

铜捕集法从失效汽车催化剂中回收铂、钯和铑的研究

赵家春, 崔浩, 保思敏, 童伟锋, 董海刚*

(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: 采用铜捕集法从失效汽车催化剂中回收铂族金属, 重点研究了 CaO/SiO₂ 质量比、捕集剂、熔炼温度和时间、以及还原剂对 Pt、Pd 和 Rh 回收率的影响。结果表明, 在 CaO/SiO₂=1.05, CuO 配比 35%~40%, 还原剂配比 6%, 熔炼温度 1400℃, 熔炼时间 5 h 的条件下, Pt、Pd 和 Rh 回收率分别为 98.2%、99.2%和 97.6%。

关键词: 有色金属冶金; 铂族金属; 铜捕集法; 失效汽车催化剂; 回收

中图分类号: TF837 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)01-0056-04

Recovery of Pt, Pd and Rh from Spent Auto Catalysts by Copper Collection Method

ZHAO Jiachun, CUI Hao, BAO Simin, TONG Weifeng, DONG Haigang*

(Kunming Institute of Precious Metals, State key Laboratory of Advanced Technology of Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: A copper collection method was used to recover platinum group metals from a spent auto catalysts. The influences of CaO/SiO₂ weight ratio, collection agent and reductant on Pt, Pd and Rh recoveries were studied. The recovery rates are 98.2%, 99.2% and 97.6% for Pt, Pd and Rh, respectively, when the collection condition is as follows: 1.05 of CaO/SiO₂ weight ratio, 35%~40% of CuO ratio, 6% of reductant ratio, 1400℃ of smelting temperature and 5 h of smelting time.

Key words: non-ferrous metallurgy; platinum group metal; copper collection method; spent auto catalyst; recovery

铂族金属(PGM)包括铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)、钌(Ru)、铱(Ir)和锇(Os)共 6 种元素。我国铂族金属矿产资源十分贫乏, 远景储量仅为 350 t, 但铂族金属年需求量超过 160 t^[1-2], 供需矛盾突出。汽车催化剂主要用来将尾气中的 CO、未燃尽的 CH_x 及 NO_x 转变为无毒的 CO₂、H₂O 和 N₂。目前在汽车中应用最广泛的是以堇青石为担体的蜂窝状催化剂, 铂族金属(主要是 Pt、Pd 和 Rh)以高活性、微粒状的金属颗粒涂覆在担体表面。截至 2016 年底, 我国汽车保有量达 1.94 亿辆, 80%左右的汽车安装了催化剂用来净化尾气^[3]。随着汽车催化剂使用寿命到达年限以及汽车的报废, 每年产生大量的失效汽车催化剂,

是最重要的铂族金属二次资源。铂族金属二次资源高效回收对解决我国铂族金属矿产资源匮乏、供需矛盾问题具有重要意义。

目前, 从失效汽车催化剂中回收铂族金属的主要工艺可分为湿法和火法工艺^[4-7]。湿法工艺一般是将 Pt、Pd 和 Rh 活性组分溶解而与担体分离, 主要包括常压氧化溶解法和加压氰化溶解法。由于催化剂使用过程中, 局部温度很高, Pd 和 Rh 被氧化形成 PdO 和 Rh₂O₃ 等难溶的氧化物, 采用湿法工艺很难完全溶解被包裹的铂族金属, 导致金属回收率低, 且废液、废气对环境污染严重等问题。火法工艺包括熔炼捕集法(铅捕集、铁捕集、铜捕集、铈捕集等)、

收稿日期: 2017-12-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(51504106); 云南省科技计划项目(2015DC001、2015FB204、2017FA030)。

第一作者: 赵家春, 男, 高级工程师, 研究方向: 贵金属冶金。E-mail: zhaojiacuh@ipm.com.cn;

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

氯化挥发法等, 部分金属捕集法在国外已经得到了工业应用^[8-9]。

本文在前期研究的基础上^[10], 以失效汽车催化剂为研究对象, 采用还原熔炼铜捕集法回收铂、钯和铑, 研究了 CaO/SiO_2 重量比、捕集剂氧化铜配比、熔炼温度、熔炼时间、还原剂配比等对 Pt、Pd 和 Rh 回收率的影响。

1 实验部分

实验所用原料为来自某企业收集的生产用失效汽车催化剂, 破碎至 1 mm 以下。其主要化学成分(质量分数)为 Pt 357.49 g/t, Pd 963.77 g/t, Rh 192.90 g/t, SiO_2 39.77%, Al_2O_3 35.44%, MgO 10.84%。实验所用捕集剂为氧化铜(CuO), 造渣剂为氧化钙(CaO)和二氧化硅(SiO_2), 还原剂为焦粉, 均为工业级原料。

具体实验方法: 取 100 g 失效汽车催化剂与捕集剂、还原剂、造渣剂按一定的比例充分混合(各种添加剂的比例均指相对于催化剂质量的外配质量比例), 置于坩埚中, 在电阻炉内在一定的温度下熔炼至指定时间。冷却后, 金属相与熔炼渣相分离, 获得金属相(Cu-PGM 合金)及熔炼渣相。收集熔炼渣, 称其重量, 取代表性熔炼渣样品分析其中 Pt、Pd 和 Rh 的含量, 计算各金属的回收率。

2 结果与讨论

2.1 CaO/SiO_2 对 Pt、Pd 和 Rh 回收率的影响

在捕集剂氧化铜配比 40%, 还原剂配比为 6%, 熔炼温度 1400℃, 熔炼保温时间 5 h 的条件下, 研究了 CaO/SiO_2 对 Pt、Pd 和 Rh 回收率的影响, 结果如图 1 所示。

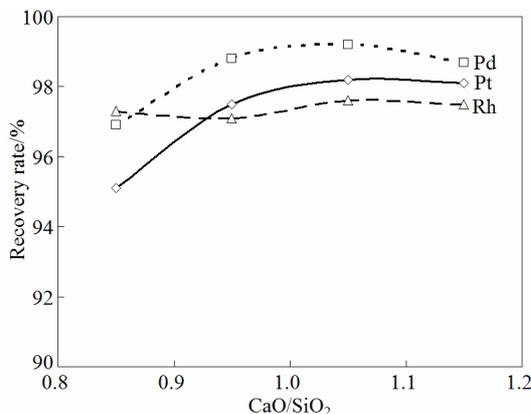


图 1 CaO/SiO_2 对 Pt、Pd 和 Rh 回收率的影响

Fig.1 Effect of CaO/SiO_2 on recovery rates of Pt, Pd and Rh

熔炼体系中 CaO 与 SiO_2 的质量比是根据原料中的 SiO_2 的含量, 再通过配加 CaO 、 SiO_2 来调节。由图 1 可见, 随着熔炼体系 CaO/SiO_2 的提高, Pt、Pd 和 Rh 回收率呈现逐渐升高的趋势。当 CaO/SiO_2 从 0.85 增加到 1.05 时, Pt、Pd 和 Rh 回收率提高了 2~3 个百分点, 分别达到了 98.2%, 99.2%, 97.6%; 继续提高 CaO/SiO_2 到 1.15 时, Pt、Pd、Rh 回收率变化不大, 甚至略有降低的趋势。 CaO 能够破坏 SiO_2 的硅氧键, 通过增加 CaO 的比例, 使化学键断裂, 有利于降低粘度, 使得 Pt、Pd 和 Rh 回收率提高; 但 CaO/SiO_2 比值过高, 熔炼渣量增加, 金属相与熔炼渣分离过程中, Pt、Pd 和 Rh 在熔炼渣中的夹杂量增加, 回收率降低。综合实验结果, 控制 CaO/SiO_2 质量比 1.05 为宜。

2.2 捕集剂配比对 Pt、Pd 和 Rh 回收率的影响

在 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.05$, 还原剂配比为 6%, 熔炼温度 1400℃, 熔炼保温时间 5 h 的条件下, 研究了捕集剂氧化铜配比对 Pt、Pd 和 Rh 回收率的影响, 结果如图 2 所示。

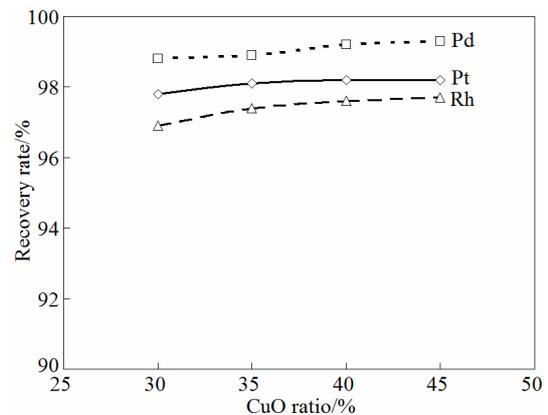


图 2 CuO 配比对 Pt、Pd 和 Rh 回收率的影响

Fig.2 Effect of CuO ratio on recovery rates of Pt, Pd and Rh

由图 2 可见, 随着 CuO 配比的增加, Pt、Pd 和 Rh 回收率逐渐升高。当 CuO 配比从 30% 增加到 35% 时, Pt、Pd 和 Rh 回收率增加了 2~3 个百分点, 达到 98% 左右。继续提高 CuO 配比, Pt、Pd 和 Rh 回收率提高幅度不大。这主要是由于 CuO 配比低, 还原熔炼过程生成的金属铜量少, 对铂族金属的捕集效果较差, 导致 Pt、Pd 和 Rh 回收率低; CuO 配比过高, 熔炼后所得金属铜的量增加, 在 Pt、Pd 和 Rh 总量一定的情况下, 形成的 Cu-PGM 合金中的 Pt、Pd 和 Rh 含量降低, 不利于后续铂族金属的精炼。因此, 捕集剂 CuO 配比以 40% 为宜。

2.3 还原剂比对 Pt、Pd 和 Rh 回收率的影响

在 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.05$, 捕集剂氧化铜配比 40%, 熔炼温度 1400°C , 熔炼保温时间 5 h 的条件下, 研究了还原剂焦粉比对 Pt、Pd 和 Rh 回收率的影响, 结果如图 3 所示。

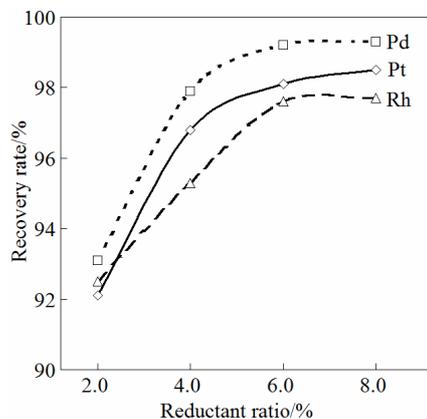


图 3 还原比对 Pt、Pd 和 Rh 回收率的影响

Fig.3 Effect of reductant ratios on recovery rates of Pt, Pd and Rh

由图 3 可见, 随着还原剂配比的增加, Pt、Pd 和 Rh 回收率均有所增加。当还原剂配比从 2% 提高到 6%, Pt、Pd 和 Rh 回收率均增加了 5~6 个百分点, 回收率分别达到 98.2%、99.2% 和 97.6%。还原剂配比过低, 不足以将捕集剂氧化铜完全还原为金属铜, 影响了金属铜对 Pt、Pd 和 Rh 的捕集效果, 导致 Pt、Pd 和 Rh 回收率较低。

2.4 熔炼温度对 Pt、Pd 和 Rh 回收率的影响

在 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.05$, 捕集剂氧化铜配比 40%, 还原剂配比 6%, 熔炼保温时间 5 h 的条件下, 研究了熔炼温度对 Pt、Pd 和 Rh 回收率的影响, 结果如图 4 所示。

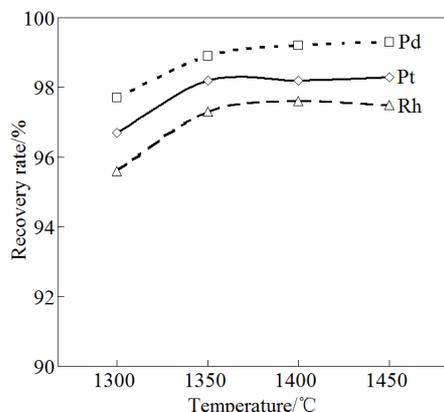


图 4 熔炼温度对 Pt、Pd 和 Rh 回收率的影响

Fig.4 Effect of smelting temperature on recovery rates of Pt, Pd and Rh

由图 4 可见, 随着熔炼温度的升高, Pt、Pd 和 Rh 的回收率逐渐升高并保持稳定。熔炼温度由 1300°C 提高到 1350°C , Pt、Pd 和 Rh 的回收率提高了 2 个百分点左右; 1400°C 之后继续升高熔炼温度, Pt、Pd 和 Rh 回收率略有提高, 但幅度不大。熔炼温度低, 熔炼渣的粘度大, 金属相与渣相的分离效果差, 导致 Pt、Pd 和 Rh 的回收率低。因此, 熔炼温度以 1400°C 为宜。

2.5 熔炼时间对 Pt、Pd 和 Rh 回收率的影响

在 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.05$, 捕集剂氧化铜配比 40%, 还原剂配比 6%, 熔炼温度 1400°C 的条件下, 研究了熔炼时间对 Pt、Pd 和 Rh 回收率的影响, 结果如图 5 所示。

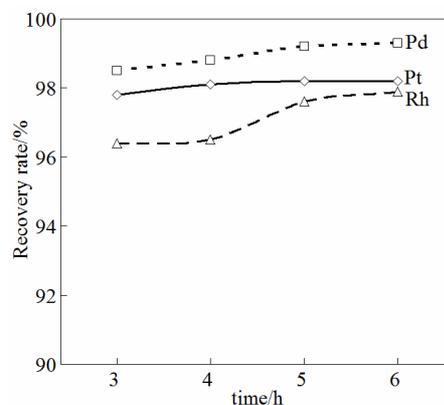


图 5 熔炼时间对 Pt、Pd 和 Rh 回收率的影响

Fig.5 Effect of smelting time on recovery rates of Pt, Pd and Rh

由图 5 可见, 随着熔炼时间的延长, Pt、Pd 和 Rh 的回收率逐渐升高, 并保持稳定。当熔炼保温时间为 5 h 时, Pt、Pd 和 Rh 的回收率分别为 98.2%、99.2%、97.6%。熔炼保温时间过短, 金属相来不及完全沉降, 与熔炼渣的分离效果差, 导致 Pt、Pd 和 Rh 回收率低; 过长的保温时间, 不但增加了能耗, 且对 Pt、Pd 和 Rh 回收率的影响不明显, 熔炼时间以 5 h 为宜。

3 结论

采用铜捕集法从失效汽车催化剂中回收铂族金属, 随着 CaO/SiO_2 质量比的增大、捕集剂配比和还原剂配比的提高、熔炼温度的升高和熔炼的时间延长, Pt、Pd 和 Rh 的回收率逐渐升高, 至一定值后趋于稳定。在 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.05$, 捕集剂配比 35%~40%, 还原剂配比 6%, 熔炼温度 1400°C , 熔炼时间 5 h 的条件下, Pt、Pd 和 Rh 回收率分别为 98.2%、99.2% 和 97.6%。

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: 1-9.
LIU S J. Metallurgy of platinum group metals[M]. Changsha: Central South University Press, 2013: 1-9.
- [2] JOHNSON M. Platinum 2013[R]. Royston: Johnson Matthey Company, 2013.
- [3] 佚名. 2016 全国城市汽车保有量排名榜[EB/OL]. (2017-03-27) [2017-12-25]. http://www.sohu.com/a/130443120_180520.
Anon. 2016 national urban car ownership leader board[EB/OL]. (2017-03-27) [2017-12-25]. http://www.sohu.com/a/130443120_180520.
- [4] AGNIESZKA F, MARIOLA S. The possibilities of reusing the ceramic carriers coming from used Auto catalytic converters [J]. Advances in ceramic science and engineering, 2013, 2(2): 55-63.
- [5] 董海刚, 赵家春, 陈家林, 等. 固态还原铁捕集法回收铂族金属二次资源[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(10): 2692-2697.
DONG H G, ZHAO J C, CHEN J L, et al. Recovery of platinum group metal secondary resource by iron trapping method based on solid state[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2014, 24(10): 2692-2697.
- [6] DONG H, ZHAO J, CHEN J, et al Recovery of platinum group metals from spent catalysts: A review[J]. International journal of mineral processing, 2015, 145: 108-113.
- [7] 汪云华, 吴晓峰, 童伟锋. 铂族金属催化剂回收技术及发展动态[J]. 贵金属, 2011, 32(1): 76-82.
WANG Y H, WU X F, TONG W F. Present research status and developments in recycling technology of renewable resources of platinum group metals[J]. Precious metals, 2011, 32(1): 76-82.
- [8] HAGELÜKEN C. Umicore precious refining - the power of integration[R]. Precious Metals Market Report, Umicore AG & Co. KG, Belgium, 2004: 10-11.
- [9] 贺小塘, 李勇, 吴喜龙, 等. 等离子熔炼技术富集铂族金属工艺初探[J]. 贵金属, 2016, 37(1): 1-5.
HE X T, LI Y, WU X L, et al. Study on the process of enrichment platinum group metals by plasma melting technology[J]. Precious metals, 2016, 37(1): 1-5.
- [10] 董海刚, 陈家林, 赵家春, 等. 基于铜捕集回收铂族金属的方法: CN201510235965.3[P]. 2015-05-11.
DONG H G, CHEN J L, ZHAO J C, et al. Method on recovering platinum group metals based on copper collection. CN201510235965.3[P]. 2015-05-11.