

两段逆流浸出从铁捕集物中富集铂族金属的研究

童伟锋, 董海刚*, 吴晓峰, 赵家春, 李博捷, 吴跃东, 保思敏, 杨海琼
(昆明贵金属研究所, 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 650106)

摘要: 对熔炼铁捕集物采用两段逆流浸出工艺富集铂族金属进行研究。结果表明, 在铁捕集物粉粒度为 -0.425 mm , 一段浸出温度为常温, 浸出硫酸浓度为 $1.7\sim 1.8\text{ mol/L}$, 固液比(S:L)=1:10, 反应时间为 0.5 h ; 二段浸出温度为 $75\text{ }^\circ\text{C}$, 浸出硫酸浓度为 2 mol/L , S:L=1:50, 反应时间为 4 h 。经此两段浸出后, 铂族金属的平均富集倍数为 70.6 , 铂族金属回收率大于 99.8% 。

关键词: 有色金属冶金; 铂族金属; 两段逆流; 铁捕集物; 富集

中图分类号: TF83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)01-0021-04

Study on Enrichment of Platinum Group Metals in Iron-Trapping Material Using Two-Stage Countercurrent Leaching

TONG Weifeng, DONG Haigang*, WU Xiaofeng, ZHAO Jiachun, LI Bojie, WU Yuedong, BAO Simin, YANG Haiqiong
(Kunming Institute of Precious Metals, State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: The enrichment process of platinum group metals (PGMs) in the PGM-bearing iron-trapping material was investigated by using the “two-stage countercurrent leaching” technology. When particle size of iron-trapping material was -0.425 mm , the experimental condition for the first stage leaching was room temperature, sulfuric acid concentration of $1.7\sim 1.8\text{ mol/L}$, solid and liquid ratio (S:L) of 1:10 and leaching for 0.5 h , while that for the second stage leaching was $75\text{ }^\circ\text{C}$, sulfuric acid concentration of 2 mol/L , solid and liquid ratio of 1:50 and leaching for 4 h . After two stages leaching, PGMs were enriched about 70.6 times in the iron-trapping material and at least 99.8% of PGMs could be recovered.

Key words: nonferrous metallurgy; platinum group metals (PGMs); two-stage countercurrent; iron-trapping material; enrichment

铂族金属因其独特的物理化学性质, 被广泛应用于日常生活、农业、传统工业、高新技术、军工宇航、医药卫生、环境保护、金融储备等各个领域, 被誉为“现代工业的维他命”, 而地壳中的铂族金属资源非常稀缺^[1]。因此, 铂族金属二次资源的回收越来越受到世界各国的重视。

目前, 国内外从铂族金属二次资源中富集回收铂族金属的工艺主要有等离子体熔炼法、金属捕集法、加压氰化法、氯化法、载体溶解法、全溶法、活性组分溶解法等^[2-9]。其中, 金属捕集法具有高效、

环保等优点。昆明贵金属研究所根据铂族金属与铁具有亲和性的特点, 采用铁捕集法从失效汽车尾气催化剂及废石化重整催化剂中富集回收铂族金属, 获得含铂族金属的铁捕集物^[10-13]。从铁捕集物中提取铂族金属还需经过富集、分离、提纯等工序, 其中富集工序十分重要, 富集倍数越高则精矿品位越高, 对分离提纯越有利。国内科研工作者针对此类物料中的铂族金属的富集进行了一些研究工作, 但都存在富集倍数不高的问题^[14-15]。基于此, 本文以熔炼失效汽车尾气催化剂得到的含铂族金属铁合金

收稿日期: 2014-03-17

基金项目: 国家高技术研究发展(863)计划项目(2012AA063203)。

第一作者: 童伟锋, 男, 工程师, 研究方向: 稀贵金属冶金。E-mail: tong6756@163.com

*通讯作者: 董海刚, 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 稀贵金属冶金。E-mail: donghaigang0404@126.com

为原料, 进行两段逆流浸出富集铂族金属的研究, 以期获得一种高效、经济的从含铂族金属铁合金中富集铂族金属的技术。

1 试验原料及研究方法

1.1 试验原料

试验原料为昆明贵金属研究所采用铁捕集法熔炼失效汽车尾气催化剂获得的块状含铂族金属铁捕集物, 通过高频感应熔炼-高压雾化制成铁捕集物粉体, 其粒度 -0.425 mm 占 99%以上。主要化学成分如表 1 所示。

表 1 铁捕集物主要化学成分

Tab.1 Main chemical compositions of iron-trapping material

元素	铂族金属/(g/t)				其他/%				
	Pt	Pd	Rh	Fe	Sn	Pb	Si	S	C
含量	709	1877	367	96.16	0.54	0.69	0.25	0.44	0.71

由表 1 可知, 铁捕集物的主体成分为铁, 占捕集物质量百分比的 96.16%, 铂族金属所占捕集物质量百分比不足 0.30%, 只需将铁与其他可溶性杂质元素溶解和分离出来, 即能实现铂族金属的富集。

1.2 试验设备与试剂

试验中使用的主要设备为: DW-3 数显无极恒数搅拌机(巩义市英峪予华仪器厂)、HH-WO 智能升降水浴锅(巩义市予华仪器有限责任公司)。主要试剂为浓硫酸(分析纯)、自来水。

1.3 试验技术原理

采用两段逆流浸出工艺。一段采用低于理论用量的硫酸浸出铁捕集物粉体获得高浓度低酸度的硫酸亚铁饱和溶液, 便于通过真空冷冻结晶产出硫酸亚铁副产品。二段采用过量硫酸深度除铁获得高品位的铂族金属精矿, 便于后续铂族金属精炼提纯。

1.4 试验方法及流程

两段逆流浸出工艺流程如图 1 所示。称取一定量的铁捕集物粉体, 进行两段逆流浸出。一段浸出采用二段浸出液浸出铁捕集物粉体, 浸出结束后过滤, 滤液通过真空冷冻结晶可制成硫酸亚铁, 滤渣进行二段浸出; 二段浸出采用新酸浸出一段浸出渣, 浸出结束后过滤洗涤, 滤液返回作为一段浸出酸液, 滤渣烘干后即为铂族金属精矿。

以原子吸收光谱仪测定一段浸出液中铁离子的浓度, 以微波消解仪-ICP 光谱法测定精矿中贵金属的含量, 并按照公式(1)和(2)计算贵金属的富集倍数

及回收率:

$$R_T = Q_T / Q_T^0 \times 100\% \quad (1)$$

$$F = (Q_T / Q_T^0) / (Q_M / Q_M^0) \quad (2)$$

式中, R_T 为回收率, %; Q_T^0 为富集前铁捕集物粉体中贵金属的量, g/t; Q_T 为富集后精矿中贵金属的量, g/t; F 为富集倍数; Q_M^0 为富集前铁捕集物粉体的量, g; Q_M 为富集后精矿的量, g。

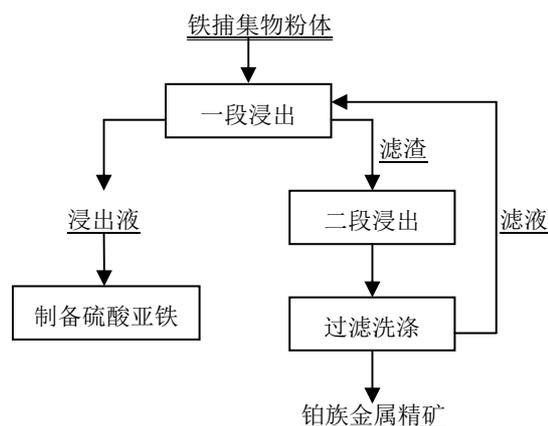


图 1 两段逆流浸出的工艺流程

Fig.1 Flow sheet of two-stage countercurrent leaching

2 结果与讨论

2.1 一段浸出

采用稀硫酸对含铂族金属铁捕集物粉体进行一段浸出, 以获得低酸度的硫酸亚铁溶液。固定硫酸浓度为 1.5 mol/L , 固液比 (S:L)=1:10, 分别研究浸出温度与浸出时间对一段浸出效果的影响。

2.1.1 温度对一段浸出富集倍数的影响

在浸出时间为 1 h 的条件下, 研究一段浸出温度对富集倍数的影响, 结果见图 2。

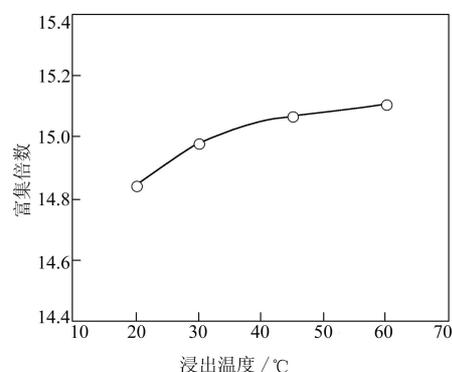


图 2 一段浸出温度对富集倍数的影响

Fig.2 Effect of temperature on the enrichment during the first-step leaching

由图 2 可知, 随浸出温度的升高, 铂族金属的富集倍数提高不明显。因此, 确定最佳的一段浸出温度为 20℃, 即常温浸出, 此时铂族金属的富集倍数为 14.84。

2.1.2 反应时间对一段浸出富集倍数的影响

在浸出温度为常温的条件下, 研究一段浸出反应时间对富集倍数的影响, 结果见图 3。

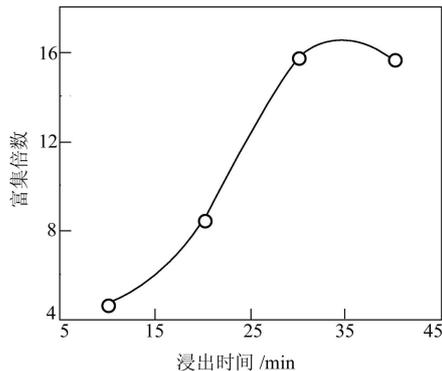


图 3 一段浸出时间对富集倍数的影响

Fig.3 Effect of time on the enrichment during the first-step leaching

由图 3 可知, 随浸出时间的延长, 富集倍数快速提高。当浸出时间为 30 min, 铂族金属的富集倍数为 15.78, 继续延长浸出时间, 富集倍数变化则趋于平缓。因此, 确定最佳的一段浸出时间为 30 min。

2.2 二段浸出

采用新酸对一段浸出渣进行二段浸出, 以达到深度除铁, 提高富集倍数的效果。固定硫酸浓度为 2 mol/L, S:L=1:50, 分别研究浸出温度与浸出时间对二段浸出效果的影响。

2.2.1 温度对二段浸出富集倍数的影响

在浸出时间为 4 h 的条件下, 研究二段浸出温度对富集倍数的影响, 结果见图 4。

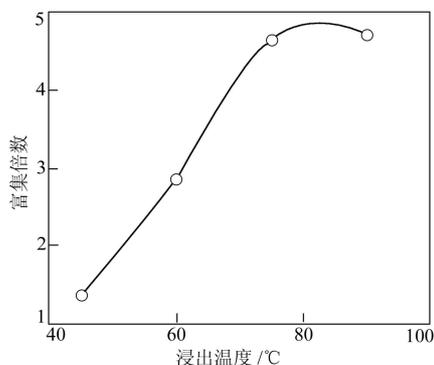


图 4 二段浸出温度对富集倍数的影响

Fig.4 Effect of temperature on the enrichment during the second-step leaching

由图 4 可知, 随浸出温度的升高, 富集倍数快速提高。当浸出温度为 75℃时, 铂族金属的富集倍数为 4.65, 继续升高浸出温度, 富集倍数变化则趋于平缓。因此, 确定最佳的二段浸出温度为 75℃。

2.2.2 二段浸出时间对富集倍数的影响

在浸出温度为 75℃的条件下, 研究二段浸出时间对富集倍数的影响, 结果见图 5。

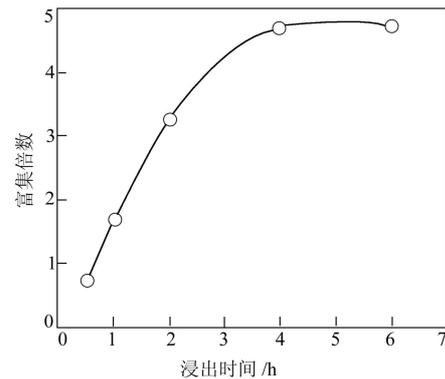


图 5 二段浸出时间对富集倍数的影响

Fig.5 Effect of time on the enrichment during the second-step leaching

由图 5 可知, 随浸出时间的延长, 富集倍数快速提高。当浸出时间为 4 h 时, 铂族金属的富集倍数为 4.73, 继续延长浸出时间, 富集倍数变化则趋于平缓。因此, 确定最佳的二段浸出时间为 4 h。

2.3 两段逆流浸出综合试验

按照上述单因素试验结果确定的最佳条件: 铁捕集物粉体粒度为-0.425 mm, 采用两段逆流浸出工艺: 用二段浸出液(硫酸浓度 1.7~1.8 mol/L)对铁捕集物粉体进行一段浸出, 浸出温度为常温, S:L=1:10, 反应时间为 0.5 h; 配制 2 mol/L 的硫酸溶液对一段浸出渣进行二段浸出, 浸出温度为 75℃, S:L=1:50, 反应时间为 4 h, 在该条件下进行 3 次平行验证试验, 结果如表 2 所示。由表 2 可知, 最佳条件下一段浸出液中残酸浓度平均小于 0.05 mol/L, 铁离子平均浓度为 95.89 g/L, 便于硫酸亚铁的制备, 二段浸出渣铂族金属的平均富集倍数为 70.57, 铂族金属回收率大于 99.8%, 试验重现性比较好。

表 2 两段逆流浸出综合试验结果

Tab.2 The results of comprehensive experiment for the two-stage countercurrent leaching

试验编号	一段浸出液元素分析/(g/L)				滤液酸度/(mol/L)		铂族金属富集倍数
	Pt	Pd	Rh	Fe	一段浸出	二段浸出	
1	<0.0001	<0.0001	<0.0001	103.93	0.05	1.7	71.12
2	<0.0001	<0.0001	<0.0001	93.84	<0.05	1.8	71.23
3	<0.0001	<0.0001	<0.0001	89.89	0.04	1.7	69.37

3 结论

(1) 采用两段逆流浸出工艺从熔炼铁捕集物中富集铂族金属, 铂族金属的平均富集倍数为 70.57, 铂族金属回收率大于 99.8%。

(2) 一段浸出液中残酸浓度平均小于 0.05 mol/L, 铁离子平均浓度大于 90 g/L, 可用于制备硫酸亚铁。

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.
- [2] 巢亚军, 熊长芳, 朱超. 废工业催化剂回收技术进展[J]. 工业催化, 2006, 14(2): 64-67.
Chao Y, Xiong C, Zhu C. Latest advances in reclamation techniques for commercial waste catalysts[J]. Industrial Catalysis, 2006, 14(2): 64-67.
- [3] 赵桂良, 高超, 史建公, 等. 含铂废催化剂综合利用技术进展[J]. 中外能源, 2010, 15(3): 65-71.
Zhao G, Gao C, Shi J. Technical progress in comprehensive utilization of aste catalyst ontaining platinum[J]. Chinese and Foreign Energy, 2010, 15(3): 65-71.
- [4] 姜东, 廖秋玲, 龚卫星. 我国失效汽车尾气净化器回收现状及发展前景[J]. 中国资源综合利用, 2009(9): 7-9.
Jiang D, Liao Q, Gong W. Recycling situation and future of waste automobile emission purifier in China[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2009(9): 7-9.
- [5] Chen Jing, Xie Mingjin, Chen Yinan. Recovering platinum group metals from collector obtained fusion[R]. Kunming: Proceedings of 4th International Symposium on Asian Resources Recycling Technology, 1997.
- [6] 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.
- [7] 王金利, 刘洋. 国内废催化剂中铂的回收及提纯技术[J]. 化学工业与工程技术, 2011, 32(1): 20-24.
Wang J, Liu Y. Domestic technologies for recovery and purification of platinum from waste catalyst[J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2011, 32(1): 20-24.
- [8] Barakat M A, Mahmoud M H H, Mahrous Y S. Recovery and separation of palladium from spent catalyst[J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 301(2): 182-186.
- [9] Sri Harjanto, Cao Yucui, Atsushi Shibayama. Leaching of Pt, Pd and Rh from automotive catalyst residue in various chloride based solutions[J]. Materials Transactions, 2006, 47(1): 129-135.
- [10] 吴晓峰, 汪云华, 童伟锋. 湿-火联合法从汽车尾气失效催化剂中提取铂族金属新工艺研究[J]. 贵金属, 2010, 31(4): 24-28.
Wu X, Wang Y, Tong W. A novel extraction process of PGM from spent automobile catalyst converters by wet-fire metallurgical technique combined method[J]. Precious Metals, 2010, 31(4): 24-28.
- [11] 吴晓峰, 董海刚, 童伟锋. 从氧化铝载体石化催化剂中熔炼提取铂族金属的方法: 中国, CN201310005494.8 [P]. 2013-04-03.
- [12] 汪云华, 吴晓峰, 童伟锋. 矿相重构从汽车催化剂中提取铂钯铑的方法: 中国, CN200910094112.7[P]. 2010-08-25.
- [13] 吴晓峰, 汪云华, 童伟锋. 湿-火联合法从汽车催化剂中提取贵金属的方法: 中国, CN200910094317.5[P]. 2010-10-13.
- [14] 董海刚, 陈家林, 吴跃东. 一种从熔炼铁捕集物料中除铁富集铂族金属的方法: 中国, CN201310099297.7[P]. 2013-07-03.
- [15] 干方良. 熔炼富集-湿法分离工艺从失效汽车催化剂中提取贵金属的方法: 中国, CN201210060308.6[P]. 2013-07-10.