含铂族金属硅铁合金熔炼脱硅预处理工艺研究

李 勇，刘 文，王 欢*，姚 禹，宁显雄，陈明军，姚艳波，张天环
(贵研资源(易门)有限公司，云南 玉溪 651100)

摘 要：失效汽车尾气催化剂经等离子熔炼后得到富集了铂族金属的硅铁合金，其硅含量高，难以酸溶除铁。采用熔炼法对其进行脱硅预处理研究，得到最优条件为：氧化剂 Fe_2O_3 用量为理论用量的 1.4 倍、造渣剂 CaO 用量为原料量的 20%，经 1600℃熔炼 120 min，物料中硅的去除率达到 95%，物料中硅含量由 10%降低至 0.5%。经过脱硅预处理后物料主体为单质铁，易于酸溶除铁，有利于精炼回收铂族金属。

关键词：铂族金属；硅铁合金；熔炼；预处理
中图分类号：TF833 **文献标识码：**A **文章编号：**1004-0676(2021)02-0032-05

Study on the pretreatment process of smelting desiliconization of Si-Fe alloy containing platinum group metals

LI Yong, LIU Wen, WANG Huan*, YAO Yu, NING Xian-xiong, CHEN Ming-jun, YAO Yan-bo, ZHANG Tian-huan
(Sino-Platinum Metals Resources (Yimen) Co. Ltd., Yuxi 651100, Yunnan, China)

Abstract: Spent automobile exhaust catalysts were smelted by a plasma smelting method to obtain ferrosilicon alloys which enrich with platinum group metals. It is difficult to remove iron in Si-Fe alloys by an acid dissolution method due to their high silicon content. The Si-Fe alloys were studied by a desiliconization pretreatment smelting method. The optimum conditions are as follows: the dosage of oxidant Fe_2O_3 is 1.4 times of the theoretical dosage, and the dosage of slagging agent CaO is 20% of the raw material, and smelting at 1600℃ for 120 min. Under the optimal conditions, the removal rate of silicon in the material reached 95%, and the silicon content in the material was reduced to 0.5% from 10%. And the principal component was elemental iron which is easy to dissolve and refine.

Key words: platinum group metals; Si-Fe alloy; smelting; pretreatment

作为“战略储备金属”的铂族金属矿产资源高度集中在南非、俄罗斯、加拿大、美国 (4 国总量占全世界的 99%)等国。我国铂族金属矿产资源十分匮乏，远景储量不到 350 t，占世界工业总储量的 0.77%，远景储量的 0.44%[1-2]。2008 年开始，世界铂族金属矿山每年产量约为 400 t[3]，我国铂族金属矿山年产量不到 3 t[4]，仅占世界产量的 0.75%。由于铂族金属对汽车尾气特有的净化能力，全球铂族金属 60%以上都用于汽车尾气净化行业[5-6]，未来汽车产销量仍将继续增长，铂族金属的用量将不断增加。

汽车尾气催化剂多是以堇青石为载体的蜂窝状催化剂，湿法处理这种汽车尾气废催化剂一般都是将铂族金属活性组分溶解，按照浸出压力可以分为加压选择性浸出法[7-10]和常压选择性浸出法[11-15]，但湿法工艺总体存在回收率较低，废水量较大等问题，实际生产应用较少。目前更多研究倾向用火法工艺富集汽车尾气废催化剂中的铂族金属。

火法工艺利用熔融状态的铅、铜、铁、镍等捕

收稿日期：2020-10-12
基金项目：云南省科技人才和平台计划项目(2018HB112)；云南省重大科技专项(2018ZE001)；固废资源化专项(2019YFC1907505)
第一作者：李 勇，男，副研究员，研究方向：贵金属冶金及金属材料。E-mail：8299262@qq.com
*通讯作者：王 欢，男，高级工程师，研究方向：贵金属冶金技术研究及应用。E-mail；75512702@qq.com

集金属或利用硫化铜、硫化镍、硫化铁对铂族金属具有特殊的亲合力实现铂族金属的转移和富集[16]。火法工艺中还有采用金属蒸气[17-18]对失效汽车尾气催化剂中铂族金属进行处理的研究。很多国际知名的贵金属公司都采用火法富集失效汽车尾气催化剂中的铂族金属。目前世界上失效汽车尾气催化剂中铂族金属的熔炼富集最为先进的工艺为铁捕集和铜捕集[19-23]，并且这 2 种工艺在国外已经有应用实例。英国庄信万丰(Johnson Matthey)和德国贺利氏(Hereaus)采用电弧炉铁捕集熔炼技术；比利时优美科(Umicore)采用硫化铜捕集，以产能很大的艾萨炉熔炼；日本田中(Tanaka)贵金属公司采用铜捕集熔炼技术。但是各国对其技术保密程度较高，未见详细报道。

作者所在课题组[24-25]前期采用等离子熔炼铁捕集工艺进行失效汽车尾气催化剂中铂族金属的富集研究。等离子熔炼工艺具有熔炼温度高，辅料量加入小，熔炼效率高等优点。但是因熔炼温度过高，使得原料中部分 SiO_2 在熔炼过程中被还原为单质硅，和铁一起形成了硅铁(Si-Fe)合金，难以酸溶除铁；同时因 Si 的存在，酸溶过滤性很差，不利于后期精炼。为此，本文针对等离子熔炼含铂族金属硅铁合金含硅量高的问题，进行熔炼脱硅研究。

1　实验部分

1.1　原料

所用原料为失效汽车尾气催化剂经过等离子熔炼富集后产生的铁合金。其成分分析(铂、钯、铑为 ICP-AES 测定值，其余元素采用 XRF 法测定)列于表 1。

表 1　含铂族金属铁合金成分表(质量分数)

Tab.1 Composition (mass fraction) of refining residue of alloy /%

编号	Fe	Si	Cr	Ni	Pt	Pd	Rh
1#	84	9.6	0.9	1.1	0.86	3.87	0.58
2#	83	9.5	1	1.5	0.82	3.13	0.59
3#	81	11	1.2	1.5	0.80	3.72	0.56
平均	82.7	10.0	1.0	1.4	0.83	3.57	0.58

由表 1 可以看出，等离子熔炼铁合金中，有价成分为铂、钯、铑，总含量约 5%，主体成分为铁，含量 81%~84%，平均 82.7%，还含有少量的金属铬和镍；有害成分主要为硅，含量为 9.5%~11%，平均 10%，硅的存在导致了合金难以酸溶和过滤。

1.2　实验原理

等离子熔炼铁合金熔炼脱硅的原理为，在高温条件下，合金中的硅和氧化剂反应生成 SiO_2，在有造渣剂 CaO 存在的情况下，形成渣相 $CaSiO_3$ 除去：

$$3Si+2Fe_2O_3==3SiO_2+4Fe \quad (1)$$

$$SiO_2+CaO==CaSiO_3 \quad (2)$$

1.3　实验方法

取等离子熔炼合金 1 kg 放入高纯石墨坩埚中，于中频炉或高温炉内加热熔融，同时加入氧化剂和造渣剂，在一定温度下反应一段时间后，进行渣相和金属相的分离并称重，得到脱硅产品和脱硅渣，分别称重及取样分析，并根据重量和含量进行数据计算。工艺流程如下：

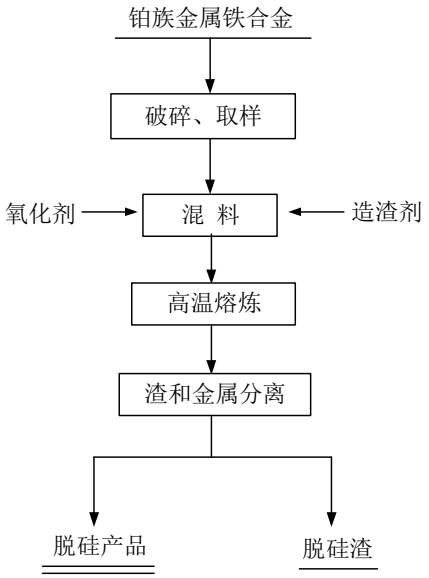

图 1　铂族金属铁合金脱硅工艺流程

Fig.1 Flow chart of remove silicon from Si-Fe alloy containing PGMs by smelting

2　结果与讨论

2.1　氧化剂的选择

选择熔炼温度 1550℃，熔炼时间 90 min，氧化剂采用 Fe_2O_3 用量为铁合金中硅总量的 1.0 倍，或者为工业氧气(在铁合金熔融状态下使用石英管进行吹氧)。

Fe_2O_3 和氧化剂氧气的对比试验中，当使用 Fe_2O_3 作为氧化剂时，Si 含量由 10%降低至 6.2%，而采用铁合金熔融状态下鼓氧气时 50 min 时，Si 含量由 10%降低至 6%，说明氧化剂采用 Fe_2O_3 或氧气时，都可以使铁合金中的硅降低，并且效果相当。但在实际过程中发现，因实验条件限制，在熔融过

程中吹氧容易导致熔体喷溅、石英吹氧管消耗，操作难度较大，同时存在着一定的安全隐患。因此，实验确定采用 Fe_2O_3 作为熔炼氧化剂。同时因不需吹氧，后期实验可在更易控温的高温熔炼炉内进行。

2.2 氧化剂用量对脱硅的影响

氧化脱硅的主要原理是氧化剂和熔体中的 Si 反应，生成 SiO_2，并和加入的 CaO 等形成渣被除去。控制反应温度 1550℃、反应时间 90 min，CaO 用量为物料量的 15%，考察 Fe_2O_3 用量对脱硅率的影响，结果如图 2 所示。由图 2 可以看出，随着 Fe_2O_3 用量的增大，脱硅率持续增大，但当 Fe_2O_3 用量为理论量的 1 倍时，其脱硅率仅为 38%(经过处理后，原料中硅含量由 10%降低至 6.2%)，当增大 Fe_2O_3 用量至理论量的 1.4 倍时，其脱硅率达到 72.2%，即处理后物料中硅含量降低至 2%左右。综合考虑，确定 Fe_2O_3 用量为理论用量的 1.4 倍。

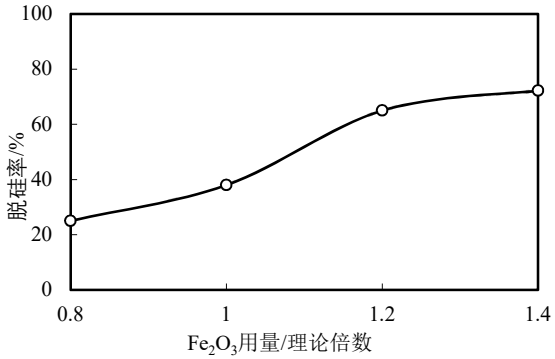

图 2 Fe_2O_3 用量对脱硅率的影响

Fig.2 Effect of Fe_2O_3 dosage on removal rate of silicon

2.3 熔炼温度对脱硅率的影响

选取反应时间 90 min、Fe_2O_3 的用量为理论用量的 1.4 倍、造渣剂 CaO 的用量为物料量的 15%，考察不同反应温度对脱硅率的影响，结果见图 3。由图 3 可以看出，熔炼温度为 1450 及 1500℃时，物料中硅的去除率都低于 50%，其原因在于温度过低，导致物料熔融效果不佳，熔体内硅的氧化反应难以进行。当升高温度至 1600℃时，硅去除率为 88.5%，继续提高熔炼温度，硅的去除率趋于平缓，因此确定熔炼温度为 1600℃。

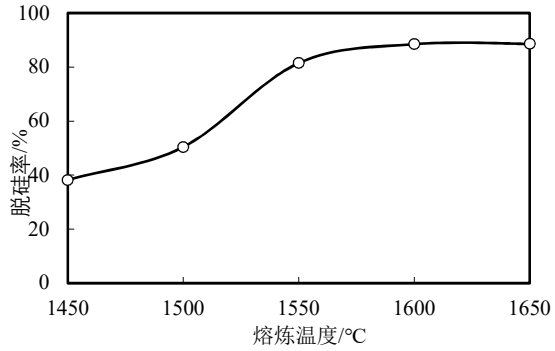

图 3 熔炼温度对脱硅率的影响

Fig.3 Effect of temperature on removal rate of silicon

2.4 熔炼时间对脱硅率的影响

选取熔炼温度 1600℃、Fe_3O_4 用量为理论用量的 1.4 倍、造渣剂 CaO 用量为物料量的 15%，考察不同反应时间对脱硅率的影响，结果如图 4 所示。由图 4 可以看出，熔炼时间为 60 min 时，脱硅率较低，仅约 50%；随着反应时间增长，脱硅率急剧增大，时间为 120 min 时，脱硅率约为 93.3%，继续延长时间，脱硅率增长缓慢，考虑到能耗等综合因素，确定脱硅反应时间为 120 min。

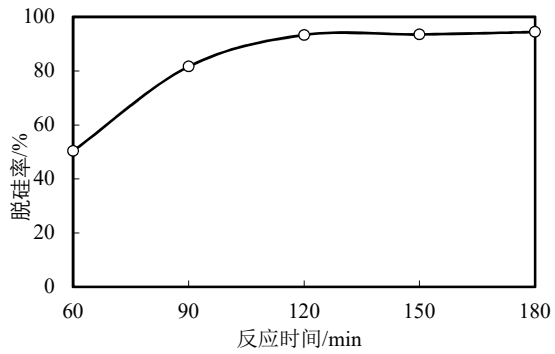

图 4 脱硅反应时间对脱硅率的影响

Fig.4 Effect of reaction time on removal rate of silicon

2.5 造渣剂用量对脱硅率的影响

选取熔炼温度 1600℃、Fe_2O_3 用量为理论用量的 1.4 倍、熔炼时间 120 min，改变造渣剂 CaO 用量，考察其对脱硅率的影响，结果如图 5 所示。由图 5 可以看出，造渣剂 CaO 用量为 20%时，脱硅率最高，为 95%，当 CaO 用量增大时，脱硅率反而下降，其原因是过多的 CaO 导致熔体粘稠，不利于脱硅反应的发生。因此确定造渣剂 CaO 用量为物料量的 20%。

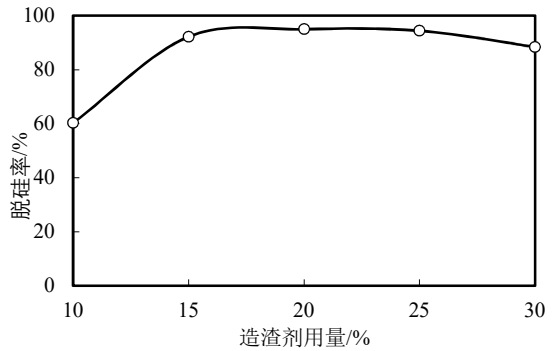

图 5 造渣剂用量对脱硅率的影响

Fig.5 Effect of slagging agent on removal rate of silicon

2.6 实验结果

综上，通过条件试验，确定铂族金属铁合金脱硅最佳工艺为：氧化剂选用 Fe_2O_3，其用量为理论用量的 1.4 倍、造渣剂 CaO 用量为原料量的 20%、熔炼温度 1600℃、熔炼时间 120 min，在此条件下，物料中硅的去除率可达到 95%，即硅含量由 10%降低至 0.5%。

含铂族金属铁合金的原料及脱硅产物的 XRD 图谱如图 6 所示。由图 6(a)可以看出，原料中的铁除了以单质铁存在外，还和硅一起形成了 Si-Fe 合金，其主要物相为 Fe_3Si 和 Fe_5Si_3，硅和铁形成的物相使得酸溶除铁的难度变大。由图 6(b)可以看出主体为硅铁固溶体经过氧化脱硅后得到的产物主体为单质铁，易被酸溶。

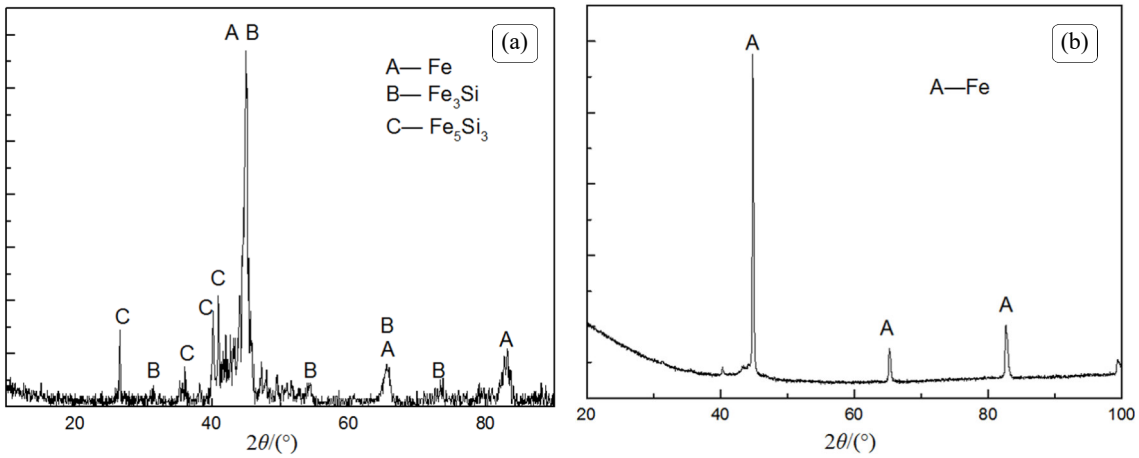

图 6 硅铁合金及脱硅前(a)后(b)的 XRD 图谱

Fig.6 The XRD pattern of the Si-Fe alloy before (a) and after (b) desilication

3 结论

含铂族金属铁合金中含有 10%左右的 Si，Si 和 Fe 形成了硅铁固溶体 Fe_3Si 和 Fe_5Si_3，导致难以用湿法工艺进行溶解除铁。通过实验研究熔炼法脱除硅铁合金中硅的最佳工艺为：氧化剂 Fe_2O_3 用量为理论用量的 1.4 倍，造渣剂 CaO 用量为原料量的 20%，在 1600℃熔炼 120 min。在最佳工艺条件下，物料中硅的去除率达到 95%，含硅量由 10%降低至 0.5%。经过氧化除硅后，含铂族金属硅铁合金主体转变为单质铁，易于酸溶除铁和精炼工序的进行。

参考文献：

[1] 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 Metals, 2013, 34(2): 82-89.

[2] GUO J M, HE X T, WANG H, et al. Reviews of metallurgical technology to recovery platinum group metals from secondary resource in China[J]. Precious Metals, 2012, 33(S1): 18-23.

[3] 董海刚, 汪云华, 范兴祥, 等. 近年全球铂族金属资源及铂、钯、铑供需状况浅析[J]. 资源与产业, 2012, 14(2): 138-142.
DONG H G, WANG Y H, FAN X X, et al. Global supply-demand status of platinum group metals resource and Pt, Pd and Rh[J]. Resources & Industries, 2012, 14(2): 138-142.

[4] 王永录. 废汽车催化剂中铂族金属的回收利用[J]. 贵金属, 2010, 31(4): 55-64.
WANG Y L. Recovery and utilization of platinum group metals from waste auto catalysts[J]. Precious Metals, 2010, 31(4): 55-64.

[5] 韩守礼, 吴喜龙, 王欢, 等. 从汽车尾气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 and Metallurgy, 2010, 19(2): 80-83.

[6] 薛虎, 董海刚, 赵家春. 等. 从失效汽车尾气催化剂中回收铂族金属研究进展[J]. 贵金属, 2019, 40(3): 76-83.
XUE H, DONG H G, ZHAO J C, et al. Research progress in recovery of platinum group metals from spent automotive exhaust catalysts[J]. Precious Metals, 2019, 40(3): 76-83.

[7] SHIN D Y, PARK J Y, JEONG J K, et al. A biological cyanide production and accumulation system and the recovery of platinum-group metals from spent automotive catalysts by biogenic cyanide[J]. Hydrometallurgy, 2015, 158: 10-18.

[8] DESMOND D P. High-temperature cyanide leaching of platinum group metals from automobile catalysts-laboratory test[R]. Bureau of Mines, USA, 1991.

[9] 黄昆, 陈景, 陈奕然, 等. 加压碱浸处理氰化浸出法回收汽车废催化剂中的贵金属[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(2): 363-369.
HUANG K, CHEN J, CHEN Y R, et al. Recovery of precious metals from spent auto-catalysts by method of pressure alkaline treatment-cyanide leaching[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(2): 363-369.

[10] 黄昆, 陈景. 失效汽车催化剂中铂族金属的加压氰化浸出[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(6): 1559-1564.
HUANG K, CHEN J. Pressure cyanide leaching of platinum-group metals from spent auto-catalysts[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(6): 1559-1564.

[11] JIMENEZ D, ABERASTURI D E, PINEDO R, et al. Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters[J]. Minerals Engineering, 2011, 24: 505-513.

[12] PATEL A, DAWSON R. Recovery of platinum group metal value via potassium iodide leaching[J]. Hydro- metallurgy, 2015, 157: 219-225

[13] GANDHI M R. Selective extraction of Pd(II) ions from automotive catalyst residue in Cl media by O-thiocarbamoyl-functionalized thiacalix[n]arenes[J]. Hydrometallurgy, 2015, 151: 133-140.

[14] KRISHAN K S, RITESH R, AMRITA D, et al. Separation and recovery of palladium from spent automobile catalyst dissolver solution using dithiodiglycolamide encapsulated polymeric beads[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3: 95-103.

[15] JIN Y L, RAJU B, KUMAR B N, et al. Solvent extraction separation and recovery of palladium and platinum from chloride leach liquors of spent automobile catalyst[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 73(2): 213-218.

[16] 管有祥, 徐光, 王应进, 等. 用金作保护剂铅试金富集汽车尾气净化催化剂中铂钯铑的研究[J]. 贵金属, 2011, 32(2): 67-71.
GUAN Y X, XU G, WANG Y J, et al. Study on gold as protective reagent for enrichment Pt, Pd and Rh by lead assaying for automobile exhaust- purifying catalysts[J]. Precious Metals, 2011, 32(2): 67-71.

[17] HIDEAKI S, MASAFUMI M. Zn-vapor pretreatment for acid leaching of platinum group metals from automotive catalytic converters[J]. Hydrometallurgy, 2014(147/148): 59-67.

[18] YOSHIHIRO K, TORU H O, MASAFUMI M. Metal vapor treatment for enhancing the dissolution of platinum group metals from automotive catalyst scrap[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2004, 35: 817-824.

[19] SATERNUSM, FORNALCZYKA. Analysis of platinum content in used auto catalytic converter carriers and the possibility of its recovery[J]. Archives of Metallugy and Materials, 2014, 59: 557-564.

[20] FORNALCZYK A, SATERNUS M. Catalytic converters as a source of platinum[J]. Metalurgija, 2011, 50(4): 261-264.

[21] FORNALCZYK A. Industrial catalysts as a source of valuable metals[J]. Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2012, 55(2): 864-869.

[22] SATERNUS M, FORNALCZYK A, WILLNER J. Production of platinum from primary and secondary materials - A review[C]. Metal 2015, Brno, Czech Republic, EU, 2015.

[23] NAGAI K, KUMAKURA H, YANAI S, et al. Recovery of platinum group metals using Perovskite-type oxide[M]. John Wiley & Sons, Inc, 2015: 101-104.

[24] 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.

[25] 刘伟, 李勇, 刘文, 等. 等离子熔炼富集物 Fe-PGM 合金的取样方法研究[J]. 贵金属, 2016, 37(2): 57-60.
LIU W, LI Y, LIU W, et al. Study on sample preparation and sampling method for analysis of plasma smelting Fe-PGM alloy[J]. Precious Metals, 2016, 37(2): 57-60.