



火法 Bi 捕集废汽车催化剂中的 Pd、Pt、Rh

张福元, 张广安, 徐亮, 赵卓

(安徽工业大学 冶金工程学院, 马鞍山 243032)

摘要: 建立以绿色、无毒、低熔点的金属 Bi 为捕集剂, 选取 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 渣型的火法熔炼新工艺, 从废汽车催化剂中回收铂族金属, 研究熔渣碱度、金属 Bi 质量、熔炼温度、捕集时间和硅硼质量比等因素对 Pd、Pt、Rh 捕集行为的影响。熔渣碱度 0.71、金属 Bi 1.9 g、硅硼质量比 0.94:1、1100 °C 熔炼 10 min 的优化条件下, 熔渣易分离、贵铋表面光亮, Pd、Pt、Rh 的回收率分别为 98.90%、95.02%、97.00%, 熔渣经二次熔炼后, Pd、Pt、Rh 的总回收率均大于 99%; 熔炼过程中 Pd、Pt、Rh 优先被还原, 以原子态或原子团簇形态与金属 Bi 键合, 可形成 $\alpha\text{-Bi}_2\text{Pd}$ 、 Bi_2Pt 、 Bi_4Rh 等二元金属间化合物, 有利于降低体系自由能, 实现金属 Bi 对 Pd、Pt、Rh 的良好捕集。该工艺的成功开发为废汽车催化剂中铂族金属的综合回收开辟了一条新思路。

关键词: 铋; 废汽车催化剂; 火法捕集; 钯; 铂; 铑

文章编号: 1004-0609(2020)-09-2162-09

中图分类号: TF84

文献标志码: A

由于铂族金属 Pd、Pt、Rh 具有众多独特的理化性能, 广泛应用在汽车尾气净化、工业催化、航空航天、微电子技术和首饰等领域^[1], 尤其在汽车尾气净化行业有着不可替代的重要作用。据不完全统计, 全球 60% 以上的铂族金属用于制造汽车尾气催化剂, 随着环保意识的提高, 汽车尾气排放标准的收紧, Pd、Pt、Rh 的用量将日益增多, 被誉为“环保卫士”的铂族金属已成为环保事业必不可少的重要战略资源。

世界铂族金属矿产资源^[2]主要分布于南非、俄罗斯、美国、加拿大等国家和地区, 储量占全球的 99% 以上。我国铂族金属矿产资源十分匮乏, 已探明储量仅为 324 t、约占世界储量的 0.48%, 且矿床复杂、冶炼难度大。目前, 我国铂族金属的供需矛盾十分突出, 矿产资源远不能满足经济需求, 2009 年成为全球最大的铂族金属消耗国^[3], 2013 年消耗量达到全球的 28%, 主要用在汽车催化剂领域。我国民用汽车产量一直保持快速增长, 据统计 2018 年 9 月汽车保有量为 2.35 亿辆, 随着大量汽车使用年限的到来, 报废汽车尾气催化剂成为丰富的铂族金属二次资源, 被誉为“运动着的铂族金属矿山”。因此, 高效综合利用二次资源成为缓解我国铂族金属供需矛盾的重要途径。

目前, 从废汽车尾气催化剂中回收 Pd、Pt、Rh 的方法^[4]主要包括湿法工艺和火法工艺。湿法工艺常使用酸性氧化体系^[5]和碱性氰化物体系^[6], 按组分溶解方式可分为载体溶解法^[7]、活性组分溶解法^[8]和全溶法; 催化剂经长期高温使用后, 载体表面涂覆的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 易发生相转变, 形成更加稳定的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相, 从而包裹涂覆在载体表面的铂族金属颗粒, 影响钯、铂、铑的浸出, 且该工艺易产生废液、废气环境污染。火法工艺主要有铁捕集^[9-10]、铜捕集^[11]、铅捕集^[12]和镍铈捕集^[13-15], 熔融态捕集剂对 Pd、Pt、Rh 具有特殊的亲和力, 能够分离多种脉石杂质、实现铂族金属的富集; 金属铁可高效捕集 Pd、Pt、Rh, 铁虽廉价但熔点高达 1535 °C、导致熔炼能耗大; Pb 作为 Pd、Pt、Rh 良好的捕集剂, 并可氧化吹炼高度富集铂族金属, 但铅毒性大、易造成环境污染; 镍铈和铜捕集 Pd、Pt 和 Rh 后无法火法分离捕集剂, 湿法工艺分离该类捕集剂的工艺复杂、流程较长。

基于上述两种工艺在金属回收率、生产成本、环境污染等方面有待进一步完善, 本文作者以低熔点 (271.3 °C)、高密度 (9.808 g/cm³)、绿色无毒的金属 Bi 作为捕集剂, 建立一种绿色、高效的火法熔炼富集废

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1703130, 51904003); 冶金工程与资源综合利用安徽省重点实验室开放基金资助项目(SKF18-01)

收稿日期: 2019-10-21; 修订日期: 2020-06-28

通信作者: 张福元, 教授, 博士; 电话: 13939816876; E-mail: sanzhyf@163.com

汽车催化剂中铂族金属的新工艺。

1 实验

1.1 实验

某系废汽车催化剂, 烘干破碎至粒径小于 $74\ \mu\text{m}$, 为明确其化学成分和物相组成进行了 XRF 和 XRD 分析表征, 结果如表 1 和图 1 所示。

表 1 催化剂 XRF 分析结果

Table 1 Composition of catalytic converter power by XRF (mass fraction, %)

Al_2O_3	SiO_2	MgO	CeO_2	ZrO_2
44.36	33.46	7.87	4.82	1.98
La_2O_3	Fe_2O_3	$\text{Pd}^{1)}$	$\text{Pt}^{1)}$	$\text{Rh}^{1)}$
1.57	0.81	2377	20.83	53.33

1) Platinum group metals is analyzed by fire assay combined with ICP-OES (Unit: g/t)

由表 1 可知, 催化剂的主要成分 Al_2O_3 和 SiO_2 含量分别达到 44.36% 和 33.46%, 合计为 77.82%, MgO 含量为 7.87%, Pd 、 Pt 、 Rh 含量分别为 2377 g/t、20.83 g/t、53.33 g/t, 并含有 Ce 、 La 稀土元素, 为典型的稀土掺杂型催化剂。样品中存在大量高熔点的 Al_2O_3 , 可使熔渣熔点升高、流动性降低、黏度增加。

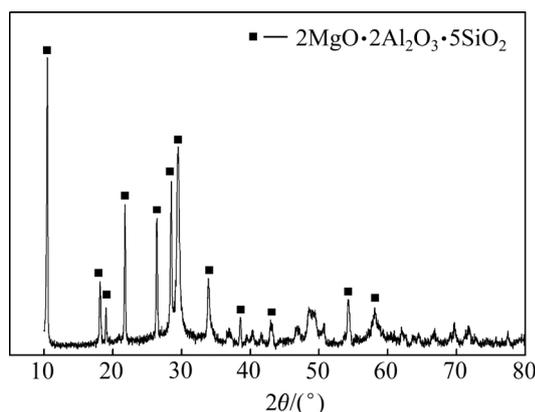


图 1 催化剂 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of catalyst

由图 1 可知, 催化剂的 XRD 谱主要出了堇青石的衍射峰, 其他元素为非晶态或含量较低未出现明显衍射峰。堇青石的性质极为稳定, 且表面涂覆一层 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 在高温下相转变为更加稳定的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 可包裹催化剂表面细微粒的 Pt 、 Pd 、 Rh 等铂族金属。

1.2 火法熔炼原理

1.2.1 金属氧化物还原顺序

金属氧化物的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 $\Delta_f G_m^\ominus$ 越低, 氧化物越易生成、越难还原为单质; 相关金属氧化物每摩尔氧原子所对应 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 $\Delta_f G_m^\ominus$ 如表 2 所示。

表 2 金属氧化物的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 $\Delta_f G_m^\ominus$

Table 2 $\Delta_f H_m^\ominus$ and $\Delta_f G_m^\ominus$ of metallic oxide

Metallic oxide	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
MgO	-601.6	-569.3
Al_2O_3	-556.8	-525.9
FeO	-266.7	-244.5
NiO	-244.5	-216.5
PbO	-218.1	-188.8
Bi_2O_3	-190.9	-165.8
Cu_2O	-166.6	-146.5
RhO	-90.9	-67.0
PdO	-85.4	-58.6
PtO	-37.7	-37.7

由表 2 可知, Pd 、 Pt 、 Rh 氧化物 1 mol 氧原子所对应 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 $\Delta_f G_m^\ominus$ 均高于 Fe 、 Ni 、 Pb 、 Bi 和 Cu 等贱金属氧化物, 还原顺序依次为 PtO 、 PdO 、 RhO 、 Cu_2O 、 Bi_2O_3 、 PbO 、 NiO 、 FeO , 贵金属氧化物可优先被还原, 原料中的贱金属离解后进行造渣。 Bi_2O_3 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 $\Delta_f G_m^\ominus$ 值较 FeO 、 NiO 和 PbO 的高, 可见铋作为捕集剂 Fe 、 Ni 、 Pb 更易被还原, 虽然 Cu_2O 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 $\Delta_f G_m^\ominus$ 比 Bi_2O_3 的略高, 但还原所得单质铜后续分离贵金属过程复杂、难度较大。可知, 金属 Bi 是一种适宜的 Pd 、 Pt 、 Rh 捕集剂。

1.2.2 贱金属氧化物熔渣碱度

熔渣主要由各种贱金属氧化物组成, 根据熔渣结构理论, 碱性氧化物 Na_2O 、 Bi_2O_3 在熔融态离解为 O^{2-} 、 Na^+ 、 Bi^{3+} , 可向熔渣中提供 O^{2-} , 由于 Na^+ 、 Bi^{3+} 具有较强极化作用, 对熔渣中多种结构类型的硅氧复合阴离子具有较强的破坏作用, 可促进各种离子的迁移和扩散, 降低熔渣的熔点和黏度; 酸性氧化物 SiO_2 与渣中的 O^{2-} 结合形成多种复合阴离子, B_2O_3 可形成多种类硅氧复合离子, 其网络形成体的作用较 SiO_2 弱, 可以增加熔渣的流动性。因此, 熔渣诸多性质均取决于碱性氧化物与酸性氧化物含量的相对大小, 碱性氧化物含量之和与酸性氧化物含量之和的比值为熔渣碱度 (R), 实验体系熔渣组成较复杂, 选用 4 种主要氧化物计算四元碱度 R 。

$$R = \frac{w(\text{Na}_2\text{O}) + w(\text{Bi}_2\text{O}_3)}{w(\text{SiO}_2) + w(\text{B}_2\text{O}_3)}$$

当 $R > 1$ 时, 熔渣呈碱性; 当 $R = 1$ 时, 熔渣呈中性; 当 $R < 1$ 时, 熔渣呈酸性。

1.3 实验步骤

1) 样品配料

称取 3.0 g 废汽车催化剂样品, 加入 5.0 g Na_2CO_3 、3.0~4.24 g Bi_2O_3 、1.46~4.40 g 硼砂、0~1.07 g SiO_2 及 0.190~0.279 g 面粉还原剂, 根据熔渣碱度计算所需配料, 所有配料置于 30 mL 陶瓷坩埚中, 充分搅拌均匀后铺平物料。

2) 熔炼富集

马弗炉额定功率 25 kW、最高额定温度 1400 °C, 匀速升温至 900 °C, 将配好料的陶瓷坩埚顺序转移至炉内并关闭炉门, 在 10~60 min 内匀速升温至 1080~1160 °C, 保温一定时间后进行熔炼。

3) 贵铋分离

保温熔炼结束后, 维持马弗炉温度, 将陶瓷坩埚顺序取出, 置于 20 mm 厚的铁板上冷却, 熔体冷却后进行渣相和金属相分离, 即得一次熔炼渣和贵铋合金, 用于分析检测、计算金属回收率。

4) 贵铋吹炼富集

将 $d 32 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 镁砂灰皿放入炉膛中部, 由室温匀速升至 900 °C 后焙烧 20 min, 将贵铋合金放入红热镁砂灰皿中, 以 0.5 g/min 的速度氧化吹炼分离金属 Bi, 吹炼结束后趁热取出镁砂灰皿, 放到 20 mm 厚

的铁板上冷却到室温。

主要工艺流程如图 2 所示。

2 结果与讨论

2.1 熔渣碱度对 Pd、Pt 和 Rh 回收率的影响

称取 3.0 g 试样装入 30 mL 陶瓷坩埚内, 加入 Na_2CO_3 5.0 g、 Bi_2O_3 3.0 g、面粉 0.19 g, 改变硼砂和 SiO_2 用量调整熔渣碱度, 20 min 将炉温从 900 °C 匀速升至 1080 °C 并保温 40 min, 考察熔渣碱度对 Pd、Pt 和 Rh 回收率的影响, 结果如图 3 所示。

由图 3 可知, 熔渣碱度较低时 Pd、Pt 和 Rh 均有较高的回收率, 随熔渣碱度的增加, Pd 回收率略微增加后又快速降低, Pt 和 Rh 的回收率均呈逐渐降低的趋势; 在熔渣碱度为 0.67 时, Pt 和 Rh 的回收率最高, 分别为 83.68% 和 93.44%, 熔渣碱度在 0.71~0.77 时 Pd 回收率最高为 94.30%, 熔渣碱度增加到 0.91 时, Pd、Pt 和 Rh 回收率在取值范围内均最低, 分别为 63.0%、68.31% 和 80.69%。碱度对熔渣的熔点、黏度、密度、导电性等性质均有较大影响, 碱度较高导致熔渣黏度过小, 可使新生态细微粒金属 Bi 在熔体中的沉降速率过快, 未与 Pd、Pt 和 Rh 充分接触便沉入坩埚底部, 导致金属的回收率降低; 当熔渣碱度过低时, 酸性 SiO_2 、 B_2O_3 成分含量高, 致使熔渣黏度大, 阻碍细微粒金属的沉降和集聚, 并使得熔渣中夹带金属相。熔渣碱度为 0.71 时, 渣与金属相最易分离, 且 Pd、Pt 和 Rh 均有较高回收率。

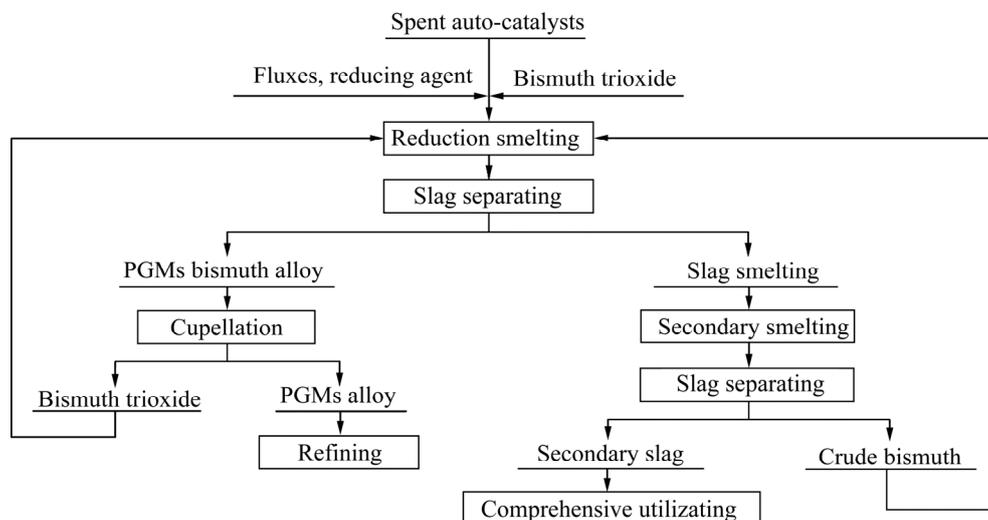


图 2 铋捕集废汽车催化剂中铂族金属工艺流程

Fig. 2 Process of bismuth collecting platinum group metal from spent auto-catalyst

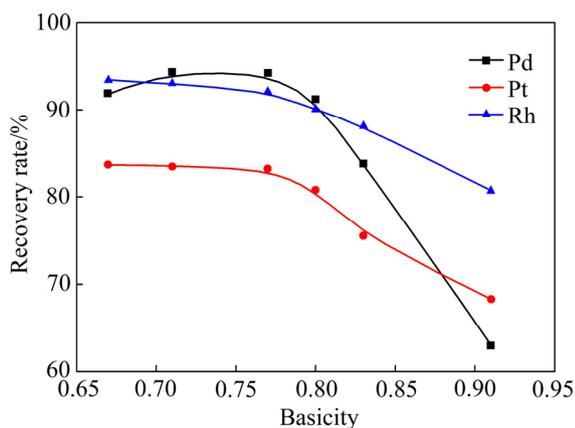


图3 熔渣碱度对 Pd、Pt 和 Rh 回收率的影响

Fig. 3 Effect of basicity on recovery rate of Pd, Pt and Rh

2.2 金属 Bi 含量对 Pd、Pt 和 Rh 回收率的影响

称取 3.0 g 试样、5.0 g Na_2CO_3 装入 30 mL 陶瓷坩埚内, 改变 Bi_2O_3 、硼砂和 SiO_2 用量控制熔渣碱度为 0.71, 面粉加入量控制金属 Bi 含量, 考察金属 Bi 含量对 Pd、Pt 和 Rh 回收率的影响, 结果如图 4 所示。

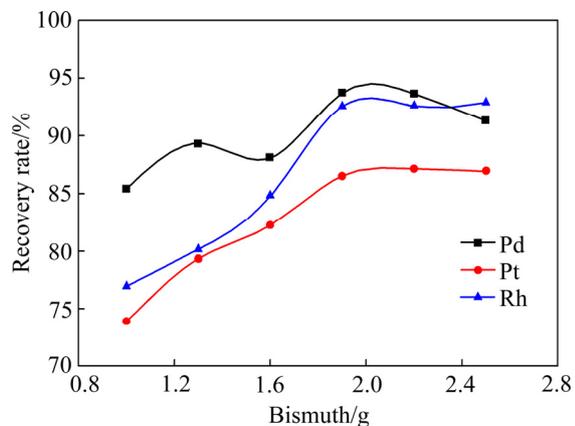


图4 金属 Bi 质量对 Pd、Pt 和 Rh 回收率的影响

Fig. 4 Effect of Bi quality on recovery rate of Pd, Pt and Rh

由图 4 可知, 金属 Bi 为 1.0 g 时, Pd、Pt 和 Rh 的回收率均最低, 分别为 85.40%、73.92%和 76.95%; 随金属 Bi 质量的增加, Pd 的回收率呈整体上升的趋势, 当金属 Bi 含量增加到 1.9~2.2 g 时、Pd 的回收率达 93%以上; 当金属 Bi 含量为 1.9 g 时, Pd 回收率最高为 93.70%; 随金属 Bi 含量进一步增加, Pd 的回收率略有降低; Pt 和 Rh 的回收率随金属 Bi 的增加, 先增加缓慢、后增加较快, 在金属 Bi 达到 1.9 g 时, Pt 和 Rh 的回收率分别 86.51%、92.54%, 再增加铋质量回收率基本不变。熔炼过程需要充足细微颗粒金属 Bi

与 Pd、Pt 和 Rh 充分接触, 达到高温液相捕集目的, 金属 Bi 过少时无充足的细微金属颗粒与铂族金属接触, 导致回收率降低; 金属 Bi 过多时, 大量细微金属颗粒之间的接触几率增加, 容易团聚为更大的颗粒, 沉降速率增加, 从而降低对铂族金属的捕集效果。选取 1.9 g 为适宜的金属 Bi 含量。

2.3 熔炼温度对 Pd、Pt 和 Rh 回收率的影响

称取 3.0 g 试样、5.0 g Na_2CO_3 、4.24 g Bi_2O_3 、1.46 g 硼砂、1.07 g SiO_2 和 0.279 g 面粉, 装入 30 mL 陶瓷坩埚内充分搅拌, 考察熔炼温度对 Pd、Pt 和 Rh 回收率的影响, 结果如图 5 所示。

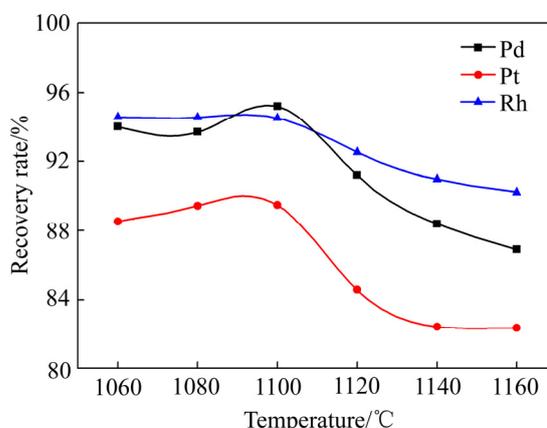


图5 熔炼温度对 Pd、Pt 和 Rh 回收率的影响

Fig. 5 Effect of smelting temperature on recovery rate of Pd, Pt and Rh

由图 5 可知, 在所取温度范围内, Pd、Pt 和 Rh 均有较高的回收率; 在熔炼温度到达 1100 °C 时, Pd、Pt 和 Rh 的回收率最高, 分别达到 95.20%、89.49%和 94.52%, 再增加熔炼温度, 各金属的回收率均呈逐渐降低的趋势。合理的熔炼温度是保证配料完全熔融的必要条件, 当熔炼温度相对较低时, 配料熔化速度较慢、熔体黏度偏高, 可以保证金属 Bi 合理的沉降速度, 与 Pd、Pt 和 Rh 有足够时间相互接触, 从而高效捕集铂族金属; 当熔炼温度过高时, 配料熔化速度加快、熔体黏度降低, 导致金属 Bi 沉淀速率过快, 影响铂族金属的捕集效果。优选熔炼温度为 1100 °C。

2.4 熔炼时间对 Pd、Pt 和 Rh 回收率的影响

称取 3.0 g 试样, 其他辅助配料和熔炼过程同上, 考察熔炼时间对 Pd、Pt 和 Rh 回收率的影响, 结果如图 6 所示。

由图 6 可以看出, 在 10~30 min 熔炼时间内, Pd、Pt 和 Rh 均具有较高的回收率, Pd 的回收率稳定在 94%

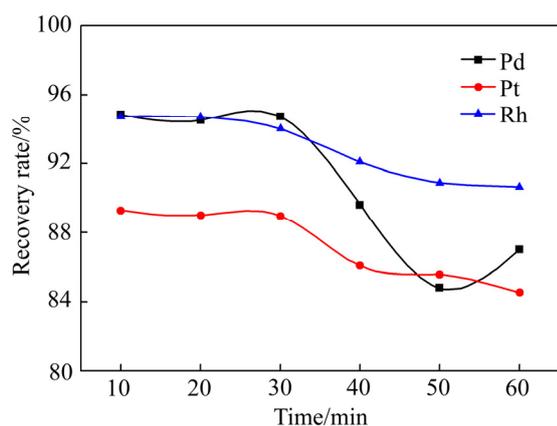


图6 熔炼时间对 Pd、Pt 和 Rh 回收率的影响

Fig. 6 Effect of smelting time on recovery rate of Pd, Pt and Rh

以上, Pt、Rh 的最高回收率分别为 89.28%、94.71%, 随熔炼时间进一步延长, Pd 的回收率显著降低, Pt 和 Rh 的回收率逐渐降低, 延长至 40 min 后, Pd 的回收率均低于 90%。配料坩埚放入 900 °C 马弗炉内后, 配料迅速发生多相反应, 面粉脱水成为高比表面积的活性炭, 硼砂所含结晶水产生高温水蒸气, 对物料起到一定的搅拌作用; 如果熔炼时间过短、配料反应过于激烈, 可导致物料逸出坩埚, 对熔体的搅拌作用过于激烈, 不利于金属颗粒的沉降; 过长的熔炼时间导致物料反应速率过慢, 高温水蒸气对熔体搅拌不够充分, 不利用铋捕集铂族金属。

2.5 硅硼质量比对 Pd、Pt 和 Rh 回收率的影响

称取 3.0 g 试样、5.0 g Na_2CO_3 、4.24 g Bi_2O_3 、0.279 g 面粉, 装入 30 mL 陶瓷坩埚内充分搅拌, 通过改变硼砂和 SiO_2 用量控制硼硅质量比, 考察硼硅质量比对 Pd、Pt 和 Rh 回收率的影响, 结果如图 7 所示。

由图 7 可知, 只采用 SiO_2 调整熔渣碱度为 0.71 时, 熔渣中出现较多大小不一的金属 Bi 粒, 渣相和金属相分离困难, Pd、Pt 和 Rh 的回收率仅为 67.80%、73.98% 和 80.22%; 随硼砂用量的增加, Pd、Pt 和 Rh 的回收率明显大幅提高; 当硼硅质量比为 5.8:1 时,

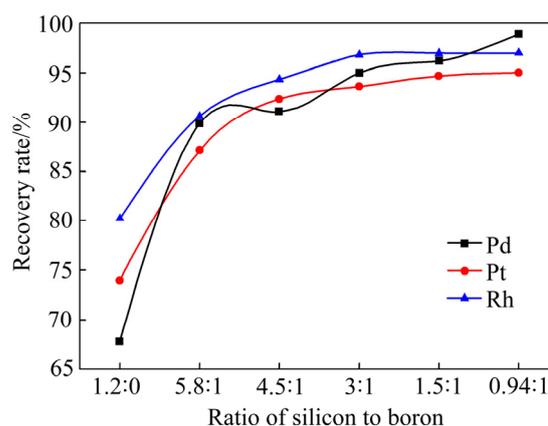


图7 硅硼比对 Pd、Pt 和 Rh 回收率的影响

Fig. 7 Effect of ratio of silicon to boron on recovery rate of Pd, Pt and Rh

Pd、Pt 和 Rh 的回收率分别增加到 89.90%、87.15% 和 90.61%; 尤其当不添加 SiO_2 、仅用硼砂调节熔渣碱度时, Pd、Pt 和 Rh 均达到最高回收率 98.90%、95.01% 和 97.00%。在相同碱度下, 采用 SiO_2 造渣时熔渣黏度高、密度大, 阻碍细微金属颗粒之间的汇聚和沉降, 随硼砂用量的增加, B 可结合 O^{2-} 形成离子半径更小的复合阴离子, 有助于降低熔渣的熔点和黏度, 使金属 Bi 捕集铂族金属的效果明显增加。

2.6 优化条件实验

称取 3.0 g 样品、 Na_2CO_3 5.0 g、 Bi_2O_3 4.24 g、硼砂 4.40 g 和 0.279 g 面粉, 在 30 mL 陶瓷坩埚中充分搅拌, 放入已升温至 900 °C 的马弗炉内, 用时 10 min 匀速升温至 1100 °C 进行一次熔炼; 收集全部熔炼渣, 研磨至粒度小于 74 μm , 加入 30 mL 陶瓷坩埚内, 配入 2.12 g Bi_2O_3 和 0.279 g 面粉, 搅拌均匀, 按优化条件进行二次熔炼, 结果如表 3 所示。

由表 3 可知, 一次熔炼 Pd、Pt 和 Rh 的捕集回收率分别为 98.90%、95.02% 和 97.00%, 尾渣中品位分别为 26.43 g/t、1.04 g/t 和 1.60 g/t; 二次熔炼捕集 Pd、Pt 和 Rh 的总回收率均大于 99%, 尾渣中 Pd 品位降到 0.63 g/t, Pt 和 Rh 品位均小于 0.1 g/t。

表3 优化条件实验结果

Table 3 Results of optimized conditions ($n=4$)

Method of smelting	Total recovery rate/%			Grade/($\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$)		
	Pd	Pt	Rh	Pd	Pt	Rh
Primary smelting	98.90	95.02	97.00	26.43	1.04	1.60
Secondary smelting	99.97	>99.95	>99.98	0.63	<0.1	<0.1

3 金属 Bi 捕集 Pd、Pt 和 Rh 的过程机理

3.1 贵铋合金物相分析

为明确金属 Bi 捕集铂族金属的过程机理, 对贵铋进一步氧化吹炼富集铂族金属, 通过 XRD 分析确定物相组成, 贵铋合金以及氧化吹炼富集 22.5 倍贵铋合金的 XRD 谱分别如图 8 和 9 所示。

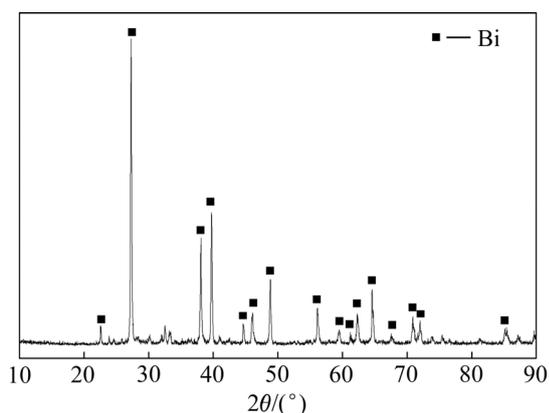


图 8 贵铋合金 XRD 谱

Fig. 8 XRD pattern of bismuth alloy

由图 8 可知, XRD 谱出现明显单质 Bi 的衍射峰, 与单质 Bi 标准图谱(Pdf No.85-1330)基本吻合, 未出现 Na_2CO_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 等贱金属氧化物的衍射峰, 该类物质主要参与造渣反应, Pd、Pt、Rh 含量较低未出现明显衍射峰。

由图 9 可知, XRD 谱基线较平整, 主要出现金属 Bi 相(Pdf No.85-1330)和二元金属间化合物相 $\alpha\text{-Bi}_2\text{Pd}$

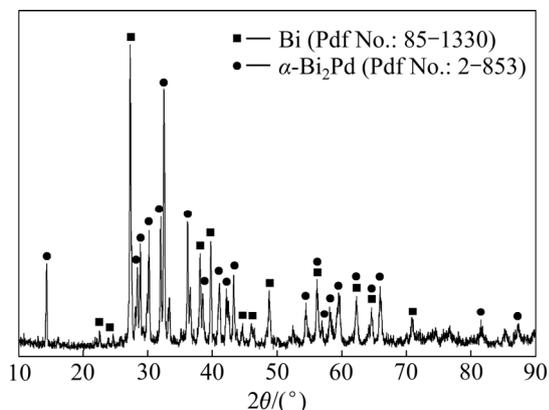


图 9 富集后贵铋合金的 XRD 谱

Fig. 9 XRD pattern of enriched bismuth alloy (Pd 8.44%, Pt 0.07%, Rh 0.18%)

(Pdf No.2-853)的衍射峰, 金属 Bi 和 $\alpha\text{-Bi}_2\text{Pd}$ 为合金主要物相成分, Pt、Rh 含量较低, 未出现单质及相关化合物的衍射峰, 富集后的贵铋合金中未现单质 Pd 的衍射峰, 进一步说明熔炼过程 Bi 和 Pd 形成金属间化合物, 并非简单固溶体或晶格镶嵌方式对 Pd 进行捕集。

3.2 铋捕集 Pd、Pt、Rh 机理探讨

3.2.1 熔渣和金属化学键的差异性

采用铋作为捕集剂火法熔炼废汽车催化剂富集 Pd、Pt 和 Rh 过程中, 需要配入 Na_2CO_3 、硼砂、 SiO_2 进行造渣, 以分离样品中的高熔点贱金属化合物。根据海拉西蒙科离子结构熔渣理论, 贱金属氧化物为离子键很强的离子晶体, 形成电中性熔渣后各离子间的距离增加、活性增强, 可以电离出简单的基本离子如 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 O^{2-} 等, 以及复合阴离子如 SiO_4^{4-} 、 $\text{B}_2\text{O}_4^{2-}$, 根据硅酸盐熔体聚合反应马松模型, 熔渣形成多种结构类型的硅氧复合络离子, 其中 O^{2-} 可形成 —O—Si 非桥氧共价键、 Si—O—Si 桥氧共价键, 以及 O—M 金属离子键, 熔渣中的共价键和离子键电子在成键固定区域内运动。

Bi_2O_3 和铂族金属被还原成金属后, 根据金属键改性价键理论, 在金属晶体中由于自由电子的存在和金属离子的紧密堆积, 金属共价键与非金属共价键、离子键有明显区别, 使得金属导电性、导热性、密度、表面张力等多方面性质与熔渣具有明显差异; 单质 Pd、Pt 和 Rh 易于分散于具有相似性质的金属 Bi 相中, 或进一步形成金属间化合物, 从而降低体系的自由能, 铂族金属原子或原子团簇分散到渣相中时, 价电子无法与渣相的共价键相互键合, 使得体系自由能增加、处于亚稳态, 在熔体热扩散驱动下具有长大趋向金属相的内动力。

3.2.2 金属合金相晶体结构的相似性

金属 Bi ($\alpha\text{-Bi}$) 具有皱纹型层状晶体结构, 每个 Bi 原子在同层与三个相邻较近的原子组成三棱锥形晶体结构($a_1=0.307$ nm), 还与相邻层中 3 个较远的 Bi 原子组成三棱锥形晶体结构($a_2=0.353$ nm), 即具有三方晶系晶体结构, 在较大压力下可以转变为立方晶格结构($a=0.318$ nm), 更大压力下形成面心立方晶格结构($a=0.329$ nm); Pd、Pt 和 Rh 均为面心立方晶体结构, 晶胞参数分别为 0.32898 nm、0.39229 nm、0.38031 nm。金属 Bi 和 Pd、Pt、Rh 具有较为相近的晶体结构和晶胞参数, 新生态 Pd、Pt 和 Rh 进入金属 Bi 相、或进一

步形成金属间化合物,有助于降低体系自由能、增加体系的稳定性。

根据文献[16-17], Bi 与 Pd、Pt 和 Rh 的二元合金相图可知,高温下金属 Bi 与 Pd、Pt、Rh 均能形成连续固溶体,随着铂族金属含量的降低固溶体的熔点显著下降。在二元合金 Pd 含量小于 20%时,形成 α -Bi₂Pd 相、最低熔点仅为 256 °C,为单斜晶体结构;Pt 含量小于 25%时,随温度降低形成 4 种 Bi₂Pt 变体,低温下的 γ -Bi₂Pt 具有类 FeS₂ 的面心立方结构;Rh 含量小于 17%时,形成立方晶系的 Bi₄Rh 相,最低熔点为 269 °C。可见,在二元合金贵金属含量较低时,形成低熔点的 α -Bi₂Pd、Bi₂Pt 和 Bi₄Rh 连续固溶体,尤其是 α -Bi₂Pd 与金属 Bi 的三斜晶体结构更为相似,二者更易形成固溶体。铋合金(Pd8.44%) XRD 谱中出现 α -Bi₂Pd 衍射峰,有力证实了 Bi 以二元金属间化合物的形式捕集 Pd。

4 结论

1) 从热力学角度分析了金属氧化物的还原顺序,贵金属氧化物具有较高的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 $\Delta_f G_m^\ominus$,在熔炼过程优先被还原,金属 Bi 具有较低熔点能够优先 Fe、Ni、Pb 等金属被还原,铋熔炼过程具有较强的除杂能力。

2) 在熔渣碱度为 0.71、Bi 为 1.9 g、硅硼质量比为 0.94:1、1100 °C 熔炼 10 min 的优化条件下,渣易分离、贵铋表面光滑,Pd、Pt、Rh 回收率分别为 98.90%、95.02%、97.00%,二次熔炼总回收率均大于 99%。

3) 微量铂族金属优先被还原后进入金属 Bi 相,有利于降低体系自由能,成为金属相汇聚、沉降脱离渣相的驱动力,Bi 与 Pd、Pt 和 Rh 在广泛范围内可形成连续固溶体,进一步形成 α -Bi₂Pd、Bi₂Pt 和 Bi₄Rh 二元金属间化合物,更能降低体系自由能。

REFERENCES

- [1] CHAUDHARI N K, JOO J, KWON H B, KIM B, KIM H Y, JOO S H, LEE K. Nanodendrites of platinum-group metals for electrocatalytic applications[J]. *Nano Research*, 2018, 11(12): 6111-6140.
- [2] 刘世杰. 铂族金属冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2010: 3-17.
- [3] LIU Shi-jie. *Metallurgy of platinum group metals*[M]. Changsha: Central South University Press, 2010: 3-17.
- [3] 李鹏远, 周平, 齐亚彬, 唐金荣, 张寿庭. 中国主要铂族金属供需预测及对策建议[J]. *地质通报*, 2017, 36(4): 676-683.
- LI Peng-yuan, ZHOU Ping, QI Ya-bin, TANG Jin-rong, ZHANG Shou-ting. The supply and demand prediction and suggestions of platinum-group metals in China[J]. *Geological Bulletin of China*, 2017, 36(4): 676-683.
- [4] DONG Hai-gang, ZHAO Jia-chun, CHEN Jia-lin, WU Yue-dong, LI Bo-jie. Recovery of platinum group metals from spent catalysts: A review [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 145: 108-113.
- [5] KIM M S, PARK S W, LEE J C, CHOUBEY P K. A novel zero emission concept for electrogenerated chlorine leaching and its application to extraction of platinum group metals from spent automotive catalyst[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 159: 19-27.
- [6] 黄昆, 陈景, 陈奕然, 赵家春, 李奇伟, 杨秋雪. 加碱浸处理-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 Kun, CHEN Jing, CHEN Yi-ran, ZHAO Jia-chun, LI Qi-wei, YANG Qiu-xue. 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.
- [7] 李权, 余建民, 沙娇, 王火印, 毕向光, 杨金富, 卢峰. “双湿法”从汽车失效催化剂中回收铂族金属及有价金属[J]. *贵金属*, 2015, 36(3): 1-9.
- LI Quan, YU Jian-min, SHA Jiao, WANG Huo-yin, BI Xiang-guang, YANG Jin-fu, LU Feng. Recovery of platinum group metals and valuable metals from spent automotive catalysts by “Double Hydrometallurgical Method”[J]. *Precious Metals*, 2015, 36(3): 1-9.
- [8] SUORANTA T, ZUGAZUA O, NIEMELA M, PERAMAKI P. Recovery of palladium, platinum, rhodium and ruthenium from catalyst materials using microwave-assisted leaching and cloud point extraction[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 154: 56-62.
- [9] 董海刚, 赵家春, 陈家林, 范兴祥, 付光强, 杨海琼. 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 Hai-gang, ZHAO Jia-chun, CHEN Jia-lin, FAN

- Xing-xiang, FU Guang-qiang, YANG Hai-qiong. 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.
- [10] 贺小塘, 李勇, 吴喜龙, 赵雨, 王欢, 刘文. 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 Xiao-tang, LI Yong, WU Xi-long, ZHAO Yu, WANG Huan, LIU Wen. Study on the process of enrichment platinum group metals by plasma melting technology[J]. *Precious Metals*, 2016, 37(1): 1–5.
- [11] 赵家春, 崔浩, 保思敏, 童伟锋, 董海刚. 铜捕集法从失效汽车催化剂中回收铂、钯和铑的研究[J]. *贵金属*, 2018, 39(1): 56–59.
- ZHAO Jia-chun, CUI Hao, BAO Si-min, TONG Wei-feng, DONG Hai-gang. Recovery of Pt, Pd and Rh from spent auto catalysts by copper collection method[J]. *Precious Metals*, 2018, 39(1): 56–59.
- [12] 管有祥, 徐光, 王应进, 吴晓峰, 刘霞, 朱利亚, 刘云杰, 马媛, 安中庆, 甘建壮. 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 You-xiang, XU Guang, WANG Ying-jin, WU Xiao-feng, LIU Xia, ZHU Li-ya, LIU Yun-jie, MA Yuan, AN Zhong-qing, GAN Jian-zhuang. 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.
- [13] NI Wen-shan, MAO Xiang-ju, ZHANG Hong-li. Determination of ultra-trace platinum, palladium, ruthenium, rhodium, and iridium in rocks and minerals by inductively coupled-plasma mass spectrometry following nickel sulfide fire assay preconcentration and open mixed acid digestion[J]. *Analytical Letters*, 2019, 52(11): 1699–1710.
- [14] NI Wen-shan, ZHANG Hong-li, MAO Xiang-ju, LIU Lu, XIAO Fang. Determination of ultra-trace osmium and ruthenium in geological samples by ICP-MS combined with nickel sulfide fire assay pre-concentration and microwave digestion[J]. *Microchemical Journal*, 2019, 150: 104187.
- [15] 赵令浩, 詹秀春, 胡明月, 孙冬阳, 范晨子, 袁继海, 蒯丽君, 屈文俊. 铑镍试金技术制备含铂族元素硫化物微区分析标准样品的可行性[J]. *矿岩测试*, 2013, 32(5): 694–701.
- ZHAO Ling-hao, ZHAN Xiu-chun, HU Ming-yue, SUN Dong-yang, FAN Chen-zi, YUAN Ji-hai, KUAI Li-jun, QU Wen-jun. Feasibility study of synthesizing PGE-bearing sulfide reference material by remelted nickel sulfide fire assay button[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(5): 694–701.
- [16] OKAMOTO H. The Bi-Pd (bismuth-palladium) system[J]. *Journal of Phase Equilibria*, 1994, 15(2): 191–192.
- [17] 郭青蔚. 金属二元系合金相图[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 280–283.
- GUO Qing-wei. Handbook of phase diagrams for binary systems of metals[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2009: 280–283.

Enrichment of Pd, Pt and Rh from spent automotive catalyst by pyrometallurgical bismuth capture

ZHANG Fu-yuan, ZHANG Guang-an, XU Liang, ZHAO Zhuo

(School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China)

Abstract: A novel process for the recovery of platinum group metals from spent automotive catalysts, of which Bi was used as the capturing agent with the properties of environment-friendly, non-toxic, and low melting temperature, was proposed, and the slag system of $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ was applied to the pyrometallurgical smelting process. The effects of slag basicity, capturing agent mass, smelting temperature, smelting capturing time, and mass ratio of Si to B on the recovery rates of Pd, Pt and Rh were systematically investigated. The results show that the platinum group metals containing bismuth alloy with smooth surface and simplicity in two-phase separation can be obtained under the optimal experimental conditions of slag basicity of 0.71, Bi mass of 1.9 g, smelting temperature of 1100 °C, smelting capturing time of 10 min, and Si to B mass ratio of 0.94:1. The recovery rates of Pd Pt and Rh are 98.90%, 95.02% and 97.00%, respectively, and the overall Pd, Pt and Rh recovery reach as high as 99% by secondary smelting. The trace platinum group metals are preferentially reduced to atomic state or atomic clusters, which can bind with the newly generated metallic Bi, form the binary intermetallic compound of $\alpha\text{-Bi}_2\text{Pd}$, Bi_2Pt and Bi_4Rh . The similar lattice structures can reduce system free energy, and further achieve excellent capturing effects of Pd, Pt and Rh. The successful development of this process provides a new route for the comprehensive utilization of platinum group metals in waste automotive catalysts.

Key words: bismuth; spent automotive catalyst; pyrometallurgical capture; palladium; platinum; rhodium

Foundation item: Projects(U1703130, 51904003) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(SK18-01) supported by the Foundation of Anhui Province Key Laboratory of Metallurgical Engineering & Resources Recycling, China

Received date: 2019-10-21; **Accepted date:** 2020-06-28

Corresponding author: ZHANG Fu-yuan; Tel: +86-13939816876; E-mail: sanzhyf@163.com

(编辑 李艳红)