

失效汽车尾气催化剂中贵金属的火法富集简述

胡 通, 董亭义, 郝海英, 付丰年, 江丹平, 吕保国

(有研亿金新材料有限公司 北京翠铂林有色金属技术开发中心有限公司, 北京 102200)

摘要: 根据目前贵金属应用前景、市场行情, 从失效汽车催化剂中回收贵金属具有迫切性及必要性。综合考虑经济成本、回收效率、环保、安全、工艺成熟度以及可靠性, 目前从失效汽车催化剂中回收贵金属主要采用火法富集、湿法精制提纯的工艺路线来展开。本文主要分析了采用火法冶金从失效汽车尾气催化剂中回收贵金属工艺的优缺点, 并展望了在铂族金属回收领域中经济环保、且有利于工业化的工艺技术。

关键词: 失效汽车尾气催化剂; 火法冶金; 铂族金属; 回收

中图分类号: TF83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)S1-0046-04

A review on the enriching and recycling processes of PGMs from spent auto-catalysts by pyrometallurgy

HU Tong, DONG Tingyi, HAO Haiying, FU Fengnian, JIANG Danping, LÜ Baoguo
(GRIKIN Advanced Material Co. Ltd., Beijing Trillion Metals Co. Ltd., Beijing 102200, China)

Abstract: According to the promising application and market condition of precious metals, it is urgent and necessary to recover precious metals from spent auto-catalysts. Considering the economic cost, recovery efficiency, environmental protection, safety, maturity and reliability of process, the recovery of precious metals from spent auto-catalysts is mainly carried out by the route of pyrometallurgy and hydrometallurgy techniques. This paper analyzes the advantages and disadvantages of the process of recovering precious metals from spent auto-catalysts by pyrometallurgy, and looks forward to the process technology that is economical, environmental friendly and conducive to industrialization in the field of platinum group metals recovery.

Key words: spent auto-catalysts; pyrometallurgy; platinum group metals (PGMs); recovery

铂族金属(Pt、Pd、Os、Ir、Ru、Rh)以高温抗氧化性能强、电热性稳定优异、催化活性好的特性, 广泛应用于汽车、化工、电器电子等领域, 尤其在催化行业所制备的催化剂具有抗烧结、抗积碳、高选择性的优异表现^[1]。我国目前处于探究能源变革以及新材料研发的新阶段, 新的技术要求必定引起新的材料需求, 新型催化剂的研发以及新的适用场景同样会带来贵金属的需求。

根据中国地质调查局发展研究中心报道^[2], 截止到2030年铂族金属需求会一直增长(其中Pt达到

112 t, Pd达到117 t, Rh达到10 t)。相比于铂族金属的优异性能和迫切需求, 全球铂族金属资源分布不均, 主要集中在南非、俄罗斯、北美、津巴布韦等国家, 我国资源保有量匮乏, 仅占全球铂族金属储量的0.024%。而反观我国铂族金属日益增长的年消费量, 有必要加强我国铂族金属二次资源综合利用, 从政策上扶持铂族二次资源回收。

我国铂族金属二次资源回收处于高速发展阶段, 特别是失效汽车尾气催化剂, 因为长期潜在的不确定性因素, 加之汽车需求增长且未来随着新能

收稿日期: 2022-08-31

基金项目: 北京市科学技术委员会项目(No.Z201100004320015)

第一作者: 胡 通, 男, 硕士, 助理工程师; 研究方向: 贵金属材料研究开发; E-mail: hutong156158@163.com

源汽车兴起而被大量报废,被认为是最有前景的铂族金属资源。从二次资源中回收铂族金属(PGMs)的工作已经从环境和经济角度引起了全世界的关注,失效汽车尾气催化剂中回收贵金属是具有市场前景的行业。

从失效汽车尾气催化剂中回收贵金属一般采用火法冶金和湿法冶金的方法。尽管湿法冶金成本低,得到了广泛的研究,但湿法冶金路线上基本采用溶剂浸出,使用无机酸(如 HCl、HNO₃ 和 H₂SO₄)作为常用浸出剂, H₂O₂、Cl₂、NaClO₃ 和 NaClO 等作为氧化剂。湿法浸出的 H⁺离子浓度高、载体溶解量大、酸雾严重,根据不同工艺采用的试剂不同也会面临有毒气体排放、王水和氰化物等有毒有害物质排放。

与湿法冶金工艺相比,火法冶金路线在环保方面显示出优越性,具有工艺效率高、处理规模大、成本低等优点。火法富集一般将失效汽车尾气催化剂研磨粉与捕集剂(Fe、Cu、Ni₃S₂等)、还原剂(碳粉等)、造渣剂配比混合进行熔炼,去除熔渣分离得到富含贵金属的合金,铂族金属富集在金属相中,后续通过电解、酸溶解进行后续富集。在火法富集过程中,二次资源与捕收剂、还原剂和助熔剂混合,混合介质在高温炉中熔化,如电弧炉、等离子体炉、感应炉等。用于富集过程的助熔剂和捕集剂的选择和配比是最重要的参数,关系到熔炼过程中熔炼温度、捕集效率,最终应确保节约成本,提高回收率,减少渣量。然而目前尚未提出炉渣设计的具体理论支撑。本文主要探讨绿色、环保、适宜工业化的火法富集回收方法。

1 失效汽车尾气催化剂的表征及预处理

前处理工序一般分为:收集,研磨,检测,混料,熔炼。为调配催化剂的活性位点、增强铂族金属与载体的结合力,通常会在催化剂制备过程添加、掺杂其他稀有金属或碱金属等,造成失效汽车尾气催化剂载体成分略有差异,样品均匀性、载体材料类型、贵金属和其他金属负载量不同则原料处理工艺不尽相同,对相应失效汽车尾气催化剂进行检测及表征,通过 ICP-OES、XRD、TG-DSC、SEM、EDS 分析失效旧催化剂中贵金属的含量、颗粒尺寸、形貌、分布等等^[3],掌控失效催化剂的成分、含量有利于后期铂族金属清洁、高效回收工艺的开发。

Bahaloo-Horeh 等^[4]对失效催化剂中组成化学元素种类及含量做了细致的分析失效,汽车尾气催

化剂(SACs)主要由载体、涂层、活性组分组成,载体堇青石主要为 2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂ 或 2FeO₂·Al₂O₃·5SiO₂。ICP-OES 测试表明催化剂中 Pt 含量为 520 g/t,金属 Pd 为 1220 g/t, Rh 金属含量为 180 g/t。利用 XPS 对失效旧催化剂化学状态和化学组成进行分析, Pd 和 Rh 主要以金属单质形式存在。失效汽车尾气催化剂主要元素包括黑色金属(Fe、Ni)、有色金属(Al、Ti、Zn、Cu)、稀土元素(Ce、Ba、Zr、La)和贵金属(Pt、Pd、Rh)。

在分离铂族金属前需进行粉碎预处理,后续需根据样品类型进行热预处理、氢预处理、超声波预处理等等。热预处理是将失效催化剂在氧气、氮气或氢气环境下加热以去除非目标元素,例如碳氢化合物;采用微波加热预处理失效催化剂,可提高铂族金属的浸出率;氢气预处理用于还原铂族金属使其以稳定金属形式存在,以增强在相应试剂中的溶解;超声波预处理用于辅助去除失效催化剂当中非目标金属(如钛、铁、镍、钴、银、铬、锰、铜和锌)^[5]。

2 火法富集

火法熔炼广泛应用于富集回收铂族金属,具有回收率高的优点。火法富集通常包括焚烧、熔炼、造渣、烧结、熔化过程。失效汽车尾气催化剂研磨粉根据表征测试结果中成分含量添加捕集剂、还原剂、造渣剂,然后在熔炼炉内冶炼,在高温熔炼条件下进行^[6]。

2.1 火法富集用捕集剂、还原剂、造渣剂

在选择捕集剂时,需要考虑熔点、互溶性、密度、化学活性、晶体结构在内的几个因素。铜捕集技术已被多家公司工业化用于提取矿物中的铂族金属,很多学者也做了相应研究。2000年, Benson 等^[7]建立了一个纳米级模型(用于粒子迁移或捕获),并结合扩散控制传质模型描述 PGMs 捕获行为。2014年, Kollipoulos 等^[8]提出了两种不同的机制,即“熔融”和“凝固”:熔化的铜会熔融铂族金属颗粒,形成铂族金属铜滴,然后因为密度原因沉淀在熔炼炉底部。2020年, Liu 等^[9]通过分析样品金属相表面组成和化学状态,证明了铜和钯形成连续固溶体,然而分离金属和炉渣的作用机理尚不清楚。张深根等^[10]以铁基材料为捕集剂,与贵金属物料、还原剂、造渣剂配比混合后进行熔炼,经渣铁分离后得到富含贵金属的铁基合金,后续通过电解、酸解将贵金属进一步富集,无重金属污染,贵金属提取率高、

物耗能低, 高温还原熔炼, 渣相流动性好, 适合工业化生产。

铂族金属与捕集剂金属液滴通过移动碰撞聚集, 然后在熔炼炉底部沉淀, 更多捕集剂的添加会提高铂族金属与捕集剂碰撞接触的概率从而促进铂族金属的富集沉淀。然而捕集剂的过量增加也会降低富集因子, 意味着从捕集金属中分离出铂族金属变得困难, 需要更多的溶解试剂和工艺周期。

还原剂为焦炭粉, 煤粉, 石墨粉和木炭粉等, 加入量为贵金属物料的 5%~50%; 造渣剂为氧化钙、二氧化硅、氟化钙、氧化铝、氧化镁、碳酸钠、硼砂等, 一般选用一种或两种以上进行配比。

2.2 火法富集理论

贱金属的捕获过程是一种有效的低浓度金属富集过程。在捕集过程中, 贱金属被用作捕集剂。钼等贵金属被浓缩进入合金相。因为密度不同冶炼过程炉渣和合金分层, 以实现炉渣和合金的分离。

1) 熔点。熔渣的熔点通常指其从固相到均匀的液态变化时的温度, 可以通过查看相图上的液相温度线得知。以 Factsage 软件绘制 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 的三相图为例, 在 SiO_2 和 Al_2O_3 的固定比例下, 按照质量分数 17%~40% 的比例加入 CaO 可实现低液相线温度, 添加 Na_2O 可以扩展液相区域。可见液相线温度对金属氧化物的组成比较敏感。

2) 密度和粘度。在熔渣中, 金属倾向于聚集成液滴, 然后在重力作用下相对于熔渣移动。因此, 液滴的下沉主要受重力、粘性力的影响。在熔渣、金属熔炼体系中, 金属液滴下沉速度主要受金属相与渣相的密度差、熔渣粘度和液滴直径的影响。据报道, 采用软件模拟: 当以添加的碱性物质与非碱性物质质量比 $m(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O})/m(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 定义为碱度且固定为 1.1, 结果表明增加 $m(\text{Na}_2\text{O})/m(\text{CaO})$ 的比例和 B_2O_3 的量, 可以显著降低熔渣的密度和粘度, 从而可以加速金属相的沉降富集。 CaF_2 的添加表现出明显的热稳定性, 可降低熔渣粘度, 但对降低熔体密度的影响较弱。因此, 炉渣可以通过调整 $m(\text{Na}_2\text{O})/m(\text{CaO})$ 比例、 B_2O_3 和 CaF_2 的添加量, 促进金属的流动性和扩散, 从而促进金属和炉渣的分离。可以作为依照参考确定助溶剂的成分。

综合考虑碱度因素, 丁云集等^[11]提出 $m(\text{Na}_2\text{O})/m(\text{CaO})$ 为 1/3, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 CaF_2 的用量均为 5%, 加入 15% 的 Fe 作为捕集剂进行熔炼贵金属, 为最优的添加比。

3 最新相关研究进展

据报道, 微波加热熔融捕集铂族金属^[12], 温度较低, 在 $1050^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ 左右。选用金属硫(Ni_3S_2 等) 为捕集剂, 钠盐为助熔剂, 对失效催化剂中铂族金属回收冶炼进行了研究。通过钠盐、 Ni_3S_2 的联合使用, 可破坏硅氧四面体结构, 能有效地降低熔体的粘度和熔融温度, 有利于铂族金属的富集和从冶炼炉渣中分离镍钨。按照失效催化剂: $\text{Ni}_3\text{S}_2:\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Na}_2\text{CO}_3$ 质量比为 1:1.25:0.575:0.125 的比例, 在 1250°C 温度下, 氮气气氛保持 2 h 进行冶炼, 可达到 98.59% 的铂、97.91% 的钼和 97.16% 的收率。

等离子体熔炼法是将粉碎的失效催化剂与铁粉或铁矿石等物料混合后由炉顶加入, 经高温等离子焰(温度超过 2000°C) 熔炼, 产生铁合金和炉渣, 铁合金中捕集了失效催化剂中的铂族金属, 分别放出炉渣和铁熔体。铂族金属富集在合金中, 品位可提高到 5%~7%, 回收率大于 95%, 最终炉渣中的铂族金属品位小于 5 g/t。此方法具有能量密度高、反应气氛易控制、反应迅速的优点。

金属捕集法有铁捕集、铜捕集、镍捕集等, 是将金属捕集剂加入失效催化剂中捕集其中的铂族金属的方法。捕集剂的选择需要考虑与铂族金属的互溶性、熔点、炉渣夹带金属损失和捕集金属的化学性质。Zhang 等^[13]采用铜作为捕集剂, 提出一种共晶铜捕集工艺, 失效汽车尾气催化剂中钼被铜捕获, 以铜钼合金的形式存在, 添加质量分数为 15% CuO 、5% C, 其中 SiO_2/CaO 为 2, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 2.2, 在 1350°C 下加热 2 h, 钼的回收率可达 97%。

4 结语及展望

与天然矿石相比, 失效汽车尾气催化剂具有较高的贵金属含量和较少的杂质, 是一种很有前途的贵金属资源, 所以进行失效汽车尾气催化剂中贵金属回收开发和技术探索势在必行。

回收过程包括预处理(收集和脱皮、研磨)、铂族金属富集、铂族金属提取、铂族金属分离和净化。回收铂族金属方法中, 我们倚重火法回收中的金属铜捕集法。而放眼未来以生物冶金技术回收含有杂质的低品位铂族金属二次资源更具经济优势, 且作

为环境友好型工艺，利用生物氧化、生物浸出、生物吸附、生物还原等探索铂族金属回收富集，操作灵活便捷，既节约成本也避免二次污染。目前规模化回收过程已经开始，但仅国内技术仍不成熟，也只强调贵金属的回收。所以贵金属回收、二次资源再利用需要我们足够重视、集中攻关，才能保持产业的健康持续发展。

参考文献：

- [1] 潘再富, 刘伟平, 陈家林, 等. 铂族金属均相催化剂的研究和应用[J]. 贵金属, 2009, 30(3): 42-49.
- [2] 李鹏远, 周平, 齐亚彬, 等. 中国主要铂族金属供需预测及对策建议简[J]. 地质通报, 2017(4): 676-683.
- [3] WEI X, LIU C, CAO H, et al. Understanding the features of PGMs in spent ternary automobile catalysts for development of cleaner recovery technology[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 239: 118031.
- [4] BAHALOO-HOREH N, MOUSAVI S M. Comprehensive characterization and environmental risk assessment of end-of-life automotive catalytic converters to arrange a sustainable roadmap for future recycling practices[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 400: 123186.
- [5] TRINH H B, LEE J C, SUH Y J, et al. A review on the recycling processes of spent auto-catalysts: Towards the development of sustainable metallurgy[J]. Waste Management, 2020, 114: 148-165.
- [6] 解雪, 曲志平, 张邦胜, 等. 失效汽车尾气净化催化剂中铂族金属的富集[J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(11): 109-113.
- [7] KOLLIPOULOS G, BALOMENOS E, GIANNOPOU-LOU I, et al. Behavior of platinum group metals during their pyrometallurgical recovery from spent automotive catalysts[J]. Oalib Journal, 2014, 1: 1-9.
- [8] BENSON M, BENNETT C, PATEL M. Collector-metal behaviour in the recovery of platinum-group metals from catalytic converters[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2000, 109: 6-10.
- [9] LIU Y, ZHANG L, SONG Q, et al. Recovery of palladium and silver from waste multilayer ceramic capacitors by eutectic capture process of copper and mechanism analysis[J]. Journal of Hazardous Materials 2020, 388: 122008.
- [10] WEN Q, DING Y, ZHENG H, et al. Process and mechanism of electrolytic enrichment of PGMs from Fe-PGMs alloy[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 271:: 122829.
- [11] ZHENG H, DING Y, WEN Q, et al. Slag design and iron capture mechanism for recovering low-grade Pt, Pd, and Rh from leaching residue of spent auto-exhaust catalysts[J]. Science of The Total Environment, 2022, 802: 149830.
- [12] TANG H, PENG Z, LI Z, et al. Recovery of platinum-group metals from spent catalysts by microwave smelting[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 318(6): 128266.
- [13] ZHANG L, SONG Q, LIU Y, et al. Novel approach for recovery of palladium in spent catalyst from automobile by a capture technology of eutectic copper[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 239: 118093.