

# 铂族金属二次资源等离子体冶金产物的物相分析<sup>①</sup>

赵怀志  
(昆明贵金属研究所, 昆明 650221)

**摘 要** 研究了题示冶金产物(铂族金属富集物)中的快冷物相。主体物相是以 Fe 或(Fe, Ni) 为基体含铂族金属(PGM) 的合金固溶体相。含 Pt 量高的富集物中有(Pt, Pd) 固溶体相, 含 Si 量高的富集物中有赋存 PGM 的 Fe 或 Ni 的硅化物相; 微量 Sn 除分布在众多的相中外, 与 PGM 生成锡化物相。发现急冷合金化可生成  $\delta$ -Fe 亚稳相、Fe-C 亚稳相。各物相中除主体成分外, 都含有众多的组元。快冷 PGM 富集物是多种非平衡物相的集合体。

**关键词** 铂族金属二次资源 等离子体冶金 物相

**中图分类号** TF83

从二次资源中回收铂族金属是发挥等离子体独特性质的理想领域。Texasgulf Minerals and Metals Inc.<sup>[1]</sup> 等在 80 年代中期就尝试采用等离子体技术处理含 PGM 的汽车废催化剂和石油化工废催化剂, 1993 年在美国召开的提取冶金会议上介绍了等离子体冶金技术在回收贵金属中的应用<sup>[2]</sup>。美国 Mascat Inc. 等采用等离子体冶金处理了大批量铂族金属二次资源。国内目前尚未开展等离子体冶金回收铂族金属的应用研究。

铂族金属二次资源等离子体冶金是一个多组元的复杂冶金体系: 包括用作捕集剂的金属组元(Fe, Ni)、被捕集的金属组元(PGM)、大量载体氧化物、载体中的杂质元素等, 通过粉末喷射-等离子体熔炼-快速凝固, 在铁板上收集磁性 PGM 富集物。冶金工作者最关心的是设备和 PGM 的回收率, 但弄清富集物中有那些物相及组成对捕集合金化和后续湿法冶金工艺的制订是非常重要的, 研究该问题对采用等离子体冶金技术回收铂族金属的工作是有长远和现实意义的。

## 1 实验物料

在国际合作中, 我们对美国 Mascat Inc. 生产的二种 PGM 富集物作了研究, 物料成分如表 1 所示。

表 1 PGM 富集物成分  
Table 1 The compositions of PGM  
concentrating matter(%)

| No. | Pt   | Pd    | Rh    | Fe    | Ni   | Cu   | Sn    | Si   | Pb     |
|-----|------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|--------|
| 1   | 5.12 | 0.953 | 0.709 | 55.41 | 9.66 | 0.85 | 0.813 | 8.73 | 0      |
| 2   | 1.92 | 0.656 | 0.178 | 80.50 | 5.63 | 0.52 |       | 0.15 | < 0.30 |

\* The carbon hasn't analysed

## 2 实验结果

采用日本理学电机 3015 型 X 射线衍射仪对实验物料中的物相进行了测定(粉末状样品、CuK $\alpha$ )。衍射谱如图 1, 图 2 所示。No. 1 物料中的物相有: ( $\gamma$ Fe, Ni), (Pt, Pd) 固溶体相,

① 收稿日期: 1997- 06- 02; 修回日期: 1997- 07- 16 赵怀志, 男, 60 岁, 教授

Fe-C 亚稳相, PdSn, Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> 化合物相。

No. 2 物料中的物相有: (  $\gamma$ Fe, Ni), (Fe, Pt) 固溶体相,  $\epsilon$ Fe, Fe-C 亚稳相, Ni<sub>3</sub>Fe 化合物相。

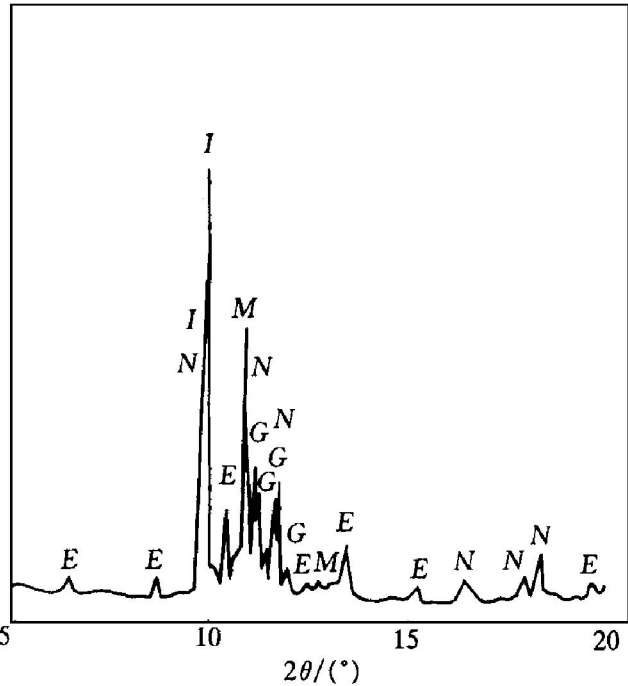


图 1 No. 1 物料 X 射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of the concentrating matter No. 1

$M$  — (  $\gamma$ Fe, Ni);  $I$  — (Pt, Pd);  
 $E$  — Fe-C;  $N$  — PdSn;  $G$  — Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>

采用日本岛津 ASM-SX 和 EDAX9100 型仪器, 对样品进行了电子显微镜研究和电子探针分析。作 Fe, Ni, Pt, Pd, Rh, Si, Sn, Mn, Cu 元素面扫描分析时, 查出(  $\gamma$ Fe, Ni), (Fe, Pt), (Pt, Pd) 等合金固溶体相, 相中除主体组元外, 都含有众多的微量合金化组元; 含 Pt 量较高的 No. 1 物料中能形成(Pt, Pd) 固溶体, Sn 与 Pd 有单独的化合物生成相; 因含 Si 量较高, 除 X-射线分析指出存在有 Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> 相外, 电子探针分析又找到偶见的  $\zeta_{\text{p}}$  相<sup>[3]</sup>(见表 2)。No. 2 物料中含 Si 量低, 含 Pt 量也低, 没有查出硅化物相和(Pt, Pd) 固溶体相, 但存在着(  $\gamma$ Fe, Ni), (Fe, Pt) 固溶体相和 Ni<sub>3</sub>Fe 化合物相。发现  $\epsilon$ Fe 亚稳相, 但实验无法分离出单独的  $\epsilon$ Fe 物相用以测定其组成成分。所有这

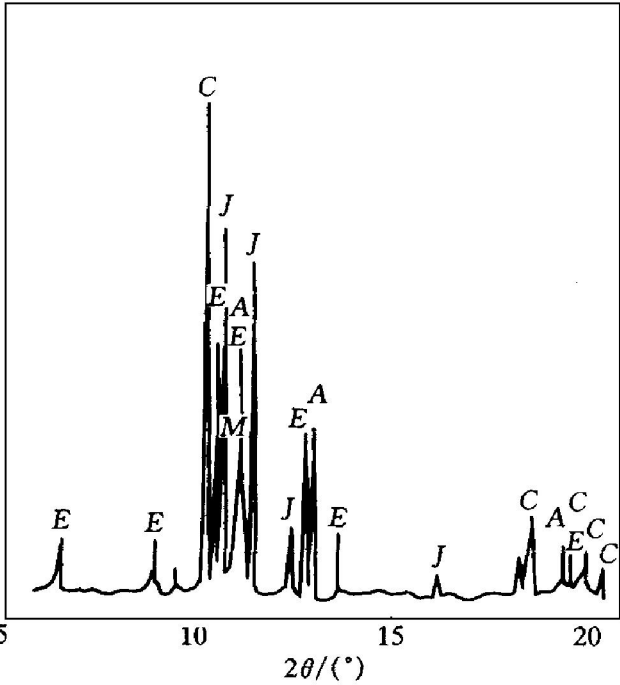


图 2 No. 2 物料 X 射线衍射谱

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of the concentrating matter No. 2

$M$  — (  $\gamma$ Fe, Ni);  $C$  — (Fe, Pt);  $E$  — Fe-C;  
 $J$  —  $\epsilon$ Fe;  $A$  — Ni<sub>3</sub>Fe

些相都是铂族金属的赋存相。

图 3 为 No. 1 物料中几个相的 SEM 形貌。表 2 列出了这几个物相的电子探针分析的组成成分。图 4 至图 7 是这几个物相的电子探针成分面扫描分布情况。

表 2 No. 1 物料中的物相成分

Table 2 Compositions of the phases in concentrating matter No. 1( %)

| Phase                                      | Fe    | Ni    | Pt    | Pd    | Rh   | Sn   | Mn   | Cu   | Si    |
|--------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|-------|
| $\gamma$ (Fe, Ni)                          | 71.71 | 12.88 | 5.15  | 0.75  | 0.50 | 0.46 | 1.00 | 0.67 | 6.88  |
| (Pt, Pd)                                   | 5.75  | 2.18  | 45.93 | 27.58 | 3.17 | 4.66 | less |      |       |
| Rich Fe, Si<br>( $\zeta_{\text{p}}$ phase) | 43.28 | 4.99  |       | 0.17  | 0.06 | 0.20 | 0.87 |      | 50.04 |

3 合金化行为

3.1 捕集合金化

长期实践证明: 重金属 Fe, Ni, Cu, Pb, Sn 及其合金是贵金属的有效捕集剂。传统的“火试金法”就是这一原理的最早应用。等离子

体熔炼回收 PGM, 在废催化剂中掺入 Fe 粉等, 能有效地捕集 PGM, 并提供足够的液态金属使 PGM 得以浸润和溶解, 使之合金化。由于二次资源组成复杂, 杂质元素多, 有些内在组元也与 Fe, Ni 一样充当了捕集剂(如 Sn, Cu), 而众多的杂质元素则参与了微量多元合金化。

### 3.2 急冷合金化

等离子体熔炼捕集合合金化后, 通过急冷生成亚稳固溶体、新的亚稳相、急冷金属间化合

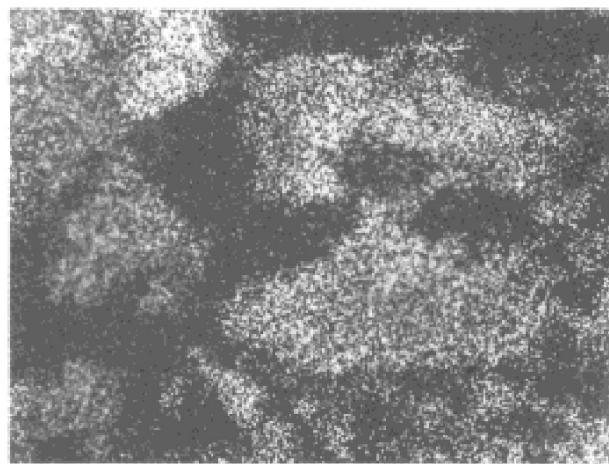


图5 镍元素(NiK<sub>α</sub>)的面分布

**Fig. 5 Area distribution of nickel element (NiK<sub>α</sub>)**

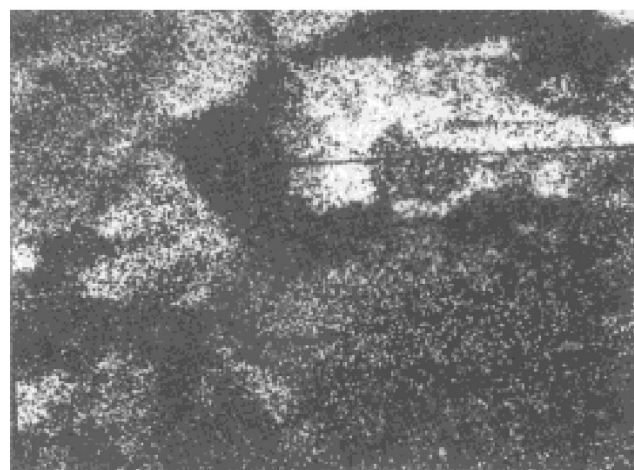


图6 硅元素(SiK<sub>α</sub>)的面分布

**Fig. 6 Area distribution of silicon element (SiK<sub>α</sub>)**

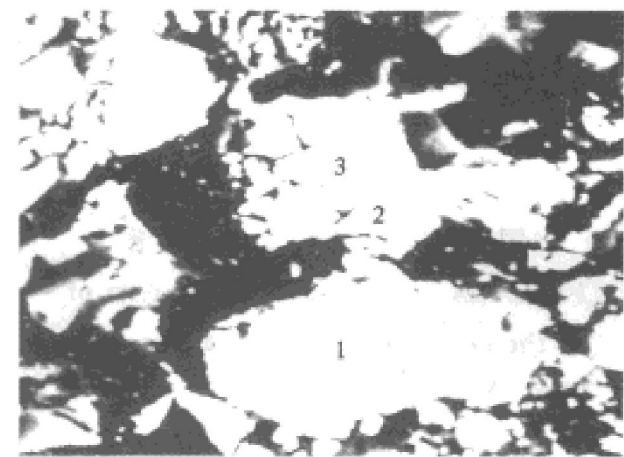


图3 No. 1 物料中几个物相的 SEM 形貌, ×200

**Fig. 3 SEM morphology of the phases in concentrating matter No. 1**

1—(γFe, Ni) phase; 2—(Pt, Pd) phase;  
3—rich Fe, Si phase

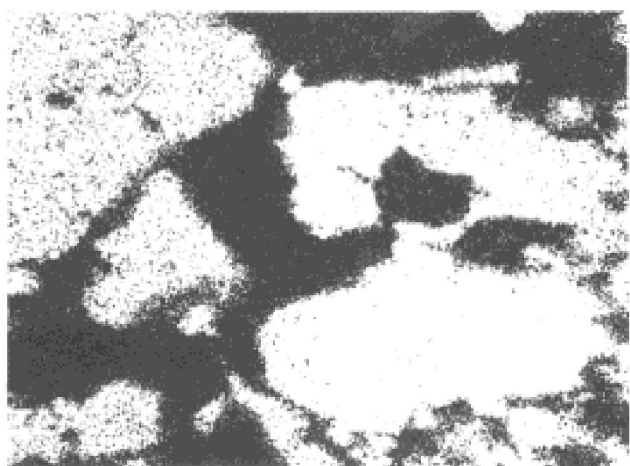


图4 铁元素(FeK<sub>α</sub>)的面分布

**Fig. 4 Area distribution of iron element (FeK<sub>α</sub>)**

物, 亚稳固溶扩张, 众多组元合金化, 使 PGM 富集物成为多种非平衡物相的集合体。特别是 εFe 亚稳相的发现是一项很有意义的实验结果。1964 年 Clendenen<sup>[4]</sup> 发现 Fe 的密排六方高压相, 随后 Ruhl 和 Cohen 等人<sup>[5]</sup> 采用急冷法在 Fe-C 系和在 Fe-C-Si, Fe-C-Ru 等三元系中也发现 εFe 相。本研究工作中 X 射线分析发现的 εFe 相, 估计是 Fe-C-Pt 系中的 εFe 相, 需作进一步人工合成研究。

PGM 富集物中各相都是 PGM 的赋存相, 各相都具有磁性; 由于含有 PGM 元素, 加之

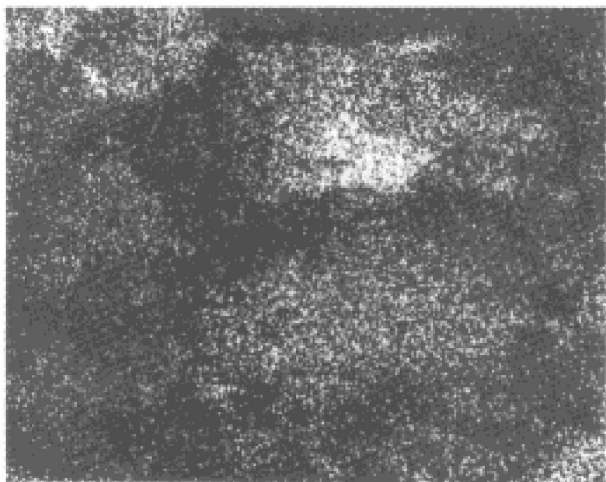


图7 铂元素( $PtL_{\alpha}$ )的面分布

Fig. 7 Area distribution of platinum element ( $PtL_{\alpha}$ )

急冷均匀化、耐腐蚀性都非常强,从材料科学角度出发,值得深入探讨,对后续湿法冶金也有一定启示。

## 4 结论

(1) Fe, Ni, Cu, Sn 等是二次资源中 Pt, Pd, Rh 的有效捕集剂,能通过捕集合金化实现铂族金属富集。

(2) 富集物的主体相是以 Fe 或(Fe, Ni)

为基含 PGM 的合金固溶体相。含 Pt 量较高的富集物中有(Pt, Pd)固溶体相,急冷合金化可生成  $\epsilon$ -Fe 相、Fe-C 相;含 Si 量较高的物料中有 Fe 或 Ni 的硅化物相,微量 Sn 除参与固溶合金化外还可生成锡化物相。

(3) 富集物是多种平衡物相的集合体。各相都有众多元素参与微量多元合金化。

## REFERENCES

- 1 Feinman J ed, Liu Dalin (刘达临) and Jin Youmin (金佑民) trans. Application of Plasma Technology in Metallurgy (等离子体技术在冶金中的应用), Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1989, 473.
- 2 Taylor P R and Pirzada S A. In: Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt, Vol. I. Pennsylvania: The Minerals, Metals & Materials Society, 1993, 1051- 1062.
- 3 Massalski T B, Okamoto H, Subramanian P R and Kacprzak L. Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed. OH, ASM International, Materials Park, 1990, 1107- 1108.
- 4 Clendenen R L and Drickamer H G. J Phys and Chem of Solids, 1964, 25: 865.
- 5 Ruhl R C and Cohen M. Acta Metallurgica, 1967, 15: 159.

# ANALYSIS OF PHASES IN METALLURGICAL PRODUCTS OF PLASMA TREATING PGMs SECONDARY RESOURCES

Zhao Huaizhi

*Institute of Precious Metals, Kunming 650221, P. R. China*

**ABSTRACT** The phases in the platinum-group metals (PGMs) concentrating matter from plasma metallurgy have been analysed. The main composite phases are ( $\gamma$ -Fe, Ni), (Fe, Pt), (Pt, Pd) solid solutions, Fe-C phase,  $\epsilon$ -Fe metastable phase. The subordinate phases are compounds:  $Ni_3Si_2$ ,  $Ni_3Fe$ , PdSn,  $\zeta_{\beta}$  phase. With composition change in concentrating matter there occur some differences in phase species and number. The concentrating matter is an aggregate of nonequilibrium phases, which contain platinum-group metals.

**Key words** platinum-group metal secondary resource plasma metallurgy phase

(编辑 吴家泉)