

等离子熔炼富集贵金属过程中烟尘的处理

肖 雄¹, 贺小塘¹, 赵 雨^{1*}, 李 勇¹, 王 欢¹, 吴喜龙¹, 李子璇¹, 雷 霆²

(1. 贵研资源(易门)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;

2. 昆明冶金高等专科学校, 昆明 650033)

摘 要: 等离子熔炼过程中, 排放物中含有毒酸性气体和细颗粒粉尘, 必须治理。从等离子炉内排出的熔炼尾气进入二燃室、空气稀释降温系统、一级陶瓷过滤器和二级陶瓷过滤器, 有害颗粒物和有毒气体经燃烧、沉降、降温、过滤和吸附等过程, 不仅使尾气有害成分得到治理, 达到欧洲排放标准, 而且能收集有价烟尘返回等离子熔炼系统, 变废为宝。

关键词: 等离子熔炼; 烟尘; 处理; 贵金属

中图分类号: X756, X511, X513 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)S1-0170-04

Treatment of Smoke and Dust in the Process for Concentration of Precious Metals by Plasma Melting

XIAO Xiong¹, HE Xiaotang¹, ZHAO Yu^{1*}, LI Yong¹, WANG Huan¹, WU Xilong¹, LI Zixuan¹, LEI Ting²

(1. Sino-Platinum Metals Resources (Yimen) Co. Ltd., State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming 650106; 2. Kunming Metallurgy College, Kunming 650033, China)

Abstract: In the process of plasma melting, the emissions containing toxic acid gases and fine particles of dust must be governance. The smelting exhaust from the plasma furnace entering the second combustion chamber, air dilution cooling system, primary ceramic filters and secondary ceramic filters, harmful particles and toxic gas after combustion, settlement, cooling, filtering and adsorption process, not only the harmful components obtained governance, and meet European emissions standards, but also can collect the valuable dust return plasma melting system, turning waste into treasure.

Key words: plasma melting; smoke and dust; treatment; Precious metals

由于铂钯铑对汽车尾气特有的净化能力, 每年超过 60% 的铂、钯、铑都用于生产汽车尾气净化催化剂。2013 年全球用于汽车尾气净化催化剂的铂、钯、铑总量达到 340 吨, 从汽车废催化剂中回收的铂、钯和铑金属量分别达到 39.7 吨、57.9 吨和 8.7 吨, 合计 106.3 吨。

尽管很多机构都在研究新型催化剂来取代或减少贵金属的使用量, 但随着汽车数量的增加和环保标准的提高, 贵金属的需求还会进一步增长。目前中国每年产生汽车废催化剂 800~1000 吨, 未来数

年中, 随着装有尾气净化装置的汽车大量进入报废期, 会有大量的汽车废催化剂需要回收。2011 年, 中国取代美国成为世界汽车生产第一大国, 年产汽车 1800 万辆, 10 年后, 随着汽车的报废, 每年更换的废催化剂将有 2~3 万吨, 贵金属的回收量有 25~40 吨。失效汽车催化剂将是贵金属二次资源最大的目标市场之一^[1-2]。

贵研资源(易门)有限公司从英国引进等离子熔炼系统针对失效汽车催化剂中的贵金属进行等离子熔炼富集。适应等离子熔炼系统的物料有: 萤青石

收稿日期: 2015-08-10

基金项目: 云南省国际科技合作项目(2015IA033)、省院省校科技合作项目(2013IB020)。

第一作者: 肖 雄, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属二次资源回收。E-mail: 371828715@qq.com

*通讯作者: 赵 雨, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属二次资源回收技术研究。E-mail: 306736970@qq.com

为载体的失效汽车尾气净化催化剂(堇青石的成分为 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)、石油化工失效催化剂(难溶 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 基、 SiO_2 基、沸石基等废催化剂)、冶炼操作中的渣和难溶物等。本实验采用成分一致的失效汽车尾气净化催化剂作为等离子熔炼富集用料^[3-6]。

1 实验部分

1.1 等离子炉熔炼富集贵金属过程中产生的尾气成分

早期的汽车尾气净化催化剂采用 Al_2O_3 为载体,如今汽车尾气净化催化剂最常用的是以堇青石($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)为载体的蜂窝状催化剂,载体表面是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层(重量为催化剂的 10%),起催化作用的铂族金属分散在涂层中。目前市场上收集的是以堇青石载体为主的失效汽车尾气净化催化剂,成分相对一致,有害物质含量低,在等离子熔炼富集贵金属过程中产生的尾气主要是废气和烟尘。

将破碎、磨细的失效汽车尾气净化催化剂与磁

铁矿、还原剂、造渣熔剂配料、混合,投入到等离子熔炼炉内,用 10000°C 的等离子焰加热物料,炉内熔融物质的温度在 $1500\sim 1650^\circ\text{C}$ 。等离子焰在熔体表面移动,会产生极大的热量,使炉内物质保持熔融,搅拌,促使贵金属积聚在一起,并沉降到炉底熔融的捕集金属里,熔炼尾气从等离子熔炼炉出气口进入尾气净化系统。

失效汽车尾气催化剂在等离子炉熔炼富集贵金属过程中产生的尾气主要成分为 CO (来自还原反应)、 Ar (来自等离子枪和氩气冲洗)、 SO_2 (来自物料)、水蒸汽(来自物料中的水汽),主要有毒气体是: CO 、 SO_2 。主要烟尘是被抽风机抽出的少量物料,包括失效汽车催化剂、生石灰(CaO)、磁铁矿和冶金焦炭等微颗粒。

1.2 尾气处理示意图

根据尾气成分,先通过二燃室对尾气进行充分燃烧,然后通过两级陶瓷过滤器除去烟尘颗粒。等离子炉熔炼富集贵金属过程中尾气的处理示意图见图 1。

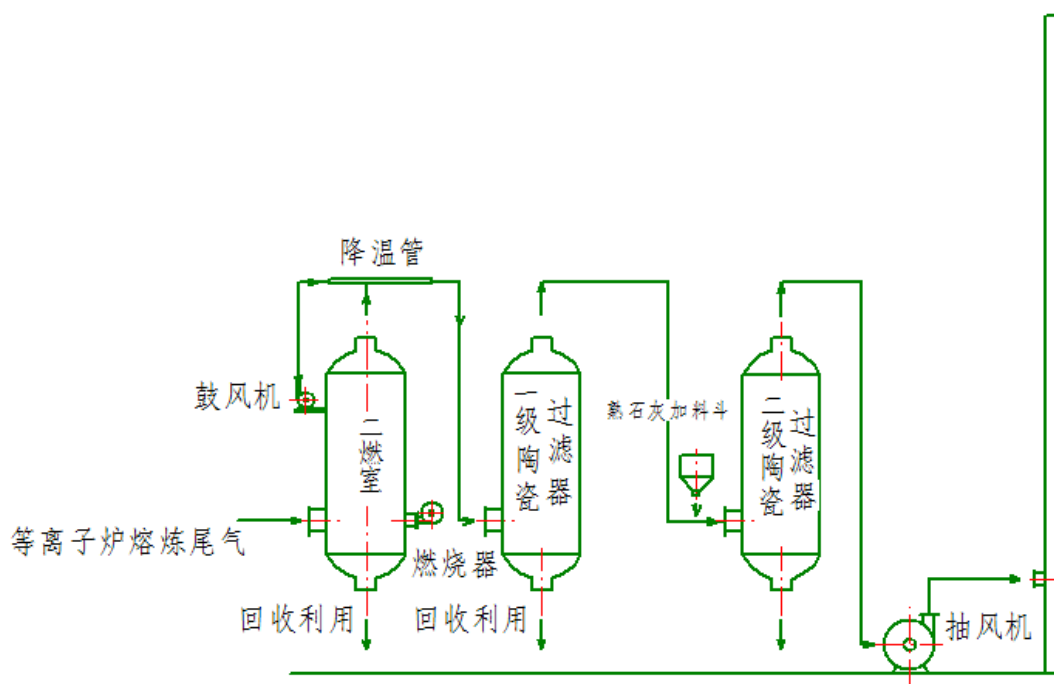


图 1 等离子炉熔炼富集贵金属过程中尾气的处理示意图

Fig.1 The treatment schematic diagram of tail gas in the process for concentration of precious metals by plasma melting

2 结果与讨论

2.1 尾气处理系统

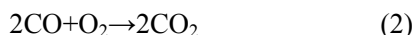
在等离子熔炼过程中,排放物主要为有毒气体和细颗粒粉尘。物料通过螺旋加料系统进入等离子炉熔炼,等离子熔炼温度为 1500~1650℃,从等离子炉出来的尾气温度为 850~1050℃。熔炼系统、尾气净化系统都保持密闭,抽风机使整个系统保持微负压,气体和少量细颗粒粉尘被引风机微负压带出,会造成污染和部分有价值物质的损失。尾气处理系统能净化有毒废气和收集有价值粉尘,有价值粉尘返回等离子熔炼炉,尾气达标排放。

等离子熔炼炉出来的尾气从底端进入、顶部出来,逆流经过尾气净化系统,该系统包括:二燃室(柴油燃烧器)、空气稀释降温系统、一级陶瓷过滤器(内装 100 根中空圆柱形陶瓷滤芯,滤芯材料有孔隙,一端封闭,另一端开口)、二级陶瓷过滤器(内装净化材料与一级相同)、抽风机、连接管道和烟囱^[11]。

2.2 二燃室

二燃室主要作用是燃尽尾气中微量的冶金焦炭、使尾气中 CO 转化为 CO₂,并且可以沉降尾气中较重的颗粒物。等离子熔炼炉出来的废气从二燃室底部进入二燃室,安装在二燃室底部的燃烧器喷入柴油和鼓入一级空气提供氧气,通过一级通风助燃使二燃室的燃烧温度提高到 1000~1100℃,尾气在二燃室停留时间大于 2 秒,此条件下,二燃室尾气中的冶金焦炭和少量有机物充分燃烧,二燃室尾气中的 CO 完全氧化转化为 CO₂。

等离子炉内被引风机负压带出的微量冶金焦炭,有机物在二燃室中燃烧反应见(1)式,二燃室尾气中 CO 气体完全转化为 CO₂ 的氧化反应见(2)式:



等离子炉内被尾气携带出来的较重颗粒在二燃室内沉降,落在二燃室下面锥形底部的收集桶中,并返回到等离子炉配料系统,使有价值物质得到循环利用,变废为宝^[7-8]。

2.3 空气稀释降温系统

空气稀释降温系统的作用主要是扑灭火焰、大幅度降低温度、将沉积在降温管内的粉尘吹到一级陶瓷过滤器中。

空气稀释降温系统包括鼓风机和降温管。降温管的材质为不锈钢,长 6590.37 mm,内径 150 mm,

外径 168.3 mm,连接二燃室和一级陶瓷过滤器。从二燃室出来的尾气温度很高,在 1000~1100℃ 范围内,尾气通过空气稀释降温系统,鼓风机固定在二燃室顶部支架上,用软管连接,向降温管中鼓入大量的稀释空气,首先扑灭尾气中从二燃室出来的火焰,大量空气和高温尾气混合、稀释后,高温尾气大幅度降低温度,通过空气稀释降温系统后,尾气的温度降低至 350~450℃ 范围^[11]。

2.4 一级陶瓷过滤器

一级陶瓷过滤器主要作用是高效过滤废气中较细的颗粒物,并进一步降低尾气的温度。

进入一级陶瓷过滤器的尾气温度为 350~450℃,尾气中颗粒物被圆柱形中空滤芯过滤,留在滤芯外表面,气流穿过陶瓷滤芯,二燃室出来的尾气经过一级陶瓷过滤器高效过滤废气中的颗粒物,进入二级陶瓷过滤器。配备压缩空气在线脉动冲扫,颗粒物从一级陶瓷过滤器表面脱落,落在一级陶瓷过滤器锥形底部的收集桶中,并返回到等离子炉配料系统,使有价值物质得到循环利用,提高铂族金属回收率,变废为宝^[11]。

2.5 二级陶瓷过滤器

二级陶瓷过滤器主要作用是吸附尾气中有毒的酸性气体 SO₂,并进一步降低尾气温度。

经过一级陶瓷过滤器和连接管道的降温,尾气通过二级陶瓷过滤器的温度在 200~300℃。从一级陶瓷过滤器出来的尾气中主要含有酸性气体 SO₂ 与 CO₂,主要污染物是 SO₂。

二级陶瓷过滤器和一级陶瓷过滤器的滤芯相同,有熟石灰(Ca(OH)₂)加料装置,压缩空气使熟石灰(Ca(OH)₂)雾化,通过抽风机负压作用,熟石灰微粒吸附在二级陶瓷过滤器滤芯表面,尾气穿过熟石灰层、陶瓷滤芯层,进入陶瓷滤芯中空,被抽风机管道引出。熟石灰接触水蒸气后增大了有效吸附酸性气体的表面积。在 200~300℃,熟石灰不吸附酸性气体 CO₂,能吸附有毒的酸性气体 SO₂,生成 CaSO₃,化学反应见(3)式,有氧存在下,CaSO₃ 不稳定,氧化变成 CaSO₄,化学反应见(4)式。配备压缩空气在线脉动冲扫,熟石灰能从滤芯外层脱落,落在二级陶瓷过滤器锥形底部的收集桶中,并收集存放^[9-11]。



2.6 尾气排放

从二级陶瓷过滤器出来的尾气经过变频控制抽

风机抽吸, 抽风机的外套配备了一个自动抽吸点, 将冷凝水除去。烟囱的管径为 15 cm, 高 1500 cm, 尾气通过烟囱排放到大气中, 抽风机排气口的温度大约 120℃。

一个连续监测系统(CEMS)端口位于抽风机和烟道之间, 用于连续测量有毒酸性气体 SO_2 和 CO 的浓度。尾气经过尾气净化系统处理, 通过烟囱排放到大气中^[11]。经过 72 小时的连续监测, 排放尾气中总尘量的日平均值小于 10 mg/m^3 , 二氧化硫日平均值小于 50 mg/m^3 , 一氧化碳日平均值小于 50 mg/m^3 , 二噁英及氧芑的日平均值小于 0.1 ng/m^3 , 均达到欧洲议会和委员会的 2000/76/EC 安全指令环保标准^[12]。

3 结论

通过等离子熔炼尾气净化系统, 不仅使尾气有害成分得到治理, 达到欧洲排放标准, 而且能收集有价的烟尘, 有价烟尘中铂族金属量约占失效催化剂中铂族金属量的 1%, 收集的有价烟尘返回等离子熔炼系统, 提高 1%铂族金属回收率, 变废为宝。

参考文献:

- [1] 贺小塘, 李勇, 王欢, 等. 从失效汽车催化剂中回收贵金属的方法: 中国, CN 104073641 A[P]. 2014-07-14.
- [2] 贺小塘, 赵雨, 王欢, 等. 等离子熔炼富集料回收贵金属前的预处理方法: 中国, CN 104073625 A[P]. 2014-07-14.
- [3] 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.
He Xiaotang, Guo Junmei, Wang Huan, et al. Reviews of Platinum Group Metals Secondary Resource and Recycling Industries in China[J]. Precious Metals, 2013, 34(2): 82-89.
- [4] 李国玲, 田丰, 李里, 等. 氢等离子体电弧熔炼技术在难熔金属提纯中的应用[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(3): 775-780.
Li Guoling, Tian Feng, Li Li, et al. Application of Hydrogen Plasma Arc Melting Technique on Refining Refractory Metals[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(3): 775-780.
- [5] 吕冰, 吕应增. 等离子熔炼炉及其应用[J]. 有色金属加工, 2009, 38(1): 16-20.
Lv Bing, Lv Yingzeng. Plasma Melting and Casting Furnace and its Applications[J]. Nonferrous Metals Processing, 2009, 38(1): 16-20.
- [6] Lafyatis D S, Ansell G P, Bennett S C, et al. Ambient temperature light-off for automobile emission control[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 18(1): 123-135.
- [7] Twigg M V. Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 70(1): 2-15.
- [8] 王绍梅, 李惠云, 袁小勇. 汽车尾气催化净化催化剂的研究进展[J]. 安阳师范学院学报, 2004(5): 36-38.
Wang Shaomei, Li Huiyun, Yuan Xiaoyong. Research Progress in Automobile Exhaust Catalysis of Catalytic Purification[J]. Journal of Anyang Normal University, 2004(5): 36-38.
- [9] 李翔, 杨冬霞, 常仕英, 等. 轻型柴油机尾气排放后处理技术进展[J]. 贵金属, 2015, 36(2): 70-76.
Li Xiang, Yang Dongxia, Chang Shiyong, et al. Progress in After-treatment Technology for Light-duty Diesel Engine Exhaust[J]. Precious Metals, 2015, 36(2): 70-76.
- [10] Lambert C, Hammerle R, McGill R, et al. Technical advantages of urea SCR for light-duty and heavy-duty diesel vehicle applications[R]. SAE Technical Paper, 2004.
- [11] 郭俊梅, 贺小塘, 缪海才, 等. 等离子炉熔炼富集贵金属过程中尾气净化的方法: 中国, CN 103868368 A [P]. 2014-04-03.
- [12] The European Parliament and the Council of European Union. EU2000/76/EC[S]. 2000.