



上海交通大学
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY

铜捕集汽车废催化剂铂族金属的迁移、聚集行为

上海交通大学

SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY

学士学位论文

BACHELOR'S THESIS



论文题目：铜捕集汽车废催化剂铂族金属的迁移、聚集行为

学生姓名：陈淑钰

学生学号：518111910164

专 业：环境科学与工程

指导教师：许振明 教授

学院(系)：环境科学与工程

上海交通大学

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文《铜捕集汽车废催化剂铂族金属的迁移、聚集行为》，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：陈淑钰

日期：2022 年 6 月 5 日

上海交通大学 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权上海交通大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密，在___年解密后适用本授权书。

本学位论文属于

不保密。

(请在以上方框内打“√”)

学位论文作者签名: 陈淑钰

指导教师签名: 

日期: 2022 年 6 月 5 日

日期: 2022 年 6 月 5 日

铜捕集汽车废催化剂铂族金属的迁移、聚集行为

摘要

铂族金属被称为“战略储备金属”，存在着资源短缺、供求矛盾。汽车废催化剂消费全球 60% 以上铂族金属，从汽车废催化剂中回收铂族金属是解决铂族金属资源短缺、供求矛盾的重要途径。目前，回收废催化剂的主要方法有湿法和火法冶金技术，在众多方法中金属铜捕集法具有回收率高、能耗较低、环境友好、可循环利用的优点。但针对铜捕集过程中铂族金属的迁移聚集行为及其内在机理尚不清楚，极大限制了方法的应用。为此，本文提出了废催化剂与废电路板协同处理新方法，并从熔渣渣型设计、捕集过程的富铂族金属铜共熔体相平衡分配机制、分离沉降方程三个方面展开研究。首先，针对熔渣渣型研究，基于废电路板与废催化剂化学成分，通过相图分析，探索了 SiO_2 、 Al_2O_3 与 CaO 、 Na_2O 、 MgO 等组元复配情况，确立 40-60% SiO_2 、10-20% Al_2O_3 、20-40% CaO 熔渣配比，熔点为 1200°C ，同时利用 CaO 固定溴化污染物。其次，针对富铂族金属铜共熔体相平衡分配，通过建立金属溶解的热力学平衡方程，系统地揭示了氧分压、温度等关键操作条件对铜捕集回收铂族金属的影响：降低体系氧分压至小于 10^{-5} ，升高温度(1200°C - 1400°C)，增加熔渣碱度至 0.7-1.0，可以减少铂族金属溶解造成的损失。通过二元合金相图分析，得到室温下富铂族金属铜共熔体分为 Cu-Fe-Pb-Sn 四相，铂族金属分布在 Cu 、 Fe 相中。最后，针对金属分离沉降，揭示了富铂族金属铜共熔体液滴粒径、熔渣黏度、熔渣与金属密度对铂族金属沉降速率的影响，当渣相中富铂族金属铜共熔体液滴富集到 $300\ \mu\text{m}$ ，熔渣黏度 $< 10\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，有利于金属熔体与熔渣分离。以上研究结果为汽车废催化剂与废旧电路板的协同处理与资源化提供新方法及理论基础。

关键词：汽车废催化剂，铂族金属，铜捕集，废电路板，共熔捕集

MIGRATION AND AGGREGATION BEHAVIOR OF COPPER CAPTURE TO RECOVER PLATINUM GROUP METALS FROM SPENT AUTOMOTIVE CATALYST

ABSTRACT

Platinum group metals is strategic resources, facing the problem of resource shortage and conflicts between supply and demand. Automotive catalysts consume over 60% supply of platinum group metals around the world. The recovery of spent automotive catalysts will greatly alleviate the conflicts between supply and demand. Present recovery processes of platinum group metals focus on hydrometallurgical and pyrometallurgy processes. Among different method, the copper-capture method has the advantages of higher recovery rate, lower energy consumption, environmental friendliness and recyclability. However, the lack of insightful understanding on the transportation and accumulation behavior and mechanism for platinum group metals will hinder the further development of this method. Thus, based on the co-treatment of spent automotive catalysts and waste circuit boards, this study investigates from three crucial aspects—slag design, equilibrium distribution, sedimentation and separation, respectively.

Firstly, by analyzing the phase graph, 40-60%SiO₂-10-20%Al₂O₃-20-40%CaO was determined as main component of slag to achieve lower melting point and viscosity, and CaO can remove brominated pollutants at high temperatures. Moreover, for thermodynamics analysis, the equilibrium equation of metal dissolution reveals that decreasing partial oxygen pressure to lower than 10⁻⁵, increasing the slag basicity to 0.7-1.0 and melting under 1200 °C to 1400 °C can decrease the loss of platinum group metals into slag. Through the binary alloy phase graph, the alloy would be divided into four phases Cu-Fe-Pb-Sn at room temperature, platinum group metals would be distributed in Cu or Fe phase. Finally, for the sedimentation and separation, when the size of metal drop is over 300 μm and slag viscosity is lower than 10Pa·s, the metal alloy will be separated from slag and gain high recovery rate. This study reveals the migration and aggregation behavior of copper capture platinum group metals and provides a theoretical basis for the development of a new recovery approach of platinum group metals from spent automotive catalysts by copper capture.

Key words: spent automotive catalyst, platinum group metals, capture of scrap copper, waste circuit board, co-melting capture

目录

第一章 绪论	1
1.1 汽车废催化剂与铂族金属	1
1.1.1 汽车催化剂概述	1
1.1.2 我国铂族金属资源现状	2
1.1.3 国内外废汽车催化剂回收现状	3
1.2 汽车废催化剂中铂族金属回收技术	5
1.2.1 湿法回收技术	5
1.2.2 火法回收技术	7
1.3 课题的提出及研究内容	9
1.3.1 课题的提出	9
1.3.2 研究内容	10
第二章 研究思路与研究方法	11
2.1 物料分析	11
2.2 研究思路	12
2.3 研究方法	12
2.3.1 协同熔炼渣型研究方法	12
2.3.2 富铂族金属铜共熔体相平衡分配分析方法	13
2.3.3 富铂族金属铜共熔体分离沉降分析方法	13
第三章 废电路板共熔捕集废汽车催化剂渣型研究	14
3.1 低熔点、低黏度渣型设计	14
3.2 熔炼过程中溴的固定	18
3.3 本章小结	19
第四章 富铂族金属铜共熔体相平衡分配机制	21
4.1 铂族金属在熔渣-金属熔体间的热力学平衡分配	21
4.2 合金形成热力学分析	26
4.3 本章小结	34
第五章 富铂族金属铜共熔体分离沉降研究	36
5.1 金属沉降速率、金属密度与熔渣密度计算	36
5.2 金属熔体分离沉降影响因素分析	39
5.3 富铂族金属铜共熔体分离沉降方程	43
5.4 本章小结	45
第六章 结论	46
参考文献	47
谢辞	51

第一章 绪论

1.1 汽车废催化剂与铂族金属

1.1.1 汽车催化剂概述

汽车尾气中含有大量氮氧化物 (NO_x)、一氧化碳 (CO)、碳氢化合物、铅等重金属颗粒物以及其他有害物质, 会对人类生活 and 环境质量造成严重损害。随着汽车逐渐普及, 汽车尾气排放引起的空气污染问题愈发严峻, 各国接连颁布控制汽车排放污染物的法规, 严格限制尾气中有害气体与颗粒物的排放。20 世纪 80 年代, 美国对 CO、NO_x、碳氢化合物做出了明确的控制要求, 三元催化剂开始应用于汽车尾气排气系统中。高温汽车尾气中的 CO、NO_x、碳氢化合物等有害气体通过三元催化剂的孔隙后, 90% 可以被去除、转变为无害的 CO₂、N₂ 和 H₂O。由于三元催化剂具有净化效果好, 使用寿命较长的特点, 三元催化剂成为汽车催化剂中最典型、最广泛的催化剂。我国也从 1988 年开始强制要求汽车排气系统中安装三元催化剂。

目前汽车催化剂主要分为颗粒状催化剂和整体式催化剂两类^[1], 以整体式催化剂为主流。汽车催化剂的结构主要包含载体、活性组分以及涂层三部分。颗粒状催化剂通常以氧化铝为载体, 整体式催化剂通常以蜂窝状的陶瓷堇青石为载体, 其化学式为 2MgO · 2Al₂O₃ · 5SiO₂, Mg₂Al₄Si₅O₁₈。蜂窝状的载体表面可以在有限的体积内提供更大的催化表面, 增加尾气与催化剂表面的接触面积。具有大比表面积、较好的热稳定性的涂层材料活性氧化铝 (γ - Al₂O₃) 涂覆在蜂窝状堇青石载体上, 进一步扩大催化剂比表面积。铂族金属 (Pt、Pd、Rh) 作为活性组分, 以微粒状 1-10nm 的金属颗粒均匀分散在载体表面。除此之外, 在涂层中添加催化助剂如 CeO₂, ZrO₂, 具有储氧能力, 可以调节空燃比, 进一步提高催化活性。汽车尾气中的 Pb、S、P 等物质能够附着在催化剂表面, 使催化剂失去活性。催化助剂可以与 S 等物质生成稳定相, 防止催化剂中毒。根据不同汽车车型、排量、尾气净化器尺寸, 催化剂表面的活性组分铂族金属存在不同组合形式, 包括 Pt, Pt/Pd, Pt/Rh, Pd/Rh 和 Pt/Pd/Rh 等, 如表 1-1 所示, 不同催化剂的铂族金属质量分数存在较大差异^[2]。

表 1-1 汽车废催化剂中铂族金属含量

参考文献	铂族金属总含量	Pt、Pd、Rh 含量
Wilner and Fornalczyk ^[3]	140ppm	Pt-140ppm
Kirichenko 等 ^[4]	230ppm	Pt-130ppm、Pd-76ppm、Rh-24ppm
Nogueira 等 ^[5]	572ppm	Pd-441ppm、Rh-131ppm
Chen 等 ^[6]	1160ppm	Pt-370ppm、Pd-630ppm、Rh-160ppm
Kim 等 ^[7]	1430ppm	Pt-1280ppm、Rh-150ppm
Chen 等 ^[8]	1940ppm	Pd-1698ppm、Rh-242ppm
Kim 等 ^[9]	2830ppm	Pt-2300ppm、Pd-530ppm
Harjanto 等 ^[10]	12000ppm	Pt-3790ppm、Pd-5820ppm、Rh-2390ppm

汽车催化剂的使用寿命通常在 5-10 年, 汽车报废后产生了大量废催化剂, 在汽车废催化剂表面吸附有大量有机污染物、铅等重金属颗粒物、微颗粒物 (碳烟, 铅氧化物、烟灰等) 等有害物质, 属于危险废物。2016 年, 我国颁布了《国家危险废物名录》, 明确将汽车废催

化剂列为危险废物，必须由具有危险废物经营许可资质的单位进行处理。同时，汽车废催化剂中含有铂族金属，既是一种危险废物，也是重要的资源。因此汽车废催化剂的回收对于环境保护与资源回收都具有重要意义。

1.1.2 我国铂族金属资源现状

铂族金属包括铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)、钌(Ru)、铱(Ir)和锇(Os)6种金属元素，因其独特的金属性能和资源的稀缺性而被称为“战略储备金属”。在自然界中，全球95%铂族金属伴生在铜镍硫化矿中^[11]，且分布极其不均匀，99%以上的铂族金属分布在南非、俄罗斯、加拿大、美国、津巴布韦，其中南非和俄罗斯的铂族金属占全球总储量96.4%^[11]。我国铂族金属的矿产资源十分稀缺，2016年我国铂族金属探明储量约为365.5吨^[12]，仅占全球储量的0.5%。

铂族金属主要应用于汽车尾气催化剂、珠宝首饰、石油化工、牙科、微电子、航天等领域，其中汽车尾气净化器中的三元催化剂(TWCs)，占全球铂族金属消费的60%以上^[13]。2021年，全球汽车催化剂对铂族金属的需求量占Pt总需求量的39%，占Pd需求量的85%，占Rh需求量的91%^[14]。

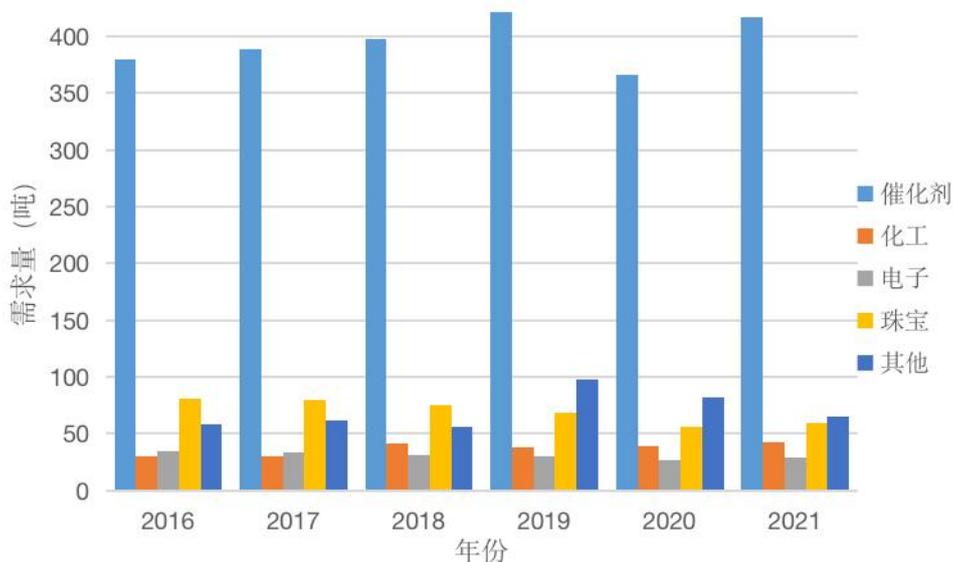


图 1-1 全球铂族金属需求情况^[14]

近年来，我国汽车保有量逐年上升，如图1-2所示。截止2021年底，我国汽车保有量已达到3.02亿辆。随着我国汽车行业的迅速发展，自2009年起，我国铂族金属年消费量已跃居世界第一。如图1-3所示，我国对铂族金属的年需求量仍在逐年上升，目前我国每年对铂的需求量为68.8吨，对钯的需求量为90.3吨，其中50%以上应用于汽车催化剂中^[14]。据估计，到2025年，我国对钯的需求量将达到107吨，铂的需求量将达到114吨^[11]。对铂族金属的需求量不断增加，但我国铂族金属的矿产储量贫乏，导致我国对铂族金属强烈依赖进口。因此，从汽车废催化剂中有效地回收铂族金属将是缓解铂族金属供求矛盾的重要途径。

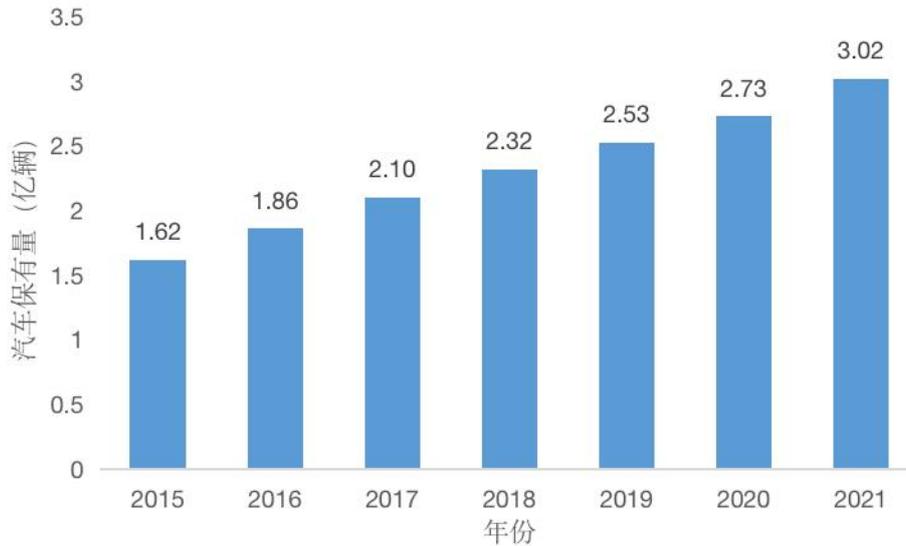


图 1-2 我国汽车保有量

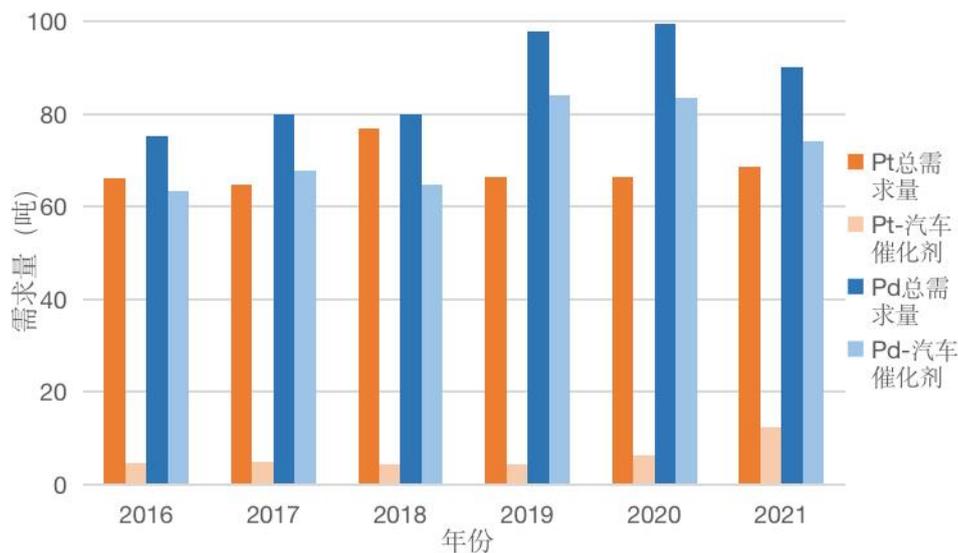


图 1-3 我国铂族金属的需求量^[14]

据估计，2021 年我国老旧机动车报废理论数量已接近 1500 万辆，其中汽车废催化剂含有约 30 吨铂族金属。由于汽车废催化剂中铂族金属的含量通常能够达到 0.05-0.5%，相当于铂族金属富矿中金属含量的 100 倍，从汽车废催化剂中回收铂族金属的成本比从原生矿中提取更低，因此汽车废催化剂也被称为“运动的铂族金属矿山”。因此，对报废汽车的催化剂中铂族金属进行回收利用，假设回收率达到 90%，则每年可以提供 27 吨铂族金属，约占我国汽车催化剂铂族金属需求量的 30%，将有效地缓解铂族金属的供求矛盾，并将大量减少能源消耗和环境污染问题，同时带来巨大经济效益。

1.1.3 国内外废汽车催化剂回收现状

由于汽车废催化剂中的铂族金属回收价值很高，并且不恰当的处置方式将会造成环境污染，世界各国都非常重视汽车废催化剂中铂族金属二次资源的综合回收，许多国家从 20 世纪 70 年代开始便陆续颁布了相关法律法规。

欧盟自 2000 年起，便将报废汽车的回收利用纳入了法制化管理体系，规定报废汽车中 85% 的材料需进行回收利用，并在 2015 年将要求提高至 95%。为了加强汽车废催化剂中铂族金属的回收利用，欧盟于 2002 年 6 月规定报废汽车的废催化剂需与汽车的废油、轮胎、电池等废物一样，在汽车破碎之前进行拆解清除。同时，拆解得到的废催化剂还需进行分类标识和集中储存，以便后续进一步处理。欧盟国家还建立了相应的监管网络，对汽车废催化

剂中的铂族金属回收、利用过程进行全流程监管。

日本于 20 世纪 70 年代颁布法律，将废催化剂确定为环境污染物，并成立了废催化剂回收协会，其中有 2 家汽车生产企业负责从事汽车废催化剂的回收。2005 年日本实施《汽车回收法》，明确规定了汽车生产企业必须承担其所生产的汽车报废后的拆解、回收工作，其中的废催化剂必须在汽车破碎之前被拆解清除，并将其中的铂族金属进行富集、精炼，用于制备新的汽车尾气催化净化器。

美国成立催化剂废弃服务部，专门负责协调废催化剂的回收事项，保障催化剂制造商与回收企业间的合作，提高铂族金属的回收率。同时，美国环保法要求汽车消费者将报废汽车主动提交给报废汽车拆解企业，不得自行丢弃或拆解。美国于 2001 年制定了《未来报废汽车回收利用指南》中，规定了 2020 年报废汽车的回收利用需达到 95% 以上。目前，美国是全球报废汽车回收率最高的国家，具备完善的体系和成熟的回收技术，每年可从汽车废催化剂中回收金属铂 15 吨左右，回收金属钯 45 吨左右^[14]。

我国对汽车废催化剂中的铂族金属二次资源回收市场已经逐步形成，国家发展与改革委员会在《资源综合利用目录》中，也特别强调了从汽车废催化剂中回收铂族金属的战略意义。由于国内对报废汽车回收以及汽车废催化剂的回收起步较晚，关于报废汽车的标准、规范以及监督管理体系仍在不断完善中。2012 年我国颁布《机动车强制报废标准规定》，明确了各类型机动车的报废标准，并要求报废机动车全部交给具有资质的拆解企业。

表 1-2 全球各国家/地区的汽车催化剂 Pt 需求-回收情况比较^[14]

年份	需求(吨)			回收率(%)		
	2016	2017	2018	2016	2017	2018
中国	4.28	4.45	4.34	10.60	12.74	15.69
欧洲	51.06	48.68	42.81	27.82	31.68	39.93
日本	10.18	9.92	9.75	18.38	20.86	20.06
北美	9.75	9.13	9.21	136.63	166.15	178.15
其他国家	19.48	19.05	20.41	16.16	17.86	17.78
全球	94.75	91.23	86.52	34.83	40.15	45.97

表 1-3 全球各国家/地区的汽车催化剂 Pd 需求-回收情况比较^[14]

年份	需求(吨)			回收率(%)		
	2016	2017	2018	2016	2017	2018
中国	57.78	61.77	60.02	3.68	4.59	6.14
欧洲	46.55	48.20	53.38	25.82	28.76	29.16
日本	22.25	23.67	24.35	14.01	15.21	14.55
北美	55.28	58.20	57.86	59.08	69.26	79.37
其他国家	43.55	47.09	49.75	14.84	15.71	16.87
全球	225.41	238.93	245.37	25.02	28.46	31.43

汽车催化剂的结构复杂和组分多元，其中的铂族金属含量低、分散度大，导致铂族金属回收率低、回收成本高，且需要考虑回收过程中产生的污染控制问题。目前我国汽车废催化剂回收企业多数为分散经营的小型企业，回收规模小、设备简陋，生产工艺多为低成本的湿法工艺、技术落后，综合利用率低，容易产生有毒有害的废气废液，造成环境污染以及严重的资源浪费。从表 1-2、表 1-3 中可以看出，我国对铂族金属的回收率也远低于国际平均水平。以 2018 年为例，我国对 Pt 的回收率仅为 15%、对 Pd 的回收率仅为 6%，而全球平均 Pt 回收率为 45%、Pd 回收率为 31%。相比其他发达国家如北美地区对 Pt 的回收量已超过其对 Pt 的需求量、Pd 的回收率高达 79%。由于国内企业回收水平落后，回收价格相对较高，

而国外回收能力更强的企业以更低的成本回收铂族金属,造成大量汽车废催化剂中铂族金属资源外流。综上所述,我国目前对汽车废催化剂回收利用主要存在以下3个问题:(1)回收利用企业规模小、工艺、技术落后;(2)技术研究投入不足;(3)缺乏专门管理部门进行监督管理,缺少完善的管理条例、法规、监管网络,对汽车废催化剂的回收利用进行全流程的管理。因此,在加强对铂族金属回收重视程度的基础上,开发环境友好、高效的回收技术是解决汽车废催化剂回收问题的关键。

1.2 汽车废催化剂中铂族金属回收技术

从汽车废催化剂中回收铂族金属的工艺流程主要分为预处理、粗提富集和精炼纯化三部分。由于汽车催化剂的载体和活性组分在使用过程中容易吸附有机物,发生物理或化学变化^[15],为了提高后续处理的富集率,需根据粗提富集方法选取合适的预处理方法。例如湿法富集前可采用焙烧、还原、酸浸的预处理方式,去除催化剂吸附的有机物,提高浸出率。火法富集需将汽车废催化剂进行破碎、研磨至合适的粒径,有利于后续熔炼。粗提富集主要分为湿法回收技术和火法回收技术两类,主要通过熔炼、酸浸等方法,将铂族金属与废催化剂载体分离、富集。精炼纯化方法包括电沉积法、离子交换法、溶液萃取法等,将粗提产物进一步精炼提纯得到铂族金属产品。在废催化剂回收铂族金属的过程中,粗提富集是最重要的步骤,决定了铂族金属能否高效地分离,直接影响回收工艺的回收率和经济效益。因此,以下主要介绍粗提富集的不同工艺以及机理。

1.2.1 湿法回收技术

湿法回收技术的工艺流程是首先将汽车废催化剂磨碎后,再将汽车废催化剂溶解在王水、强酸(盐酸、硝酸、硫酸)或氰化物中,使活性组分铂族金属与废催化剂载体分离。湿法回收工艺主要包括溶解载体法、选择性溶解活性组分法、全溶解法、加压氰化法等。湿法回收汽车废催化剂中铂族金属工艺相关研究如表1-4所示。

表 1-4 湿法回收汽车废催化剂中铂族金属工艺相关研究

年份	浸出体系	工艺条件	回收率	文献
2003	H ₂ SO ₄ -NaCl	125℃,2h	Pt95%,Pd85%,Rh85%	Mahmoud 等 ^[16]
2006	NaClO-HCl-H ₂ O ₂	65℃,3 h	Pt88%,Pd99%, Rh77%	Harjanto 等 ^[10]
2006	NaCN10g/L	160℃,2h,总压 2.0 MPa	Pt96%,Pd98%,Rh92%	黄昆等 ^[17]
2008	HCl-H ₂ SO ₄ -NaClO ₃	95℃,2h	Pt99%,Pd97%,Rh85%	李耀威等 ^[18]
2011	HCl-HNO ₃ -H ₂ SO ₄	90℃,6h	PGM95%以上	Aberasturi 等 ^[19]
2014	HCl-CuCl ₂	80℃,4h	Pd95%,86%Rh	Nogueira 等 ^[5]
2020	HCl-H ₂ O ₂ -NaCl	70℃,2h	Pt100%,Pd92%,Rh61%	Yakoumis 等 ^[20]

1.2.1.1 溶解载体法

溶解载体法主要适用于处理以 γ -Al₂O₃为载体的废催化剂。由于氧化铝具有两性氧化物的性质,因此生产过程中常采用非氧化性酸(如H₂SO₄)或强碱(如NaOH),在常压或高压情况下溶解氧化铝,将铂族金属留在不溶渣中,使活性组分与载体分离。周俊等^[21]采用硫酸盐化焙烧-水浸法,将氧化铝载体溶解为硫酸铝,铂族金属留在残渣中,并用铝粉置换溶液中少量的铂族金属,得到铂族金属的整体回收率约为Pt95%、Pd96%、Rh19%。刘公召等^[22]用稀硫酸浸出Pd-Al₂O₃催化剂中的氧化铝后,精制含钯的不溶渣后,再用王水溶解钯精渣,蒸发浓缩后得到纯度99%以上的氯化钯,钯的整体回收率可达97%左右。采用酸溶解法回收铂族金属时,回收率高,成本低,设备简单,回收过程中可以产生副产物外销,提高经济性,但工艺流程复杂。而采用强碱溶解载体时,溶解过程通常需要在加压条件下进行,对设

备要求较高, 生产成本低, 且溶解后会生成 NaAlO_2 溶液, 黏性大, 较难分离^[23]。由于目前汽车催化剂较少采用氧化铝载体, 此方法已逐渐不适合现状。

1.2.1.2 选择性溶解活性组分法

选择性溶解活性组分法使通过在盐酸溶液中加入一种或几种强氧化剂(如硝酸、过氧化氢、氯气、次氯酸钠等), 直接浸出汽车废催化剂的活性组分, 使铂族金属转变为氯配离子(PtCl_6^{2-} 、 PdCl_4^{2-} 、 RhCl_6^{3-}), 从而回收铂族金属的过程。这种方法适用于目前常见的以陶瓷堇青石为载体的汽车废催化剂, 由于堇青石几乎不溶于酸, 溶剂可以选择性地溶解活性组分和氧化铝涂层, 而不溶解载体。铂族金属的原子结构电子层中存在空位, 具有较强的配位能力^[24], 因此铂族金属可以与氯生成可溶性配合物, 同时, 在溶液中加入氟离子有助于铂族金属的浸出。

铂族金属在常见的 HCl-NaClO_3 浸出体系中, 有如下化学反应式:



郑向江^[25]利用 $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$ 浸出液回收 Pd, 得到回收率在 97% 以上。李耀威等^[18]利用 $\text{HCl-H}_2\text{SO}_4\text{-NaClO}_3$, 在 95°C 下反应 2 小时, 可以得到铂族金属的最佳浸出率分别为 Pt99%、Pd97%、Rh85%。Harjanto 等^[10]利用 $\text{HCl-NaClO-H}_2\text{O}_2$ 浸出液, 在 65°C 下反应 3 小时, 可以得到铂族金属的浸出率分别为 Pt88%、Pd99%、Rh77%。Yakoumis 等^[20]利用 $\text{HCl-H}_2\text{O}_2\text{-NaCl}$ 溶液, 在 70°C 下反应 2 小时, 可以得到铂族金属的浸出率分别为 Pt100%、Pd92%、Rh61%。

选择性溶解活性组分法的工艺流程简单、浸出率较高, 但浸出率波动较大, 酸液使用量大, 且对铑的回收率较低。由于在汽车催化剂工作过程中, 高温环境容易使铂族金属形成难溶于酸的 PdO 、 Rh_2O_3 等, 采用选择性溶解活性组分法处理后, 仍有部分铂族金属残留在渣中无法提出, 造成浪费。

1.2.1.3 全溶解法

全溶解法是将载体溶解法与选择性溶解活性组分法结合, 在氧化性氛围下同时溶解载体和活性组分, 从而分离出铂族金属。全溶解法的优点是回收率较高、成本较低, 但由于以堇青石为载体的废催化剂难以溶解于酸或碱, 全溶解法只适用于以氧化铝为载体的汽车废催化剂回收。同时, 全溶解法酸液使用量大, 产生大量废液; 溶液中离子浓度高, 溶液黏度大, 在精炼纯化铂族金属时, 尾液处理较为复杂。

1.2.1.4 加压氰化法

氰化法最早在 19 世纪用于金的提取, 大部分金矿都可以在常温常压下, 采用氰化法浸出, 因此冶金工业中也寻求类似氰化物浸出金的方法提取其他贵金属。但在常温常压下, 氰化钠溶液几乎无法浸出 Pt、Pd, 因此通过升高温度, 提高浸出速率, 即加压氰化法是在高温高压的条件下, 利用氰化物将铂族金属选择性浸出的工艺。氰化物的浸出反应速率受到表面化学反应所控制, 根据铂族金属的活性, 浸出顺序为 Pd、Pt、Rh, 铂族金属相应的氰配合物在高温下的稳定性顺序为 $\text{Rh} \approx \text{Pt} > \text{Pd}$ ^[26], 氰化物溶解铂族金属的反应方程式表示如下:



黄昆等^[17, 27]探究了采用加压氰化法回收铂族金属时, 预处理、NaCN 用量、温度、浸出时间、压力等条件对浸出率的影响, 得到在 NaOH 含量为 10%, 160°C 反应 2 小时, 铂族金属的回收率分别达到 Pt96%、Pd98%、Rh92%。

采用加压氰化法回收铂族金属, 具有选择性高、工艺流程简单、成本低、对设备腐蚀性小等优势。但加压氰化法会使用大量剧毒的氰化物, 操作危险, 必须使用特殊设备, 且需对

有毒废物进行适当处理, 因此需要先进的反应设备和规范的操作流程, 对工业化应用难度较高。

1.2.1.5 其他方法

除了以上 4 种方法之外, 还有生物浸出工艺、超临界流体萃取法也被用来回收废催化剂中的铂族金属。生物浸出工艺利用微生物或微生物的代谢产物直接或间接地与催化剂中的金属反应, 从而提取金属。Saitoh 等^[28]发现 *Shewanella* 藻类能够在 60 分钟内, 将铂族金属离子 (铂 (IV)、钯 (II) 和铑 (III)) 还原并沉积为金属纳米颗粒。生物浸出工艺具有环境友好且成本低的优点, 但浸出率较低, 且波动较大。超临界流体萃取法通过控制压力和温度, 将铂族金属从超临界流体中分离, 具有选择性好, 反应温度低的优点。

综上所述, 湿法回收技术具有成本低、易操作、设备投入小的优点, 相关研究较多, 目前国内中小企业回收铂族金属大多都采用湿法工艺。但由于废催化剂中铂族金属高度分散、含量低, 湿法回收工艺需消耗大量酸液、碱液或氧化剂, 因此产生大量废液、废气, 处理不当将对环境造成二次污染。并且湿法工艺对废催化剂处理量小、浸出率不稳定。汽车废催化剂在工作过程中由于高温而造成局部氧化, 生成难溶于酸的氧化物, 如氧化铑, 导致铑元素的回收率普遍较低。

1.2.2 火法回收技术

火法回收技术是在高温熔融的条件下, 利用合适的捕集剂 (如铜、铁、铅、镍、硫化镍、硫化铜等) 与汽车废催化剂中的铂族金属形成合金, 实现载体与金属分离与富集。火法回收工艺主要包括干式氯化法、等离子体熔炼法以及金属捕集法等。火法回收汽车废催化剂中铂族金属工艺相关研究如表 1-5 所示。

表 1-5 火法回收汽车废催化剂中铂族金属工艺相关研究

年份	方法选择	工艺条件	回收率	文献
2000	干式氯化法	550℃	Pt 98.5%, Pd 98.0%	Kim 等 ^[9]
2011	铅捕集	1130℃	铂族金属 98%	管有祥等 ^[29]
2014	铁捕集	1220℃	Pt98.6%, Pd91.7%, Rh97.6%	董海刚等 ^[30]
2016	铁捕集	1500-1600℃	Pt98%, Pd98%, Rh97%	贺小塘等 ^[31]
2017	铁捕集	1450℃	铂族金属 97%以上	李勇等 ^[32]
2020	铁捕集	1300-1400℃	铂族金属 99%以上	Ding 等 ^[33]
2016	硫化镍	1050℃	Pt90%, Pd93%, Rh88%	游刚等 ^[34]
2018	硫化镍	1100℃	铂族金属 90%以上	Peng 等 ^[35]
2020	硫化亚铁	950℃	Pt99%, Pd99%, Rh97%	Morcali 等 ^[36]
2018	氧化铜	1400℃	Pt98.2%, Pd99.2%, Rh97.6%	赵家春等 ^[37]
2019	氧化铜	1350℃	Pd97%	Zhang 等 ^[38]

1.2.2.1 干式氯化法

干式氯化法利用铂族金属在高温下能够选择性地形成挥发性氯化物, 通过冷凝实现与催化剂载体分离、富集。Kim 等^[9]利用氯气和一氧化碳混合气体, 在 550℃ 条件下, 得到铂和铑的最优回收率分别为 Pt95.9%、Rh92.9%。干式氯化法的优点主要包括铂族金属回收率高、试剂使用量少、工艺流程简单、载体可重复利用、对 Rh 回收率较高, 可以达到 85%-90%。但干式氯化法需要在高温下通入氯气, 对设备腐蚀严重, 且容易产生有毒气体 (光气), 需对尾气进行处理, 因此干式氯化法目前仅停留在实验室研究, 未能应用于工业生产中。

1.2.2.2 等离子体熔炼法

等离子体熔炼法利用等离子熔炼炉提供 2000℃ 以上的高温, 直接熔化汽车废催化剂载体, 并添加金属捕集剂, 形成富含铂族金属的合金, 根据合金与熔渣的密度差异分离。

20 世纪 90 年代开始, 美国 MascotInc 等公司开始采用等离子电弧炉处理回收铂族金属。我国贵研资源^[31]在 1500-1600℃、氩气氛围下, 以铁为捕集剂, 得到铂族金属回收率分别为 Pt98%、Pd98%、Rh97%。Ding 等^[33]利用电弧炉, 在 1300-1400℃条件下, 探究了铁回收铂族金属时, 碱度、捕集剂与助熔剂添加量对回收率的影响, 在最优条件下得到 99%以上的回收率。

等离子熔炼法工艺流程简单、生产效率高、金属回收率高、不产生废气、废液, 但对设备十分昂贵、等离子枪使用寿命短、难以维护。并且对于目前主流的汽车催化剂载体堇青石, 其中部分 SiO₂ 在高温下会被还原为硅单质, 与铁生成高硅酸铁, 并与铂族金属生成抗强酸强碱的合金相, 使后续金属分离难以进行。

1.2.2.3 金属捕集法

金属捕集法与等离子熔炼法原理类似, 但所需的温度条件较等离子体熔炼法低。金属捕集法通过添加捕集剂富集铂族金属形成, 催化剂载体形成熔渣, 并可以加入助熔剂降低熔炼温度、造渣, 实现熔渣与合金分离。选择不同金属捕集剂会影响熔炼温度、炉渣夹带金属损失、捕集剂与铂族金属分配、铂族金属与捕集剂分离等方面。常用的金属捕集剂有铅、铁、硫化物、铜。

(1) 铅捕集

铅熔点很低, 仅为 327.5℃, 从 20 世纪 80 年代开始, 铅被用来捕集金、银、铂、钯等贵金属。在含有 C 或 CO 的还原性氛围中, 氧化铅被还原为金属铅, 从而捕集贵金属。管有祥等^[29]用金作为保护剂, 在 1130℃熔炼 50-60 分钟, 得到铂族金属的回收率为 98%。但由于铅和铑不互熔, 需要依靠铂和钯的协同作用, 对铑进行捕集, 因此铑的回收率较低, 仅能达到 70%-80%。铅捕集虽然熔炼温度低, 但操作时间长, 回收过程易产生 PbO, 会危害人类健康、且污染环境, 目前已很少使用铅为捕集剂。

(2) 铁捕集

铁价格低廉, 是金属捕集法回收铂族金属的常见捕集剂。董海刚等^[30]以磁精矿为捕集剂, 添加还原剂与氧化钙, 在 1220℃熔炼 6 小时, 可以得到铂族金属回收率分别为 Pt98.6%、Pd91.7%和 Rh97.6%。李勇等^[32]以 Fe₃O₄ 作为捕集剂, 在 1450℃熔炼 4 小时, 得到贵金属回收率 97%以上。但铁熔点很高, 通常以铁为捕集剂时, 常采用等离子熔炼炉, 熔炼温度高、能耗高, 且对熔炼设备要求很高、设备昂贵。

(3) 硫化物捕集

硫化物捕集主要以铁、镍、铜的硫化物作为金属捕集剂。游刚等^[34]以硫化镍在 1050℃熔炼 30 分钟, 得到铂族金属的回收率分别为 Pt90%、Pd93%、Rh88%。Peng 等^[35]以硫化镍为捕集剂, 在 1100℃熔炼 1.5 小时, 探究了助熔剂碳酸钠、硼酸钠对熔炼温度和回收率的影响, 使铂族金属的回收率达到 90%以上。Morcali 等^[36]用硫化亚铁为捕集剂, 在 950℃熔炼 75 分钟, 得到 Pt、Pd 和 Rh 的回收率分别为 99%、99%和 97%。硫化物作捕集剂具有熔点低、流动性好的优点, 但由于硫化物的存在, 可能会产生大量二氧化硫污染环境。

(4) 铜捕集

铜作为金属冶炼中常用的捕集剂, 常以铜、氧化铜或碳酸铜加入废催化剂中进行捕集。赵家春等^[37, 39]以氧化铜为捕集剂, 探究了熔渣碱度、熔炼时间、捕集剂与还原剂的添加量对铂族金属回收率的影响, 在 1400℃熔炼 5 小时的条件下, 使 Pt、Pd 和 Rh 回收率分别达到 98.2%、99.2%和 97.6%。Zhang 等^[38, 40]以氧化铜为捕集剂, 探究了熔渣配比、熔炼温度等对钯回收的影响, 在 1350℃熔炼为 2 h, 得到 Pd 回收率为 97%, 并通过电沉积将 Cu-Pd 合金完全分离。

综上所述, 火法回收技术的回收率高, 工艺流程简单, 处理规模大, 目前已被汽车废催化剂回收企业广泛应用, 例如比利时 Umicore 公司采用 Isasmelt 炉熔炼铜捕集、美国

Multimetco 公司通过电弧炉熔炼铜捕集、日本田中贵金属公司采用等离子熔融铜捕集法等^[41, 42]。相比干式氯化法使用氯气、一氧化碳造成的高腐蚀和潜在的环境污染风险，金属捕集法具有更高的工业生产潜力。其中，铜捕集法研究较多，工艺成熟；相较于铁、镍捕集，熔炼温度较低，能耗成本较低；且铜无毒害，不会造成氧化铅、二氧化硫等废气，对环境友好。

基于以上湿法回收与火法回收工艺的原理、优缺点比较，从节能、环保以及铂族金属回收率的角度，金属铜捕集铂族金属回收率高、熔炼温度适中、不产生废液废气污染，且利于后续金属纯化分离，可以循环利用，是目前的回收汽车废催化剂中铂族金属的研究热点。

1.3 课题的提出及研究内容

1.3.1 课题的提出

随着汽车工业的迅速发展，汽车保有量逐年增加，同时，报废汽车数量也逐年递增，产生大量汽车废催化剂。由于汽车废催化剂表面吸附有机污染物、重金属颗粒等有害物质，《国家危险废物名录》将汽车废催化剂列为危险废物。同时，汽车废催化剂中含有铂族金属，具有很高的回收价值。近年来，我国对铂族金属的需求量逐年增加，已成为铂族金属消费第一大国，但国内铂族金属的矿产资源十分稀缺，导致我国对铂族金属长期依赖进口，高效回收汽车废催化剂中的铂族金属将大大缓解供求矛盾。

由于汽车废催化剂中铂族金属含量较低、分散度大，并与载体、涂层紧密黏连，导致传统的回收方法普遍具有回收率低、回收成本高，且回收过程存在潜在的环境污染风险。为了高效、环境友好、低成本回收汽车废催化剂中铂族金属，必须开发出相应的富集、分离与安全处置方法，加强理论基础研究。汽车废催化剂回收技术主要集中于湿法回收技术（选择性溶解活性组分法、加压氰化法等）和火法回收技术（干式氯化法、金属捕集法等）。湿法回收技术存在回收率低、试剂消耗量大、产生大量难处理废液等问题。火法回收技术中的金属捕集法对熔炼设备及熔炼温度要求较低，对设备腐蚀小，回收率高，是回收废催化剂中铂族金属的较好选择。常用的金属捕集剂如铅、铁、硫化物、铜中，铅易挥发，造成大气污染；铁熔炼温度高，能耗大，对设备要求高，易形成 Fe-Si 合金，导致回收率降低；硫化物捕集易产生二氧化硫污染；铜熔炼温度较低、环境友好、回收率高、且可以循环利用，是目前的研究热点。

废弃电路板是一种典型的电子废弃物，其中含有大量铜，可以作为铂族金属的金属捕集剂。同时，废弃电路板也是一种具有高回收价值的危险废物。近年来，随着电子产品的普及使用与快速的更新换代，废弃电路板的数量逐年上升，废弃电路板的合理处理处置方式引起越来越多的人关注。废弃电路板中含有大量树脂、玻璃纤维、金属等，直接填埋处置会导致重金属污染，焚烧易产生二噁英、呋喃、多氯联苯类等致癌物质，2016 颁布的《国家危险废物名录》将废弃电路板列为危险废物。同时，废弃电路板中的金属主要以铜为主，还含有少量金、银、钯等贵金属，有效回收利用废电路板将避免资源浪费，并带来经济效益。因此，越来越多的研究寻求环保、高效的废弃电路板的回收方式。

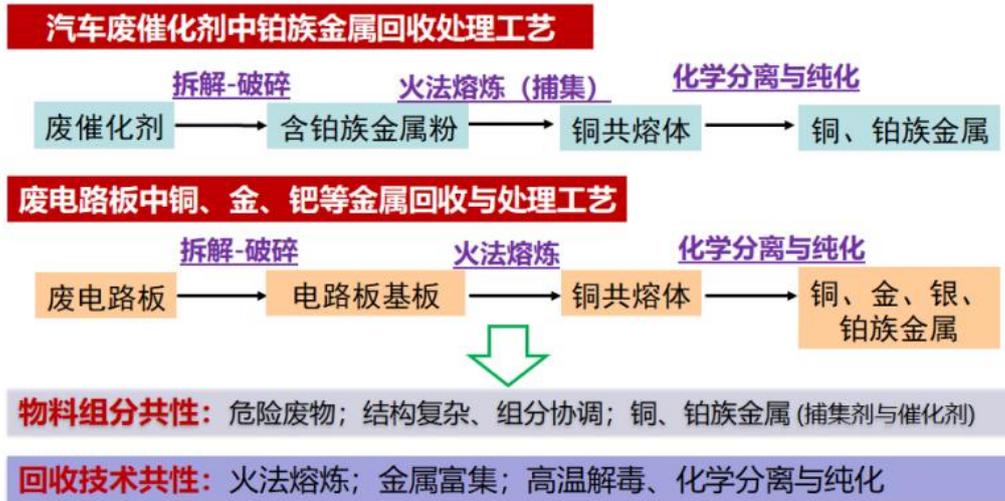


图 1-4 废催化剂、废电路板金属回收处理工艺

如图 1-4 所示，废弃电路板中金属的回收工艺主要包括拆解-破碎、火法熔炼、化学分离与纯化三部分。进一步分析废电路板与废催化剂的物料组成与污染物特性，可以发现二者拥有类似的回收工艺，并存在多效协同关系，即以废电路板中的金属铜作为铂族金属捕集剂，金属氧化物作为脱卤剂，非金属成分共同进行造渣，得到富铂族金属的铜共熔体，可以实现废催化剂与废电路板的综合回收。因此提出了废电路板与废催化剂协同熔炼新方法，回收利用铂族金属。但目前对于含有两种废弃物的复杂熔体中，铜捕集铂族金属的迁移聚集行为仍不清楚，限制了我们对熔炼过程的认识与协同捕集方法的发展。本文从铂族金属迁移聚集环境、热力学、动力学行为角度，研究铂族金属的迁移、聚集行为，为回收汽车废催化剂中铂族金属提供基础。

1.3.2 研究内容

本文在提出废电路板与废催化剂协同熔炼的基础上，从熔渣设计、铂族金属热力学分配、铂族金属的动力学迁移三个方面，研究铂族金属在熔炼过程中的迁移、聚集行为规律与机制，主要研究内容如下：

- (1) 通过熔渣相图分析，进行利于铂族金属迁移、聚集的低熔点、低黏度熔渣设计，同时固定溴化污染物
- (2) 通过构建金属溶解热力学平衡方程与合金相图分析，研究影响铂族金属在熔渣中溶解损失的因素与铂族金属在金属熔体内的分配
- (3) 通过建立富铂族金属铜共熔体分离沉降方程，研究金属在熔炼中的分离沉降过程

第二章 研究思路与研究方法

2.1 物料分析

1. Belt conveyor I 2. Shearing machine 3. Activated carbon absorber
4. Belt conveyor II 5. Airflow sorting 6. Magnetic separation
7. Belt conveyor III 8. Eddy current separation 9. Bag-type dust collector

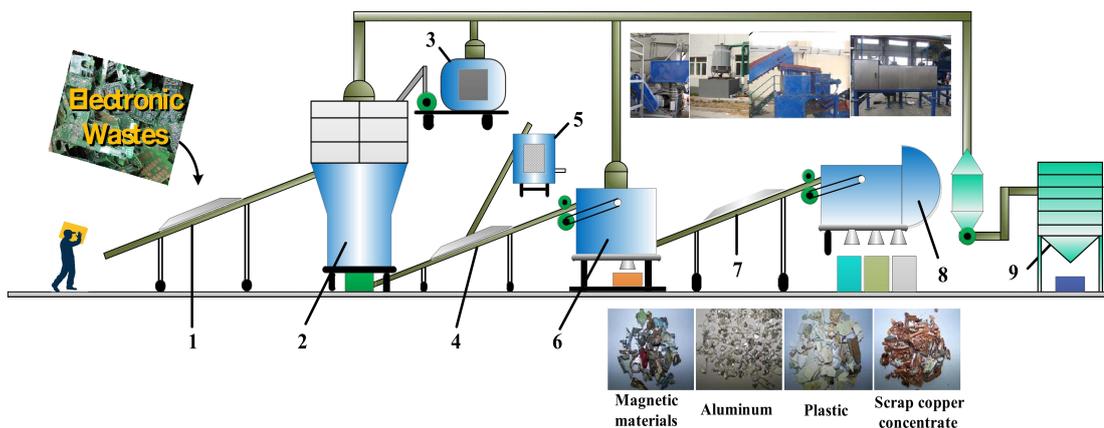


图 2-1 废弃电路板中回收废铜的生产线示意图

如图 2-1 所示为实验室自主设计的废弃电路板中回收金属和塑料等的工艺生产线，工艺由带式传送器、锤式破碎机、搅拌器、袋式除尘器、磁选机、涡流分离器、斗式提升机等组合而成，采用多级破碎-复合分选技术处理废弃电路板，回收分离废铜以及非金属粉。以分离得到的废铜为捕集剂、非金属粉为造渣剂、脱卤剂，与汽车废催化剂混合，进行铜捕集回收铂族金属的研究。

为了测定汽车废催化剂、废电路板的化学组成，首先将样品锤碎、研磨，并用球磨机粉碎 15 分钟。通过 X 射线荧光光谱 (X-Ray Fluorescence, XRF) 和电感耦合等离子体原子发射光谱 (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES) 分析测量废催化剂和废电路板的非金属组成以及金属含量。其中，硅元素含量通过碱熔-钼蓝分光光度法测定，其结果如表 2-1 所示。

表 2-1 汽车废催化剂、废电路板物料组成

汽车废催化剂											
成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	ZrO ₂	CeO ₂	Fe ₂ O ₃	BaO	Pd	Pt	Rh	其他
含量/%	35.79	36	9.12	3.98	3.87	2.39	1.54	0.09	0.065	0.011	7.144
废电路板											
成分	30%金属			70%非金属							
	Cu	其他		SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	溴化环氧树脂		其他		
含量/%	91.64	8.36		42.14	12.3	3.77	41.29		7.144		

由表 2-1 可知，汽车废催化剂的载体材料主要是 Mg₂Al₄Si₅O₁₈，即堇青石(2MgO · 2Al₂O₃ · 5SiO₂)。其中 SiO₂ 含量为 35.79%、Al₂O₃ 含量为 36%，MgO 含量为 9.12%，SiO₂: Al₂O₃ 含量比例约为 1:1。铂族金属 Pt、Pd、Rh 含量均少于 0.1%。除了 SiO₂、Al₂O₃、MgO 之外，

废催化剂中还添加了少量的助剂, ZrO_2 含量为 3.98%、 CeO_2 含量为 3.87%、 Fe_2O_3 含量为 2.39%、 BaO 含量为 1.54%, 来增强活性组分铂族金属的催化能力、防止催化剂中毒。

通过静电分选分离废电路板中金属与非金属粉末, 得到金属成分以铜为主, 占比为 91.64%。非金属粉以 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 为主, SiO_2 含量为 42.14%、 Al_2O_3 含量为 3.77%, SiO_2 : Al_2O_3 含量比例约为 11:1, CaO 含量为 12.13%。

2.2 研究思路

废催化剂与废电路板协同熔炼回收铂族金属过程十分复杂, 体系中含有大量铜、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 等氧化物以及少量其他金属如 Fe 、 Pb 、 Sn 等。熔渣渣型选择是高效回收铂族金属的基础, 由于 SiO_2 、 Al_2O_3 熔点高, 为了减少能耗, 促进金属与熔渣分离, 并同时解决溴化污染物固定问题, 需比较不同渣型组成、配比的熔点和黏度, 为回收铂族金属提供合适的迁移、聚集环境。在熔炼过程中, 铂族金属与铜捕集剂形成合金, 通过与熔渣的密度差异沉降分离, 得到富含铂族金属的铜共熔体。其中, 金属在熔渣中溶解的热力学平衡直接影响了铂族金属回收的热力学极限, 分析金属在熔渣-熔体间的分配的影响因素, 为提高铂族金属回收率提供理论基础。金属在熔炼过程中迁移、聚集, 形成金属熔体, 分析金属在富铂族金属铜共熔体内的分布形态, 为回收精炼铂族金属提供基础。金属聚集形成的富铂族金属铜共熔体, 在熔池内沉降, 与熔渣分离, 建立金属熔体分离沉降方程为优化实际工艺应用中的生产效率与回收率, 为确定熔炼时间以及其他工艺参数提供基础。

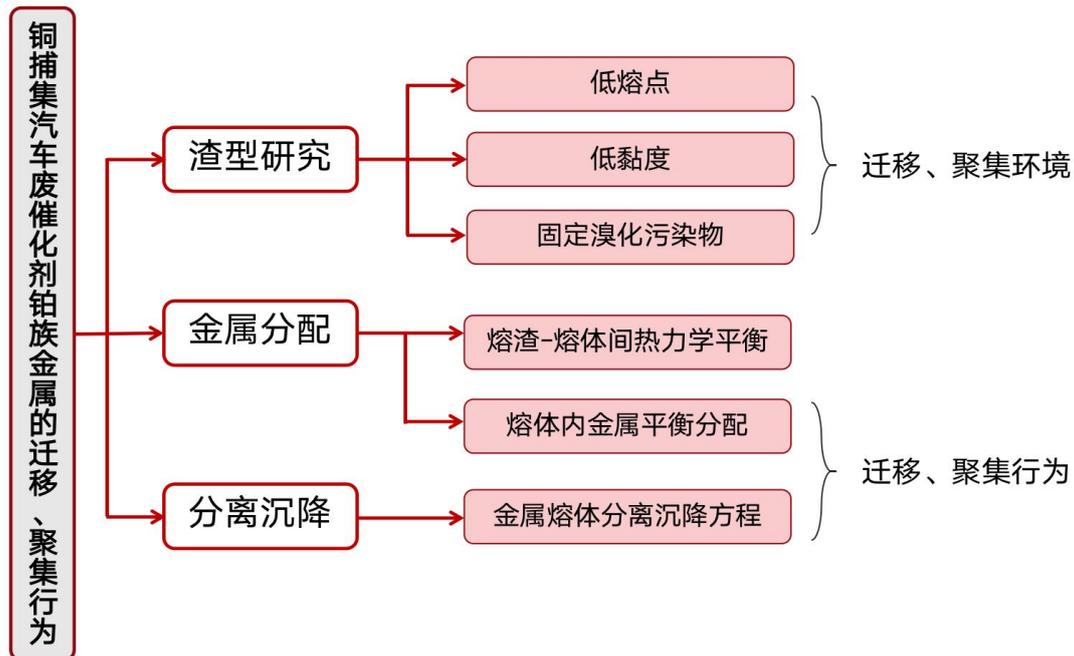


图 2-2 研究思路图

2.3 研究方法

2.3.1 协同熔炼渣型研究方法

基于汽车废催化剂和废弃电路板的物料分析, 废催化剂和废电路板中都含有大量 SiO_2 、 Al_2O_3 , 其熔点远高于捕集剂铜的熔点 ($1083.4^{\circ}C$), 且金属熔体黏度很低, 因此协同熔炼时需重点考虑渣型的成分、配比, 来降低熔渣所需温度, 节约能耗并降低对熔炼设备的要求。为了降低铂族金属熔炼温度, 通过 $SiO_2-Al_2O_3-CaO$ 、 $SiO_2-Al_2O_3-MgO$ 、 $SiO_2-Al_2O_3-Na_2O$ 、

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 三元相图分析, 比较不同渣型配比、熔渣成分的熔点, 确定熔渣的主组元。由于废电路板中含有溴化阻燃剂, 高温下易产生 HBr 等溴化污染物, 考虑到协同熔炼对 Br 的脱除、固定, 通过 HSC Chemistry 软件计算不同碱性氧化物与 HBr 反应的标准吉布斯自由能变, 以此为判据, 比较不同碱性氧化物对 Br 的固定能力, 确定铜捕集铂族金属的熔渣组成, 提供合适的迁移、聚集环境。

2.3.2 富铂族金属铜共熔体相平衡分配分析方法

在铜捕集铂族金属的熔炼过程中, 主要形成熔渣、金属熔体两相, SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 等非金属成分构成熔渣, 铜与铂族金属形成合金。其中包含了铂族金属在金属熔体-熔渣间的热力学平衡分配以及金属熔体内的分配。铂族金属通过化学溶解, 以氧化物形式存在于熔渣中, 造成铂族金属回收率降低。利用 HSC Chemistry 软件计算不同金属氧化反应的吉布斯自由能变, 初步判断金属在熔渣中溶解的难易程度。通过建立金属溶解热力学平衡方程, 探究温度、氧分压等因素对金属分配的影响, 能够阐明其内在规律, 并以此为依据控制熔炼条件, 减少铂族金属在熔渣中的损失, 提高铂族金属回收率。对于金属熔体内多金属分配, 通过分析二元合金相图, 判断熔炼过程中各金属的存在形态与相互作用, 为后续多金属分离提供理论基础。

2.3.3 富铂族金属铜共熔体分离沉降分析方法

在铜捕集铂族金属的熔炼过程中, 非金属熔渣与金属熔体依靠密度差异, 通过重力沉降分离。建立富铂族金属铜共熔体分离沉降方程, 计算平衡条件下金属的沉降速率, 分析金属液滴粒径、金属密度、熔渣密度、熔渣黏度等因素对分离沉降过程的影响, 为铂族金属回收工艺的应用提供理论基础。

第三章 废电路板共熔捕集废汽车催化剂渣型研究

在汽车废催化剂和废电路板的协同熔炼过程中，炉渣渣型选择是回收铂族金属的基础。基于废催化剂和废电路板中的物料分析，本章通过三元相图分析，比较不同熔渣组成、配比的熔点，构建低熔点、低黏度的熔渣渣型，以降低熔炼温度、降低能耗，促进金属与熔渣分离。由于废电路板中溴化阻燃剂的存在，高温熔炼时需考虑溴化污染物处理问题。本章以不同碱性氧化物与 HBr 反应的吉布斯自由能变为判据，比较氧化物固溴能力，在熔炼回收铂族金属的同时，减少污染物排放。因此本章确定合适的熔渣渣型，为协同回收铂族金属提供合适的迁移、聚集环境。

3.1 低熔点、低黏度渣型设计

基于表 2-1 废催化剂和废电路板中的物料分析，非金属成分以 SiO_2 、 Al_2O_3 为主， SiO_2 、 Al_2O_3 熔点很高，分别为 1610°C 和 2054°C ，远远高于捕集剂铜的熔点 1083.4°C 。因此，在协同熔炼时需重点考虑熔渣的成分、配比，来降低熔炼温度，节约能耗、降低对熔炼设备的要求。同时，金属熔体的黏度远低于熔渣黏度，降低熔渣黏度可以增加熔炼环境的流动性，促进金属熔体与熔渣分离，提高铂族金属的回收率。为了减少造渣剂添加量，选择废电路板和废催化剂中的 SiO_2 、 Al_2O_3 构成熔渣的主组分，并比较其他常见的碱性氧化物如 CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 Fe_2O_3 、 B_2O_3 等与 SiO_2 、 Al_2O_3 所组成的 SiO_2 - Al_2O_3 - CaO 、 SiO_2 - Al_2O_3 - MgO 、 SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O 、 SiO_2 - Al_2O_3 - FeO 、 SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 、 SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 三元相图，分析渣相熔点变化与造渣剂需求量范围，确定合适的熔渣构型与组成。

汽车废催化剂中 SiO_2 : Al_2O_3 含量比例约为 1:1，废弃电路板中 SiO_2 : Al_2O_3 含量比例约为 11:1，因此将汽车废催化剂和废弃电路板按不同比例混合后得到 SiO_2 : Al_2O_3 含量比例应在 1:1-11:1 之间，硅铝比范围如图 3-1 所示，为三元相图中以橙色线标注的范围之间。

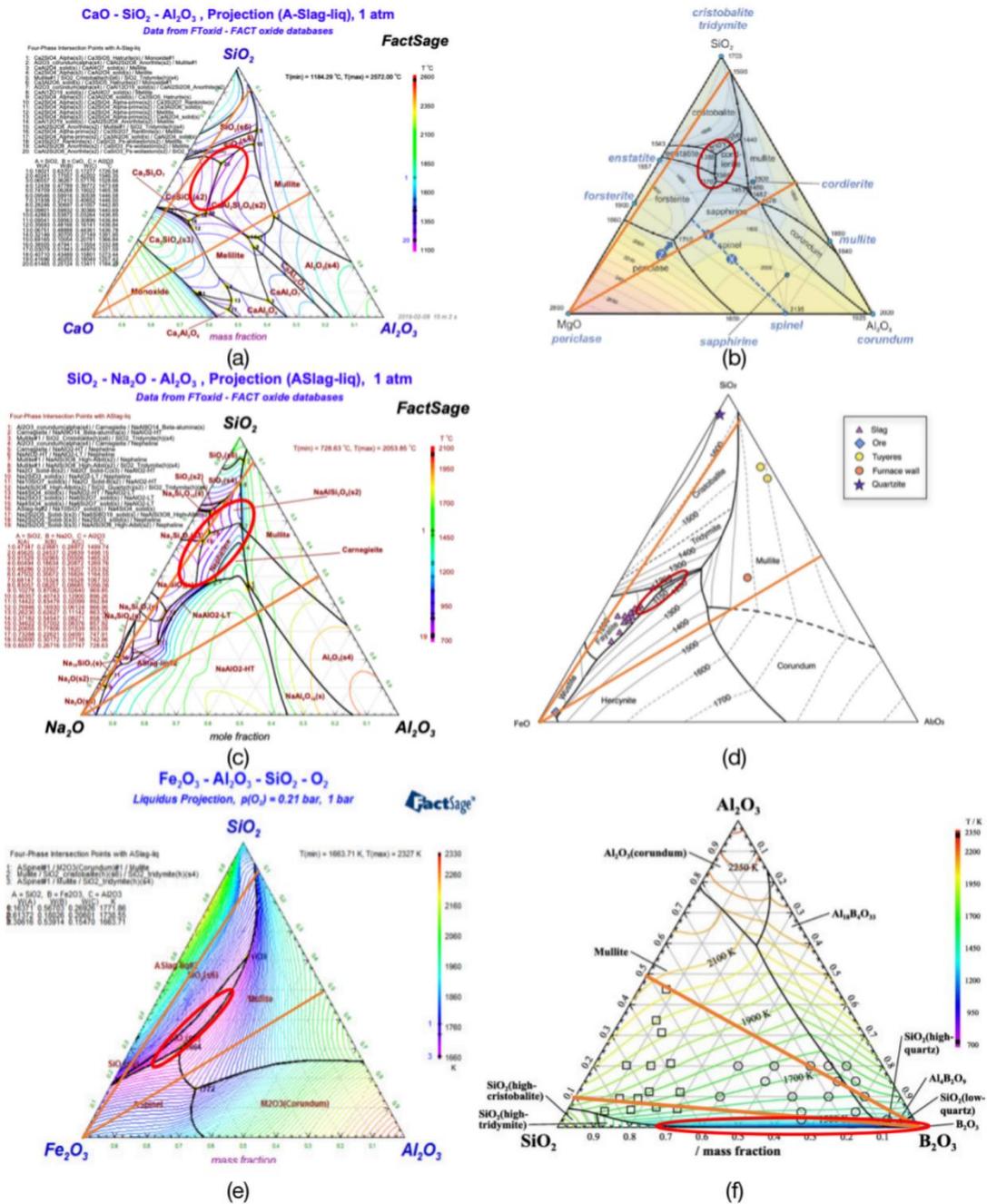


图 3-1 (a)-(f)分别为 SiO_2 - Al_2O_3 - CaO 、 SiO_2 - Al_2O_3 - MgO 、 SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O 、 SiO_2 - Al_2O_3 - FeO 、 SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 、 SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 三元相图

通过三元相图分析可知， SiO_2 - Al_2O_3 - CaO 最低熔点为 1184 °C，熔点较低，熔渣配比在 SiO_2 : CaO : $\text{Al}_2\text{O}_3=6:3:1$ 左右，且废弃电路板中含有较多 CaO ，能够补充造渣所需试剂消耗； SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O 最低熔点低于 1000 °C，说明 Na_2O 对降低熔渣熔点的效果显著； SiO_2 - Al_2O_3 - MgO 渣型最低熔点约为 1355 °C，熔点仍然较高； SiO_2 - Al_2O_3 - FeO 最低熔点约为 1150 °C，但 FeO 添加量大，且熔炼过程在还原性气氛下进行， FeO 可能会部分还原为单质铁，导致熔渣成分发生变化； SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 最低熔点为 1663 °C，熔点很高，且 Fe_2O_3 添加量超过 50%，也存在氧化铁在还原性条件下被还原为铁的问题； SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 熔点超过 1500 °C，熔点高，且 B_2O_3 添加量大，对降低熔点的作用有限。因此，加入 CaO 或 Na_2O 能够使熔渣熔点较低。

表 3-1 不同熔渣构成的熔点与组成比较

熔渣构成	熔点 (°C)	碱性氧化物含量	SiO ₂ 含量	Al ₂ O ₃ 含量	其他
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO	1200	20-40%	40%-60%	10%-20%	
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO	1350	20%	20%	60%	
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Na ₂ O	<1000	10-40%	50-80%	10%	
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -FeO	1200	50%	40%	10%	C 可能将 Fe ₂ O ₃ 还原为 Fe
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	1650	50%	40%	10%	
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	1500	70-80%	10-20%	10%	B ₂ O ₃ 作用有限

Na₂O 虽然能够大幅降低熔渣熔点, 但 Na⁺易使 Al³⁺形成[AlO₄⁵⁻], 使熔渣结构更加紧密, 因此添加大量 Na₂O, 会导致熔渣的黏度增加^[43], 且大量 Na₂O 的加入使工艺成本增加, 熔渣碱性增强, 容易腐蚀设备, 因此 Na₂O 常作为助熔剂添加, 降低熔渣熔点。因此, 综合考虑熔点、试剂添加量以及实际工艺应用中可能存在的问题, 确定以 SiO₂-Al₂O₃-CaO 为熔渣主组元, 40-60%SiO₂、10-20%Al₂O₃、20-40%CaO 为熔渣配比, 控制熔渣熔点在 1200°C 左右。

利用 Reid^[44]提出的炉渣黏度公式 3-1, 计算 SiO₂-Al₂O₃-CaO 熔渣理论黏度, 得到如图 3-2 所示。

$$\lg \eta = 4.468 \times (S/100)^2 + 1.265 \times (10^4/T) - 8.44 \quad (3-1)$$

其中, T 为熔炼温度(K), S 为熔渣 (SiO₂-Al₂O₃-CaO) 中 SiO₂ 百分含量。

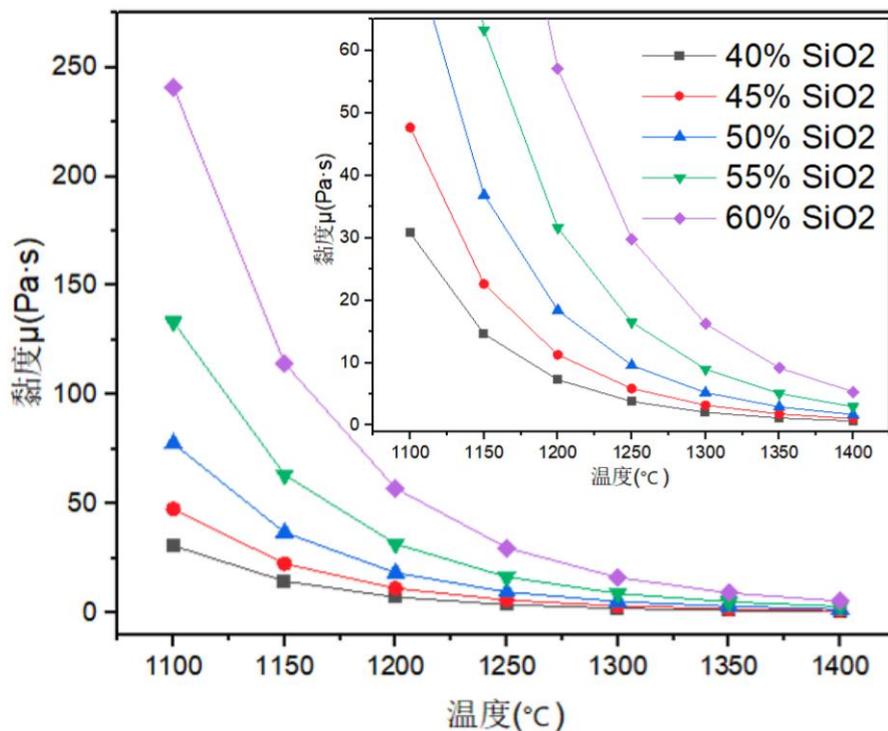


图 3-2 SiO₂-Al₂O₃-CaO 熔渣理论黏度与温度关系图

由图 3-2 可以看出, SiO₂ 含量越低, 熔渣黏度越小, SiO₂ 含量小于 45% 时, 熔渣黏度小于 10Pa·s。同时, 温度对熔渣黏度影响较大, 熔炼温度高于 1350°C 时, 熔渣黏度都低于 10Pa·s。

此外, CaF₂、Na₂B₄O₇ 常用来降低熔渣黏度。由于 CaF₂ 中, F⁻离子半径与 O²⁻离子半径

相近, 容易发生取代, 使熔渣黏度降低, 但添加 CaF_2 容易带来污染。在硅酸盐 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 体系中, 当 B_2O_3 含量较少时, B^{3+} 加入 SiO_4 四面体结构中, 形成 BO_4 四面体结构, 使黏度增大; 继续加入 B_2O_3 , 当 B_2O_3 含量较大时, B^{3+} 变为层状 BO_3 结构, 改变四面体结构, 增大 B_2O_3 含量, 可以使熔渣黏度降低。

Ding 等^[33]使用废催化剂中含有 28% SiO_2 、42% Al_2O_3 、10% MgO , 研究以 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ 相图为参考, 由于 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=1.5$, 添加 30%-50% CaO 后熔点仍超过 1400°C 。因此通过添加 Na_2O 、 CaF_2 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 进一步降低熔点。通过 Factsage 软件计算, 在 1200°C 以上时, 熔渣黏度迅速降低, 在 $1300-1400^\circ\text{C}$ 时, 熔渣黏度小于 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。实验在 $1300-1400^\circ\text{C}$ 熔炼温度下, 添加 5% CaF_2 、8.5% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 用铁捕集铂族金属回收率可以达到 99%。Zheng 等^[43]在废催化剂中添加 40% CaO 、13% Na_2O 、5% CaF_2 、5% B_2O_3 构建 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaF}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ 熔渣体系, 使熔点低于 1350°C , 且黏度低于 $5\text{Pa}\cdot\text{s}$, 使铁捕集回收率高于 90%。Peng 等^[35]根据废催化剂中 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 含量, 由相图判断熔渣熔点超过 1600°C 。为了降低熔点, 添加了 20% CaO , 使熔点降至 1250°C 。同时, 在 1455°C 以下, CaO 含量 20-60% 时, 熔渣黏度始终低于 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。当添加 57.5% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 时, 熔渣能够在 1243°C 下完全熔融, 且具有良好的流动性, 在 1150°C 采用硫化镍捕集熔炼 1.5 小时, 可以获得铂族金属与镍 90% 以上的回收率。可以看出, 熔渣体系以 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 为主, 不含有 CaO 时, 需额外添加大量助熔剂降低熔点。Kim 等^[45]通过调整废催化剂和废电路板比例, 比较不同熔渣成分的铂族金属回收率, 并比较 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ 与 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 三元相图的熔点, 确定以 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ 为熔渣的主成分, 比较 CaO 含量对金属回收率的影响。在 1350°C 熔炼 30 分钟, 16.8% Al_2O_3 -28.2% CaO -45% SiO_2 -10% MgO 熔渣体系比含有较少 (15.5%) CaO 的体系回收率更高, 回收率分别为 $\text{Au}99\%$ 、 $\text{Pt}98.5\%$ 、 $\text{Pd}98\%$ 。

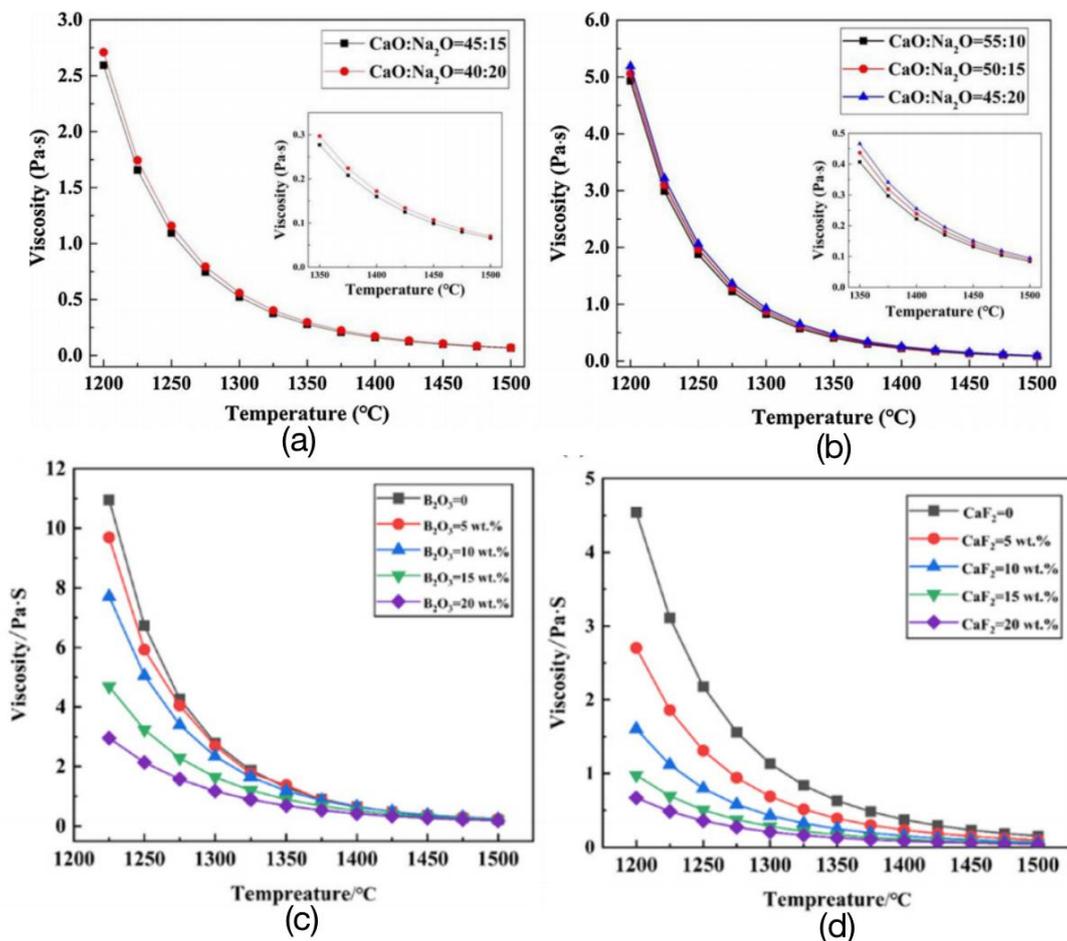


图 3-3 $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$ 、 B_2O_3 、 CaF_2 对熔渣黏度的影响^[33, 43]

由于汽车废催化剂中都以 SiO_2 、 Al_2O_3 为主成分, 为了降低熔炼温度, 目前的研究多以

SiO₂-Al₂O₃-CaO 为基础构建熔渣，并添加少量 Na₂O、Na₂B₄O₇ 作为助熔剂进一步降低熔点。前期实验中^[40]以 SiO₂-Al₂O₃-CaO 造渣，加入 10%Na₂B₄O₇，在 1350℃ 下熔炼可以实现 Pd 回收率为 97%。通过文献调研可以看出，单独回收汽车废催化剂时，会受限与催化剂中 Al₂O₃ 与 SiO₂ 的含量比，需依靠添加大量助熔剂如 Na₂O、CaO 来降低熔点。而采用汽车废催化剂和废电路板协同回收，则可以通过调整两种物料配比，构建更接近最低熔点的熔渣渣型，且试剂添加量更少。

综合以上分析，确立以 SiO₂-Al₂O₃-CaO 为熔渣主组元，熔渣配比为 40-60%SiO₂、10-20%Al₂O₃、20-40%CaO，熔渣熔点约为 1200℃，黏度约为 10Pa·s。添加 10-15%Na₂O、Na₂B₄O₇ 可以进一步降低熔渣熔点和黏度，为铂族金属提供良好的迁移聚集环境。

3.2 熔炼过程中溴的固定

由于废弃电路板中含有溴化阻燃剂，在高温熔炼过程中会产生 HBr 等溴化污染物，需要进行脱除与固定。通过计算氧化物与 HBr 反应的标准吉布斯自由能变，比较不同碱性氧化物在高温下对 Br 的固定作用，如表 3-2 所示。

表 3-2 氧化物与 HBr 反应的标准吉布斯自由能变

温度 T/K	标准吉布斯自由能变(ΔG/kcal)				
	CaO	MgO	Na ₂ O	FeO	Fe ₂ O ₃
1073	-11.539	18.159	-75.013	5.916	23.662
1123	-10.17	19.367	-73.935	7.18	25.44
1173	-8.855	20.522	-72.905	8.392	27.174
1223	-7.59	21.627	-71.921	9.556	28.864
1273	-6.373	22.683	-70.912	10.674	30.512
1323	-5.202	23.694	-69.897	11.749	32.12
1373	-4.075	24.661	-68.921	12.782	33.69
1423	-2.989	25.586	-67.837	13.775	35.222
1473	-1.945	26.471	-66.527	14.73	36.718
1523	-0.939	27.318	-65.248	15.648	38.179
1573	0.03	28.128	-64.001	16.532	39.606
1623	0.964	28.902	-62.784	17.382	41.001
1673	1.862	29.641	-61.596	18.28	42.362

由表 3-2 可以看出，在高温下，MgO、FeO、Fe₂O₃ 与 HBr 反应的标准吉布斯自由能变 ΔG>0；而 CaO、Na₂O 计算得到 ΔG<0，说明其具有较好的固溴作用。CaO 对废电路板非金属粉热解过程中脱溴固溴的作用在组内前期研究工作中已得到初步验证。HBr、4-溴苯酚、2-溴苯酚和 2,4-二溴苯酚是废电路板热解产物中的主要溴化物。Gao 等^[46]研究了 Ca(OH)₂ 对有机溴化物的脱溴过程和机理，如图 3-4(a)，实验得到 Ca(OH)₂ 对 4-溴苯酚、2-溴苯酚和 2,4-二溴苯酚的最佳去除率分别达到 87.5%、74.6% 和 54.5%。Ca(OH)₂ 能够捕获 HBr，并以 CaBr₂ 的形式固定，同时溴代酚能够在 Ca(OH)₂ 的催化下，除去溴原子，形成苯酚。在 450℃ 以上时，Ca(OH)₂ 分解为 CaO 仍具有吸收有机溴化物的能力，生成 CaBr/CaBr₂。Br 与 Ca 配位形成 [Ph-Br···Ca²⁺] 或 [Ph-Br···Ca_{atom}] 后，电子由 Br 原子传递给 Ca²⁺ 或 Ca 原子，对 C-Br 键起到拉伸、弱化的作用，使 C-Br 键更容易断裂。

四溴双酚 A 常被用作溴化阻燃剂，热解产物主要为 HBr 和少量溴苯酚。Kumagai 等^[47]研究 Ca(OH)₂ 对含有四溴双酚 A 的废电路板热解的影响，发现 Ca(OH)₂ 对 HBr 和溴苯酚的去除效率分别可以达到 94% 和 98%。Chen 等^[48]在热解废电路板的非金属成分时，加入含有 Na₂O、Al₂O₃、Fe₂O₃ 的赤泥，使 78.59% 的溴被固定在固体残渣中，且通过键能，比较 Na₂O、Al₂O₃、Fe₂O₃ 对溴的固定能力，得到 Na₂O>Al₂O₃>Fe₂O₃。Terakado 等^[49]研究了金属氧化物

ZnO、CuO、Fe₂O₃、CaO、La₂O₃ 对四溴双酚 A 热降解的影响。如图 3-4(d)所示，加入 CaO 后，HBr 含量明显减少。纯四溴双酚 A 在 800℃时，约有 10%生成溴代酚，在加入 CaO、La₂O₃ 后，明显抑制了苯酚形成，减少了 90%以上，可以有效减少溴化有机物的排放。而加入 ZnO、CuO、Fe₂O₃ 会增加苯酚的形成，因此在含有溴化阻燃剂的物质热解时，加入 CaO 能够有效抑制 HBr 和溴化有机物的产生。

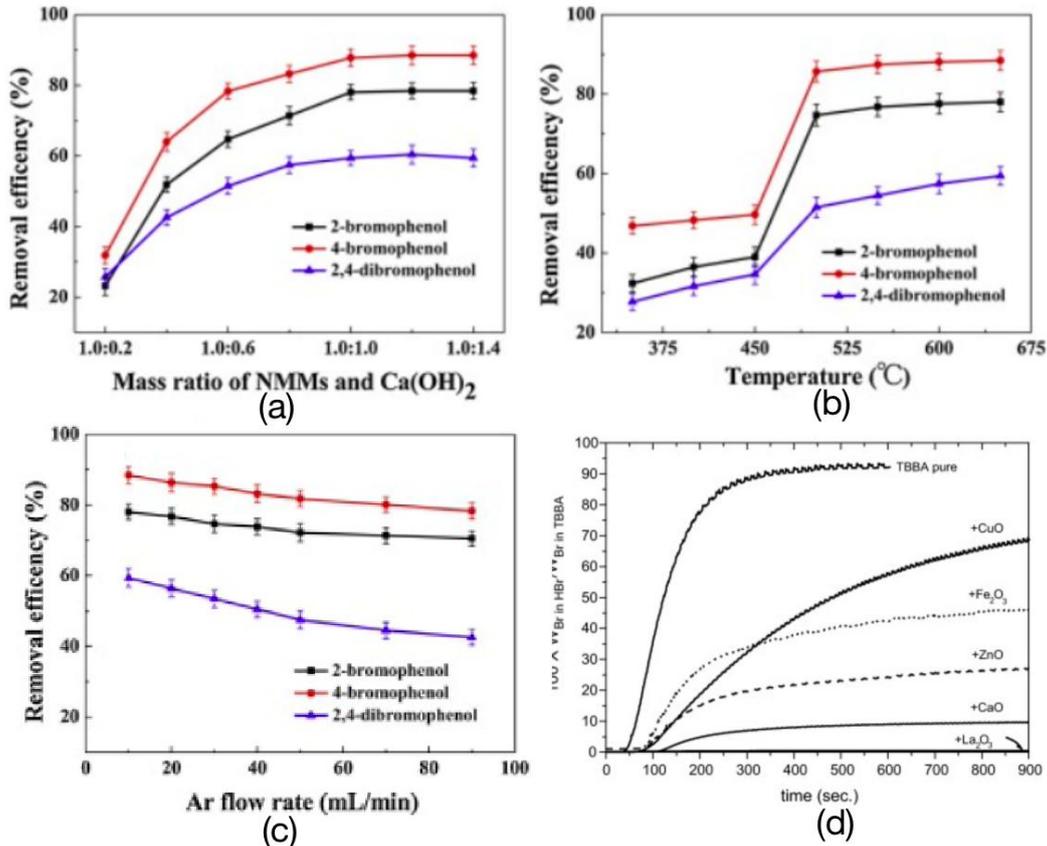


图 3-4 (a)-(c)温度、Ca(OH)₂添加量、氩气流量对 4-溴苯酚、2-溴苯酚和 2,4-二溴苯酚的去除率影响^[46];(d)ZnO、CuO、Fe₂O₃、CaO、La₂O₃对四溴双酚 A 热解产生 HBr 的影响^[48]

通过文献调研，说明 CaO、Na₂O 具有良好的脱溴固溴能力，减少 HBr 和溴化有机物的排放。采用含有 SiO₂-Al₂O₃-CaO 熔渣具有低熔点、低黏度的优点，且能够在熔炼过程中同时满足固溴需求。

3.3 本章小结

本章针对熔渣渣型设计，研究废电路板与废催化剂协同熔炼回收铂族金属的迁移、聚集环境。依据 SiO₂-Al₂O₃-CaO、SiO₂-Al₂O₃-MgO、SiO₂-Al₂O₃-Na₂O、SiO₂-Al₂O₃-FeO、SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃、SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃ 三元相图分析，比较不同熔渣组成的熔点、黏度，确定低熔点、低黏度渣型成分与配比。根据不同氧化物与 HBr 反应的标准吉布斯自由能变，比较不同氧化物的固溴能力，确定了熔炼的最优渣型。主要结论如下：

(1) 通过三元相图分析，SiO₂-Al₂O₃-MgO、SiO₂-Al₂O₃-FeO、SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ 熔渣熔点高，且氧化物添加量大。SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃ 熔点高，但 B₂O₃ 有利于降低熔渣黏度，常以 Na₂B₄O₇ 添加至熔渣中，降低黏度。SiO₂-Al₂O₃-Na₂O 能大幅降低熔点，最低熔点为 728℃，但大量 Na₂O 会导致黏度增大，不利于金属与熔渣分离，不适宜作为熔渣主组元。SiO₂-Al₂O₃-CaO 最低熔点为 1184℃，且熔渣黏度较低，同时废电路板中 CaO 可以补充试剂消耗。因此，选择以 SiO₂-Al₂O₃-CaO 作为熔渣主组元，SiO₂ 含量为 40-60%、Al₂O₃ 含量为

10-20%、CaO 含量为 20-40%，熔渣熔点约为 1200℃，熔渣黏度约为 10Pa·s。同时，添加少量 Na₂O、Na₂B₄O₇ 可进一步降低熔点和黏度。

(2) 1200℃ 以上，CaO、Na₂O 与 HBr 反应吉布斯自由能变 $\Delta G < 0$ ，具有较好的固溴能力。组内前期研究工作已初步验证 CaO 对废电路板非金属粉热解过程中脱溴固溴的作用，且通过文献调研，CaO 对熔炼过程中产生的 HBr 和有机溴化污染物具有良好的固定效率。从协同熔炼过程中溴的固定方面，进一步确立了以 SiO₂-Al₂O₃-CaO 构建熔渣主组元的合理性，在保证低熔点、低黏度熔渣的情况下，同时满足了协同熔炼中溴化污染物高温解毒要求。

第四章 富铂族金属铜共熔体相平衡分配机制

铜捕集铂族金属的熔炼过程中，形成熔渣、金属熔体两相。本章通过建立金属溶解热力学平衡方程，研究氧分压、温度等因素对金属在熔渣-金属熔体间分配的影响，减少铂族金属在熔渣中溶解造成的损失。熔炼结束后，得到富铂族金属铜共熔体，其中含有少量 Fe、Pb 等其他金属，通过二元合金相图分析，可以判断室温下铂族金属的存在形态，为后续进行多金属分离纯化、精炼铂族金属提供依据。

4.1 铂族金属在熔渣-金属熔体间的热力学平衡分配

在铜捕集铂族金属的熔炼过程中，形成熔渣、金属熔体两相，其中熔渣的组分以 SiO₂、CaO、Al₂O₃ 为主，金属熔体以铜捕集剂与铂族金属形成合金为主。在平衡时，金属通过化学溶解存在于熔渣中，导致包括铂族金属在内的金属回收率降低。

金属在熔渣中的溶解可以表示为方程 4-1:



反应的吉布斯自由能变为: $\Delta G = -RT \ln K$ (4-2)

通过计算金属在高温下反应生成氧化物的吉布斯自由能变，从热力学角度近似金属在熔炼过程中的平衡状态，比较不同金属在熔渣中的溶解情况。

表 4-1 铂族金属与贵金属氧化反应的吉布斯自由能变

温度 T(K)	吉布斯自由能变 ΔG (kcal)				
	PdO	PtO ₂	Rh ₂ O ₃	Ag ₂ O	Au ₂ O ₃
1073	-0.382	9.964	-9.631	4.288	33.134
1123	0.858	11.562	-8.189	4.565	34.609
1173	2.091	13.148	-6.755	4.793	36.079
1223	3.318	14.723	-5.331	5.016	37.544
1273	4.537	16.288	-3.915	5.32	39.004
1323	5.748	17.843	-2.508	5.645	40.46
1373	6.953	19.389	-1.11	5.966	41.993
1423	8.149	20.926	0.28	6.284	43.554
1473	9.337	22.455	1.66	6.598	45.111
1523	10.516	23.976	3.032	6.91	46.663
1573	11.687	25.489	4.394	7.219	48.21
1623	12.849	26.996	5.748	7.525	49.753
1673	14.003	28.497	7.092	7.828	51.291

表 4-2 不同金属氧化反应的吉布斯自由能变

温度 T(K)	吉布斯自由能变 $\Delta G(\text{kcal})$					
	CaO	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	CeO ₂
1073	-124.932	-32.021	-115.929	-159.74	-214.174	-207.372
1123	-123.662	-31.232	-114.549	-157.76	-211.97	-204.873
1173	-122.313	-30.448	-113.168	-155.78	-209.741	-202.378
1223	-120.963	-29.67	-111.788	-153.80	-207.506	-199.886
1273	-119.614	-28.931	-110.407	-151.83	-205.278	-197.398
1323	-118.263	-28.22	-109.026	-149.86	-203.057	-194.915
1373	-116.912	-27.514	-107.646	-147.89	-200.843	-192.435
1423	-115.561	-26.885	-106.265	-145.93	-198.635	-189.959
1473	-114.21	-26.391	-104.885	-143.96	-196.473	-187.487
1523	-112.859	-25.901	-103.505	-142.00	-194.345	-185.019
1573	-111.507	-25.416	-102.126	-140.05	-192.222	-182.554
1623	-110.155	-24.935	-100.747	-138.09	-190.104	-180.094
1673	-108.804	-24.458	-99.368	-136.14	-187.989	-177.638

表 4-3 不同金属氧化反应的吉布斯自由能变

温度 T(K)	吉布斯自由能变 $\Delta G(\text{kcal})$							
	CuO	Cu ₂ O	FeO	Fe ₂ O ₃	NiO	PbO	ZnO	SnO ₂
1073	-14.37	-10.80	-46.43	-64.67	-33.99	-26.77	-57.30	-85.75
1123	-13.38	-10.37	-45.64	-63.18	-32.96	-25.61	-56.01	-83.32
1173	-12.39	-9.94	-44.84	-61.70	-31.93	-24.52	-54.73	-80.90
1223	-11.40	-9.52	-44.04	-60.21	-30.90	-23.63	-53.44	-78.48
1273	-10.42	-9.10	-43.24	-58.72	-29.87	-22.76	-52.16	-76.08
1323	-9.44	-8.68	-42.45	-57.23	-28.85	-21.89	-50.88	-73.68
1373	-8.43	-8.22	-41.66	-55.75	-27.82	-21.02	-49.60	-71.30
1423	-7.34	-7.69	-40.87	-54.27	-26.80	-20.17	-48.33	-68.92
1473	-6.26	-7.16	-40.09	-52.79	-25.78	-19.32	-47.05	-66.55
1523	-5.36	-6.66	-39.31	-51.32	-24.77	-18.49	-45.78	-64.19
1573	-4.68	-6.39	-38.53	-49.85	-23.75	-17.65	-44.51	-61.84
1623	-4.00	-6.12	-37.76	-48.39	-22.74	-16.83	-43.25	-59.50
1673	-3.33	-5.86	-37.07	-46.93	-21.72	-16.01	-41.99	-57.16

由表 4-1 可知，在 1150℃ 以上，贵金属 Au、Ag 和铂族金属 Pt、Pd、Rh 的 $\Delta G > 0$ ，其中

Au 的 ΔG 数值最大, 最难在熔渣中溶解生成氧化物; 其次的 Pt、Pd 的 ΔG 数值较大, 也较难溶解在熔渣中。表 4-2、表 4-3 中, 其他金属如 Cu、Ni、Fe、Na、Mg、Ca、Zr、Ce 等 $\Delta G < 0$, 易氧化生成氧化物, 溶解在熔渣中。Ca、Mg、Al、Ce、Zr 的 ΔG 数值很小, 说明主要以氧化物的形式存在。Cu 的 ΔG 数值较大, 在熔渣中溶解较少; Fe 的 ΔG 数值较小, 更容易生成氧化物溶解在熔渣中损失, 使回收率降低。

根据方程 4-1、4-2 可得平衡常数为式 4-3:

$$K = \frac{a_{MO_{2x+y}^{2y-}}}{a_M \cdot a_{O^{2-}}^y \cdot p_{O_2}^x} \quad (4-3)$$

$$a(M) = \gamma(M) \cdot c(M) \quad (4-4)$$

$$a(MO_{2x+y}^{2y-}) = \gamma(MO_{2x+y}^{2y-}) \cdot c(MO_{2x+y}^{2y-}) \quad (4-5)$$

其中, $a(MO_{2x+y}^{2y-})$ 、 $a(M)$ 分别为金属在熔渣、熔体中的活度, $c(MO_{2x+y}^{2y-})$ 、 $c(M)$ 分别为金属在熔渣、熔体中的浓度, $\gamma(MO_{2x+y}^{2y-})$ 、 $\gamma(M)$ 为活度系数, $a(O^{2-})$ 为氧离子活度, $p(O_2)$ 为氧分压。

将公式 4-4、4-5 代入方程 4-3 中后取对数形式, 得到式 4-6:

$$\ln K = \ln[\gamma(MO_{2x+y}^{2y-}) \cdot c(MO_{2x+y}^{2y-})] - \ln[\gamma(M) \cdot c(M)] - y \ln[a(O^{2-})] - x \ln[p(O_2)] \quad (4-6)$$

其中, $p(O_2)$ 、 $c(MO_{2x+y}^{2y-})$ 、 $c(M)$ 为可以通过实验测量得到。因此, 根据热力学平衡方程可以得到, 影响金属在熔渣中溶解的因素主要有 $p(O_2)$ 、 T 、 $a(O^{2-})$ 。

(1) 氧分压对金属分配的影响

根据方程 4-6, 纯金属的活度 $a(M)=1$, 在不改变温度、熔渣组分配比的情况下, 假设氧分压的改变对活度系数的影响可以忽略不计, 则 $p(O_2)$ 与 $c(MO_{2x+y}^{2y-})$ 成线性关系, 即 $\ln c(MO_{2x+y}^{2y-}) = x \ln[p(O_2)] + C = x \ln[p(O_2)] + \ln K + y \ln[a(O^{2-})] - \ln \gamma(MO_{2x+y}^{2y-})$ 。

通过实验改变氧分压, 得到 $\ln c(MO_{2x+y}^{2y-}) - \ln p(O_2)$ 关系, 可以测得系数 x 。由于 $x > 0$, 氧分压越低时, 金属在熔渣中的含量越少, 金属的回收率越高, 说明还原性氛围更适合金属熔炼捕集。

Han 等^[50]在 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 渣中回收金, 通过 CO/CO₂ 调节体系的氧分压在 3.2×10^{-10} 到 1.0×10^{-8} 之间, 在 1500°C 熔炼 12 小时, 得到氧分压越低时, 熔渣中金含量越少。Nakamura 等^[51]在 1600°C 下, CaO-Al₂O₃ 熔渣中回收 Pt, 得到 Pt 含量与氧分压的关系, 实验结果拟合得到系数 m 近似为 0.5。如图 4-1(a)所示, Wiraserance 等^[52]比较 CaO-SiO₂、Na₂O-SiO₂ 不同熔渣成分对 Rh 含量的影响, 在 1600°C 熔炼 CaO-SiO₂、1200°C 熔炼 Na₂O-SiO₂ 都得到氧分压越低时, 熔渣中 Rh 含量越少, 系数 m 近似为 0.75, 说明 Rh 氧化生成 Rh₂O₃。如图 4-1(b), Shuva 等^[53]探究了在 1300°C FeO_x-CaO-SiO₂-MgO 熔渣中, 铜捕集 Pd 的回收情况, 将 Pd 在熔渣与金属熔体中的含量之比定义为 $L^{s/m}$, 探究氧分压对铜捕集 Pd 的影响。氧分压越低, Pd 在熔渣/熔体中的分配比 $L^{s/m}$ 越小, 在熔渣中损失越少。根据熔渣体系 Cu 添加量, 计算得到氧分压小于 10^{-9} 时, Pd 回收率大于 98%。如图 4-1(c-e), Yamaguchi 等^[54]探究了平衡条件下 CaO-SiO₂-Al₂O₃-Cu₂O 体系中, 氧分压对分配比 $L^{s/m}$ 的影响。在氧分压为 10^{-5} 至 10^{-8} 时, 氧分压越低, $L^{s/m}$ 越小; 当氧分压小于 10^{-8} 时, 铂族金属的分配比基本保持不变。通过实验结果拟合 Pt、Pd、Rh 系数 m 分别接近 1/2、1/2、2/3, 说明熔渣中生成 PtO、PdO、Rh₂O₃。根据体系中捕集剂添加量, 计算得到在氧分压小于 10^{-5} 时, Pt、Rh、Pd 的回收率都达到 98% 以上, 如图 4-1(f)所示。

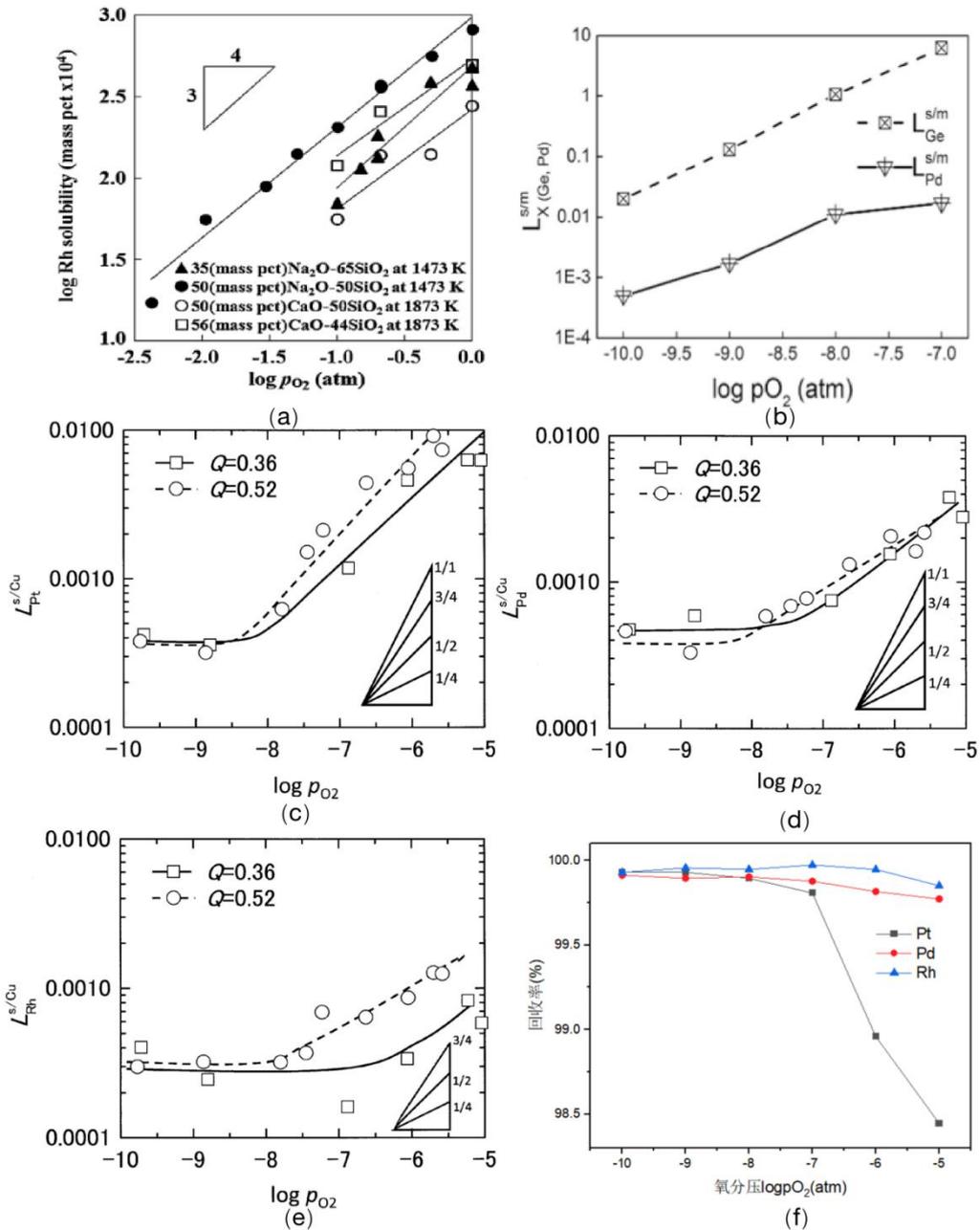


图 4-1 (a) CaO-SiO₂、Na₂O-SiO₂ 渣中 Rh 含量与氧分压的关系^[52]；
 (b) FeO_x-CaO-SiO₂-MgO 渣中 Pd 的 L^{s/m} 与氧分压的关系^[53]；(c-f) CaO-SiO₂-Al₂O₃-Cu₂O 渣
 中 Pt、Pd、Rh 的 L^{s/m}、回收率与氧分压的关系^[54]

(2) 温度对金属分配的影响

温度会影响反应的吉布斯自由能变、平衡常数。对于放热反应，温度升高，平衡逆向进行，平衡常数减小；反之，对于吸热反应，温度升高促进反应正向进行，平衡常数增大。从表 4-1 中可以看出温度升高时，金属氧化反应的吉布斯自由能变 ΔG 增大，平衡常数 K 减小，为放热反应。假设温度的改变对金属和氧化物活度系数的影响可以忽略不计，则温度越高，则 $c(\text{MO}_{2x+y}^{2y})/c(\text{M})$ 减小，金属在熔渣-熔体间的分配比 $L^{s/m}$ 减小，金属在熔渣中的损失减少。

如图 4-2(a)所示，Shuva 等^[53]在 FeO_x-CaO-SiO₂-MgO 熔渣条件下，升高熔炼温度，Pd

的 $L^{s/m}$ 减小，温度为 1200°C 时，Pd 回收率为 90%，温度升至 1350°C，Pd 回收率达到 97%。如图 4-2(b)，Han 等^[50]在 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 熔渣下，升高温度，Au 在熔渣中的含量减少。如图 4-2(c)，Shuto 等^[55]在 Na₂O-SiO₂ 熔渣下，升高温度，Ru 在熔渣中含量减少。

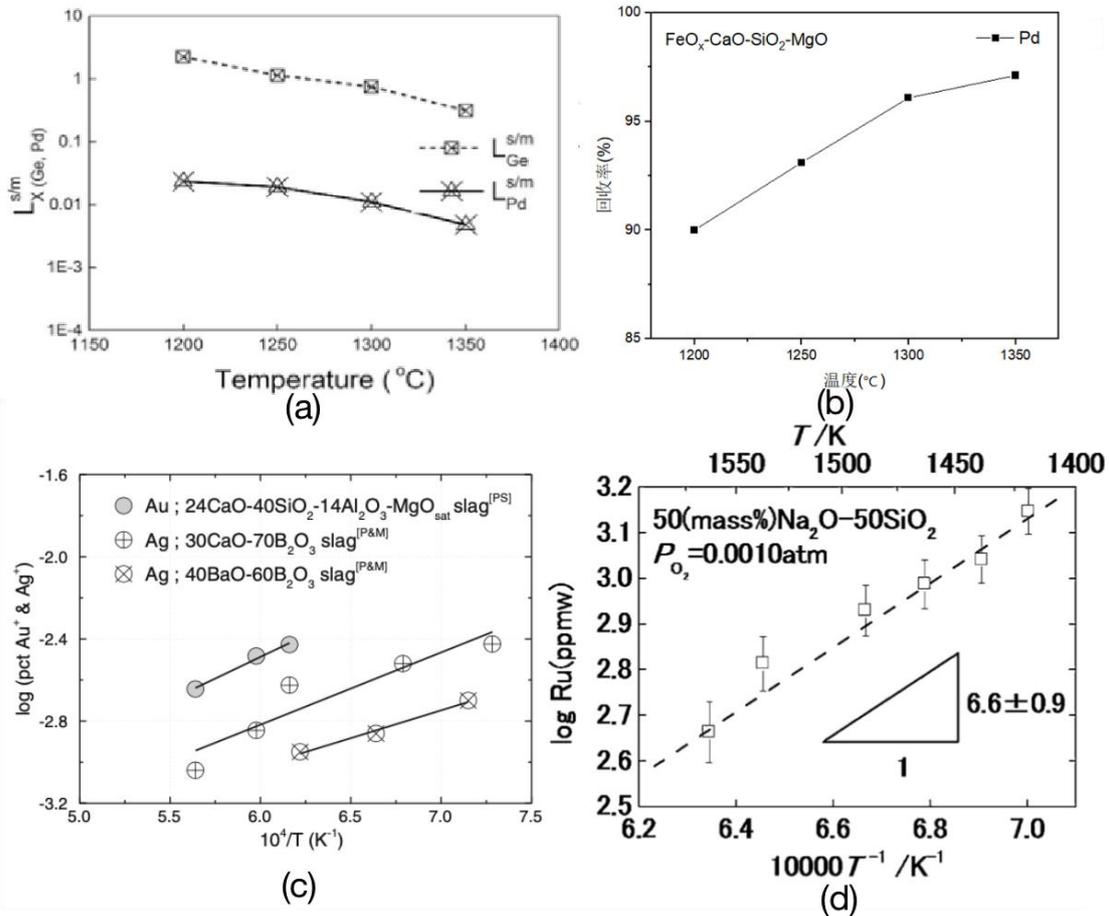


图 4-2 (a、b) FeO_x-CaO-SiO₂-MgO 渣中 Pd 的 $L^{s/m}$ 、回收率与温度的关系^[53]；
(c) CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 渣中 Au 含量与温度的关系^[50]；(d) Na₂O-SiO₂ 渣中 Ru 含量与温度的关系^[55]

(3) 氧离子活度对金属分配的影响

氧离子活度 $a(O^{2-})$ 不能直接通过测量得到，但与熔渣的碱度存在一定的关联。对于碱性氧化物，式 4-1 中 y 为正；对于酸性氧化物， y 为负。Jiang 等^[56]研究 Na₂O 在 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-Na₂O 熔渣体系的作用，发现 Na₂O 可以降低熔渣体系的复杂程度，促进桥氧 BO 转变为非桥氧 NBO、氧自由离子 O²⁻。Liu 等^[57]探究碱度对 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 四元渣中铂族金属的回收率的影响，碱度为 0.5-1.0 时，碱度越大，铂族金属回收率越高，碱度为 0.7-1.0 时，铂族金属的回收率达到 98% 以上；碱度增加有助于破坏 Si-O 四面体结构，提供氧自由离子 O²⁻。如图 4-3，Shuva 等^[53]用 $(CaO+MgO)/SiO_2$ 计算碱度，发现 FeO_x-CaO-SiO₂-MgO 渣中，碱度越高，Pd 在熔渣中溶解越少，而 Ge 溶解越多。并提出用静电结合强度判断酸性氧化物或碱性氧化物，Pd 氧化生成碱性氧化物 PdO，而 Ge 生成酸性氧化物 GeO₂，说明碱性氧化物在碱度高的熔渣中溶解更少。通过 $L^{s/m}$ 计算得到碱度为 0.6-0.9 时，回收率为 97% 以上。

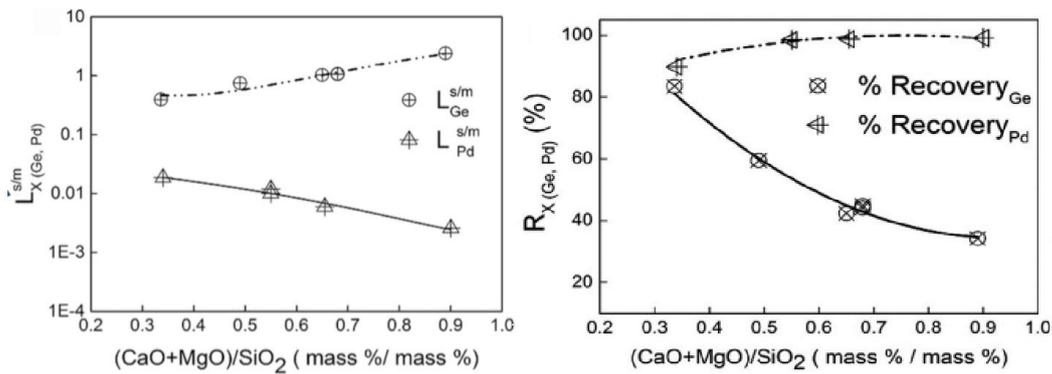


图 4-3 FeO_x-CaO-SiO₂-MgO 渣中碱度与 Pd 的 $L^{s/m}$ 、回收率的关系^[53]

综合以上分析，对于本研究中铂族金属的共熔捕集，降低氧分压($<10^{-5}$)、适当提高熔炼温度(1200°C-1400°C)，在保证低熔点条件下，增加熔渣碱度至 0.7-1.0，均能增加铂族金属在金属熔体中的分配，从而提高铂族金属回收率。

4.2 合金形成热力学分析

在汽车废催化剂和废电路板协同熔炼时，体系中金属以 Cu 为主，占 90%以上，除了少量铂族金属外，体系中还含有少量 Fe、Pb、Zn、Ni、Sn。通过分析各金属两两形成的二元合金相图，在 Cu 占比 90%以上、室温 25°C 条件下，可以判断熔炼结束冷却后各金属在金属熔体中的存在状态。

对于 A、B 二元合金相图，设 A、B 两组元的结合键能与 A-A 键能、B-B 键能平均值之差为 ε 。当 $\varepsilon=0$ ，表明 A、B 两组元混合后，原子之间的结合键能没有发生变化，说明 A、B 之间没有交互作用，此时的混合焓 $\Delta H_{mix}=0$ ，为理想溶液。对于非理想溶液，混合焓 $\Delta H_{mix} \neq 0$ ，二元系统混合前后的内能发生变化。当混合焓 $\Delta H_{mix} < 0$ 时，A、B 混合为放热反应，混合后在所有温度下，吉布斯自由能都降低，放热反应将形成有序的置换溶液，A-B 结合键的数量增加。当 A、B 两种金属间的原子化学键非常强时，将形成金属间化合物相，他们以与溶质或溶剂不同的晶体结构存在，并有着高度有序性排列。当混合焓 $\Delta H_{mix} > 0$ 时，A、B 混合为吸热反应，混合后吉布斯自由能的变化复杂。吸热反应时，A、B 将形成各自成簇的溶液，A-A 键和 B-B 键的数目增多，形成共晶^[58]。

当液相为理想溶液 ($\Delta H_{mix}^L=0$)，固相混合焓 $\Delta H_{mix}^S=0$ 时，二元合金相图如图 4-4(a)所示，固相为无限固溶体。当液相为理想溶液 ($\Delta H_{mix}^L=0$)，固相混合焓 $\Delta H_{mix}^S > 0$ 时，二元合金如图 4-4(b)所示，形成共晶。当液相为理想溶液 ($\Delta H_{mix}^L=0$)，固相混合焓 $\Delta H_{mix}^S < 0$ 时，二元合金如图 4-4(c)、(d)所示，形成金属间化合物或有序固溶体。

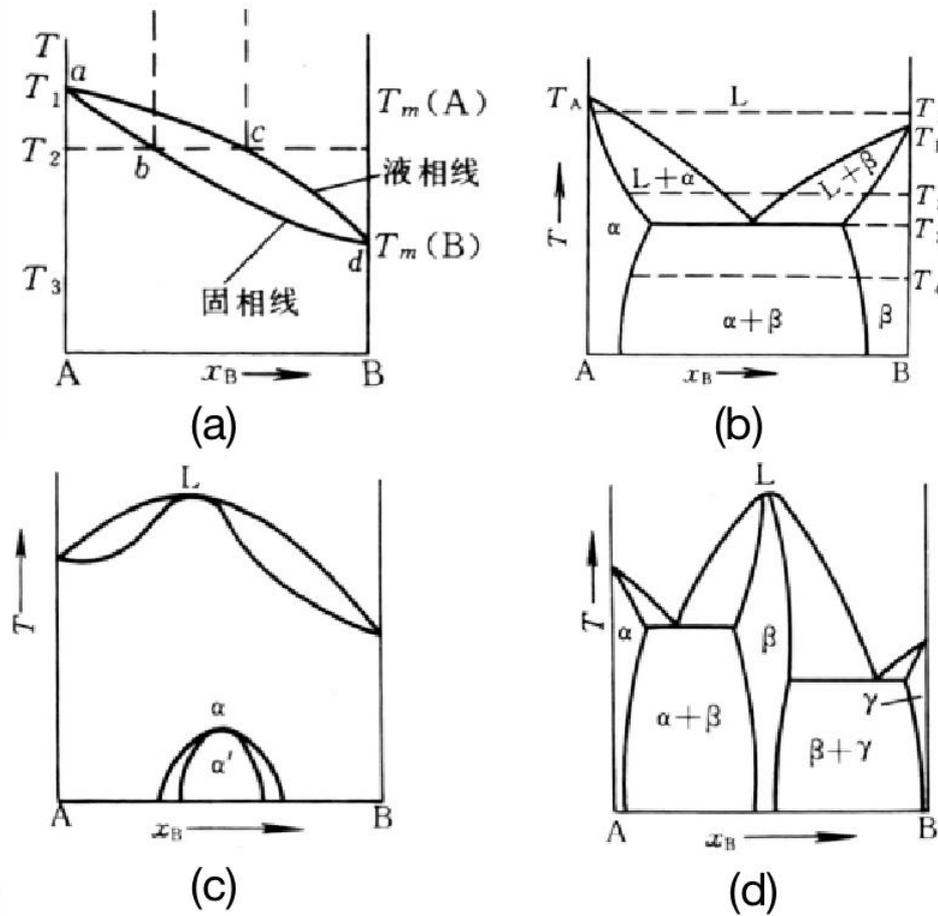


图 4-4 $\Delta H_{\text{mix}}^L=0$ 时, (a)为 $\Delta H_{\text{mix}}^S=0$ 、(b)为 $\Delta H_{\text{mix}}^S>0$ 、(c)(d)为 $\Delta H_{\text{mix}}^S<0$ 时的二元合金相图

如图 4-5 所示, 在废催化剂与废电路板所含金属的二元合金相图中, (a)为 Pt-Rh 二元合金相图, 符合理想溶液的相图, 说明 Pt、Rh 的固相混合焓 $\Delta H_{\text{mix}}^S=0$, Pt、Rh 以任何比例都能形成无限连续固溶体; (b)Cu-Sn 具有强烈的相互作用, 形成金属间化合物, 高度有序排列, Cu、Sn 混合后固相混合焓 $\Delta H_{\text{mix}}^S<0$, 为放热反应; (c)Pb-Sn 是典型的二元共晶相图, Pb、Sn 混合后固相混合焓 $\Delta H_{\text{mix}}^S>0$, 为吸热反应, Pb 与 Sn 形成各自成簇的溶液, 形成共晶。

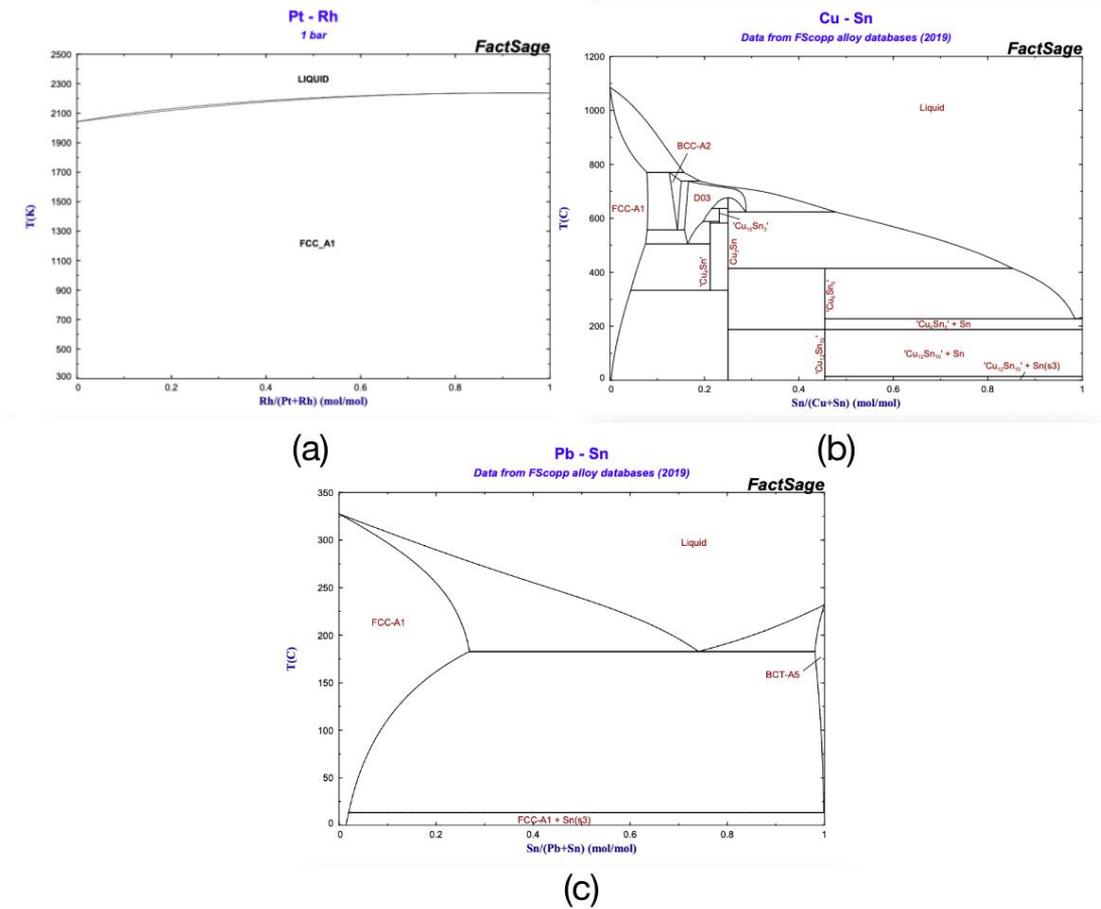


图 4-5 Pt-Rh、Cu-Sn、Pb-Sn 二元合金相图

废催化剂与废电路板协同熔炼后得到的合金体系中，Cu 占 90%以上，其他金属还包括 Fe、Pb、Zn、Ni、Sn 以及铂族金属。首先分析 Cu 与其他金属的二元合金相图，从图 4-6，Cu-Fe、Cu-Pb 二元合金相图中可以看出，Cu 与 Fe、Pb 完全不互溶，分相形成 Cu 相和 Fe 相、Pb 相；Cu 与 Sn 则有强烈相互作用，在 Cu 含量超过 90%的情况下，分相为 Cu 相与 Cu_3Sn 化合物相。从图 4-7，Cu-Ni 相图中可以看出，Cu-Ni 合金在室温下，由于 Ni 含量很少， $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Cu}) < 4.5\%$ 时，Cu-Ni 形成无限固溶体；Cu-Zn 在 $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Cu}) < 24\%$ 时，也能形成无限固溶体。因此，除了铂族金属外，Cu、Fe、Pb、Sn、Ni、Zn 会分为四相，分别为 Cu-Fe-Pb-Sn 相，其中 Ni、Zn 倾向于存在于 Cu 相中。

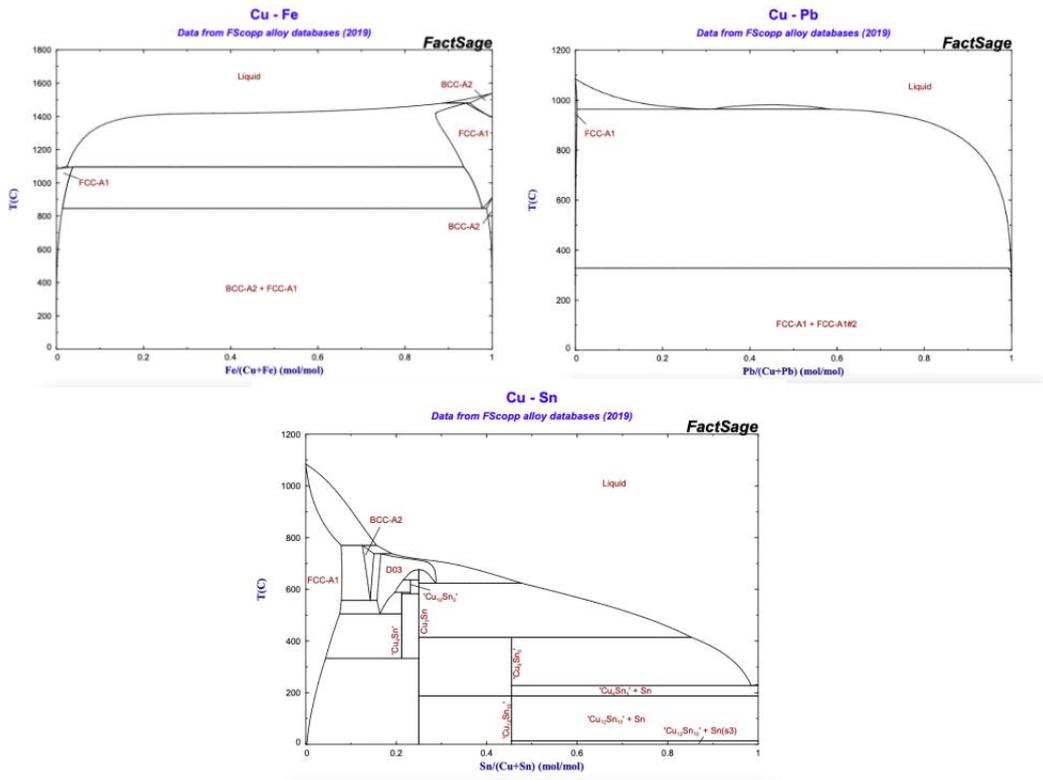


图 4-6 Cu-Fe、Cu-Pb、Cu-Sn 二元合金相图

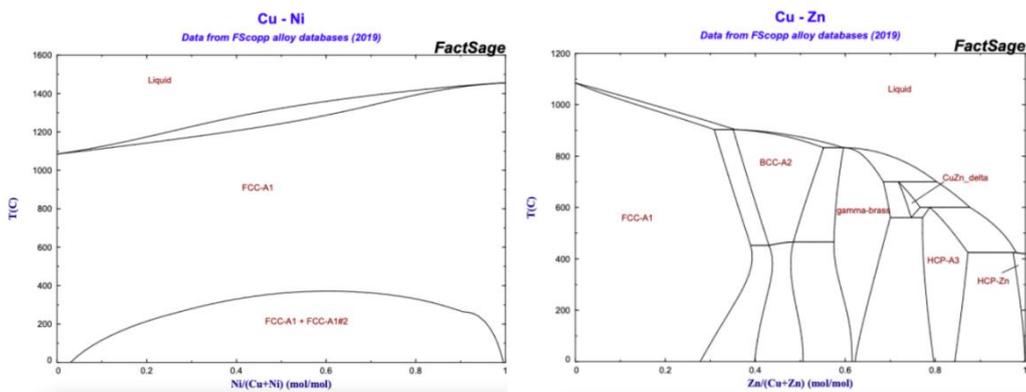


图 4-7 Cu-Ni、Cu-Zn 二元合金相图

对于铂族金属 Pt、Pd、Rh 与 Cu 的二元合金相图，由于铂族金属在废催化剂中含量均少于 0.1%，因此 Cu-Pt，Cu-Pd 都能形成无限固溶体，而 Cu-Rh 会分相，形成混溶间隙，说明 Pt、Pd 在室温下会倾向于存在于 Cu 相中，而 Rh 可能会存在于其他金属相中。

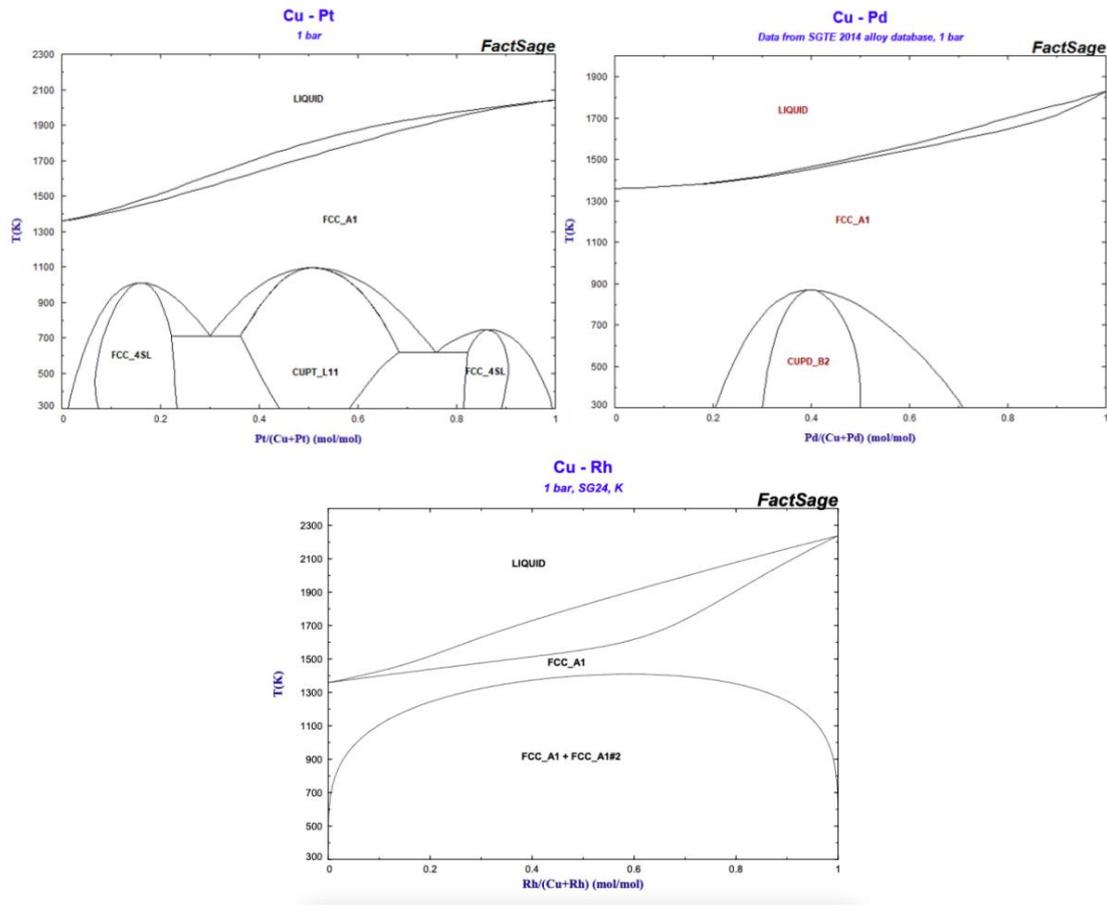


图 4-8 Cu-Pt、Cu-Pd、Cu-Rh 二元合金相图

分析其他金属的二元合金相图，从与 Cu 不互溶的 Pb、Fe、Sn 与铂族金属的二元合金相图可以看出，Pb 与铂族金属相互作用较强，会形成金属间化合物，在室温下，铂族金属含量很低的情况下，Pb 与 Pd、Pt、Rh 合金分相，分别分为 Pb 相与 Pb₂Pd、PtPb₄、Pb₄Rh 相。

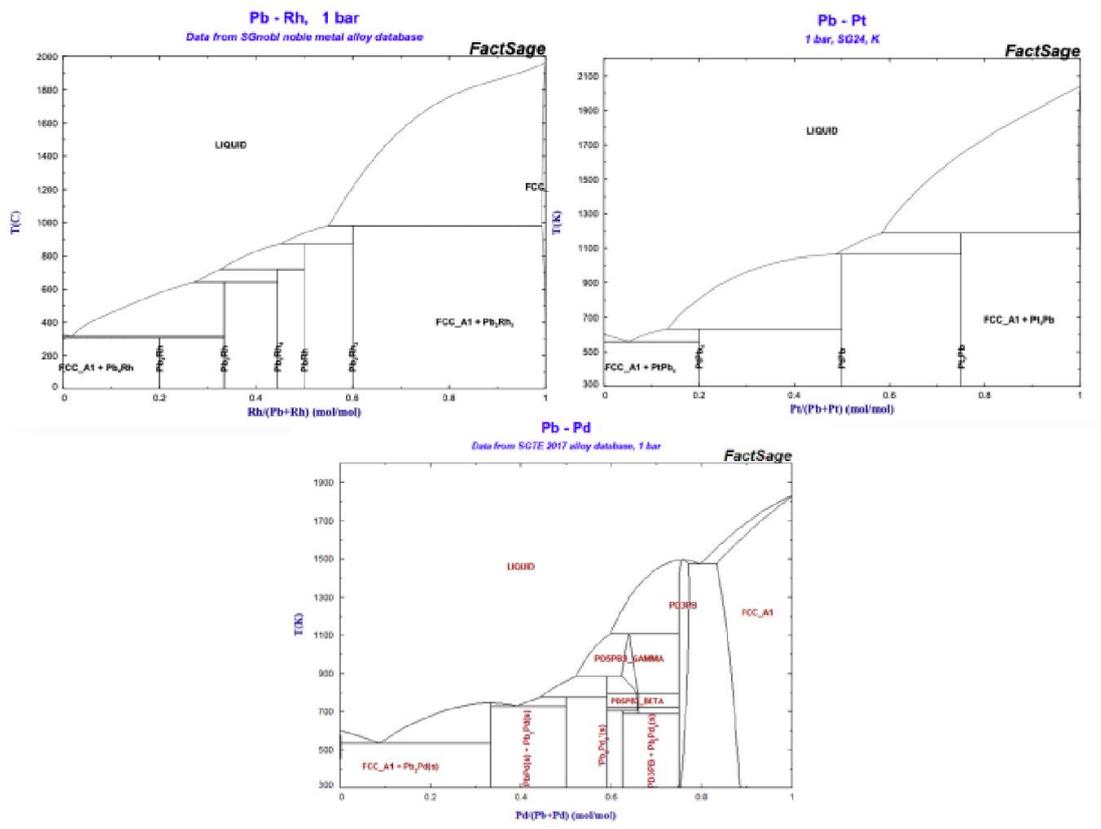


图 4-9 Pb-Pt、Pb-Pd、Pb-Rh 二元合金相图

与 Pb 类似，Sn 与铂族金属也有较强的相互作用，形成金属间化合物。在室温下，铂族金属含量很低的情况下，Sn 与 Pd、Pt 合金分相，分别分为 Sn 相和 PdSn₄、PtSn₄ 相。

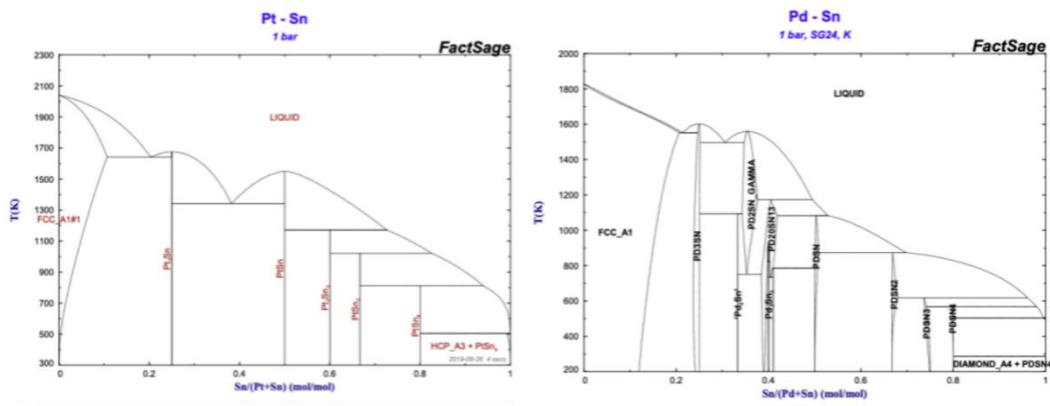


图 4-10 Sn-Pt、Sn-Pd 二元合金相图

而 Fe-Pt 和 Fe-Rh 相图中显示，Fe 与 Pt、Rh 在室温下也能够形成固溶体，而 Fe-Pd 会分相为 Fe 相和 FePd 相。说明在没有其他铂族金属影响的情况下，Rh 在室温下更倾向于存在于 Fe 相中，Pt、Pd、Rh 都不会出现在 Pb、Sn 相中，而 Pt 在 Fe、Cu 中都能够形成固溶体，从合金相图无法判断 Pt 会更倾向于 Fe 相或 Cu 相。

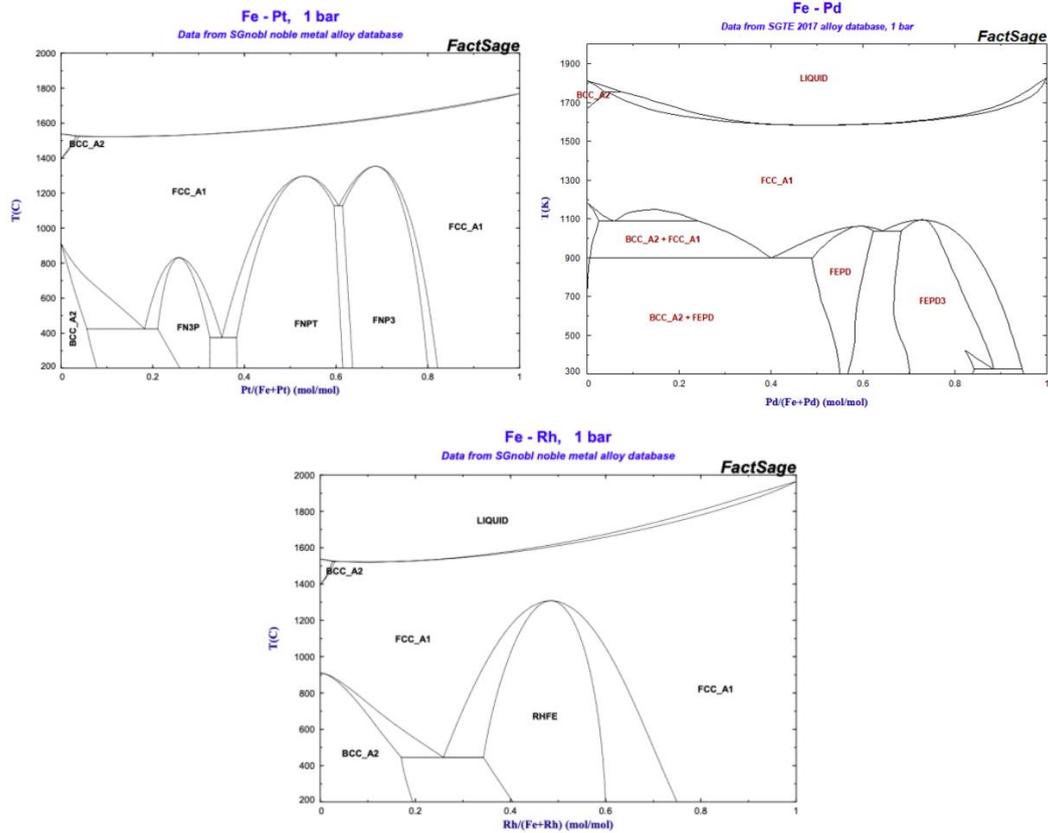


图 4-11 Fe-Pt、Fe-Pd、Fe-Rh 二元合金相图

由图 4-12, Fe、Pb、Ni、Sn、Zn 的二元合金相图可以看出, Fe-Sn、Ni-Sn、Ni-Zn 之间都具有较强的相互作用, 会形成金属间化合物; 而 Fe-Pb、Ni-Pb、Pb-Sn、Pb-Zn、Sn-Zn 在室温下完全分为两种金属相, 几乎完全没有相互作用, 不会形成固溶体。

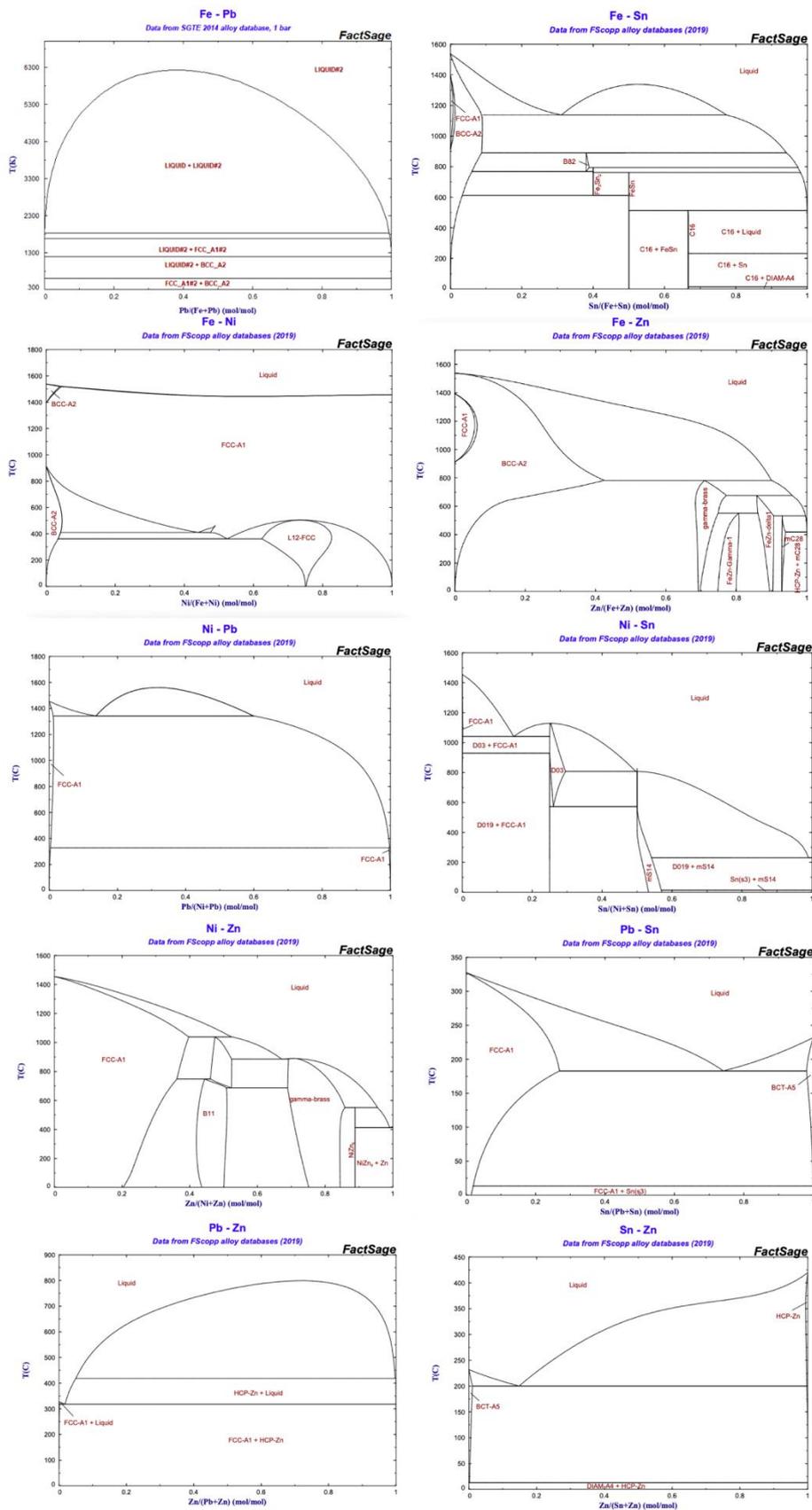


图 4-12 Fe-Pb、Fe-Zn、Fe-Ni、Fe-Sn、Ni-Pb、Ni-Sn、Ni-Zn、Pb-Sn、Pb-Zn、Sn-Zn 二元合金相图

表 4-2 二元合金相图分析

	Fe	Pb	Zn	Ni	Sn	Pd	Pt	Rh
Cu	分相	分相	固溶	固溶	分相	固溶	固溶	分相
Fe		分相	分相	分相	分相	分相	固溶	固溶
Pb			分相	分相	分相	分相	分相	分相
Zn				分相/固溶	分相	分相	/	/
Ni					分相	分相/固溶	固溶/分相	/
Sn						分相	分相	/
Pd							分相/固溶	分相
Pt								固溶

表 4-2 列举了各金属之间的相图分析。其中 Fe、Pb、Sn 与 Cu 完全不互溶，而 Zn、Ni、Pd、Pt 都能够与 Cu 形成固溶体，Fe 能与 Pt、Rh 形成固溶体。因此我们可以推测在熔炼结束后得到的合金分为四个主相，即 Cu-Fe-Pb-Sn 四相，其中 Cu 相中包含 Zn、Ni、Pd、Pt，Fe 相中包含 Rh、Pt，铂族金属分布在 Cu、Fe 相中。

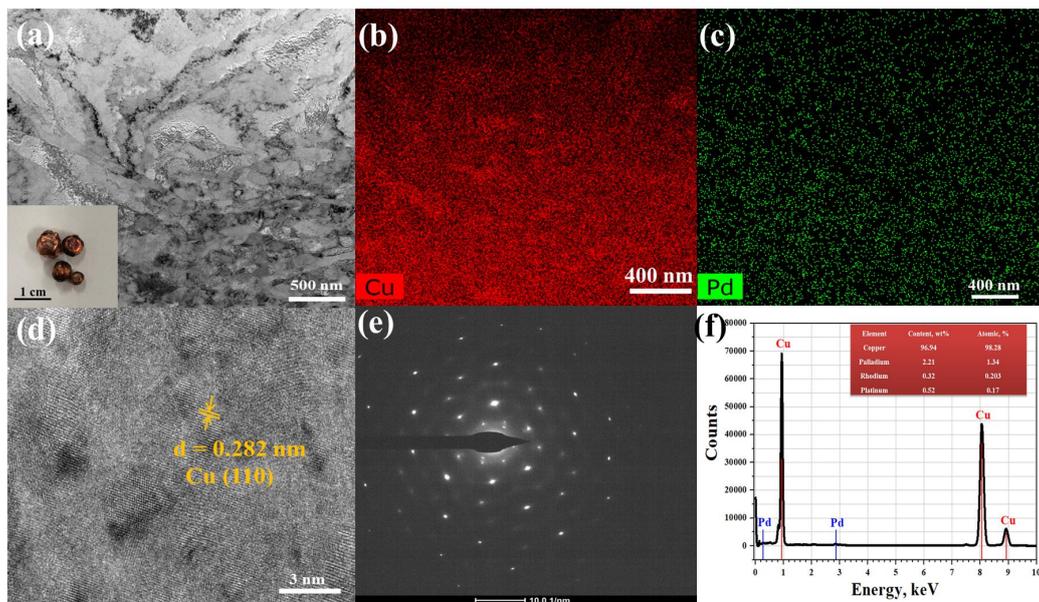


图 4-13 (a)SEM; (b、c)Cu、Pd 的 EDS 扫描图像; (d)HR-TEM; (e)HAADF; (f)Cu-Pd 合金的 EDS 成分分析^[38]

在组内前期实验中，以 SiO₂-Al₂O₃-CaO 为熔渣主组元，加入 CuO 为捕集剂回收汽车废催化剂中 Pd，熔炼结束后，得到 Cu-Pd 合金。利用 SEM-EDS 分析后 Cu-Pd 合金的形貌和组分，Cu、Pd 的含量分别为 96.94%和 2.21%，Pd 在 Cu 相中分布均匀，Pd 与 Cu 形成连续固溶体，且 Pt、Rh 和少量其他金属也富集到 Cu 相中。

4.3 本章小结

本章通过建立金属溶解热力学平衡方程，研究氧分压、温度等因素对金属在熔渣与金属熔体间分配的影响，研究不同条件下金属溶解的热力学极限，以此为依据可以优化熔炼条件，减少铂族金属在熔渣中溶解造成的损失。本章还通过二元合金相图分析，判断熔炼结束后金

属熔体中铂族金属与其他金属的存在形态，为后续进行多金属分离纯化、精炼铂族金属提供理论基础。主要结论如下：

(1) 相比 Cu、Fe 等其他金属，铂族金属在高温下氧化反应的标准吉布斯自由能变 $\Delta G > 0$ ，不易被氧化形成氧化物。但少量铂族金属仍会在熔渣中溶解，金属的氧化方程表示为 $M + xO_2(g) + yO^{2-} = MO_{2x+y}^{2y-}$ ，平衡状态时反应的平衡常数 K 的对数形式可表示为：

$$\ln K = \ln[\gamma(MO_{2x+y}^{2y-}) \cdot c(MO_{2x+y}^{2y-})] - \ln[\gamma(M) \cdot c(M)] - y \ln[a(O^{2-})] - x \ln[p(O_2)]$$

通过降低氧分压至小于 10^{-5} ，在 1200°C - 1400°C 范围内适当提高熔炼温度，可使金属在熔渣中溶解越减少。增加碱度至 0.7-1.0，可以提高氧自由离子活度，增加铂族金属在金属熔体中的分配，减少铂族金属在熔渣的损失，从而提高铂族金属回收率。

(2) 汽车废催化剂中含有 0.09%Pt、0.065%Pd 以及 0.011%Rh，废电路板中含有 91%Cu 与少量 Fe、Pb、Zn、Ni、Sn。通过二元合金相图分析，熔炼结束后室温下合金分为四个主相，即 Cu-Fe-Pb-Sn 四相。其中 Cu 相中包含 Zn、Ni、Pd、Pt，Fe 相中包含 Rh、Pt，铂族金属分布在 Cu、Fe 相中。

第五章 富铂族金属铜共熔体分离沉降研究

铂族金属在催化剂载体表面均匀分散，在铜捕集铂族金属的熔炼过程中，金属在熔液中迁移，发生相互碰撞、聚集，形成金属熔体，并根据密度差异与非金属熔渣分离。金属熔体密度大，迁移至熔池底部，非金属熔渣密度小，位于金属上层。本章研究熔炼过程中，富铂族金属铜共熔体的分离沉降，建立分离沉降方程，计算金属熔体沉降速率及其影响因素，估计金属沉降所需时间，为铂族金属回收工艺的应用提供理论基础。

5.1 金属沉降速率、金属密度与熔渣密度计算

熔炼过程中，金属液滴在熔渣中受到的重力 F_g 、浮力 F_f 分别为公式 5-1、5-2。金属密度大于熔渣密度，因此重力大于浮力，金属液滴在熔渣中向下沉降，产生向下的加速度。在向下加速度的作用下，金属与熔渣之间产生相对运动，受到向上的流体阻力。在平衡状态下，重力、浮力与阻力达到平衡，等速沉降，达到金属沉降速率 v 。

$$F_g = \frac{\pi}{6} \rho_p g R^3 \quad (5-1)$$

$$F_f = \frac{\pi}{6} \rho g R^3 \quad (5-2)$$

其中， ρ_p 、 ρ 分别为金属液滴、熔渣密度 (kg/m^3)， g 为重力常数 (m/s^2)， R 为金属液滴半径 (m)。

在熔炼过程中，金属沉降速率较小，假设金属液滴为球形，根据量纲分析，得到流体阻力为式 5-3。其中， C_D 为阻力系数 (无量纲)， v 为金属的沉降速率 (m/s)。阻力系数 C_D 是雷诺数和颗粒形状的函数，雷诺数可以表示为式 5-4。其中， μ 为熔渣黏度 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)。

$$F_D = C_D \pi R^2 \frac{\rho v^2}{2} \quad (5-3)$$

$$Re_p = \frac{2v\rho R}{\mu} \quad (5-4)$$

假设在高为 1m 的熔池中熔炼回收铂族金属，作业时间 2 小时，则金属沉降速率需大于 $1.39 \times 10^{-4} \text{m/s}$ ，由于金属粒径通常小于 1mm，以 Cu 密度 $8.9 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ ，熔渣黏度 $10 \text{Pa}\cdot\text{s}$ ，进行估算雷诺数 Re_p ，得到 Re_p 为 1.24×10^{-4} 。当 $Re_p \leq 2$ 时，金属运动处于层流状态，阻力系数与雷诺数的关系为式 5-5，因此得到金属球形液滴的阻力表示为式 5-6。代入式 5-3，得到金属沉降速率为式 5-7。

$$C_D = \frac{24}{Re_p} \quad (5-5)$$

$$F_D = 6\pi v R \mu \quad (5-6)$$

$$v = \frac{2(\rho_p - \rho)}{9} \frac{g R^2}{\mu} \quad (5-7)$$

由式 5-7 计算金属沉降速率还需计算金属熔体密度与熔渣密度。

(1) 金属熔体密度

富铂族金属的铜共熔体中含有大量 Cu 以及少量 Pt、Pd、Rh，根据 Assael 等^[59]的研究，

在 1356K 至 2500K 温度范围内, Cu 的密度变化拟合为公式为 5-8。

$$\rho = c_1 - c_2(T - T_{ref}) \quad (5-8)$$

其中, $c_1=7997\text{kg/m}^3$, $c_2=0.819\text{kg/m}^3/\text{K}$, $T_{ref}=1357.77\text{K}$ 为铜的熔点。

根据 Mehmood 等^[60]的研究, 在 293K 至 1586K 温度范围内, Pt 的密度变化拟合为公式 5-9。

$$\rho = 21637.146 - 0.643 \cdot T \quad (5-9)$$

根据 Arblaster 等^[61]的数据, 拟合 Pd 在高温下的密度为公式 5-10, 其相关系数 $R^2>0.999$, 说明拟合的密度公式 5-10 是可信的。

$$\rho = 12255.97596 - 0.5884 \cdot T \quad (5-10)$$

根据 Arblaster 等^[62]的数据, 拟合 Rh 在高温下的密度为公式 5-11, 其相关到 $R^2=0.999$, 说明拟合的密度公式 5-11 是可信的。

$$\rho = 12449.02867 - 0.1634T - 0.00017899T^2 \quad (5-11)$$

表 5-1 Cu、Pt、Pd、Rh 在 1360K-1760K 范围内的密度

温度 T (K)	密度 ρ_p (kg/m ³)			
	Cu	Pt	Pd	Rh
1360	7995.17	20762.67	11455.78	12008.71
1380	7978.79	20749.81	11444.01	11998.98
1400	7962.41	20736.95	11432.24	11989.16
1420	7946.03	20724.09	11420.47	11979.24
1440	7929.65	20711.23	11408.70	11969.23
1460	7913.27	20698.37	11396.94	11959.12
1480	7896.89	20685.51	11385.17	11948.92
1500	7880.51	20672.65	11373.40	11938.63
1520	7864.13	20659.79	11361.63	11928.24
1540	7847.75	20646.93	11349.86	11917.75
1560	7831.37	20634.07	11338.10	11907.17
1580	7814.99	20621.21	11326.33	11896.50
1600	7798.61	20608.35	11314.56	11885.74
1620	7782.23	20595.49	11302.79	11874.88
1640	7765.85	20582.63	11291.02	11863.92
1660	7749.47	20569.77	11279.26	11852.87
1680	7733.09	20556.91	11267.49	11841.73
1700	7716.71	20544.05	11255.72	11830.49
1720	7700.33	20531.19	11243.95	11819.16
1740	7683.95	20518.33	11232.18	11807.73
1760	7667.57	20505.47	11220.42	11796.21

由表 5-1 可见, Cu 的密度小于铂族金属, Pt 密度最大。温度对金属密度的影响不大,

随着温度升高, 金属密度略微减小, 在 1360K-1760K 的 400K 温度变化范围内, 铜和铂族金属的密度变化均不超过 5%。

(2) 熔渣密度

在第三章通过不同熔渣组分熔点以及固 Br 能力的比较, 确定了铜捕集铂族金属以 SiO₂-Al₂O₃-CaO 为主组元, 并根据两种废弃物的物料组成和相图分析确立了最优配比范围。本章选取代表性熔渣组成进行动力学分析, 即 44.75%SiO₂、11.29%Al₂O₃、22.47%CaO、6.28%MgO、15.22%Na₂O。我们参考 Xin 等^[65]的研究, 所构建的 SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO 四元体系熔渣密度模型, 并将 Na₂O 近似当作理想混合物, 计算熔渣的密度。

方程 5-9 将各组元质量加和后与摩尔体积之比计算熔渣的密度。

$$\rho = \frac{\sum X_i M_i}{V_m} \quad (5-9)$$

其中, ρ 为熔渣的密度, X_i 为组元 i 的摩尔百分含量, M_i 为组元 i 的摩尔质量, V_m 为熔渣的摩尔体积。

由于熔渣结构对 SiO₂、SiO₂-Al₂O₃ 的密度影响较小, 因此通过二元熔渣的密度加和, 并添加一个修正体积来计算四元熔渣的密度, 得到方程 5-10。

$$V_m = \sum X_i V_i(T) + V^{EX} \quad (5-10)$$

其中, $V_i(T)$ 为组元 i 对温度的偏摩尔体积, V^{EX} 是熔渣的修正体积。

$V_i(T)$ 与温度 T 的关系可以表示为方程 5-11。

$$V_i(T) = V_{i,R} + \frac{\partial V_i}{\partial T} (T - T_R) \quad (5-11)$$

其中, $V_{i,R}$ 为组元 i 在参考温度 T_R 时的偏摩尔体积, V^{EX} 是熔渣的修正体积。

V^{EX} 与熔渣各组元的含量有关, 表示为方程 5-12。

$$V^{EX} = \sum a_{ij} X_i X_j \quad (5-12)$$

其中, a_{ij} 表示组元 i 与组元 j 的相互作用系数。

如表 5-2、5-3 所示为计算熔渣密度所需的参数, 其中包括 SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO 的 $V_{i,R}$ 、 $\partial V_i/\partial T$ 、 a_{ij} 。

表 5-2 SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO 的 $V_{i,R}$ 、 $\partial V_i/\partial T$ ^[65]

组元	$V_{i,R}(1773K)(m^3/mol)$	$\partial V_i/\partial T(m^3/mol/K)$
SiO ₂	26.312×10^{-6}	0.740×10^{-9}
Al ₂ O ₃	28.700×10^{-6}	10.108×10^{-9}
CaO	18.031×10^{-6}	1.014×10^{-9}
MgO	12.076×10^{-6}	0.683×10^{-9}

表 5-3 SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO 的参数 a_{ij} ^[65]

二元体系	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	SiO ₂ -CaO	SiO ₂ -MgO	Al ₂ O ₃ -CaO	Al ₂ O ₃ -MgO	CaO-MgO
$a_{ij}(m^3/mol)$	a_{12}	a_{13}	a_{14}	a_{23}	a_{24}	a_{34}
	5.64×10^{-6}	0.80×10^{-6}	2.00×10^{-6}	18.45×10^{-6}	6.53×10^{-6}	-2.30×10^{-6}

将以上参数代入公式 5-9、5-10、5-11、5-12 进行计算, 得到如表 5-4 所示, 不同温度下 SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO 四元熔渣的密度。

表 5-4 不同温度下 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O}$ 熔渣密度

温度 T(K)	密度 ρ ($\times 10^3\text{kg/m}^3$)	温度 T(K)	密度 ρ ($\times 10^3\text{kg/m}^3$)	温度 T(K)	密度 ρ ($\times 10^3\text{kg/m}^3$)
1360	2.534	1500	2.503	1640	2.472
1370	2.532	1510	2.500	1650	2.470
1380	2.530	1520	2.498	1660	2.467
1390	2.527	1530	2.496	1670	2.465
1400	2.525	1540	2.494	1680	2.463
1410	2.523	1550	2.491	1690	2.461
1420	2.521	1560	2.489	1700	2.459
1430	2.518	1570	2.487	1710	2.457
1440	2.516	1580	2.485	1720	2.454
1450	2.514	1590	2.483	1730	2.452
1460	2.512	1600	2.480	1740	2.450
1470	2.509	1610	2.478	1750	2.448
1480	2.507	1620	2.476	1760	2.446
1490	2.505	1630	2.474		

由表 5-4 可见，温度对熔渣密度的影响不大，随着温度升高，熔渣密度略微减小，在 1360K-1760K 的 400K 温度变化范围内，熔渣密度变化不超过 5%。

5.2 金属熔体分离沉降影响因素分析

根据式 5-7，影响富铂族金属铜共熔体分离沉降的因素主要包括金属熔体与熔渣密度差、金属液滴尺寸和熔渣黏度。

(1) 金属熔体与熔渣密度差的影响

根据金属沉降速率方程可知，金属密度 ρ_p 越大，熔渣密度 ρ 越小，金属与熔渣的密度差越大，沉降速率越快，金属与熔渣分离效果越好。在实际生产中，通常要求金属与熔渣密度差不小于 1500kg/m^3 ，来保证良好的分离效果。在 1200°C ，铜的密度为 $7.9 \times 10^3\text{kg/m}^3$ ，熔渣密度为 $2.5 \times 10^3\text{kg/m}^3$ ，两者密度差较大，能够较好分离。

在相同熔炼条件下，密度大的金属沉降速率越快，更容易沉降到底部，与熔渣分离，得到较高的回收率。Yamaguchi 等^[63]在研究 Cu、 Cu_2O 捕集剂在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 渣中的作用时，发现在固定的氧分压、熔炼时间、熔炼温度、捕集剂的条件下，由于 Pt 的密度大于 Pd 的密度，因此 Pt 的回收率高于 Pd。Kolliopolous 等^[64]研究 1450°C - 1600°C 时铜捕集铂族金属的沉降机理时，由于 Pt 的密度大于 Pd、Rh，Pt 的回收率始终高于 Pd、Rh，且 Pd、Rh 的回收率相近，但在 1550°C - 1600°C 时，Pt 的回收率优势减小。

在熔渣内添加助熔剂，可以降低熔渣的密度，从而增大金属与熔渣密度差，有利于金属与熔渣分离。Ding 等^[33]利用 Fe 捕集汽车废催化剂中的铂族金属时，加入 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 为助熔剂，在渣中形成硼酸盐，降低熔渣的密度与黏度，使熔渣中铂族金属含量降低。Zheng 等^[43]加入 Na_2CO_3 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 为助熔剂，探究 Na_2O 、 B_2O_3 对熔渣密度、黏度的影响，由图 5-1(b)、(c) 看出温度越高，熔渣密度越小，且 Na_2O 、 B_2O_3 含量越高，熔渣密度越小。

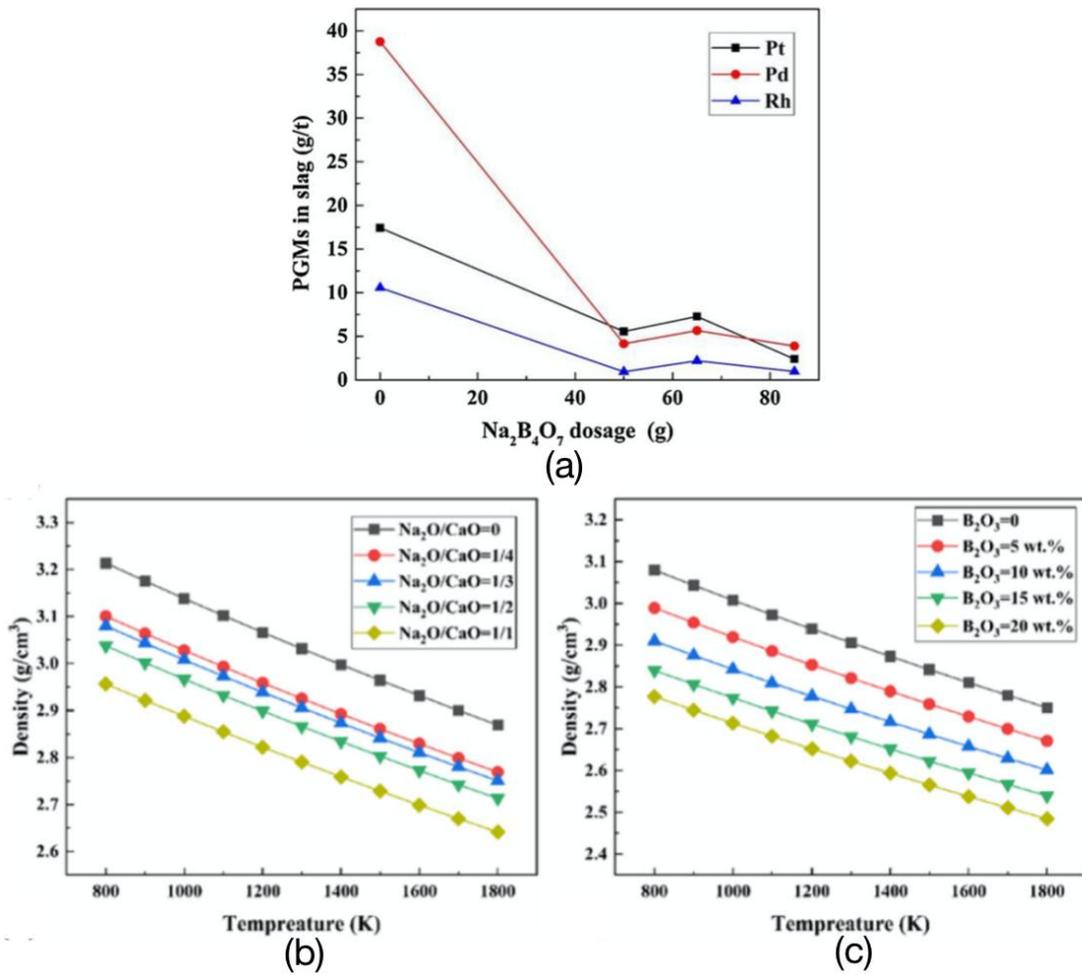


图 5-1 (a) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 添加量对熔渣中铂族金属含量的影响^[33]; (b) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 渣中 Na_2O 、温度对熔渣密度的影响^[43]; (c) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 渣中 B_2O_3 、温度对熔渣密度的影响^[43]

假设熔渣黏度为 $5\text{Pa} \cdot \text{s}$ ，以 Cu 为例，分别计算 10 、 20 、 $30\mu\text{m}$ 粒径时的沉降速率，可以得到图 5-2。在熔渣黏度不变的情况下，密度对金属沉降速率影响很小。因为密度主要取决于物料本身性质，因此温度通过改变密度很难对金属沉降速率产生影响。

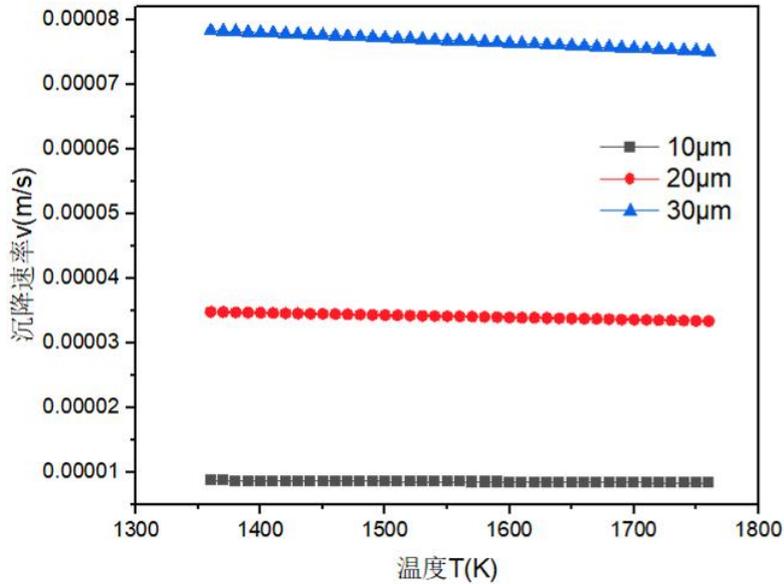


图 5-2 熔渣黏度不变时，温度-沉降速率关系图

(2) 金属液滴尺寸的影响

根据第三章渣型设计， $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 主组元在含量分别为 40-60%、10-20%、20-40% 时，最低熔点为 1187°C 。由于体系中含有 MgO ，会增加熔渣熔点，我们将 1200°C 作为熔渣捕集的目标温度。假设熔渣黏度为 $5\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，根据 1200°C 时金属液滴密度与熔渣密度，可以计算金属液滴在不同半径下的沉降速率，如图 5-3 所示。

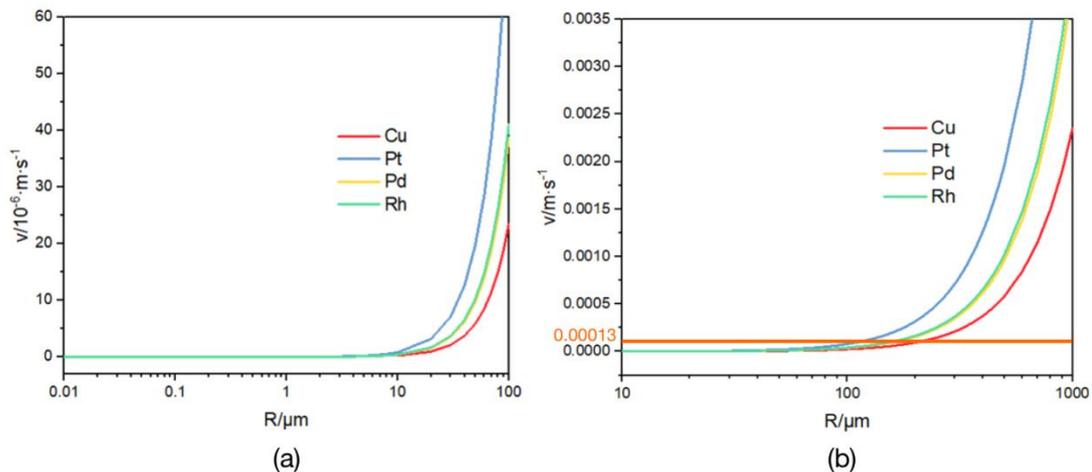


图 5-3 金属液滴尺寸与沉降速率的关系，(a)为 $0.01\ \mu\text{m}\text{-}100\ \mu\text{m}$ ，(b)为 $10\ \mu\text{m}\text{-}1000\ \mu\text{m}$

从图 5-3 (a) 可以看出，液滴尺寸 $<10\ \mu\text{m}$ 时，沉降速率接近 0；液滴 $>10\ \mu\text{m}$ 后，沉降速率显著增加。假设回收铂族金属熔池高为 1m ，作业时间 2 小时，则金属液滴沉降速率 $v > 1.389 \times 10^{-4}\text{m/s}$ 时，才能沉降至熔池底部，实现与熔渣分离。如图 5-3 (b) 所示，Cu 的密度小于铂族金属，沉降速率较小，粒径需达到 $200\ \mu\text{m}$ 以上时，才能满足所要求的沉降速率；铂族金属液滴尺寸需大于 $180\ \mu\text{m}$ 。由于富铂族金属铜共熔体中以 Cu 为主，铂族金属含量很低，以铜的密度估计金属熔体实现分离沉降所需的尺寸为 $200\ \mu\text{m}$ 以上。Benson 等^[66]研究金属捕集剂回收铂族金属时的行为时，利用斯托克斯公式计算对于 70mm 深的坩埚，Pt

液滴需在 $200\ \mu\text{m}$ 以上时, 才能在 10 分钟完全沉降。由于汽车废催化剂中铂族金属的颗粒粒径通常在纳米量级, 沉降速率很小, 很难在较短的时间内独立通过重力沉降, 铂族金属的沉降需要依靠金属捕集剂的作用, 增大沉降速率。对于 70mm 深的坩埚, 需要加入粒径 $500\ \mu\text{m}$ 以上的 Fe 捕集剂, 才能在熔炼时间小于 1 小时的条件下, 使铂族金属回收率超过 90%。Kolliopolous 等^[64]将金属沉降机理分为润湿和沉降, 润湿表示铂族金属与捕集剂在熔渣中形成合金共同下沉, 沉降表示铂族金属通过自身重力沉降至坩埚底部, 再与捕集剂形成合金的过程。通过实验, 对于密度很大的 Pt, 88%通过自身沉降, 而对于密度较小的 Pd、Rh, 分别有 34%、47%通过与捕集剂形成更大液滴的合金共同下沉。为了在合适的熔炼时间下实现铂族金属较高的回收率, 实验时需选择合适的金属捕集剂及其粒径范围, 增大铂族金属与金属捕集剂的碰撞几率, 聚集形成粒径更大的液滴, 获得可观的沉降速率。

汽车催化剂中的铂族金属通常以 $1\text{-}10\text{nm}$ 的粒径均匀分布在催化剂载体表面。但熔炼过程中, 金属熔体液滴需聚集至大于 $200\ \mu\text{m}$, 才能在较短的熔炼时间中获得高回收率。因此, 添加金属捕集剂时, 选取合适的粒径范围如 $200\text{-}300\ \mu\text{m}$ 以上, 将有利于促进铂族金属与铜捕集剂的碰撞、聚集、相互作用, 形成大液滴, 共同沉降, 并可以缩短回收工艺熔炼时间, 提高铂族金属的回收率。

(3) 熔渣黏度的影响

如图 5-4 所示为确定熔炼温度条件 (1200°C) 下, 不同尺寸的 Cu 液滴沉降时, 熔渣黏度与沉降速率的关系。对于固定液滴尺寸, 在熔渣黏度为 $0.1\text{-}10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 时, 金属沉降速率随黏度变化显著; 在熔渣黏度 $\mu > 10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 时, 沉降速率接近于 0。因此熔炼过程中, 应控制熔渣黏度在低于 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 范围内。

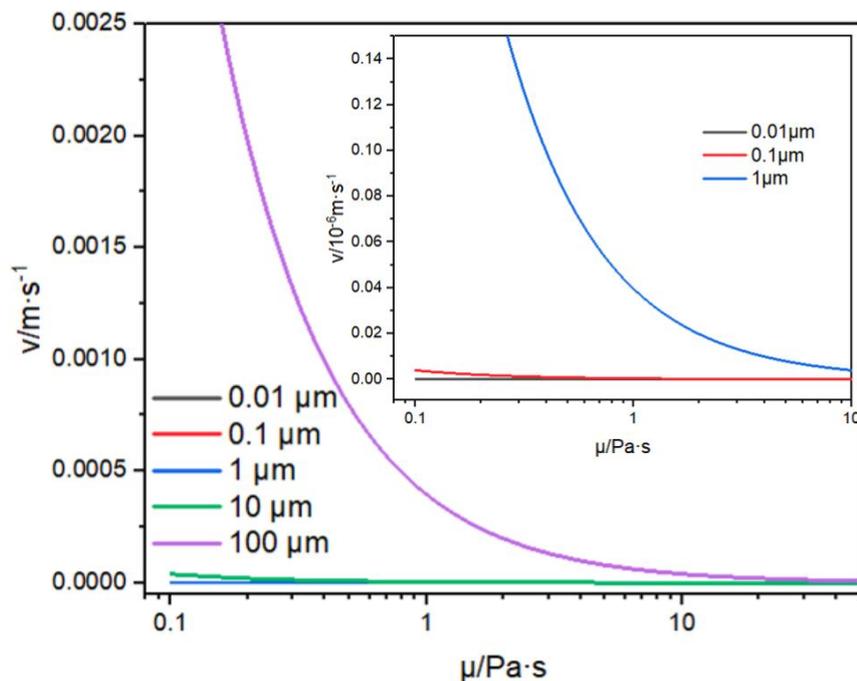


图 5-4 Cu 沉降时熔渣黏度对沉降速率的影响

结合第三章熔渣渣型研究, 选择不同熔渣组分、添加助熔剂来降低熔渣黏度是十分必要的。低黏度熔渣, 有利于增大金属沉降速率, 促进金属与熔渣分离, 为铂族金属提供更好的迁移聚集环境。熔渣的黏度还受到温度、碱度等因素影响。温度越高, 熔渣黏度越低, 熔液流动性越好, 越有利于金属沉降。Si-O 构成 SiO_4 四面体网状结构, 导致熔渣黏度降低, 熔渣中金属迁移速率减慢, 增大碱度提供了更多氧自由离子 O^{2-} , 有助于打破网状结构, 降低

熔渣黏度，促进金属沉降与熔渣分离。

如图 5-5(b), Ding 等^[33]在研究 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O}$ 熔渣体系中, 加入 5% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 升高温度, 熔渣理论黏度降低, 在 1200℃ 以上, 熔渣黏度明显降低, 熔渣黏度低于 $5\text{Pa}\cdot\text{s}$; 在碱度为 0.65-1.0 的范围内时, 碱度越高, 熔渣黏度越低。在碱度为 0.8-1.0 范围内, 碱度增加, 有利于提升铂族金属回收率, 金属回收率达到 95% 左右。

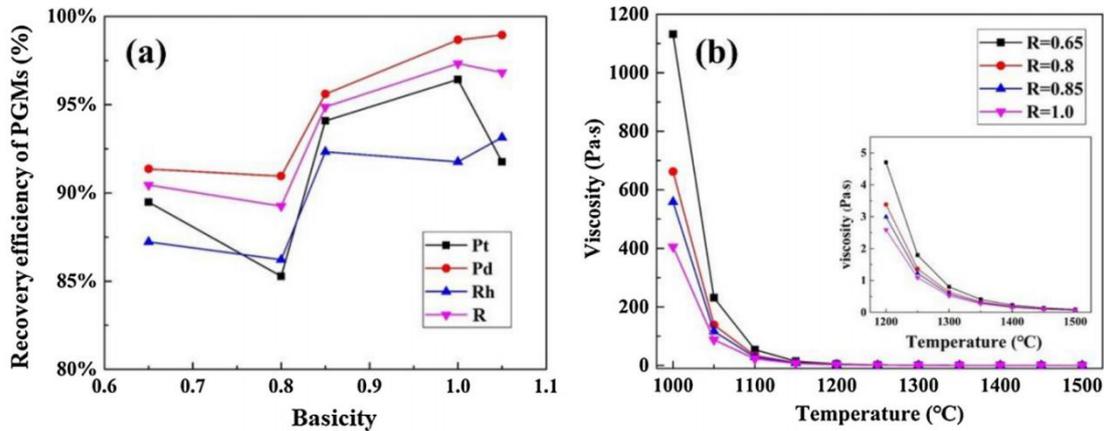


图 5-5 (a)铂族金属回收率与碱度的关系; (b)温度、碱度对熔渣黏度的影响^[33]

对于碱性渣, 高温区域的熔渣黏度变化较小, 当温度降低至一定值时, 熔渣黏度急剧上升。而酸性渣的黏度随温度下降, 平缓增大^[67]。由图 5-5 以及图 3-2 可以看出 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O}$ 渣型属于碱性渣, 在温度达到 1200℃ 以上时, 黏度较小, 变化幅度较小。因此, 熔炼时应控制温度高于 1200℃ 范围, 在此范围内温度对熔渣黏度影响较小, 不必过分提高熔炼温度。

5.3 富铂族金属铜共熔体分离沉降方程

由于富铂族金属铜共熔体中 Pt、Rh、Pd 含量很少, 以 Cu 密度代替金属熔体密度。对于 44.75% SiO_2 、11.29% Al_2O_3 、22.47% CaO 、6.28% MgO 、15.22% Na_2O 的目标熔渣渣型, 由于温度对熔渣密度影响较小, 以 1200℃ 时熔渣密度 2508kg/m^3 代入式 5-7 计算。结合式 5-8、式 3-1, 得到富铂族金属铜共熔体分离沉降方程为式 5-13。

$$\lg v = \lg[2gR^2(6601 - 0.819T)] - 4.468(S/100)^2 - 1.265(10^4/T) + 7.485 \quad (5-13)$$

当熔池高度为 L, 金属的沉降时间 t 表示为式 5-14。

$$t = \frac{L \cdot 10^{4.468(S/100)^2 - 1.265(10^4/T) + 8.778}}{R^2(6601 - 0.819T)} \quad (5-14)$$

其中, g 为重力常数, 取 9.8m/s^2 , T 为温度/K, S 为熔渣中 SiO_2 含量。

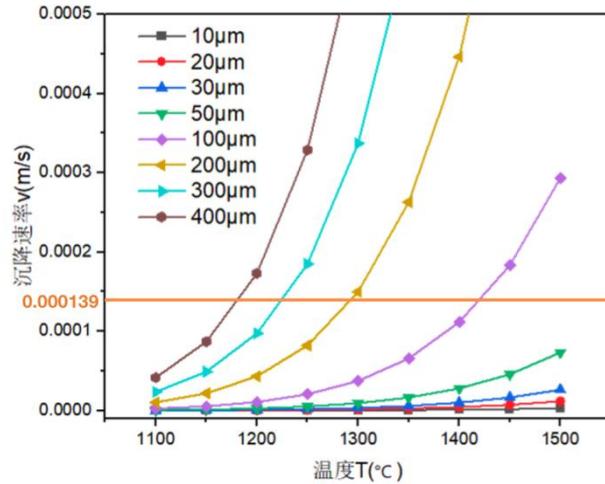


图 5-6 44.75%SiO₂ 时沉降速率与液滴尺寸、温度的关系

由图 5-6 看出，温度越高，沉降速率越大。对于大尺寸金属液滴，升高温度对沉降速率影响较大。假设熔池高度为 1m，在 1200℃ 熔炼 2 小时，根据式 5-13 可得，金属熔体液滴尺寸大于 300 μm 时，沉降速率达到 $1.389 \times 10^{-4} \text{m/s}$ ，金属液滴沉降至熔池底部，实现富铂族金属铜共熔体与熔渣有效分离。熔炼温度控制在 1200℃-1400℃ 范围时，金属液滴至少大于 100 μm 才能即实现较好的分离沉降。对于小于 100 μm 的金属液滴，需要在极高的温度条件下，才能达到较高的沉降速率，与熔渣分离。因此金属液滴的尺寸是决定富铂族金属铜共熔体分离沉降效果的关键因素，在添加捕集剂时选择合适的粒径范围，使金属在熔炼过程中容易形成大液滴，将有效提高铂族金属的分离效率和回收率。其次，温度通过降低熔渣黏度来影响金属沉降速率。由于碱性渣存在熔化性温度，在高于熔化性温度后，熔渣黏度随温度增加的变化幅度减小，过度提高熔炼温度对金属的沉降分离影响有限，且带来巨大能耗成本，可以通过添加助熔剂来降低熔渣黏度。

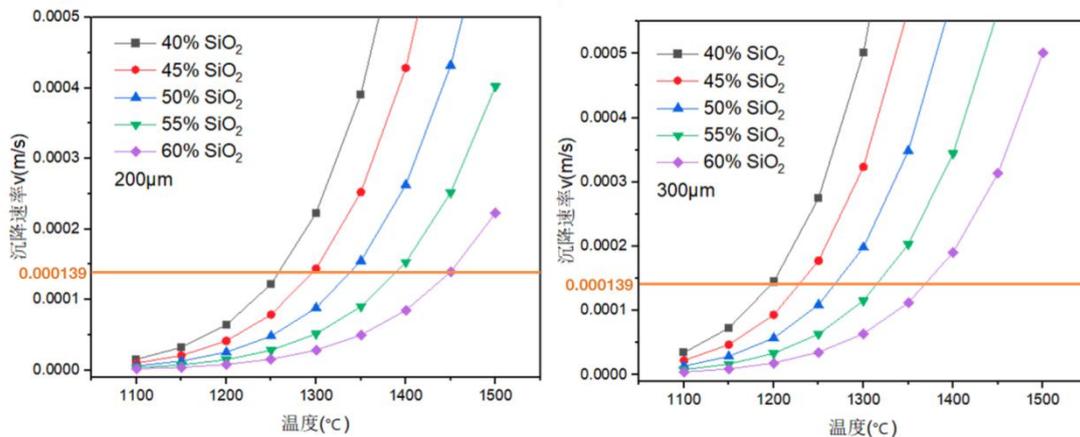


图 5-7 200 μm 、300 μm 下沉降速率与 SiO₂ 含量、温度的关系

在第三章熔渣研究时，通过三元相图分析，当 SiO₂ 含量为 40-60% 时，熔渣熔点较低。计算在金属液滴保持为 100 μm 时，SiO₂ 含量在 40-60% 范围内变化，计算沉降速率如图 5-7 所示。SiO₂ 含量越高，熔渣黏度越高，导致金属沉降速率越小。对于 200 μm 金属液滴，很难在 1200℃ 下熔炼 2 小时实现分离沉降。熔炼温度需在 1300℃-1450℃ 时，能够有效分离。当液滴增大到 300 μm 时，熔渣中 SiO₂ 含量为 40-60% 范围内，都能在 1200℃-1400℃ 熔炼温度下分离。SiO₂ 含量对沉降速率影响较大，SiO₂ 含量越高，要达到相同的分离效果，需

升高熔炼温度。因此在确立熔渣配比时，应选择低 SiO_2 含量熔渣配比，降低熔渣黏度，利于金属与熔渣分离沉降。在前期实验中，在不同 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比下，回收 Pd，得到 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比越小，回收率越高，当 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比为 1.2-2.2 时，Pd 回收率都达到 97% 以上。

在废电路板与废催化剂协同回收铂族金属的过程中，根据实际熔炼时采用的物料配比，计算熔渣具体组成，选定合理的熔炼时间以及设备适宜的熔炼温度范围，利用式 5-13 富铂族金属铜共熔体分离沉降方程计算铂族金属分离沉降所需的液滴尺寸，能够提高铂族金属回收率、缩短回收工艺耗时、降低回收工艺能耗。

5.4 本章小结

本章计算金属沉降速率，分析金属与熔渣密度差、金属液滴粒径、熔炼温度、熔渣黏度对金属熔体沉降速率的影响。通过建立富铂族金属铜共熔体分离沉降方程，计算不同渣型熔渣配比、液滴尺寸以及熔炼温度对金属沉降速率的影响，为实际回收工艺参数的选取提供依据。主要结论如下：

(1) 富铂族金属铜共熔体在熔渣中的沉降处于层流状态，影响金属沉降速率的因素中，金属液滴尺寸对沉降速率的影响最为重要，熔渣黏度次之，熔渣与金属密度差变化有限，影响较小。增大金属液滴尺寸，降低熔渣黏度至低于 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，提高熔渣碱度至 0.8-1.0，可以得到较大沉降速率，回收率较高。

(2) 建立富铂族金属铜共熔体分离沉降方程：

$$\lg v = \lg[2gR^2(6601 - 0.819T)] - 4.468(S/100)^2 - 1.265(10^4/T) + 7.485$$

对于 44.75% SiO_2 、11.29% Al_2O_3 、22.47% CaO 、6.28% MgO 、15.22% Na_2O 熔渣，在 1m 高的熔池中， 1200°C 下熔炼 2 小时，需使金属液滴尺寸大于 $300\mu\text{m}$ ，使金属与熔渣完全分离。升高温度，利于降低熔渣黏度，过高温度对黏度降低幅度较小，且需要大量能耗，因此熔炼温度应控制在 1200°C - 1400°C 范围内。升高 SiO_2 含量，导致黏度增加，使沉降速率减小，在保证熔渣低熔点条件下 (40-60% SiO_2)， SiO_2 含量应尽量降低。

第六章 结论

本文针对汽车废催化剂铂族金属回收问题,在提出了废电路板与废催化剂协同熔炼的新思路,即以废电路板中的铜作为捕集剂,非金属氧化物作为造渣剂、脱卤剂,两种危险废物协同处理的基础上,从熔渣渣型研究、捕集过程的富铂族金属铜共熔体相平衡分配、分离沉降方程三个方面,研究铂族金属在熔炼过程中的迁移、聚集行为规律与机制,主要结论如下:

(1) 基于汽车废催化剂(成分:堇青石载体($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$),含有 35.79% SiO_2 、36% Al_2O_3 、9.12% MgO 以及 0.09%Pt、0.065%Pd、0.011%Rh)和废电路板(成分:42.17% SiO_2 、12.3%CaO、3.77% Al_2O_3 、金属成分中含有 91%Cu 以及少量其他金属 Fe、Pb、Zn、Ni、Sn)组成,确立了 SiO_2 - Al_2O_3 -CaO 为熔渣主组元,熔渣配比为 40-60% SiO_2 、10-20% Al_2O_3 、20-40%CaO,熔渣熔点约为 1200℃,黏度约为 10Pa·s。同时, CaO 具有良好的固溴能力,将熔炼过程产生溴化污染物以 $CaBr_2$ 形式固定。

(2) 熔炼捕集过程中,铂族金属被氧化溶解于熔渣的溶解方程可表示为 $M + xO_2(g) + yO^{2-} = MO_{2x+y}^{2y-}$ 。当达到热力学平衡时,反应平衡常数 K 的对数形式可以表示为 $\ln K = \ln[\gamma(MO_{2x+y}^{2y-}) \cdot c(MO_{2x+y}^{2y-})] - \ln[\gamma(M) \cdot c(M)] - y \ln[a(O^{2-})] - x \ln[p(O_2)]$ 。在 1200-1400℃熔炼温度范围内,降低氧分压至 10^{-5} 以下,增加熔渣碱度至 0.7-1.0,使铂族金属在熔渣中溶解造成的损失减少,获得较高的铂族金属回收率。

(3) 室温下,富铂族金属铜共熔体为 Cu-Fe-Pb-Sn 四相,其中 Cu 相包含 Cu-Ni-Zn-Pt-Pd, Fe 相包含 Fe-Pt-Rh,铂族金属分在 Cu、Fe 相中。

(4) 控制熔渣黏度小于 10Pa·s,增大熔渣碱度至 0.8-1.0,增大金属液滴尺寸至 200-300 μm 以上,有利于金属分离沉降。建立富铂族金属铜共熔体分离沉降方程:

$$lgv = \lg[2gR^2(6601 - 0.819T)] - 4.468(S/100)^2 - 1.265(10^4/T) + 7.485$$

金属液滴尺寸是影响沉降速率的关键因素,升高温度、降低 SiO_2 含量通过降低熔渣黏度改变沉降速率。对于 1m 高的熔池,44.75% SiO_2 、11.29% Al_2O_3 、22.47%CaO、6.28% MgO 、15.22% Na_2O 的熔渣配比,液滴尺寸大于 300 μm 的金属熔体,在 1200℃-1400℃熔炼温度范围,熔炼 2 小时,可以与熔渣完全分离,可以实现铂族金属高回收率。

综合以上结论,本研究确定了低熔点、低黏度、固溴效果好的熔渣渣型,分析影响金属溶解平衡与分离沉降的因素,揭示了铜捕集过程中,铂族金属的迁移聚集行为,为提升协同熔炼回收铂族金属的回收率提供理论基础,并为后续进行金属熔体的分离纯化提供重要依据,为汽车废催化剂与废电路板协同处理与资源化方法的发展提供基础。

参考文献

- [1] 张邦安. 从失效汽车尾气净化催化剂中回收铂族金属 [J]. 中国资源综合利用, 2004, (08): 15-8.
- [2] SAGURU C, NDLOVU S, MOROPENG D. A review of recent studies into hydrometallurgical methods for recovering PGMs from used catalytic converters [J]. Hydrometallurgy, 2018, 182: 44-56.
- [3] WILNER J, FORNALCZYK A. DISSOLUTION OF CERAMIC MONOLITH OF SPENT CATALYTIC CONVERTERS BY USING HYDROMETALLURGICAL METHODS [J]. Archives of Metallurgy and Materials, 2015, 60(4): 2945-8.
- [4] KIRICHENKO A S, SEREGIN A N, VOLKOV A I. Developing a Technology for Recycling Automotive Exhaust-Gas Catalysts [J]. Metallurgist, 2014, 58(3-4): 250-5.
- [5] NOGUEIRA C A, PAIVA A P, OLIVEIRA P C, et al. Oxidative leaching process with cupric ion in hydrochloric acid media for recovery of Pd and Rh from spent catalytic converters [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 278: 82-90.
- [6] CHEN S, SHEN S, CHENG Y, et al. Effect of O-2, H-2 and CO pretreatments on leaching Rh from spent auto-catalysts with acidic sodium chlorate solution [J]. Hydrometallurgy, 2014, 144: 69-76.
- [7] KIM M-S, PARK S-W, LEE J-C, et al. 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.
- [8] CHEN A, WANG S, ZHANG L, et al. Optimization of the microwave roasting extraction of palladium and rhodium from spent automobile catalysts using response surface analysis [J]. Int J Miner Process, 2015, 143: 18-24.
- [9] KIM C H, WOO S I, JEON S H. Recovery of platinum-group metals from recycled automotive catalytic converters by carbochlorination [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(5): 1185-92.
- [10] HARJANTO S, CAO Y, SHIBAYAMA A, et al. Leaching of Pt, Pd and Rh from automotive catalyst residue in various chloride based solutions [J]. Mater Trans, 2006, 47(1): 129-35.
- [11] 黄启飞, 王菲, 于泓锦, 等. 废汽车三元催化剂回收利用研究 [J]. 环境保护, 2018, 46(16): 17-21.
- [12] 中华人民共和国自然资源部. 中国矿产资源报告 2018 [EB/OL]. (2018-10-24)[2022-05-19]. http://www.cgs.gov.cn/xwl/ddyw/201810/t20181024_469766.html.
- [13] 李菲, 庄昌凌. 报废汽车尾气净化催化剂的回收现状及技术研究进展 [J]. 资源再生, 2015, (11): 46-9.
- [14] Johnson Matthey Company. PGM Market Report February 2019 [EB/OL]. [2022-05-19]. https://platinum.matthey.com/documents/40646/41236/pgm_market_report_february_2019.pdf.
- [15] 张珑瀚, 肖发新, 孙树臣, 等. 汽车尾气催化剂中铂族金属回收工艺概述 [J]. 贵金属, 2021, 42(03): 77-84.
- [16] MAHMOUD M H H. Leaching platinum-group metals in a sulfuric acid/chloride solution [J]. Jom-Journal of the Minerals Metals & Materials Society, 2003, 55(4): 37-40.
- [17] 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, (02): 363-9.

[18] 李耀威, 戚锡堆. 废汽车催化剂中铂族金属的浸出研究 [J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2008, (02): 84-7.

[19] JIMENEZ DE ABERASTURI D, PINEDO R, RUIZ DE LARRAMENDI I, et al. Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters [J]. Minerals Engineering, 2011, 24(6): 505-13.

[20] YAKOUMIS I, MOSCHOVI A, PANOU M, et al. Single-Step Hydrometallurgical Method for the Platinum Group Metals Leaching from Commercial Spent Automotive Catalysts [J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2020, 6(2): 259-68.

[21] 周俊, 任鸿九. 从粒状汽车废催化剂中回收铂族金属 [J]. 有色金属(冶炼部分), 1996, (02): 31-5.

[22] 刘公召, 霍巍. 失活催化剂中提取钯的研究 [J]. 矿产综合利用, 2006, (01): 47-9.

[23] 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): 105-9.

[24] 牛永红, 程国威, 云飞, 等. 失效汽车尾气净化催化剂中铂族金属回收技术 [J]. 应用化工, 2019, 48(04): 964-9+74.

[25] 郑向江. 单钯汽车尾气净化催化剂制备及废钯回收 [D]; 北京化工大学, 2007.

[26] 黄昆, 陈景. Pt 族金属在加压氰化浸出过程中的行为探讨 [J]. 金属学报, 2004, (03): 270-4.

[27] 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, (06): 1559-64.

[28] SAITOH N, NOMURA T, KONISHI Y. Biotechnological Recovery of Platinum Group Metals from Leachates of Spent Automotive Catalysts [J]. Rare Metal Technology, 2017, 13: 129-135.

[29] 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(02): 67-71.

[30] 董海刚, 赵家春, 陈家林, 等. 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): 2692-7.

[31] 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(01): 1-5.

[32] 李勇, 贺小塘, 熊庆丰, 等. 熔炼法从失效汽车尾气催化剂中富集回收铂钯铑 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2017, (08): 40-3.

[33] DING Y J, ZHENG H D, ZHANG S G, et al. Highly efficient recovery of platinum, palladium, and rhodium from spent automotive catalysts via iron melting collection [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2020, 155: 10.

[34] 游刚, 方卫, 李青, 等. 失效汽车催化剂中铂钯铑富集方法探讨 [J]. 冶金分析, 2016, 36(05): 7-11.

[35] PENG Z W, LI Z Z, LIN X L, et al. Thermodynamic Analysis of Smelting of Spent Catalysts for Recovery of Platinum Group Metals; proceedings of the 9th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing, Phoenix, AZ, F 2018 [C]. Springer International Publishing Ag: CHAM, 2018.

[36] MORCALI M H. A new approach to recover platinum-group metals from spent catalytic converters via iron matte [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2020, 159: 8.

[37] 赵家春, 崔浩, 保思敏, 等. 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(01): 56-9.

[38] ZHANG L G, SONG Q M, 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: 8.
- [39] 赵家春, 崔浩, 保思敏, 等. 铜捕集法回收铂族金属的理论及实验研究 [J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(12): 2819-25.
- [40] ZHANG L G, SONG Q M, LIU Y, et al. An integrated capture of copper scrap and electrodeposition process to enrich and prepare pure palladium for recycling of spent catalyst from automobile [J]. *Waste Manage*, 2020, 108: 172-82.
- [41] 丁云集. 废催化剂中铂族金属富集机理及应用研究 [D]; 北京科技大学, 2019.
- [42] 张福元, 卢苏君. 堇青石型废汽车尾气催化剂回收铂族金属研究进展 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2021, 50(09): 3388-98.
- [43] ZHENG H D, DING Y J, 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]. *Sci Total Environ*, 2022, 802: 11.
- [44] Reid W T. *External corrosion and deposits: boilers and gas turbines* [M] United States, 1971.
- [45] KIM B S, LEE J C, SEO S P, et al. A process for extracting precious metals from spent printed circuit boards and automobile catalysts [J]. *Jom*, 2004, 56(12): 55-8.
- [46] GAO R, LIU B, ZHAN L, et al. In-situ debromination mechanism based on self-activation and catalysis of Ca(OH)₂ during pyrolysis of waste printed circuit boards [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 392.
- [47] KUMAGAI S, GRAUSE G, KAMEDA T, et al. Thermal decomposition of tetrabromobisphenol-A containing printed circuit boards in the presence of calcium hydroxide [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2017, 19(1): 282-93.
- [48] CHEN Y, ZHANG Y, YANG J, et al. Improving bromine fixation in co-pyrolysis of non-metallic fractions of waste printed circuit boards with Bayer red mud [J]. *Sci Total Environ*, 2018, 639: 1553-9.
- [49] TERAOKADO O, OHHASHI R, HIRASAWA M. Thermal degradation study of tetrabromobisphenol A under the presence metal oxide: Comparison of bromine fixation ability [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 91(2): 303-9.
- [50] HAN Y S, SWINBOURNE D R, PARK J H. Thermodynamics of Gold Dissolution Behavior in CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-sat Slag System [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 2015, 46(6): 2449-57.
- [51] NAKAMURA S, SANO N. Solubility of platinum in molten fluxes as a measure of basicity [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 1997, 28(1): 103-8.
- [52] WIRASERANEE C, OKABE T H, MORITA K. Dissolution Behavior of Rhodium in the Na₂O-SiO₂ and CaO-SiO₂ Slags [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 2013, 44(3): 584-92.
- [53] SHUVA M A H, RHAMDHANI M A, BROOKS G A, et al. Analysis for Optimum Conditions for Recovery of Valuable Metals from E-waste Through Black Copper Smelting; proceedings of the 8th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing, San Diego, CA, F Feb 26-Mar 02, 2017 [C]. Springer International Publishing Ag: CHAM, 2017.
- [54] YAMAGUCHI K, NISHIJIMA W. Effects of Slag Composition and Oxygen Potential on Distribution Ratios of Platinum Group Metals between Al₂O₃-CaO-SiO₂-Cu₂O Slag System and Molten Copper at 1723 K [J]. *The Japan Institute of Metals and Meterials*, 2014, 78(7): 267-73.
- [55] SHUTO H, OKABE T H, MORITA K. Ruthenium Solubility and Dissolution Behavior in Molten

- Slag [J]. Mater Trans, 2011, 52(10): 1899-904.
- [56] JIANG C H, ZHANG H X, XIONG Z X, et al. Molecular dynamics investigations on the effect of Na₂O on the structure and properties of blast furnace slag under different basicity conditions [J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 299: 6.
- [57] LIU C, SUN S C, TU G F, et al. Co-treatment of spent automotive catalyst and cyanide tailing via vitrification and smelting-collection process for platinum group metals recovery [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(5): 13.
- [58] 胡汉起. 金属凝固原理 [M]. 第 2 版 : 机械工业出版社, 2000.
- [59] ASSAEL M J, KALYVA A E, ANTONIADIS K D, et al. Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Copper and Liquid Tin [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2010, 39(3).
- [60] MEHMOOD S, KLOTZ U E, POTTLACHER G. Thermophysical Properties of Platinum-Copper Alloys [J]. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 2012, 43A(13): 5029-37.
- [61] ARBLASTER J W. Crystallographic Properties of Palladium Assessment of properties from absolute zero to the melting point [J]. Platinum Met Rev, 2012, 56(3): 181-9.
- [62] ARBLASTER J W. Crystallographic properties of rhodium [J]. Platinum Met Rev, 1997, 41(4): 184-9.
- [63] MURATA T, YAMAGUCHI K. Effect of Copper Collector Form on Recovery of Suspended Platinum and Palladium Metals in the Al₂O₃-CaO-SiO₂ Slag at 1723 K [J]. Journal of the Japan Institute of Metals and Materials, 2020, 84(4): 115-20.
- [64] KOLLIPOULOS G, BALOMENOS E, GIANNOPOULOU I, et al. Behavior of Platinum Group Metals during Their Pyrometallurgical Recovery from Spent Automotive Catalysts [J]. Open Access Library Journal, 2014, 1(5): 9.
- [65] XIN J, GAN L, JIAO L, et al. Accurate Density Calculation for Molten Slags in SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO Systems [J]. Isij International, 2017, 57(8): 1340-9.
- [66] BENSON M, BENNETT C R, HARRY J E, et al. The recovery mechanism of platinum group metals from catalytic converters in spent automotive exhaust systems [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2000, 31(1): 1-7.
- [67] 李洪桂. 冶金原理 [M]. 第 2 版 : 科学出版社, 2018.

谢辞

时光荏苒，岁月如梭，四年的大学时光转眼间就过去了。2020年新冠疫情爆发时，大二的我不会想到两年后，竟也会因为疫情影响，打乱了原本的所有计划。甚至在3月开题答辩完，听说上海开始出现零星阳性病例后，我也不会想到本科生活的最后几个月，会是在寝室里看文献中度过的。

回想四年的本科生活，除了专业知识的学习和丰富多彩的校园生活，从老师、学长学姐和同学身上的感受到的对科研的探索精神更让我难忘与获益匪浅。

犹记得大一分流时，学院组织的一次实验室参观活动。第一次走进环境学院，参观了一楼转角的那间实验室，里面摆放着各种我从没见过的实验仪器，听老师介绍着回收电子废弃物的意义，也许那时我心里便埋下了一颗种子。大三时，大创项目让我有机会进入实验室，进一步了解电子废弃物相关的研究。在确定毕设课题后，我也逐渐融入进课题组师兄师姐的日常生活中。在师兄师姐的关心中，我也感受到了他们对科研的热爱，那份乐此不疲的探索精神，也感染着我，鼓舞着我，让我逐渐对自己未来继续进行科研学习有了信心。

疫情期间进行毕设总是有诸多不便，但在老师和师兄们的帮助、指导下，最终我也顺利地完成了毕设课题的研究。首先，我想感谢许振明教授对我的悉心指导，许老师在封校期间的关心让我减少了在此特殊情况下对毕设的焦虑，同时许老师在论文选题、论文撰写以及论文答辩等方面对我的指导和帮助更是让我获益匪浅。此外，我也十分感谢宋庆明师兄，从毕设开题时带领我了解课题的意义，到预实验时测定样品、疫情期间文献调研、撰写论文、准备答辩等各个方面都十分耐心地一遍遍协助我修改、完善，给我带来了非常大的帮助。课题组的其他师兄师姐也为我最后的答辩出谋划策、提出宝贵的建议，让我能够不断提升。感谢许老师和师兄师姐们，我想这份对科研工作积极严谨、努力拼搏的态度就是我学习的目标，同时也是推动我不断进步的动力与榜样。

此外，我还要感谢在我撰写论文、准备答辩过程中给我带来帮助的同学、室友、朋友和爸爸妈妈。四年的相处时光很快就过去了，毕业将至，却未必是分离，希望我的同学们和室友都能在未来的科研道路上秉持初心，继续保持对科研工作的热爱。我也感谢我的朋友们在我撰写论文时不断督促我，让我克服拖延、保质保量地提前写完了论文。同时我还要感谢《哈利波特》、感谢阿巴多指挥的马勒第三交响曲第六乐章What Love Tells Me、感谢柴可夫斯基的小提琴协奏曲，感谢F1，感谢交大食堂的叔叔阿姨们所精心烹饪的美味佳肴，他们都以一种奇妙的精神力量，激励着我不断阅读文献，不断学习，并给我带来幸福和快乐。最后还要感谢爸爸妈妈的陪伴、关心、鼓励和支持，让我能够从小在爱的环境中成长，进入交大，结识这么多热爱科研、积极向上的师兄师姐和同学，让我能够在学术氛围浓厚的校园里，接受老师们的悉心教育和指导。

最后我想说，也许我目前的科研素养仍远远不够，但我一定会在将来的学习、科研中，不断精进，以身边优秀的师兄师姐为目标，以饱满的热情和充沛的精力迎接下一段人生，不忘初心，不负韶华，不负青春！

MIGRATION AND AGGREGATION BEHAVIOR OF COPPER CAPTURE TO RECOVER PLATINUM GROUP METALS FROM SPENT AUTOMOTIVE CATALYST

Catalytic converters in automobile are used to convert CO, unburned CH_x and NO_x in the off-gas to non-toxic CO₂, H₂O and N₂. The structure of the honeycomb catalyst includes cordierite carrier as Mg₂Al₄Si₅O₁₈, platinum group metals (mainly Pt, Pd and Rh) coated on the surface of the carrier with highly active and other additive such as Al₂O₃, ZrO₂ and CeO₂. Over 60% of global platinum group metals consumption is used to produce automotive catalysts. With the rapid development of automobile industry, the number of vehicles is rising every year, which leads to the increasing demand for platinum group metals. While the resources of platinum group metals are scarce. At the same time, the amount of scrapped vehicles is also increasing year by year, a large amount of spent automotive catalysts containing platinum group metals and harmful substances are produced. Those spent automotive catalysts are not only strategic resources but also hazardous waste, which need efficient recovery and proper treatment. Recovering of platinum group metals from spent automotive catalysts will greatly alleviate the contradiction between supply and demand, and reduce environmental pollution as well. However, due to platinum group metals' low content and chemical inertness, the recycling of them is a great challenge.

Conventional recycling processes of platinum group metals mainly focus on the hydrometallurgical processes to leach and extract platinum group metals from spent catalysts. But hydrometallurgical processes always consume large amount of acids and solvents because of low content of platinum group metals. Besides, hydrometallurgical processes have the disadvantage of low recovery rate and producing pollutants during recovery process. Nowadays, pyrometallurgy technology has attracted attention for its simplified process, less consumption of reagent and environmentally friendliness. Especially, a capture process of copper is an effective technology for the enrichment of platinum group metals low concentration. The platinum group metals are concentrated and entered into the alloy phase over melting point. For the different density of the smelting slag and alloy, the alloy sinks into the bottom of the furnace and separates from the slag. Using copper as capture agent has the advantages of high recovery rate, environmental friendliness and recyclability. Moreover, compared with other capture agent such as iron and nickle, copper capture has lower melting point and consume less energy, which contributes to lower cost and lower requirement for the equipment. In this study, a novel recovery method of platinum group metals is given to achieve synergistic recovery of spent automotive catalysts and waste printed circuit boards. The scrap copper from waste printed circuit boards is used as capture agent, metal oxides are used to remove brominated pollutants, and non-metallic components from both spent automotive catalysts and waste printed circuit boards are used to make slag. Based on the co-treatment of two kinds of hazardous waste, this study investigates the migration and aggregation behavior of copper trapping platinum group metals from three aspects: the slag design

for better melting environment, thermodynamics and sedimentation kinetics, respectively. The research content is listed as follows:

1) The analyzed spent automotive catalyst sample contains 35.79%SiO₂, 36%Al₂O₃, 9.12% MgO and 0.09% Pt, 0.065% Pd, 0.011% Rh. The main components of waste printed circuit board are SiO₂, Al₂O₃, CaO and Cu. After comparing melting point of different oxides, SiO₂-Al₂O₃-CaO was determined as the main component of slag for its lower melting point. The addition of CaO is less because waste printed circuit boards contain 12.3%CaO, which provides the consumption of CaO. Besides, the Gibbs free energy of reaction metal oxides and HBr was calculated by the software HSC Chemistry. CaO was proved to obtain the ability to remove brominated pollutants such as HBr at high temperatures, which prevents the pollution. Na₂O is also considered to be added as a flux agent to reduce the melting point.

2) In the melting process, the platinum group metals mainly enter into the copper alloys and separates from the slag. However, a small amount of platinum group metals is oxidized and dissolved in the slag, resulting in lowering the recovery rate. Through establishing the thermodynamic equilibrium equation of metal dissolution, the Gibbs free energy of metal oxidize reaction was calculated by the software HSC Chemistry. The value of ΔG shows the feasibility of a certain reaction. For platinum group metals and noble metals, $\Delta G > 0$ at high temperatures ranging from 1000°C to 1400°C and the value of ΔG has the order of Au>Pt>Pd>Ag>Rh. This means that platinum is more difficult to form oxides than palladium and rhodium, and platinum is expected to loss less in the melting slag. The thermodynamic equilibrium equation can be expressed as $M + xO_2(g) + yO^{2-} = MO_{2x+y}^{2y-}$, and the logarithmic form of the equilibrium

equation constant was obtained as follows:

$\ln K = \ln[\gamma(MO_{2x+y}^{2y-}) \cdot c(MO_{2x+y}^{2y-})] - \ln[\gamma(M) \cdot c(M)] - y \ln[a(O^{2-})] - x \ln[p(O_2)]$. Parameters such as the oxygen partial pressure, melting point and the basicity of slag also influence the oxidize reaction. When the oxygen partial pressure decreases, the recovery of platinum group metals increases. Because the oxidize reaction is an exothermic reaction, it is less likely to form oxides and the recovery rate of platinum group metals increases with the increase of temperature. Although O²⁻ can't be measured, the basicity is widely used as an index of O²⁻. For basic oxides, the higher basicity can lead to higher recovery of platinum group metals. Therefore, reducing the oxygen partial pressure to below 10⁻⁵atm, increasing the basicity of slag to 1.0 and controlling the melting temperature ranging from 1200°C to 1400°C can improve the recovery of platinum group metals reduce the loss of platinum group metals in slag.

3) After melting, the platinum group metals are concentrated and entered into the Cu-based alloy. In addition to copper and platinum group metals, there also contains a small number of other metals such as Fe, Ni, Zn, Pb, Sn from waste printed circuit boards. At room temperature, the metal is divided into four phases as Cu-Fe-Pb-Sn, of which the Cu phase contains Cu-Ni-Zn-Pt-Pd and the Fe phase contains Fe-Pt-Rh. The phase diagram analysis can provide a theory basis for further process of separation and purification of alloys.

4) During the melting process, the metal melt and slag are separated from each other because of their different density. The factors affecting the settling velocity include the density of slag and metals, size of metal alloy droplet, and viscosity of slag at a certain temperature. Larger particle size of metal, lower viscosity of slag and larger difference between slag and metal contribute to more efficient recovery of platinum group metals. Among above factors, size of

metal alloy droplet is the key factor influencing the settling velocity. When the size of metal alloy droplet increases to over $10\ \mu\text{m}$, the settling velocity increases obviously. Assuming the furnace is 1m of height, the size of metal alloy droplet should be above $300\ \mu\text{m}$ to achieve high recovery rate within 2 hours. Besides, the settle velocity increase with the decrease of the viscosity of slag. The viscosity of slag is influenced by the basicity and component of slag as well as temperature. Higher temperature and increase of basicity to 1.0 lead to lower viscosity of slag with certain components. Addition of some flux such as Na_2O , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ is also conducive to reduce the viscosity of slag and increase settle velocity. The density of slag and metal decrease slightly when temperature is rising. Lower density of slag and higher density of metal leading to larger difference of density are helpful to increase settle velocity and recovery rate as well. Through the formula of metal alloy's separation and settle, which can be expressed as follows: $lgv = lg[2gR^2(6601 - 0.819T)] - 4.468(S/100)^2 - 1.265(10^4/T) + 7.485$, the velocity of metal alloy can be calculated by temperature, size of metal alloy droplet and content of SiO_2 . These parameters can be used in practical recovery of platinum group metals from spent automobile catalyst to improve the recovery method for higher recovery rate.

Above analysis discusses the influence of different process parameters affecting the copper-capture recovery of platinum group metals. Based on the co-treatment of spent automotive catalysts and waste circuit boards, this study investigates the migration and aggregation behavior of copper-capture recovery of platinum group metals from three aspects, slag design, thermodynamics and sedimentation kinetics, respectively. And, it provides a theoretical basis for the development of the new recovery way of platinum group metals from spent automotive catalysts by copper-capture.