

等离子熔炼技术富集铂族金属工艺初探

贺小塘, 李勇, 吴喜龙, 赵雨, 王欢, 刘文

(贵研资源(易门)有限公司, 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:总结了等离子熔炼技术在贵金属二次资源回收领域的工业应用情况,介绍了等离子熔炼工艺流程和等离子熔炼尾气的处理过程,并对铁捕集铂族金属的原理进行了初步分析。通过一定规模的工业试验得到了等离子熔炼铁捕集技术从二次资源物料中富集铂族金属的初步工艺条件,铂、钯的回收率达到98%,铑的回收率达到97%以上,证明了等离子熔炼铁捕集技术富集铂族金属具有环境友好、铂族金属回收率高、物料适应性广等优点。

关键词:冶金技术;火法冶金;等离子熔炼;富集;铂族金属

中图分类号: TF841.8, TF833 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)01-0001-05

Study on the Process of Enrichment Platinum Group Metals by Plasma Melting Technology

HE Xiaotang, LI Yong, WU Xilong, ZHAO Yu, WANG Huan, LIU Wen

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

Abstract: Plasma melting technology in the industrial application field of precious metals recycling from secondary resource are summarized, the process flow of plasma melting and the process of plasma melting tail gas treatment are introduced, and the principle of iron capture platinum group metals are preliminary analyzed. Through industrial test of a certain scale has got the preliminary process conditions for plasma melting iron capture technology from secondary resources material enriching of platinum group metals, the recovery rate of platinum, palladium reached 98%, rhodium over 97%. It has proved that the plasma melting iron enrichment platinum group metal capture technology has advantages with environmentally friendly, higher platinum group metals recovery rate, and wide adaptability, etc.

Key words: metallurgical technology; pyrometallurgy; plasma melting; enrichment; platinum group metals (PGMs);

从二次资源中回收贵金属的方法有湿法和火法2种技术。湿法技术只适应某些特定物料,存在贵金属回收率低、环境污染大等缺点;火法技术具有物料适应能力强、批次处理能力大、贵金属回收率高、环境友好等优点,已被世界著名贵金属公司广泛采用^[1-6]。

基于捕集剂的不同,火法富集分为铁捕集、铜捕集和铑捕集等^[4-16]。铜捕集和铑捕集贵金属的工

艺流程长、技术难度大、设备投资大,更适应于大型有色冶炼企业从含金、银的二次资源物料中回收贵金属。铁与铂族金属亲合力强,而且化学性质差异大,容易与铂族金属分离,铁更适合从二次资源中捕集回收铂族金属。

等离子体是一种可控的、清洁的、高温的多功能热源,具有能量密度高、物料反应速度快、气氛可控等优点,是特种钢、高温合金、难熔金属熔炼

领域常用的加热源,已应用于有害废料处理、废弃物发电、从电子废弃物中回收贵金属、从废催化剂中回收贵金属等行业。等离子熔炼技术具有配料比例小、铂族金属回收率高、批次处理量大、连续进出料、环境污染少等优点,铁捕集-等离子熔炼技术已成为从失效汽车催化剂回收铂族金属工业化应用的主流技术。

1984年,美国 Texasgulf 公司(1989年这部分资产被美国 Multimetco 公司收购)采用等离子熔炼技术从二次资源物料中回收贵金属成功实现工业化,经过 30 余年的优化与改进,采用等离子熔炼系统从二次资源中回收贵金属的工艺与装备已经相当成熟,被美国 Multimetco 公司、德国巴斯夫公司、迪斯曼公司、捷克 Safina 公司以及我国台湾光洋应用材料科技股份有限公司等世界著名的贵金属公司工业应用^[4, 9-16]。

贵研资源(易门)有限公司于 2012 引进了等离子熔炼炉,开展了富集铂族金属物料的技术研究。本文介绍相关工艺探索结果。

1 实验

1.1 熔炼物料

用等离子炉处理的物料主要是以堇青石($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$)为载体的失效汽车催化剂和以氧化铝(Al_2O_3)为载体的失效石油化工催化剂。此类物料的催化活性组分主要是铂、钯、铑中的单个元素或多个元素的组合,铂族金属含量通常小于 0.3%。载体物料的成分差异导致熔炼时各种添加剂配比的变化,需制订不同的熔炼方案。每次熔炼可以同时添加 5%~15% 的各种难处理物料,如玻纤耐火材料、硝酸工业炉灰、SiC 催化材料、分子筛催化材料、贵金属冶炼厂不溶残渣等^[13]。

实验使用的辅料包括捕集剂、还原剂和造渣剂等,根据物料条件调整。

1.2 设备

使用进口某型等离子熔炼炉,工作温度为 1500~1600℃,以氩气为保护气。

2 铁捕集铂族金属原理

2.1 铁是铂族金属的优良捕集剂

1) 铁和铂族金属(Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Os)位于元素周期表第 VIII 族,铁与铂族金属的亲合力很

强,容易形成固溶体。

2) 铁的比重为 7.8 g/cm^3 ,熔炼富集得到的 Fe-PGMs 合金比重为 $6.0\sim 7.0\text{ g/cm}^3$,熔炼渣的比重为 $3.0\sim 3.5\text{ g/cm}^3$,合金相的比重是渣相的两倍,有利于合金相的沉降,金属相与渣相的分离相对容易。

3) 铁的化学性质活泼,铂族金属化学性质稳定,稀盐酸、稀硫酸能选择溶解合金中的铁,而铂族金属不分散,易于实现铁与铂族金属的相互分离。

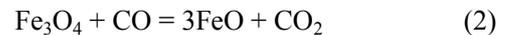
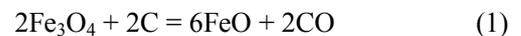
4) 铁的价格低廉,成本较低。

2.2 还原熔炼

1) 等离子熔炼炉内使用氩气保护,熔炼过程在还原气氛和微负压条件下进行。

2) 金属铁粉不是等离子熔炼过程中的捕集原料。熔化后的金属铁与物料中的铂族金属来不及充分接触与合金化,快速集结团聚沉降到等离子炉底部,捕集率低。

3) 氧化铁矿(主体成分为 Fe_3O_4)是等离子熔炼过程中的最佳捕集原料。等离子炉的熔炼温度为 1500~1600℃,失效催化剂+捕集原料(Fe_3O_4)+冶金焦炭(C)+生石灰(CaO)充分混匀后通过双螺旋进料系统被送入等离子炉内,C 先还原 Fe_3O_4 为 FeO,产生 $\text{CO}+\text{CO}_2$ 气体,然后 C 和 CO 把 FeO 还原成单质铁,还原化学反应如式(1)~(4)。



从化学还原反应可知,C 还原 Fe_3O_4 是一个间接过程,持续产生单质铁^[16],单质铁和物料中的铂族金属有充足的时间接触与合金化;同时,还原过程中产生的 $\text{CO}+\text{CO}_2$ 气泡充分搅拌熔池中的液体,大大提高铁捕集铂族金属的效率和回收率。

2.3 熔炼渣型

等离子熔炼捕集铂族金属过程中,铂族金属富集在铁合金相中沉入等离子炉底,贱金属氧化物通过熔炼造渣浮在金属相上面,实现铂族金属与贱金属氧化物的分离。渣型选择要充分考虑铂族金属回收率、辅料成本、能耗、渣的熔点与流动性等因素。

等离子炉熔炼温度应比渣熔点高约 200℃,因此渣的熔点应选择在 1300~1400℃ 范围内。失效汽车催化剂基本构成是堇青石($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$)载体和 Al_2O_3 涂层,其中 MgO 12.4%, Al_2O_3 41.3%, SiO_2 46.3%,配入 10% CaO 后形成 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元渣相,降低渣相的熔点^[14]。对于以 Al_2O_3 为载

体的失效化工催化剂，配入 50% CaO 形成 CaO-Al₂O₃ 二元渣相，降低渣的熔点。

2.4 等离子熔炼回收铂族金属工艺流程

图 1 为等离子熔炼回收铂族金属工艺流程。图 1 中，将失效汽车催化剂物料(或氧化铝基催化剂物料)按照熔炼工艺需要配入各种熔炼辅料，然后在三维混料器中混料；通过双螺旋进料系统将物料按一定速率加入等离子炉内。氩气电离产生约 10000℃ 的高温等离子体，可在短时间内将炉内温度升高到 1500~1600℃，使物料熔融并发生复杂的物理化学反应，形成含铂族金属为 5%~10%的 Fe-PGMs 合金相和可作为建材出售的熔炼渣^[18-19]。

3 等离子熔炼富集工艺初探

3.1 熔炼富集

3.1.1 从失效汽车催化剂中富集铂族金属

实验共处理 24 批物料，共 214.91 t，含铂约 71.1 kg，含钯约 301.5 kg，含铑约 43.6 kg。经等离子熔炼富集，结果列于表 1。

表 1 汽车尾气催化剂等离子熔炼金属平衡表

Tab.1 The plasma melting metal balance schedule of automobile exhaust catalyst

项目	物料质量/t	PGMs 含量	金属量/g			回收率/%		
			Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh
原料	214.8	1938 g/t	71118	301526	43638	—	—	—
富集物	7.46	5.53%	70508	299442	42426	99.14	99.31	97.22
熔炼渣	329.94	10.60 g/t	699	1882	917	0.98	0.62	2.1
产物合计	—	—	71207	301324	43343	100.12	99.93	99.32

由表 1 可见，富集物中含铂约 70.5 kg，钯约 299.4 kg，铑约 42.4 kg，铂、钯、铑的回收率分别为 99.14%、99.31%、97.22%。

表 2 汽车尾气催化剂等离子熔炼渣含量测定结果

Tab.2 The content determination results with automobile exhaust catalyst plasma smelting slag

抽样编号	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	FeO	ZrO	CeO	BaO	La ₂ O ₃	Pt*	Pd*	Rh*
1 [#]	8	34	32	14	1.5	3.5	2.5	0.5	0.5	2.7	7.3	2.9
2 [#]	9	34.5	32	14	1	3	2.5	0.5	0.5	2.4	5.7	2.8
3 [#]	8	35	32	14	1	2.5	2.5	0.5	0.5	2.4	6.6	2.6

注：Pt、Pd、Rh 含量采用火试金分析，单位为 g/t，其余成分为 XRF 分析。

从表 2 可以看出，渣的主体成分为氧化镁、氧化硅、氧化钙和三氧化二铝，铂、钯和铑含量合计

失效催化剂+补集剂+还原剂+熔剂+添加剂

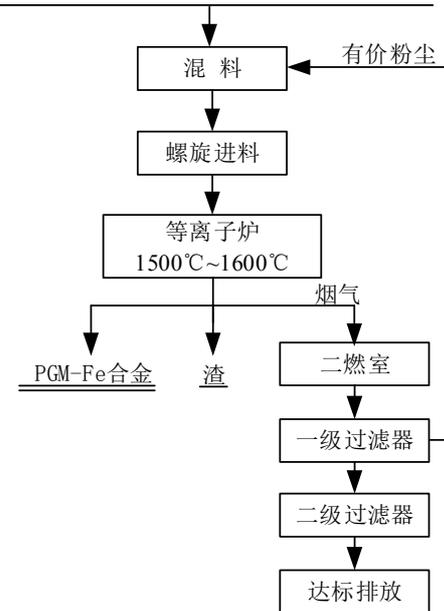


图 1 等离子熔炼技术富集铂族金属工艺流程

Fig.1 The process flow of collection platinum group metals by plasma melting technology

随机抽取 3 批次失效汽车催化剂熔炼渣，采用 XRF 分析主要成分，以火试金法测定铂钯铑含量，结果见表 2。

10.9~12.9 g/t，与原料中约 2000 g/t 的 PGMs 含量相比，渣中的铂族金属含量已降到很低的水平。

3.1.2 从失效 Al_2O_3 基化工催化剂中富集铂族金属
处理含钯氧化铝催化剂 4 批, 合计 19.85 t, 含钯约 45.2 kg, 回收钯约 44.4 kg, 钯回收率为 98.23%, 物料金属平衡见表 3。

表 3 等离子熔炼氧化铝载体催化剂金属平衡表

Tab.3 The metal balance sheet of alumina carrier catalyst by plasma melting

物料	物料量/t	钯含量	钯量/g	回收率/%
原料	19.85	2279 g/t	45238	—
富集物	1.23	3.62%	44387	98.09
熔炼渣	55.85	12.9 g/t	721	1.59
产物合计	—	—	45107	99.68

3.2 尾气处理

在等离子熔炼过程中, 熔炼系统保持密闭, 抽风系统使熔炼系统保持微负压。从等离子炉排气口排放的烟气含有 Ar、CO、 CO_2 、 SO_2 及细颗粒粉尘, 尾气温度为 850~1050℃, 通过尾气净化系统吸收有毒废气和收集有价粉尘, 有价粉尘返回等离子炉, 尾气达标排放^[20]。

等离子炉释放的烟气在二燃室内加热升温至 1000~1100℃, 停留时间大于 2 秒。此条件下, 尾气中的冶金焦炭、少量有机物充分燃烧, CO 完全氧化转化为 CO_2 。从二燃室出来的尾气温度很高, 约 1000~1100℃, 鼓入大量空气稀释降温, 使温度快速降低到 350~450℃。通过鼓入大量的空气还能扑灭火焰, 并将沉积在降温管内的粉尘吹到一级陶瓷过滤器中。

一级陶瓷过滤器的主要作用是回收颗粒物。进入一级陶瓷过滤器尾气中的颗粒物被过滤留在滤芯外表面, 收集返回到等离子炉配料系统循环回收。气流温度降至 200~300℃, 穿过陶瓷滤芯进入二级陶瓷过滤器。

二级陶瓷过滤器的主要作用是吸附尾气中有毒的 SO_2 , 并进一步降低尾气的温度。经过一级陶瓷过滤器和管道的降温, 进入二级陶瓷过滤器的尾气含 SO_2 与 CO_2 , 主要污染物是 SO_2 。在二级陶瓷过滤器滤芯表面覆盖有熟石灰微粒, 在负压推动下, 尾气依次穿过熟石灰层和陶瓷滤芯, 酸性气体 SO_2 被熟石灰吸附, 经空气氧化, 最终形成 CaSO_4 。

从二级陶瓷过滤器出来的尾气通过烟囱排放到大气中。在抽风机和尾气排放口间安装有一个连续监测系统, 用于连续测量尾气中 SO_2 和 CO 的浓度。

尾气经上述处理, 排口温度约 120℃, 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 , 一氧化碳的日平均值小于 50 mg/m^3 , 二噁英及氧茂的日平均值小于 0.1 ng/m^3 , 可以直接排放。

3.3 等离子熔炼富集存在的问题

等离子熔炼富集铂族金属具有回收率高, 环境友好等优点, 但在实际生产应用中还存在一定的问题: 1) 等离子熔炼系统易损配件如高纯异形石墨坍塌、阴极头、等离子枪组件及特种耐火材料需求量大, 进口件价格昂贵, 供货周期长, 严重制约等离子熔炼系统的正常运行, 这些关键配件在以后的生产中力争实现国产化; 2) 目前得到的铁合金富集物中 Si、C 含量较高, 化学惰性, 不利于后续工艺, 在以后生产中还需继续优化熔炼工艺, 精确控制铁合金富集物中 Si、C 的含量, 以利于后续铂族金属的分离提纯。

4 结论

等离子熔炼技术已经应用于从二次资源中富集铂族金属, 铁是铂族金属的优良捕集剂, 采用等离子熔炼铁捕集技术从二次资源中回收铂族金属具有非常突出的优点:

- 1) 贵金属回收率高。铂、钯达到 98% 以上, 铑达到 97% 以上。
- 2) 环境友好。不产生废液, 熔炼渣可以作为建材使用, 尾气经过多级处理达到排放标准。
- 3) 物料适应性广。堇青石载体的汽车催化剂、氧化铝载体的化工催化剂以及其他复杂物料都可以处理。

参考文献:

- [1] DEEGAN D, BYRNE C. High value resource recovery from waste: What is being achieved today and the range of new applications for this technology[C]// USA: IPMI 36th International Precious Metals Conference, 2012.
- [2] 贺小塘. 从石油化工废催化剂中回收铂族金属的研究进展[J]. 贵金属, 2013, 34(S1): 35-41.
- [3] HE X T. Research progress of PGMs recovery from waste petrochemical catalyst[J]. Precious metals, 2013, 34(s1): 35-41.
- [3] BERNARDIS F L, GRANT R A. A review of methods of separation of the platinum-group metals through their

chloro-complexes[J]. *Reactive & functional polymers*, 2005, 65: 205-217.

[4] 韩守礼, 吴喜龙, 王欢, 等. 从汽车尾气废催化剂中回收铂族金属研究进展[J]. *矿冶*, 2010, 19(2): 80-83.
HAN S L, WU X L, WANG H, et al. Research progress on platinum group metals recovery from spent automobile catalyst[J]. *Mining & metallurgy*, 2010, 19(2): 80-83.

[5] 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 X T, GUO J M, WANG H, et al. Reviews of platinum group metals secondary resource and recycling industries in China[J]. *Precious metal*, 2013, 34(2): 82- 89.

[6] 陈景. 陈景文集[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2014.

[7] 山田耕司, 狄野正彦, 江泽信泰, 等. 回收铂族金属的方法和装置: CN1675385A[P]. 2005-09-28.

[8] 山田耕司, 田山健一, 江泽信泰, 等. 回收铂族元素的方法: CN1759194A[P]. 2006-04-12.

[9] CHRISYIAN HAGELUKEN. Umicore precious refining, the power of integration[R]. Umicore: Precious metals market report, 2004.

[10] BENSON M, BENNETT C R, HARRY J E, et al. The recovery mechanism of platinum group metals from catalytic converters in spent automotive systems[J]. *Resources, conservation and recycling*, 2000, 31: 1-7.

[11] SAVILLE J. Recovery of PGM's by plasma arc smelting[C]// USA: IPMI 9th International Precious Metals Conference, 1985: 157-167.

[12] MISHRA R K, REDDY R G. Pyrometallurgical processing and recovery of precious metals from autocatalysts using plasma arc smelting[C]// USA: IPMI 10th International Precious Metals Conference, 1986: 217-230.

[13] JIM ROBERT. PGMs recycled from spent auto catalyst at multimetco, Inc[C]//Hongkong: ISPM, 2001: 84-88.

[14] MISHRA R K. A review of platinum group metals recovery from automobile catalytic converters[C]// USA: IPMI 17th International Precious Metals Conference, 1993: 449-474.

[15] PIERS GRUMETT. Precious metal recovery from spent catalysts[J]. *Platinum metals review*, 2003, 47(4): 163-166.

[16] BOUSA M, KURILLA P, VESELY F. PGM catalysts treatment in plasma heated reactors[C]// USA: IPMI 32th International Precious Metals Conference, 2008.

[17] 马小波. 红土镍矿焙烧-还原熔炼生产镍铁的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.

[18] 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: CN201410332716.1[P]. 2014-07-14.

[19] 大卫·迪根, 蒂姆·约翰逊. 回收贵金属的等离子体方法和设备: CN200980152683.X[P]. 2009-11-24.

[20] 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: CN201410130744.5[P]. 2014-04-03.

本刊声明

凡本刊登载的文章, 将同时被中国知网、万方数据-数字化期刊群及维普中文科技期刊数据库等全文收录, 并供本刊授权和合作媒体使用, 本刊支付的稿酬已包含作者著作使用费。作者向本刊投稿, 即视为同意将文章编入以上数据库。

《贵金属》编辑部
2016年2月