sub>6-n</sub>Cl<sub>n</sub><sup>(3-n)+</sup> (n=3,4,5,6),而 Ir(IV)以 IrCl<sub>6</sub><sup>-</sup>的形式存在。Ir(III)的不可萃取性归因于复合物内部存在水,抑制了萃取剂与 Ir(III)物种之间的相互作用。NGUYEN 等<sup>[29]</sup>制备了含有 Pt(IV)、Pd(II)、Ir(IV)和 Rh(III)的混合溶液。溶液中每一种金属的浓度都固定在 0.01%。在盐酸浓度为 1~9 mol/L 的范围内。采用巴斯夫公司的 LIX63、Aliquat 336 以及 Yakuri 化学公司的 TBP(磷酸三丁酯)萃取剂。溶剂萃取实验采用等体积(10 mL)的水相和有机相混合 30 min。平衡后,用分离漏斗将两相分离。所有实验均在室温下进行[(25±1)℃]。结果表明溶剂化反应对氯配合物的

萃取顺序<sup>[30]</sup>为 [MCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> > [MCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> > [MCl<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>。实验步骤如下:

第一步:在 5 mol/L HCl、0.06 mol/L LIX63、O/A=1 条件下进行 Pd(II)的萃取,萃取率可达 100%。其反应如下:



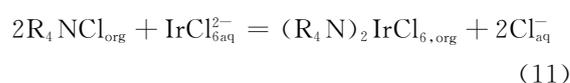
采用 0.5 mol/L (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS 溶液进行反萃,反萃率达 99.9%。



第二步:在 6 mol/L HCl、1.3 mol/L TBP、O/A=1 条件下进行 Pt(IV)的萃取,萃取率可达 70%~80%。其反应如下<sup>[16]</sup>:



第三步:选择 NaClO<sub>3</sub>作为氧化剂。使 Ir(III)氧化成 Ir(IV)。在 6 mol/L HCl、1.3 mol/L TBP、O/A=1 条件下进行 Pt(IV)的萃取,萃取率可达 70%~80%。其反应<sup>[31]</sup>如下:

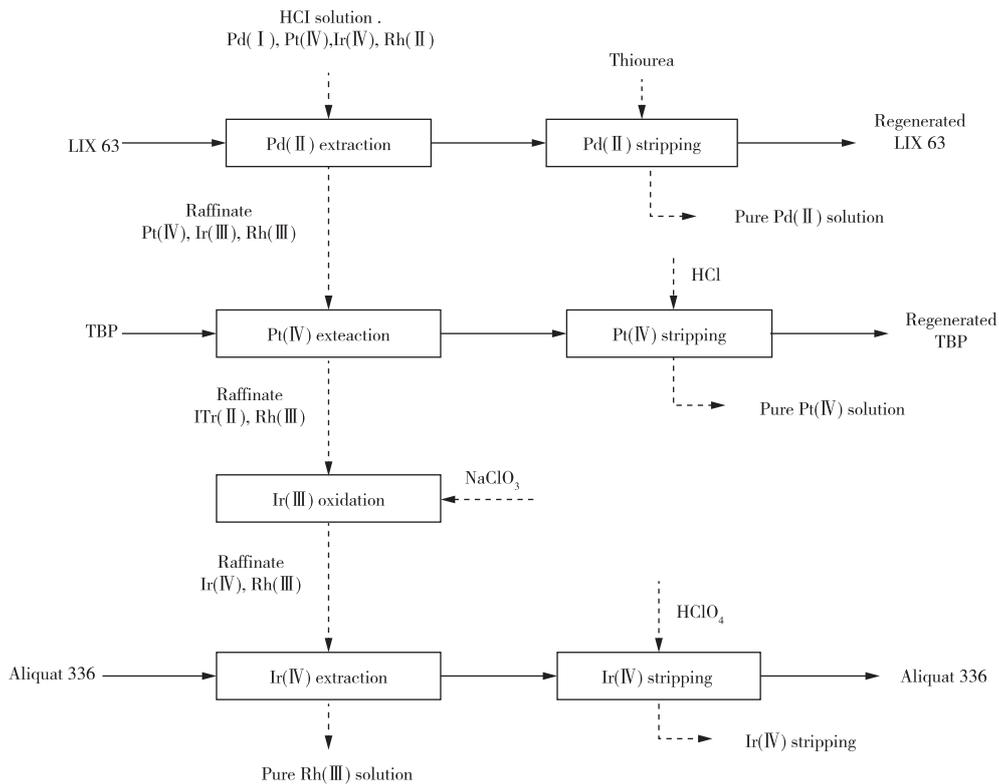


其中 R<sub>4</sub>NCl 为季铵盐 Aliquat 336。

然后采用 1 mol/L 的 HClO<sub>4</sub> 溶液进行反萃,反萃率为 99.5%。

工艺流程图见图 2。MHASKE 等<sup>[32]</sup>采用加拿大 Cytec 公司的萃取剂 Cyanex 921(三正辛基氧磷, TOPO)对 Ir(III)进行萃取。首先将 1 mmol/L 的 [Os(VIII)、Ru(IV)和 Ir(III)]与 0.025 mol/L HCl 及蒸馏水配制成 10 mL 原液,用甲苯稀释 7.5 mmol/L 的 Cyanex921,用来萃取 Os(VIII),萃取时间为 5 min。之后把 1 mol/L HCl、100 mmol/L SnCl<sub>2</sub> 溶液与 7.5 mmol/L 的 Cyanex921 甲苯溶液预先在 90℃加热 15 min,然后对 Ir(III)进行萃取,萃取时间为 1 min,用 6 mol/L HNO<sub>3</sub> 进行反萃。Ir(III)回收率高达 98.84%。

GUPTA 等<sup>[33]</sup>采用三异丁基磷硫化物从含有 Pt(IV)、Ir(III)、Rh(III)、Au(III)、Ag(I)的硫酸介质中萃取 Ir(III),萃取三次后,萃取率达到 97%以上。用酸性 0.1 mol/L 的硫脲溶液对 Ir(III)进行反萃,反萃率为 100%。并且萃取过程不需要添加任何改性剂、增效剂或还原剂,可以在室温下完成。近年来,溶剂萃取法被用于分离铱和铑<sup>[34-36]</sup>。

图 2 PGMs 的溶剂萃取流程<sup>[29]</sup>Fig. 2 The solvent extraction process of PGMs<sup>[29]</sup>

### 3.3 固相萃取

固相萃取方法用于 PGM 炼油厂,以补充或取代溶剂萃取方法。WANG 等<sup>[37]</sup>采用粒径为 10~15 nm 的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为吸附剂,在  $\text{pH}=8\sim 10$  的条件下对 Ir 溶液(1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )进行吸附,吸附率为 97.6%。然后用 2 mol/L 的  $\text{HNO}_3$  进行解吸,解吸率为 99.4%。李娜<sup>[38]</sup>采用 HCl 和 NaOH 调 10 mL 5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的 Ir 溶液  $\text{pH}$  为 3,再加入 300 mg 的 20 nm  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,超声分散 3 min,离心 10 min,移取上层清液。沉淀物采用 2 mol/L 的  $\text{HNO}_3$  进行超声解吸 5 min。因  $\text{pH}=3$  时,20 nm 的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面带正电荷,更容易吸附  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{OH})^2\text{Cl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]^{2-}$ ,吸附率达 95% 以上,解吸率达 99.4%。吴立生等<sup>[39]</sup>采用泡沫塑料(聚醚型,切成 0.1 g 的小方块)对含有 Pt、Pd、Rh、Au、Ir 的溶液进行振荡吸附 30 min 后,Pt、Pd、Rh、Au、Ir 的吸附率均达到 100%,Ir 的回收率达 98%。RUIZ 等<sup>[40]</sup>首先把片状壳聚糖(购自法国 Aber 技术公司)制备成高孔隙率和高比表面积的壳聚糖凝胶珠。再使用等摩尔浓度的戊二醛水溶液与壳聚糖凝胶珠进行交联。最后用戊二醛于硫脲对壳聚糖凝胶珠进行改性制成硫脲衍生物。采用壳聚糖的硫脲衍生物对铂族金属进行吸附,其中铱的吸附效果最好,对 Ir 的吸

附高达 90%。采用 11 mol/L 的盐酸进行解吸,解吸率达 95%。BIATA 等<sup>[41]</sup>研究了利用磁性四氧化三铁纳米颗粒复合材料提取和回收金和铱。采用吸附剂对固体样品中 Au(III)和 Ir(IV)回收,回收率达到 80%。所制备的吸附剂可重复使用多达 10 个循环,而不影响其吸附性能,并且很容易从水介质中分离出来。因此,该材料是一种很有前途的、可从废弃物中回收 Au(III)和 Ir(IV)的吸附剂。WILLARD 等<sup>[19]</sup>采用聚合物纳米纤维在 0.045 mol/L 铑和 0.015 mol/L 铱的混合溶液中吸附铱,结果表明:聚合物纳米纤维对 Ir(IV)的吸附容量最高达到 32.94 mg/g。可用 6 mol/L 的盐酸进行洗脱,而吸附材料可进行至少三次以上的循环利用。在负载相同官能团的条件下,聚合物纳米纤维的负载能力高于微球和二氧化硅材料。

### 3.4 离子交换法

由于分离效率高、设备与操作简单、树脂与吸附剂可再生和反复使用,且环境污染少,是一种“绿色提取”技术,因此离子交换法是一种应用广泛和重要的分离富集方法,在贵金属分离中的应用越来越受到人们的重视。缺点是离子交换的溶液浓度低,后期精炼需要大量的热量蒸发浓缩,导致能量消耗高。李华昌<sup>[42]</sup>采用 D301R(性能指标参数见表 2)在

0.2 mol/L的 HCl 对 Ir(IV) 进行离子交换 4 h。离子交换反应见式(1)。交换容量为 2.39 mmol/L, 吸附率为 92%。采用 1 mol/L NH<sub>4</sub>SCN + 20 g/L 抗坏血酸为洗脱剂, 洗脱率为 96.55%。

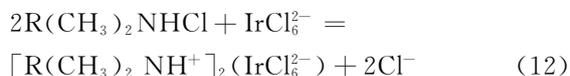


表 2 D301R 性能指标<sup>[42]</sup>  
Table 2 D301R Parameters<sup>[42]</sup>

Performance index	Parameters
Functional group	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Full exchange capacity/(mmol · g <sup>-1</sup> )	≥4.8(dry) ≥1.4(wet)
Particle size/mm	0.315—1.25
Water content/%	50—60
Wet real density/(g · mL <sup>-1</sup> )	1.03—1.07
Wet superficial density/(g · mL <sup>-1</sup> )	0.65—0.72 g/mL
Effective size/mm	0.45—0.6
Uniformity coefficient	1.6—1.7
pH range	1—9

闫庆秀<sup>[43]</sup>用 PAN-S(1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚) 螯合树脂在 pH = 1.5 的盐酸溶液、过柱流速为 0.3 mL/min 的条件下, 对 Ir 进行吸附, 在 pH = 1.0

的 3% 硫脲盐酸溶液的条件下洗脱。Ir 的回收率达 98% 以上。常希俊等<sup>[44]</sup>用聚乙烯乙二胺大孔螯合树脂对含 Ir 溶液进行吸附, Ir 回收率为 93.3%。LAN 等<sup>[45]</sup>采用 Dowex 1-X8 阴离子交换树脂对 Ir 的吸附率大于 99%, 再用 12 mol/L 的 HCl 洗脱, 回收率为 50%~100%。BODNAR 等<sup>[46]</sup>采用化学方法把聚乙烯亚胺(PEI)接枝到高比表面(325 m<sup>2</sup>/g) 的硅胶表面, 再经过交联和季铵化, 在硅胶表面形成一层薄薄的负载离子液体, 制备成改性硅胶。该吸附剂对含 Pt、Rh、Ir 进行吸附, 对铱(IV) 的吸附容量达到 0.28 mmol/g。采用 80 °C 的 20% 氯化铵溶液进行洗脱, 铱回收率可达 100%。

### 3.5 其他

从复杂溶液中回收金属, 电沉积被认为是一种环境和经济上可行的技术, 在冶金领域引起了广泛的关注<sup>[46]</sup>。FAN 等<sup>[47]</sup>采用了一种新的提取-电沉积工艺, 从由 Ir(IV)、Pt(IV)、Fe<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 组成的多金属混合溶液中分离和回收 Ir(IV)。该方法除了具有优异的提取效率外, 而且挥发性低, 稳定性好。表 3 数据显示, 铱二次资源回

表 3 铱二次资源回收技术分析表

Table 3 Iridium secondary resource recovery technology analysis

Recovery method	Extractant/adsorbent	Total yield/%	Advantage	Disadvantage	Literature resources
Classical precipitation method	—	96.66	Conventional reagent, simple operation, equipment requirements are not high.	The process is long, Long recovery period, metal backlog, separation efficiency is not high, low direct yield.	[20]
		98.5			[22]
		88			[21]
Solvent extraction	Trioctylamine(TOA)isooctane	98	The product has high yield, high purity and can be extracted at room temperature.	The process of modulating iridium hydrated cation is complicated.	[24]
	TBP, Aliquat 336	70—80			[28]
	tri-octyl phosphine oxide, TOPO	98.84			[31]
	Cyanex 471X diluted with toluene	99.9			[32]
Solid phase extraction	Nano-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.4	It has high adsorption capacity, can extract low concentration iridium solution, can be extracted at room temperature, and has less secondary waste.	—	[36]
	γ-nano-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99			[37]
	Polyurethane Foam	98			[38]
	Chitosan Derivatives	85.5			[39]
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanoparticle	80			[40]
	polymer nanofibers	—			[19]
Ion exchange	D301R anion exchange resin	97.14	It can exchange low concentration iridium solution with high exchange capacity.	The volume of the exchange solution is large, and subsequent concentration treatment is required.	[41]
	PAN-S Chelate Forming Resin	>98			[42]
	Poly(vinyl-ethylenediamine)	93.3			[43]
	Dowex 1-X8 resin	99			[44]
Extraction-electrodeposition	[EBTOA]Br/[Bmim]PF <sub>6</sub> system	>90	The proposed method did not rely on toxic chemical stripping reagents and produced lesser secondary waste.	—	[46]

收技术中以溶剂萃取和固相萃取的总收率最高,可达到 100%。随着纳米技术的发展,新型的纳米材料相继问世,零维的  $\gamma$ -nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒和一维的聚合物纳米纤维对铱的萃取具有高选择性萃取,且易洗脱。其他的二维、三维纳米材料尚未发现用于萃取铱。希望以后能够开发高性能的纳米材料用于萃取铱,更高效的从含铱溶液里分离铱。强阴离子交换剂合成,如 PEI 化学枝接改性硅胶作为离子交换剂对铱的吸附具有非常好的吸附效果。在实际生产中,可以采用某些沉淀法相结合的形式,取长补短。既保证铱的分离程度,又可以提高金属直收率,并能减少工艺流程的方向发展。

萃取法、吸附法等方法简便、周期短、符合环保要求,目前应用较多,不过对料液离子浓度要求较高,无法一步完成,需进行二次回收<sup>[48]</sup>。

#### 4 回收技术展望

我国是贵金属消耗大国,在一次资源短缺以及国外严格控制的情况下,加快低品位、复杂 PGMs 矿的高效清洁回收技术以及低能耗、高效分离、高综合回收 PGMs 二次资源技术研发刻不容缓。此外,我国政府已提出了建设资源节约型及环境友好和谐社会的目标,铂族金属提取冶金及二次资源回收虽然规模小而散,且涉及剧毒试剂、强酸和强氧化介质,环境污染不容忽视。贵金属冶金工艺的研究将以清洁生产、环境友好、低能耗、低成本、高综合回收为目标。因此,减少对环境及人身危害的冶金过程越来越受到重视。从经典的沉淀方法到溶剂和固相萃取方法已经实现了巨大的好处,设计高精度选择性的萃取剂、纳米材料吸附剂、生物聚合物吸附剂无疑是今后的研究方向。通过这些技术可以更高效、环境友好地分离复杂的 PGMs 料液以及更低成本的回收废液中低含量的 PGMs。

#### 参考文献:

- [1] 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.  
DUAN Shunfei, ZHAO Jiachun, WU Yuedong, et al. Research progress on recovery technology of iridium containing waste[J]. Precious Metals, 2021, 42(2): 93-98.
- [2] IAVICOLI I, LESO V. Iridium[M]. Academic Press: Handbook on the Toxicology of Metals, 2015:855-878.
- [3] 白书欣,朱利安,张虹,等. 熔盐电沉积法制备铱及铱合金涂层的进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(7):1815-1820.
- [4] 王鑫,张平,胡振峰,等. 超高温抗氧化铱涂层改性的研究进展[J]. 材料保护,2022,55(3):107-114.  
WANG Xin, ZHANG Ping, HU Zhenfeng, et al. Research progress on modification of ultra-high temperature oxidation resistant iridium coating [J]. Materials Protection, 2022, 55(3):107-114.
- [5] BAI X, LI Y F, FANG X W, et al. Innovative strategy to optimize the temperature-dependent lattice misfit and coherency of iridium-based  $\gamma/\gamma'$  interfaces [J]. Applied Surface Science, 2023, 609: 155369. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155369>.
- [6] YUAN Y H, ZHANG Y Y, CHEN J, et al. Synthesis, biological evaluation of novel iridium (III) complexes targeting mitochondria toward melanoma B16 cells[J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2022: 115046. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2022.115046>.
- [7] NONGPIUR C G L, VERMA A K, SINGH R K, et al. Half-sandwich ruthenium (II), rhodium (III) and iridium (III) fluorescent metal complexes containing pyrazoline based ligands: DNA binding, cytotoxicity and antibacterial activities [J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2023, 238: 112059. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2022.112059>.
- [8] ZHAO J, GAO Y, HE W Y, et al. Synthesis, characterization and biological evaluation of two cyclometalated iridium (III) complexes containing a glutathione S-transferase inhibitor [J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2023, 238: 112050. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2022.112050>.
- [9] ZHOU A H, HAN T, SI P B, et al. Synthesis and properties of a series of iridium complexes with naphthalenyl imidazo[2,1-b]thiazole derivatives as primary ligands [J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2022: 122596. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2022.122596>.
- [10] ANKIT KUMAR R, AMIT K, KALPNA J, et al. Design and development of an unprecedented phosphorescent bidentate iridium (III) complex exhibiting green electroluminescence [J]. Materials Today Communications, 2023, 34: 104973. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104973>.
- [11] 陈景,张永俐,李关芳. 贵金属:周期表中一族璀璨的元

- 素[M].北京:清华大学出版社,2002.
- CHEN Jing, ZHANG Yongli, LI Guanfang. Precious metals; a brilliant group of elements in the periodic table[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2002.
- [12] GOLOSOV M A, UTKIN A V, LOZANOV V V, MIKHAIL A. et al. Microstructural patterning of the reaction zone formed by solid-state interaction between iridium and sic ceramics [J]. *Materialia*, 2023, 27: 101647. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101647>.
- [13] DAWN BROOKS. 资源是否足以支撑未来氢能经济的发展[J/OL]. 贵金属, (2021-03-02) <https://kns.cnki.net/kcms/detail/53.1063.TG.20211117.0947.004.html>.
- DAWN BROOKS. Will there be enough iridium to meet demand from the hydrogen economy [J/OL]. *Precious Metals*, (2021-03-02) <https://kns.cnki.net/kcms/detail/53.1063.TG.20211117.0947.004.html>.
- [14] BANKAR B D, RAVI K, TAYADE R J, et al. Iridium supported on spinal cubic cobalt oxide catalyst for the selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> to formic acid [J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2023, 67: 102315. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102315>.
- [15] ILIC S, CAIRNIE D R, BRIDGEWATER C M, et al. Investigation into dual emission of a cyclometalated iridium complex; the role of ion-pairing[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 2021, 8: 100084. <https://doi.org/10.1016/j.jpap.2021.100084>.
- [16] CONDON L, WEBB D. Johnson matthey-annual report and accounts 2022[R]. In England and Wales; Johnson Matthey Plc, 2022.
- [17] 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.
- YU Jianmin. Separation and refining technology of precious metals [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [18] GRANT R. Proceedings of IPMI seminar on precious metals recovery and refining[J], Scottsdale, AZ, USA, 1989, International Precious Metals Institute, Allentown, PA, USA, 1990.
- [19] WILLARD H H, MERRITT JR L L, DEAN J A, et al. Instrumental methods of analysis [M]. 7th ed. New Delhi: CBS Publisher & Distributors, 1988: 297-305.
- [20] MAJAVU A, MOLEKO-BOYCE P, MOYO C B, et al. Selective diammonium reagents hosted on nanofibers for recovery of iridium from rhodium: theoretical and experimental studies [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 257: 117895. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117895>.
- [21] 张邦安, 李富荣. 废铱坩埚提纯铱工艺研究[J]. *中国资源综合利用*, 2006, 24(10): 5-9.
- ZHANG Bang'an, LI Furong. Technological study on purification of Iridium from waste Iridium crucible[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2006, 24(10): 5-9.
- [22] 徐泽济, 谭昌蓉. 铱铑合金废料再生处理的工艺实验[J]. *贵金属*, 1981(1): 20-23.
- XU Zeji, TAN Changrong. Experiment on Rh-Ir alloy waste regeneration process [J]. *Precious Metals*, 1981(1): 20-23.
- [23] 杜继山. 从废料和残渣中回收铱的工艺[J]. *化工管理*, 2020(22): 177-178.
- DU Jishan. Recovery of iridium from waste materials and residue[J]. *Chemical Enterprise Management*, 2020(22): 177-178.
- [24] 张骥. 沉淀法在铂铱分离中的应用[J]. *稀有金属材料与工程*, 1992, 21(2): 12-16.
- ZHANG Ji. Precipitating process applied in the separation of platinum and iridium [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 1992, 21(2): 12-16.
- [25] 蒋明, 王祥云, 刘新起, 等. 从铂族金属混合溶液中分离和提纯铱的新方法及其有关络离子的研究[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 1986(4): 21-27.
- JIANG Ming, WANG Xiangyun, LIU Xinqi, et al. A new method to separate pure Iridium from a solution of mixed noble metals, and the speciation of relevant ions[J]. *Acta Scientiarum Naturalium*, 1986(4): 21-27.
- [26] 马亮帮. TOPO 体系萃取分离铑与铱活化-溶剂萃取技术的研究与应用[D]. 成都: 成都理工大学, 2006.
- MA Liangbang. Study and application of TOPO system for extraction of rhodium and iridium by activated solvent extraction[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2006.
- [27] CRUNDWELL F, MOATS M, RAMACHANDRAN V, et al. Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum group metals[M]. New York: Elsevier, 2011.
- [28] FINE D A. Studies of the iridium (III) and (IV)-chloride system in acid solution [J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1970, 32(8): 2731-2742.
- [29] NGUYEN T H, SONU C H, LEE M S. Separation of Pt(IV), Pd(II), Rh(III) and Ir(IV) from concentrated hydrochloric acid solutions by solvent extraction[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 164: 71-77.
- [30] MICHAEL N T. Computer simulations of a chromatographic column used in the separation of

- platinum group metal chlorinated complexes[D]. Cape Town: University of Cape Town, 2012.
- [31] SUN P P, LEE J Y, LEE M S. Separation of Pt(IV) and Rh(III) from chloride solution by solvent extraction with amine and neutral extractants[J]. Materials Transactions, 2011, 52(11): 2071-2076.
- [32] MHASKE A, DHADKE P. Extraction separation studies of Os, Ru and Ir using cyanex 921 in toluene[J]. Hydrometallurgy, 2002, 63(2): 207-214.
- [33] GUPTA B, SINGH I, MAHANDRA H. Extraction and separation studies on Pt(IV), Ir(III) and Rh(III) using sulphur containing extractant[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 132: 102-109.
- [34] KEDARI S, COLL M T, FORTUNY A, et al. Liquid-liquid extraction of Ir, Ru, and Rh from chloride solutions and their separation using different commercially available solvent extraction reagents[J]. Separation science and technology, 2005, 40(9): 1927-1946.
- [35] ZOU L, CHEN J, PAN X. Solvent extraction of rhodium from aqueous solution of Rh(III)-Sn(II)-Cl-system by tbp[J]. Hydrometallurgy, 1998, 50(3): 193-203.
- [36] LEVITIN G, SCHMUCKLER G. Solvent extraction of rhodium chloride from aqueous solutions and its separation from palladium and platinum[J]. Reactive and Functional Polymers, 2003, 54(1/2/3): 149-154.
- [37] WANG F, ZHANG T T, ZHANG Z H, et al. Simultaneous separation of noble metals osmium and iridium in simulated leaching of spent catalysts using nano-alumina microcolumn[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 152: 108-114.
- [38] 李娜. 纳米氧化铝对贵金属铱的吸附性能研究[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2012.
- LI Na. Studies on the capability of precious metal iridium adsorption onto  $\gamma$ -nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ [D]. Shenyang: Liaoning University, 2012.
- [39] 吴立生, 赵敏政. 泡沫塑料对贵金属-碘化亚锡-络合物的吸附分离行为研究[J]. 分析化学, 1994, 22(9): 877-881.
- WU Lisheng, ZHAO Minzheng. Study on the adsorption behaviour for precious metals-stannous iodide complex with polyurethane foam[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1994, 22(9): 877-881.
- [40] RUIZ M, SASTRE A, GUIBAL E. Osmium and iridium sorption on chitosan derivatives[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2003, 21(2): 307-329.
- [41] BIATA N R, JAKAVULA S, MASHILE G P, et al. Recovery of gold(III) and iridium(IV) using magnetic layered double hydroxide( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg-Al-Ldh}$ )nanocomposite: equilibrium studies and application to real samples[J]. Hydrometallurgy, 2020, 197: 105447. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105447>
- [42] 李华昌. 贵金属高效离子交换色谱分离理论及应用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2002.
- LI Huachang. Theoretical and applied research on separation of precious metals by high performance ion exchange chromatography[D]. Changsha: Central South University, 2002.
- [43] 闫庆秀. PAN-S螯合形成树脂分离富集极谱连测地质样品中贵金属 Ru, Au, Pd, Pt, Ir, Rh 的研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2006.
- YAN Qingxiu. Successive determination of Ru, Au, Pd, Pt, Ir, Rh in geological samples by oscillorography catalytic wave after separation and enrichment by PAN-S chelate forming resin[D]. Jilin: Jilin University, 2006.
- [44] 常希俊, 苏致兴, 詹光耀, 等. 乙二胺改性聚氯乙烯大孔螯合树脂富集分离微量金、铂、钯、铱的性能和机理研究[J]. 化学学报, 1990, 48: 157-161.
- CHANG Xijun, SU Zhixing, ZHAN Guangyao, et al. Study on the performance and mechanism of enriching and separating trace Au, Pt, Pd and Ir by using macroporous chelate resin based on ethylenediamine modified PVC[J]. Acta Chimica Sinica, 1990, 48: 157-161.
- [45] LAN J, MARINA M T, KYM E J. Assessment of dowex 1-X8-based anion-exchange procedures for the separation and determination of ruthenium, rhodium, palladium, iridium, platinum and gold in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Analyst, 1997, 122: 19-26.
- [46] BODNARN M, BUSLAEVA T M, ERLIKH G V, et al. Sorption of iridium complexes with supported ionic liquids[J]. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2021, 66(4): 586-593.
- [47] FAN M, LI S, DENG H, et al. Separation and recovery of iridium(III) from simulated secondary resource leachate by extraction-electrodeposition[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 289: 120765. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120765>
- [48] 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.
- LI Dongyun, LI Qian, DONG Haigang, et al. Research progress in the recovery of iridium from secondary resources[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(3): 173-178.