

文章编号: 1004-0609(2006)02-0363-07

加压碱浸处理-氰化浸出法回收汽车废催化剂中的贵金属^①

黄 昆, 陈 景, 陈奕然, 赵家春, 李奇伟, 杨秋雪

(昆明贵金属研究所, 昆明 650221)

摘 要: 为提高铂族金属的浸出回收率, 针对前期研究提出的汽车废催化剂先经加压碱浸处理而后再加压氰化浸出铂族金属的新工艺, 变动预处理反应过程各种工艺参数, 考察了对后续铂族金属氰化浸出指标的影响。结果表明: 预处理可打开汽车废催化剂载体对铂族金属的包裹, 有利于其氰化浸出; 但物料粒度过细或反应碱用量过大、温度过高、时间过长均容易形成新相重新包裹, 不利于氰化试剂与铂族金属有效接触; 预处理渣进一步湿磨, 可消除包裹, 提高氰化浸出率; 在实验最佳条件下, 铂族金属氰化浸出率分别可达到: Pt 96%、Pd 98%、Rh 92%。

关键词: 铂族金属; 失效汽车催化剂; 加压碱浸处理; 加压氰化浸出

中图分类号: TF 111.31

文献标识码: A

Recovery of precious metals from spent auto-catalysts by method of pressure alkaline treatment-cyanide leaching

HUANG Kun, CHEN Jing, CHEN Yiran, ZHAO Jiachun, LI Qiwei, YANG Qiu-xue

(Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650221, China)

Abstract: Recovery of platinum group metals from spent auto-catalysts by pressure alkaline treatment-cyanide leaching was investigated. Influences of changing parameters of process of pressure alkaline treatment on later percent pressure cyanide leaching of PGMs were discussed. The research results indicate that the wrapping of PGMs by catalyst carriers can be destroyed in pretreatment process, and so that is in favor of their cyanide leaching. However if the sample's granularity too small, addition of NaOH too more, reaction temperature too high, or reaction time too long, there are insoluble new substances formed and PGMs are re-wrapped. For obtaining higher percent metal recovery, further grinding of pretreatment residue is needed. Under the optimal controlling conditions, the ratio of PGMs cyanide leaching can reach Pt 96%, Pd 98% and Rh 92% respectively.

Key words: platinum-group metals; spent auto-catalysts; pressure alkali treatment; pressure cyanide leaching

失效汽车废催化剂是当今铂族金属最重要的二次资源, 世界上各主要工业发达国家都很重视其回收, 各种处理工艺已多有评述^[1~7]。利用氰化物在高温加压条件下直接从失效汽车催化剂中浸出回收铂族金属是近几年才提出的新工艺, 美国国家矿物局最早开展了这方面的工作^[8~13]。由于该方法具有对铂族金属的选择性浸出率高, 获得的贵金属氰化液成分简单且浓度相对较高, 有利于后续提取回

收, 工艺流程简短, 对设备腐蚀性小, 环境污染小, 能耗及成本低, 氰化物的破坏容易等优点, 已表现出很好的工业应用前景。但目前的进展仍存在铂族金属浸出率不高(Pt、Pd 80%~85%, Rh 70%~75%), 氰化物耗量大, 工艺对失效陶瓷载体型催化剂效果不理想等问题。

为提高铂族金属的加压氰化浸出率, Desmond

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50404004, 50374060); 云南省重点科技攻关资助项目(2003GG02)

收稿日期: 2005-06-03; 修订日期: 2005-10-11

作者简介: 黄 昆(1972-), 男, 博士, 工程师

通讯作者: 陈 景, 教授; 电话: 0871-5032180; E-mail: chjing@ynu.edu.cn

等^[9]曾进行了失效汽车催化剂物料加压氰化浸出前的预处理研究,但效果并不满意。笔者等前期的实验工作^[14, 15]表明,汽车催化剂经使用失效后,其载体表面积碳、油污等对氰化反应有严重影响,加之在高温使用过程中活性铂族金属颗粒被烧结或热扩散进入表层载体内,因此采用适宜的预处理方法清除废催化剂表面的有害物和打开载体对铂族金属的包裹对提高其氰化浸出指标十分重要。为此,提出了失效汽车废催化剂先经加压碱浸预处理,然后再加压氰化浸出的新工艺。研究表明,预处理后可明显地提高铂族金属的氰化浸出指标,分别达到: Pt 96%~98%, Pd 98%~99%, Rh 90%~93%。新工艺比美国国家矿物局的氰化法更有效,比现行氧化酸浸法更优,具有良好的工业应用前景。

本文作者在前期工作的基础上,采取固定后续加压氰化浸出的工艺条件,对失效汽车催化剂加压碱浸预处理过程中物料粒度、反应液固比、碱用量、温度、时间以及浸出压力等多种因素作单因素条件变化实验,考察了预处理工艺对后续铂族金属氰化浸出率的影响,并对其反应机理进行了初步探讨。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用物料来源于 4 种不同的失效汽车催化剂,其载体均为圆柱蜂窝状陶瓷堇青石型。铂族金属含量分析结果如表 1 所示。

表 1 失效汽车催化剂中铂族金属含量

Table 1 PGM content in spent automobile catalysts

Spent autocatalyst	$w(\text{Pt}) / (\text{g} \cdot \text{t}^{-1})$	$w(\text{Pd}) / (\text{g} \cdot \text{t}^{-1})$	$w(\text{Rh}) / (\text{g} \cdot \text{t}^{-1})$
HRG-3	694.92	359.27	8.3
CHJ-14	860	1 200	385
CHJ-13	NP	1 285	184
CHJ-7	1 654	NP	323

NP—No presented

将上述 4 种汽车废催化剂经破碎磨细至粒径小于 150 μm 后均匀混合,四分法缩分取样,送火试金分析。混合样中铂族金属含量见表 2。

1.2 试剂

实验所用氢氧化钠为化学纯。氧气、空气均为

表 2 实验用混合样中铂族金属含量

Table 2 PGM content in mixed samples

Mixed sample	$w(\text{Pt}) / (\text{g} \cdot \text{t}^{-1})$	$w(\text{Pd}) / (\text{g} \cdot \text{t}^{-1})$	$w(\text{Rh}) / (\text{g} \cdot \text{t}^{-1})$
CHJ-H	1050.9	1012.3	248.3

工业级。氰化钠为试剂级,纯度 $\geq 95\%$ 。

1.3 设备

实验所用加压浸出设备为 FYX-3 型高压反应釜(大连第四仪表厂制造),容积 3 L,釜体材质 316L 不锈钢。最高工作压力 20 MPa,最高工作温度 350 $^{\circ}\text{C}$,电加热功率 3 kW,搅拌转速 0~1 000 r/min。配备 FKM-A 型精密控制器。

1.4 实验方法

取汽车废催化剂混合样 200 g,湿磨后按一定矿浆液固比调浆,加入特制的不锈钢质内胆中,并加入一定量固体氢氧化钠,然后放入高压釜内,装釜密封,通电开始升温。至预定温度时,向釜内鼓入氧气,将釜内压力快速调至预定值,搅拌,计时。反应至预定时间后,将釜内压力迅速降至反应温度下的溶液蒸汽压附近,停止搅拌和加热,开启炉体,用电风扇强制风冷降温至室温,放气卸釜后取出不锈钢内胆。矿浆用真空抽滤过滤,固液分离,浸出渣用一定量自来水洗涤数次,然后重新加入高压釜进行氰化浸出。加压氰化浸出条件固定为:氰化钠浓度 10 g/L,矿浆液固比(L:S) 4:1,浸出反应温度 160 $^{\circ}\text{C}$,时间 1 h,空气气氛,恒定体系总压 2.0 MPa,搅拌转速 800 r/min。

1.5 分析

固体浸出渣样品采用火试金法测定铂族金属含量,计算浸出率。用原子吸收光谱法分析浸出液中含铂族金属量作金属平衡。

2 结果与讨论

2.1 汽车废催化剂磨矿时间的影响

固定加压碱浸反应的初始 NaOH 加入量为 20 g,温度为 160 $^{\circ}\text{C}$,恒温 2 h,恒定体系总压 2.0 MPa,初始氧分压 1.0 MPa,液固比(L:S) 4:1,搅拌转速 800 r/min。变动汽车废催化剂的湿磨时间,对后续铂族金属氰化浸出率的影响如图 1 所示。

由图 1 可见,湿磨时间以 2 h 为宜,此时的物

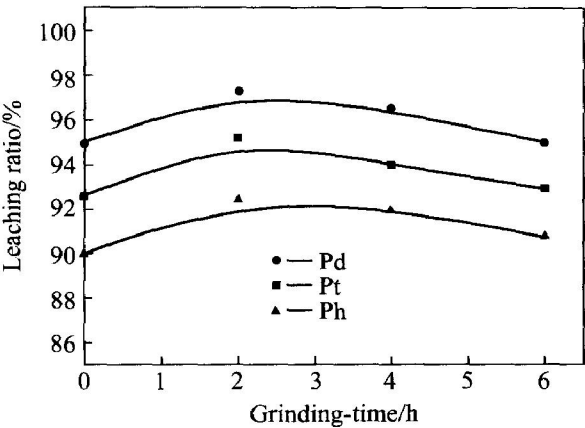


图 1 磨矿时间对铂族金属氰化浸出率的影响

Fig. 1 Effect of grinding-time on ratio of PGMs cyanide leaching

(Direct cyanidation of pressure alkaline treatment residue)

料粒径小于 74 μm 的已达到 90%。延长时间反而对后续铂族金属氰化浸出不利。对此, 我们认为可能系物料粒度过细时, 加压碱浸反应容易生成某种溶解度很小的新物相, 包裹了铂族金属, 导致其氰化浸出率下降, 后文将作详细讨论。

2.2 反应液固比的影响

其余工艺条件不变, 改变预处理反应的矿浆液固比对后续铂族金属氰化浸出率的影响如图 2 所示。

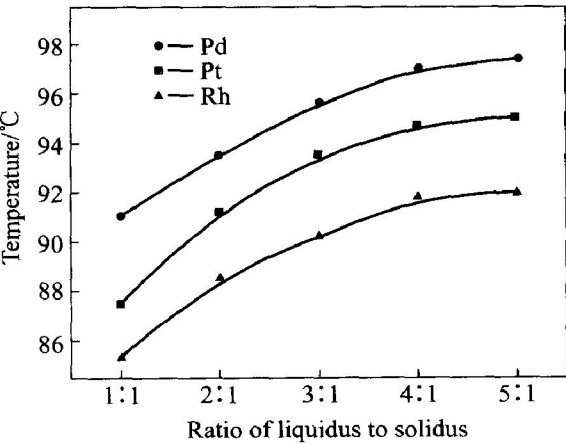


图 2 矿浆液固比对铂族金属氰化浸出率的影响

Fig. 2 Effect of slurry phase ratio of liquidus to solidus on ratio of PGMs cyanide leaching

(Direct cyanidation of pressure alkaline treatment residue)

由图 2 可见, 增大反应体系液固比有利于提高预处理效果, 后续铂族金属氰化浸出率增加, 但液固比大于 4: 1 后影响已不大。

2.3 碱用量的影响

其余工艺条件不变, 改变参与反应的氢氧化钠初始加入量(在此以加入的氢氧化钠占汽车废催化剂投料量的质量分数表示), 对后续铂族金属氰化浸出率的影响如图 3 所示。

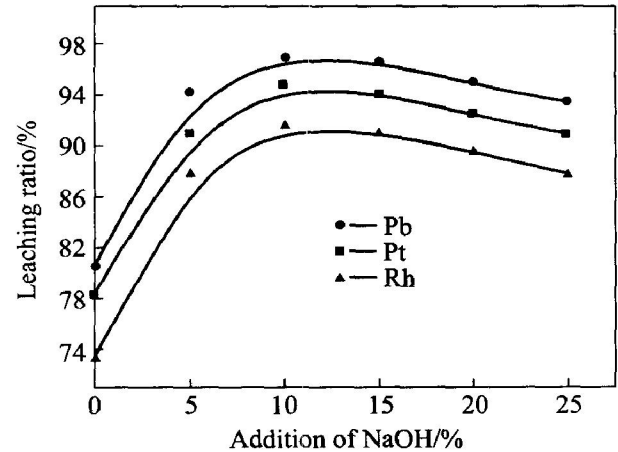


图 3 碱用量对铂族金属氰化浸出率的影响

Fig. 3 Effect of addition of NaOH on ratio of PGMs cyanide leaching

(Direct cyanidation of pressure alkaline treatment residue)

由图 3 可见, 一定范围内, 增加预处理反应碱用量有利于打开载体物质的包裹, 后续铂族金属氰化浸出率相应增加。但碱用量高于 10% 后, 铂族金属氰化浸出率反而下降。这可能是由于碱量过大时, 与载体溶解的硅和铝生成不溶性的复杂钠偏硅酸铝($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 又重新对铂族金属形成包裹所致。实际上, 拜耳法处理铝土矿时也曾观察到类似现象^[16, 17], 加压碱浸渣比原投入的物料量增重即是其证明之一。

为了消除加压碱浸反应可能造成的对铂族金属新的包裹, 本实验也考察了预处理后增加一段碱浸渣湿磨工序, 再加压氰化浸出铂族金属的方案。实验结果如图 4 所示。

由图 4 可见, 将碱浸渣湿磨一定时间后再氰化浸出时, 所得铂族金属浸出率高于将其直接氰化浸出时的铂族金属浸出率。即使预处理段碱用量较高, 氰化指标已不再明显下降。为保证后续铂族金属氰化浸出率, 可选择预处理的碱用量为 10%。

2.4 反应温度的影响

变动预处理反应温度, 其余工艺条件不变, 对后续铂族金属氰化浸出率的影响如图 5 所示。

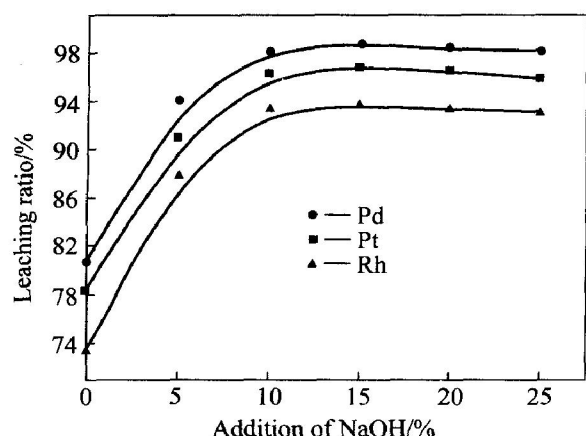


图 4 NaOH 用量对铂族金属氰化浸出率的影响

Fig. 4 Effect of addition of NaOH on ratio of PGMs cyanide leaching

(Cyanidation of pressure alkaline treatment residue after grinding)

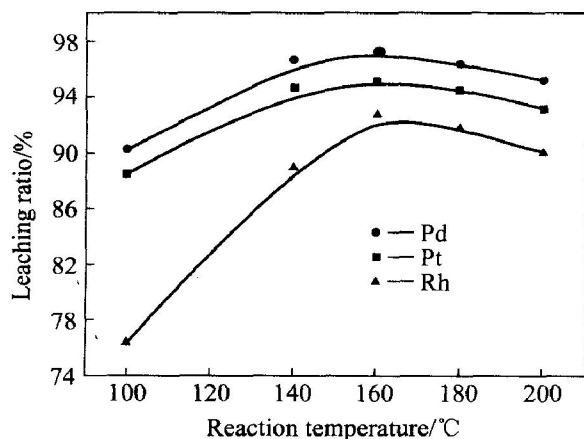


图 5 反应温度对铂族金属氰化浸出率的影响

Fig. 5 Effect of reaction temperature on ratio of PGMs cyanide leaching

(Direct cyanidation of pressure alkaline treatment residue)

由图 5 可见, 当预处理温度高于一定值后, 加速了反应生成新物相, 对铂族金属形成包裹, 铂族金属氰化浸出率反而呈下降的趋势。因此, 可以确定反应温度以 160 °C 为宜。

2.5 反应时间的影响

变动预处理反应时间, 其余工艺条件不变, 对后续铂族金属氰化浸出率的影响如图 6 所示。

由图 6 可见, 预处理反应时间可以控制在 2 h, 继续延长反应时间, 反而不利于后续铂族金属氰化浸出。

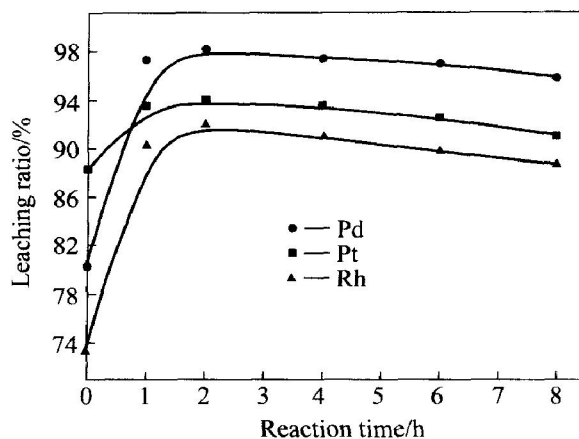


图 6 反应时间对铂族金属氰化浸出率的影响

Fig. 6 Effect of reaction time on ratio of PGMs cyanide leaching

(Direct cyanidation of pressure alkaline treatment residue)

另外, 由图 6 还可看到一个有趣的现象, 即失效汽车催化剂未经加压碱浸预处理时, 钯的氰化浸出率明显低于铂, 但经过预处理后却明显高于铂。这种变化的原因可能系在高温碱浸反应过程中汽车废催物料中夹杂的碳粒被暴露出来, 氧化钯被还原为金属钯所致。

2.6 反应压力的影响

由于加压碱浸过程在高温下有一定溶液蒸汽压, 反应温度达到 160 °C 时, 蒸汽压约 0.6 MPa, 向釜内鼓入氧气, 将釜内压力快速调至预定值, 并恒定。釜内气体总压减去水蒸汽压即体系氧分压。变动反应初始鼓入高压釜的氧气分压, 其余工艺条件不变, 对后续铂族金属氰化浸出率的影响如图 7 所示。

表 3 反应施压气体种类对铂族金属氰化浸出率的影响

Table 3 Effect of pretreatment gas type on ratio of PGMs cyanide leaching

Gas type	Leaching ratio/ %		
	Pt	Pd	Rh
Pure O ₂	97.1	98.3	92.3
Air having rich O ₂	96.2	97.9	91.8
Air	94.4	95.5	89.8

由图 7 可见, 提高预处理反应氧分压时, 可氧化汽车废催化剂中的积碳, 破坏碳氢有机化合物, 对后续铂族金属氰化浸出有利, 但氧分压大于 1.0 MPa 后影响变小。

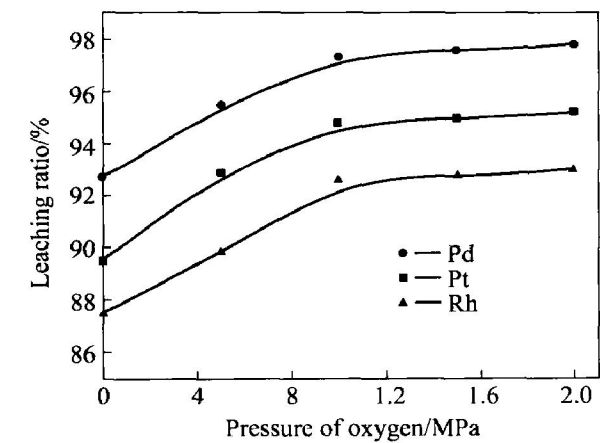


图 7 反应氧分压对铂族金属氰化浸出率的影响

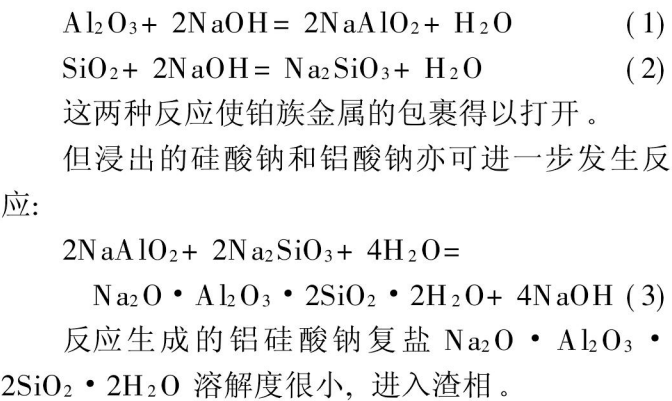
Fig. 7 Effect of pressure of oxygen on ratio of PGMs cyanide leaching

(Direct cyanidation of pressure alkaline treatment residue)

实验中也考察了将纯氧气换为空气或富氧空气(氧含量>70%)的情况, 恒定反应压力为 2.0 MPa。实验结果表明, 纯氧气效果最好。为了降低成本, 也可以考虑通入压缩空气以提供反应所需压力。

3 预处理反应机理探讨

汽车催化剂在高温使用环境下, 活性铂族金属颗粒被烧结或热扩散进入表层载体内被包裹而失效。在加压碱浸预处理过程中, 汽车废催化剂的 Al₂O₃ 涂层以及堇青石载体中的 Al₂O₃ 和 SiO₂ 会发生如下浸出反应:



本文作者对高碱、高温或长时间反应条件下所得到的碱浸渣进行了 X 射线衍射物相分析, 结果如图 8 所示。

由图 8 可见, 对比汽车废催化剂物料的 X 射线衍射分析结果可见, 加压碱浸渣主体物相发生很大变化, 生成了新物相 1.08Na₂O · Al₂O₃ · 1.68SiO₂ · 1.8H₂O。

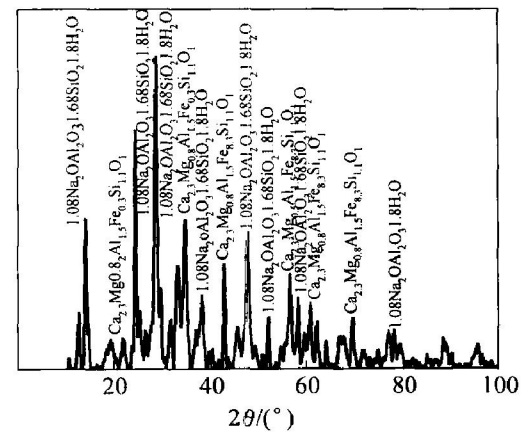


图 8 加压碱浸渣的 X 射线衍射谱

Fig. 8 XRD pattern of pressure alkaline treatment residue

对在不同反应条件下得到的加压碱浸渣也进行了扫描电镜及微区能谱分析, 结果如图 9 和 10 所示。

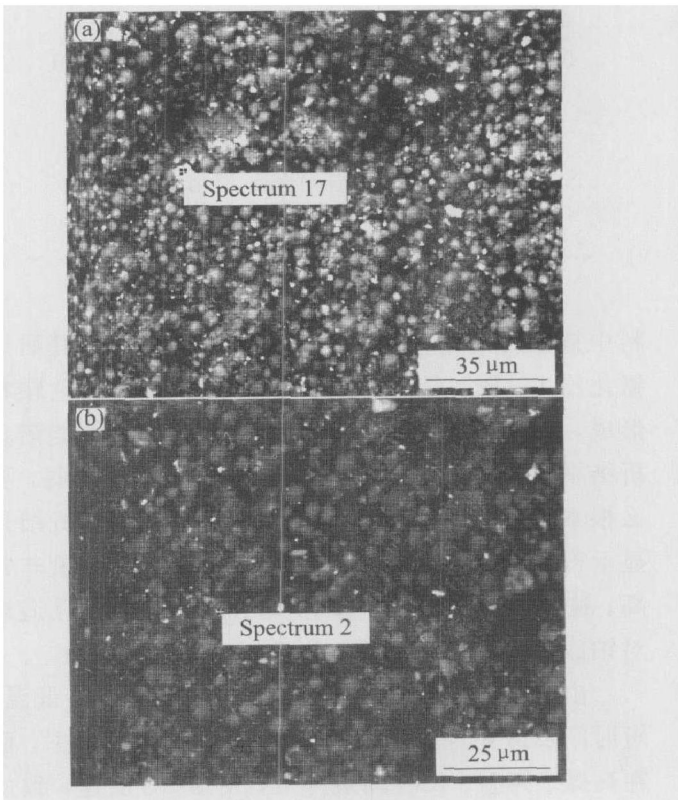


图 9 加压碱浸渣 SEM 图像

Fig. 9 SEM images of pressure alkaline treatment residue

(a) —w(NaOH) = 10%, 160 °C, 2 h;

(b) —w(NaOH) = 20%, 180 °C, 6 h

图 10(a) 所示是图 9(a) 中亮白色颗粒的微区能谱。可见, 铂含量很高。这说明, 汽车废催化剂物

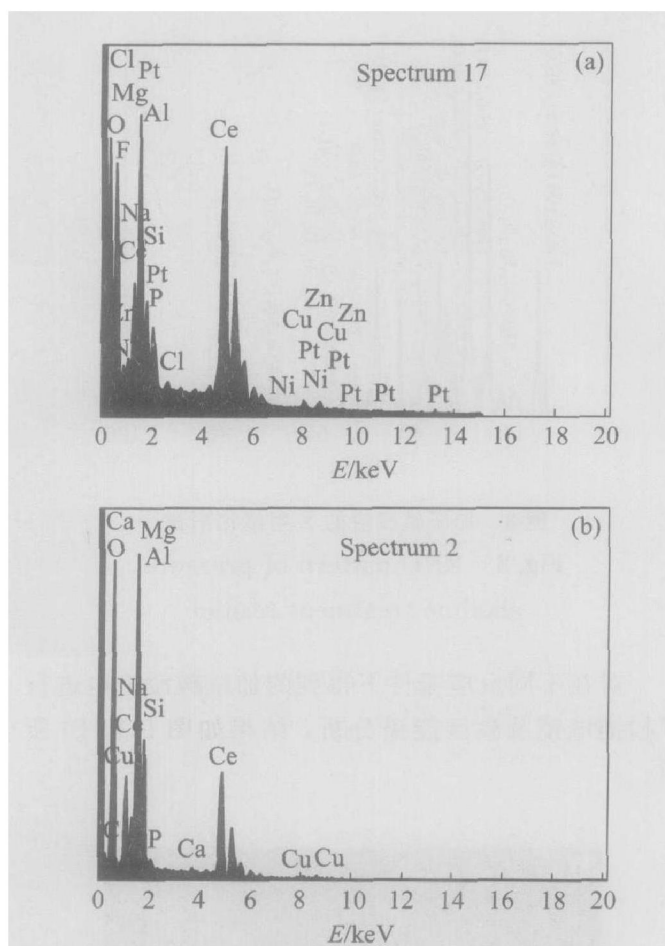


图 10 加压碱浸渣微区能谱分析

Fig. 10 EDS analysis of pressure alkaline treatment residue

(a) —White particle; (b) —Grown particle

料中被包裹的铂族金属已暴露出来, 有利于其后续氰化浸出。图 9(b) 中观察到大量大体积灰色颗粒形成, 对其进行大覆盖面扫描, 多点微区的能谱分析结果显示, 铂族金属相关谱线要么非常微弱, 要么根本就找不到。相反, 图 10(b) 的能谱分析结果显示很强的 Na、Si、Al、Mg、O 等峰, 其含量非常高。这说明碱浸渣中确实形成了新物相, 而且造成对铂族金属的重新包裹, 影响了后续氰化浸出。

由上可以推知, 预处理过程中, 在低碱、低温、短时间反应条件下, 反应以式(1)和式(2)为主; 而在高碱、高温、长时间条件下, 反应(3)加速, 致使大量新物相生成。

4 结论

1) 对失效汽车催化剂加压氰化浸出前的加压碱浸预处理工艺进行了研究。考察了预处理反应各种工艺参数对后续铂族金属氰化浸出指标的影响,

优选出的最佳工艺条件为: 汽车废催化剂湿磨至粒度小于 $74\ \mu\text{m}$ 的占 90%, 矿浆液固比 4: 1, 碱用量 10%, 反应温度 $160\ ^\circ\text{C}$, 恒温 2 h, 恒定体系总压 $2.0\ \text{MPa}$, 初始氧分压 $1.0\ \text{MPa}$ 。

2) 加氧压的碱浸预处理过程不但可消除废催化剂表面积碳、油污等有害物的影响, 还打开失效废催化剂载体对铂族金属的包裹, 有利于其后续氰化浸出。但物料粒度过细或反应碱用量过大、温度过高、时间过长均容易形成新相重新包裹, 不利于氰化试剂与铂族金属有效接触。预处理渣湿磨后, 消除了包裹, 有利于提高氰化浸出率。在实验最佳工艺条件下, 经加压碱浸预处理后, 铂族金属氰化浸出率分别可达到: Pt 96%、Pd 98%、Rh 92%。

REFERENCES

- [1] Hoffmann J E. Recovering platinum-group metals from auto-catalysts[J]. JOM, 1988, 40(6): 40-44.
- [2] Mishra R K, Reddy R G. Pyro-metallurgical processing and recovery of precious metals from auto-catalysts using plasma arc smelting[J]. Precious Metals, 1986. 217-230.
- [3] Bonucci J A, Parker P D. Recovery of PGMs from automotive catalytic converter[A]. Proceedings of TM-SAIME Symposium [C]. Fort Lauderdale: AIME, 1984: 463-482.
- [4] CHEN Chan-lu, GUO Qiu-quan, CHEN Jing. Recovering platinum, palladium and rhodium from deactivated auto-catalysts[A]. Proceedings of the 4th East Asia Resources Recycling Technologies Conference [C]. Kunming: Yunnan Sci & Tech Publisher, 1997. 159-162.
- [5] Mishra P K, Ramadorai G. Hydrometallurgical recovery of platinum group metals from automobile converters[A]. Proceedings of the 117th Annual AIME Meeting[C]. New York: AIME, 1988. 51-57.
- [6] Wu KY A, Wisecarver K D, Abrham M A. Rhodium, platinum and palladium recovery from new and spent automotive catalysts[J]. Precious Metals, 1993: 343-349.
- [7] 黄 昆, 陈 景. 从失效汽车尾气净化催化转化器中回收铂族金属研究进展[J]. 有色金属, 2004, 56(1): 70-77.
HUANG Kun, CHEN Jing. Progress in recovery of platinum-group metals from spent automobile catalytic converters[J]. Journal of Nonferrous Metals (Quarterly), 2004, 56(1): 70-77.
- [8] Atkinson G B. Cyanide Leaching Method for Recover

- ring Platinum Group Metals from a Catalytic Converter Catalyst[P]. US 5160711. 1992.
- [9] Desmond D P, Atkinson G B, Kuczynski R J. High-temperature Cyanide Leaching of Platinum Group Metals from Automobile Catalysts—laboratory Test[R]. RF-9384, United States: Bureau of Mines, 1991.
- [10] Kuczynski R J. High-temperature Cyanide Leaching of Platinum Group Metals from Automobile Catalysts—process Development Unit[R]. RF-9428, United States: Bureau of Mines, 1992.
- [11] Desmond D P. High-temperature Cyanide Leaching of Platinum Group Metals from Automobile Catalysts—pilot Plant Unit[R]. RF-9543, United States: Bureau of Mines, 1995.
- [12] Anon. Cyanide leaching of PGMs from autocatalysts[J]. California Mining Journal, 1992, 62(4): 31-32.
- [13] Sibrell P L, Atkinson G B. Leaching of Petroleum Catalysts with Cyanide for Palladium Recovery[R]. RF-9535, United States: Bureau of Mines, 1995.
- [14] 黄 昆, 陈 景. 从失效汽车催化剂中加压氰化浸出铂族金属[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(6): 1559-1564.
- HUANG Kun, CHEN Jing. High-temperature cyanide leaching of platinum-group metals from spent automobile catalytic converters[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(6): 1559-1564.
- [15] HUANG Kun, CHEN Jing. High-temperature cyanide leaching of platinum group metals from spent autocatalysts[J]. Precious Metals, 2003. 271-275.
- [16] 乔繁盛. 浸矿技术[M]. 北京: 原子能出版社, 1994.
- QIAO Fan-sheng. Mineral Leaching Techniques[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1994.
- [17] 袁华俊, 项 阳, 袁 艺. 拜耳法中石灰用量与氧化铝溶出率和碱耗的关系[J]. 贵州工业大学学报, 1998, 27(5): 67-71.
- YUAN Hua-jun, XIANG Yang, YUAN Yi. The relation between the added quantity of lime and the leaching rate of alumina and the consumption of sodium hydroxide in Bayer process [J]. Journal of Guizhou University of Technology, 1998, 27(5): 67-71.

(编辑 何学锋)