

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.04.005

镍基多源固废协同冶炼试验

王子豪,王海北,揭晓武,杨必文,王德卿

(矿冶科技集团有限公司,北京 100160)

摘要:以废加氢催化剂、废汽车催化剂为原料,利用红土镍矿调整熔炼渣型,采用还原熔炼综合回收各物料中的有价金属,并系统研究了各工艺条件对有价金属回收率的影响。结果表明,在红土镍矿配比 1.5 : 1、CaO 添加量 7.5%、熔炼温度 1 525 ℃、保温时间 2 h 的优化条件下,渣计 Ni、Mo、V 的回收率分别达到 96.82%、96.66% 和 89.69%,同时贵金属 Pt、Pd 和 Rh 回收率分别达到 90.19%、98.00% 和 94.85%,实现了原生矿与多源固废协同处置综合回收有价金属的目的。

关键词:废加氢催化剂;废汽车催化剂;红土镍矿;协同处置;还原熔炼

中图分类号:TF815

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2022)04-0036-05

Experimental Investigation on Cooperative Smelting of Nickel-based Multi-source Solid Waste

WANG Zi-hao, WANG Hai-bei, JIE Xiao-wu, YANG Bi-wen, WANG De-qing

(BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

Abstract: Spent hydrodesulphurization catalysts and spent automotive catalysts were used as raw materials to recover valuable metals from multi-source spent catalysts by reduction smelting applying laterite nickel ore to adjust slag composition. Effect of various conditions on recovery rate of valuable metals was systematically researched. The comprehensive experiment results show that recovery of Ni, Mo, V calculated by slag is 96.82%, 96.66% and 89.69%, respectively, and the recovery of Pt, Pd, Rh is 90.19%, 98.00% and 94.85%, respectively, under the optimum conditions including mass ratio of ore to spent catalysts of 1.5 : 1, mass ratio of CaO to spent catalysts of 7.5%, smelting temperature of 1 525 ℃, and smelting time of 2 h. This process realizes the purpose of co-processing of primary ore and multi-source solid wastes to recover valuable metals.

Key words: spent hydrodesulphurization catalysts; spent automotive catalysts; lateritic nickel ore; co-processing; reduction smelting

催化剂广泛应用于汽车尾气净化、炼油、化工、精细化工等领域^[1],催化剂在使用过程中碳结焦、烧结、中毒、热老化等原因^[2]造成负载组元失活而失效报废。废催化剂来源广、数量较大。我国废 SCR、FCC、加氢、铂族金属催化剂等产出量约 80 万 t。由

于废催化剂在使用时会吸纳大量有害物质,有毒元素含量高,对环境危害大,被列入《国家危险废物名录》,需妥善处理。此外,废催化剂中通常含有 Ni、Co、Mo、V 等多种有价金属元素,且品位较高,具有较高的回收利用价值。开展废催化剂有价金属的综

收稿日期:2021-11-25

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1903106)

作者简介:王子豪(1995-),男,硕士研究生

合回收利用,从源头实现危险废物的安全处置和缓解原生资源消耗的有效途径,有利于经济和生态环境的可持续发展。

对于各类废催化剂的回收处理,主要包括湿法和火法两种工艺。湿法工艺方面主要包括直接酸浸、直接碱浸、焙烧—浸出等方法^[3-4]。ZHAO等^[5]采用氨浸方式,利用过氧化氢对废催化剂中的V和Mo进行选择提取回收,最终得到Mo的浸出率达到95%,但V的浸出率仅为39.73%。UPADHYAY等^[6]研究了以原位电生氯为氧化剂,用盐酸从废自催化转化器(SAC)中浸取铂族金属,最终得到铂、钯和铑的浸出率分别为97%、94%和90%,但在较高的温度下通入氯气,不仅腐蚀设备,还产生有害气体。总体来说,湿法工艺对于单种废催化剂,有一定回收效果,但多存在工艺流程长、金属回收率偏低、废水产出量大、废渣再利用难度大等不足。火法工艺主要采用还原熔炼捕集有价金属,产出多金属合金。王为振等^[7]采用“铝-硅-钙”渣型,利用还原熔炼的方法处理废FCC催化剂,镍回收率可达到92.6%,熔炼渣符合国家一般工业固废排放标准。李勇等^[8]通过铁捕集法从废汽车尾气催化剂中回收贵金属,铂、钯、铑的综合回收率可达到97%以上,主要产物为铁合金。与湿法工艺相比,火法工艺具有原料适应性强、有价金属捕集率高等特点,且熔炼渣中有害成分低,可作为建材的基本原料再次利用。

我国地域辽阔,单一类型的二次资源集中处理难度大,规模效应差,多种类二次资源协同处置则能有效解决这个问题。如比利时优美科公司采用顶吹熔池熔炼技术,每年能同时处理25万t以上废电池、废催化剂等多种二次金属物料,回收铜、铅、钨等多种有色金属^[9-11]。目前我国对多源二次资源协同处理的相关理论及技术研究却鲜有报道。王成彦等^[12]以冰铜为捕集剂,褐煤为还原剂,通过添加各类造渣剂和助熔剂,实现了废弃冰铜、废加氢催化剂中有价金属综合回收,镍、钼等回收率达96%以上,但钒的回收率仅为37.41%,且各添加剂量较大。郭鹏辉^[13]对含铜污泥和废线路板进行预处理后,再与炭精等熔剂经过配料在富氧侧吹炉内熔炼,得到FeO-SiO₂-CaO三元玻璃态渣,实现了铜回收率≥95%。但这些研究主要是只以某单一高价值组分为回收目标,未能实现全组分综合利用,或是只对某一两种不同类型来源的固废进行处理,很少实现更多种类固废协同处置。

本试验以典型废加氢催化剂、废汽车催化剂两

种不同类型来源的固废为研究对象,采用红土镍矿调整渣型,进行协同冶炼,得到富集有价金属的合金及炉渣。该方法利用了废加氢催化剂中的碳、硫成分作为还原剂和热源,熔炼过程中不需要额外添加焦炭等还原剂,且充分利用红土镍矿中的SiO₂、FeO、MgO等组元作为造渣剂,基量组元硅、铝进入熔炼渣,与有价金属分离效果好,实现了原生矿与多源固废的协同处置。

1 试验原料和方法

1.1 试验原料

废汽车催化剂由国内某企业提供,原始状态呈蜂窝煤状,主要成分:Al₂O₃ 38.09%、SiO₂ 37.20%、Fe₂O₃ 0.30%、CaO 0.43%、MgO 10.28%、Ce 2.50%、Zr 3.24%、La 0.29%、Pt 13.70 g/t、Pd 131.79 g/t、Rh 10.00 g/t。通常废汽车催化剂的主要结构为堇青石,结构稳定,能将铂族金属微粒包裹其中。本样品还含有Ce、La等稀土元素,为典型的稀土掺杂型汽车催化剂,并且其贵金属含量明显比一般汽车催化剂贵金属含量低。

废加氢催化剂来自国内某环保回收企业,呈四叶草形黑色柱状固体颗粒,经过14 h的烘干磨粉后分析主要成分,结果为(%):Ni 3.44、Mo 3.99、V 3.16、Co 0.05、Fe 1.04、Al₂O₃ 33.65、SiO₂ 1.09、MgO 0.13、CaO 0.42、C 23.76、S 7.12。一般废加氢催化剂中Co含量较高,但该样品经检测Co含量仅为0.054%,故在条件试验中未对Co回收率进行分析,通常Co回收程度与Ni接近,碳硫分析仪测定其C、S含量较高,分别为23.76%和7.12%。

辅料红土镍矿来自印尼某矿山,为典型的高硅、高镁腐殖土型红土矿,主要成分(%):Ni 1.58、Co 0.04、Fe 15.63、Cr 0.74、Al₂O₃ 2.65、SiO₂ 38.33、CaO 0.53、MgO 20.21。助熔剂氧化钙为分析纯级。

1.2 试验方法

试验前将各类物料磨粉,将相同质量的废加氢催化剂和废汽车催化剂与红土镍矿、各助熔剂按一定配比充分混匀(其他添加物比例是指相对于两种催化剂质量之和的百分比),置于坩埚中,在高温箱式炉内将混合物在一定温度下保温熔炼至指定时间,冷却后得到合金相与熔渣相。通过ICP分析测试熔渣中各有价金属的含量,计算其回收率。

2 试验结果与讨论

2.1 红土镍矿配比对 Ni、Mo、V 回收率的影响

取废加氢催化剂和废汽车催化剂各 50 g, 在熔炼温度 1 525 ℃、保温时间 2 h 的条件下, 研究了红土镍矿配比对 Ni、Mo、V 回收率的影响, 结果如图 1 所示。试验前期, 采用红土矿配比 0.5 : 1 和 1 : 1, 由于两种废催化剂中含氧化铝和二氧化硅较多, 成渣熔点高, 导致物料未熔化, 渣金未能有效分离。从红土矿配比为 1.5 : 1 开始, 物料完全熔化, 形成明显合金相及熔渣, Ni、Mo、V 的回收率分别为 94.73%, 94.96% 和 67.65%, 随着红土镍矿配比的不断增加, Ni、Mo 的回收率呈缓慢下降趋势, 而 V 的回收率则急剧减少。在红土矿质量为废催化剂质量的 4 倍时, V 的回收率仅为 2.52%。这可能是因为, 钒氧化物与碳等还原物质的还原反应在标准状态下不易发生, 碳等还原剂优先还原镍、钼、铁等氧化物, 且随着红土镍矿的增加还原剂消耗量也越多, 导致还原钒氧化物的量越少, 钒回收率也就越低。因此, 选择红土镍矿与废催化剂的质量比为 1.5 : 1 较为合适。

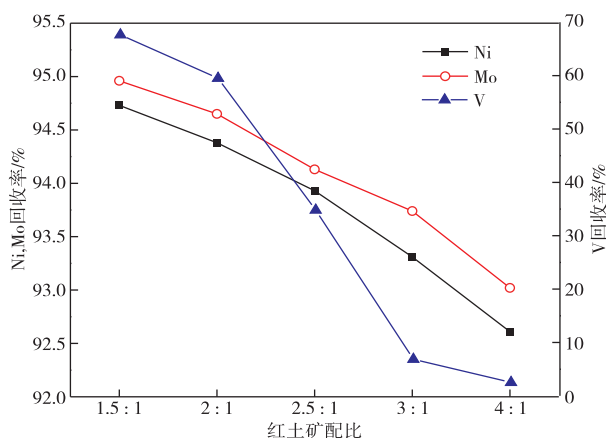


图 1 红土矿配比对有价金属回收率的影响

Fig. 1 Effects of ratio of laterite ore on recovery rate of valuable metals

2.2 CaO 添加量对 Ni、Mo、V 回收率的影响

为优化熔渣性能, 有效增加熔渣的流动性, 促进渣金分离, 试验加入一定量的 CaO 作为助熔剂。取废加氢催化剂和废汽车催化剂各 50 g, 红土镍矿 150 g, 在熔炼温度 1 525 ℃、保温时间 2 h 的条件下, 研究了 CaO 添加量对 Ni、Mo、V 回收率的影响, 结果如图 2 所示。由图 2 可见, 随着 CaO 的不断加入, Ni 和 Mo 的回收率逐渐上升, 而 V 的回收率在加入 CaO 后由 67.65% 迅速上升到

76.01%。CaO 添加量从 7.5% 进一步增加, 各价金属回收率变化很小。为提高各价金属的回收率, 同时减少 CaO 的添加量, 降低成本, 后续试验选择 CaO 添加量为 7.5%。

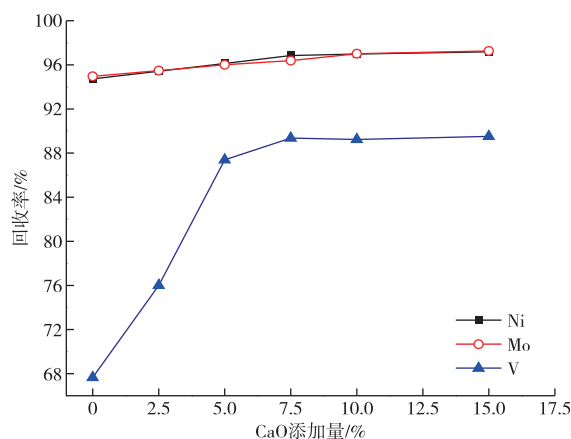


图 2 CaO 添加量对有价金属回收率的影响

Fig. 2 Effects of CaO addition on recovery rate of valuable metals

2.3 熔炼温度对 Ni、Mo、V 回收率的影响

取废加氢催化剂和废汽车催化剂各 50 g, 红土镍矿 150 g, 在助熔剂 CaO 添加量为 7.5%、保温时间 2 h 的条件下, 研究了不同熔炼温度对 Ni、Mo、V 回收率的影响, 结果如图 3 所示。当熔炼温度为 1 450 ℃时, 未达到物料熔点, 未形成渣层与合金层。从图 3 可以看出, 随着熔炼温度的上升, 各价金属回收率逐渐上升。当温度升到 1 525 ℃时, 渣计 Ni、Mo、V 的回收率分别为 96.84%、96.38%、89.36%。进一步升温, 各价金属回收率变化不大。为达到较高的回收率并尽可能减少能耗, 后续试验选取熔炼温度为 1 525 ℃。

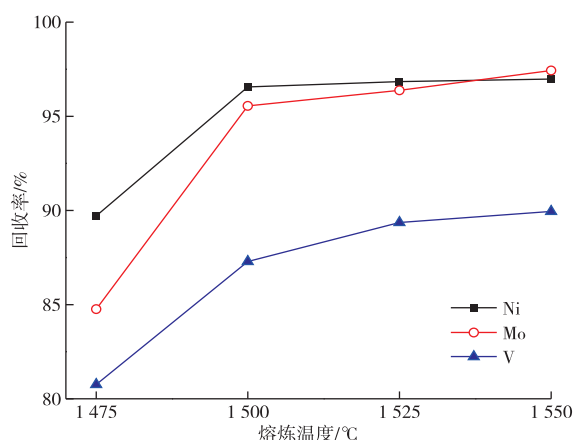


图 3 熔炼温度对有价金属回收率的影响

Fig. 3 Effects of temperature on recovery rate of valuable metals

2.4 熔炼时间对 Ni、Mo、V 回收率的影响

取废加氢催化剂和废汽车催化剂各 50 g,红土镍矿 150 g,在氧化钙添加量为 7.5%、熔炼温度 1 525 ℃的条件下,研究了熔炼保温时间对 Ni、Mo、V 回收率的影响,结果如图 4 所示。随着熔炼时间的增加,反应进行得更加充分,有价金属回收率逐渐上升。Ni、Mo、V 回收率分别从 0.5 h 时的 96.23%、93.39%、84.14% 上升到 2 h 后的 96.84%、97.14%、90.64%。此后各有价金属回收率都变化不大,考虑到生产效率和生产成本,推荐熔炼时间为 2 h。

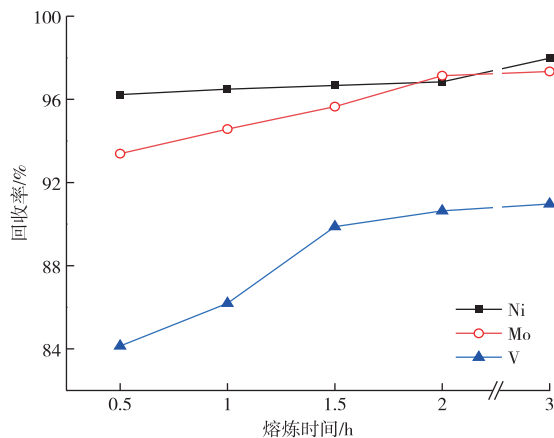


图 4 熔炼时间对有价金属回收率的影响
Fig. 4 Effects of time on recovery rate of valuable metals

2.5 优化条件下的综合试验

取废加氢催化剂和废汽车催化剂各 50 g,红土镍矿 150 g,在氧化钙添加量 7.5%、熔炼温度 1 525 ℃、保温时间 2 h 的条件下,进行综合试验,结果如表 1 所示。从表 1 可以看出,3 次综合试验 Ni、Mo、V 的平均回收率分别为 96.82%、96.66%、89.69%,在此优化条件下用火试金的方法检测渣中的铂族金属含量,计算出废汽车催化剂中的贵金属 Pt、Pd 和 Rh 的回收率,分别达到 90.19%、98.00% 和 94.85%,两种废催化剂中的有价金属均实现了较好的回收效果。

表 1 优化条件下的有价金属回收率
Table 1 Recoveries of valuable metals under the optimum conditions

编号	Ni	Mo	V	Pt	Pd	Rh
1	96.63	96.21	88.30	89.70	98.21	96.64
2	96.84	96.97	90.85	90.19	97.68	92.94
3	96.98	96.81	89.92	90.70	98.09	94.97
平均	96.82	96.66	89.69	90.19	98.00	94.85

2.6 优化条件下的熔炼产物表征

在优化条件下,对所得到的熔炼渣相及合金相进行成分分析,其中熔炼渣相成分为:MgO 21.47%、Al₂O₃ 25.06%、SiO₂ 40.32%、CaO 4.91%、FeO 1.11%、S 1.81%、Ni 0.074%、Mo 0.036%、V 0.088%、Co<0.005%、Pt 0.40 g/t、Pd 0.91 g/t、Rh<0.1 g/t。合金相成分为:Mg 0.02%、Si 4.32%、Ca 3.81%、Fe 67.59%、Ni 11.9%、Mo 5.8%、V 4.3%、Pt 18.54 g/t、Pd 193.17 g/t、Rh 14.50 g/t。可以看出,渣中各有价金属元素含量较低,都被有效富集在合金相中。对优化条件下所得熔渣相进行 XRD 分析,结果如图 5 所示。熔渣主晶相为顽火辉石和假蓝宝石,主要由镁、铝、硅的复合氧化物构成,熔渣质地较为坚硬、紧密,渣中有害金属含量低,达到一般工业固废排放标准,也可用作一般性建筑材料。

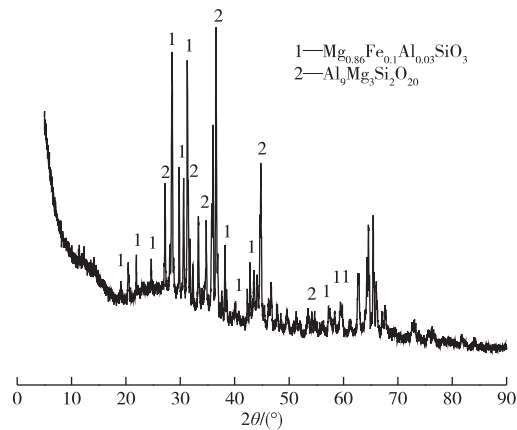


图 5 熔炼渣相的 XRD 谱
Fig. 5 XRD pattern of smelting slag

3 结论

1)在红土矿配比 1.5 : 1、氧化钙添加量 7.5%、熔炼温度 1 525 ℃、保温 2 h 的优化条件下,与废加氢催化剂、废汽车催化剂进行协同冶炼,渣计 Ni、Mo、V 的回收率分别为 96.82%、96.66% 和 89.69%,同时 Pt、Pd 和 Rh 的回收率也分别达到了 90.19%、98.00% 和 94.85%,较好地实现了物料中各有价金属综合回收,且试验中仅以 CaO 为助熔剂,熔渣也达到一般工业固废排放标准。

2)以红土镍矿为造渣剂,与废加氢催化剂、废汽车尾气催化剂在合适配比下进行高温还原熔炼,有效利用了废加氢催化剂中的碳、硫成分作为冶炼过程中的还原剂,红土镍矿中的各组分既通过配比造渣,又实现了对铂族金属的捕集,达到了原生矿与多

源固废协同处置的目的,为工业应用提供参考依据。

参考文献

- [1] FORMALCZYK A. Industrial catalysts as a source of valuable metals [J]. Journal of Achievements in Materials & Manufacturing Engineering, 2012, 55(2): 864-869.
- [2] 刘健,邱兆富,杨骥,等. 我国石油化工废催化剂的综合利用[J]. 中国资源综合利用, 2015, 33(6): 38-42.
LIU J, QIU Z F, YANG J, et al. The comprehensive utilization of spent petrochemical catalysts in China[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2015, 33(6): 38-42.
- [3] 祁兴维,林爽. 废加氢催化剂中金属钼回收技术研究[J]. 当代化工, 2019, 48(4): 775-777, 790.
QI X W, LIN S. Study on the technology of recycling Mo metal from waste hydrogenation catalysts [J]. Contemporary Chemical Industry, 2019, 48(4): 775-777, 790.
- [4] 李智虎,丁万丽,李小海,等. 废选择性催化还原脱硝催化剂中金属钨和钒的萃取分离及回收[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(11): 1639-1644.
LI Z H, DING W L, LI X H, et al. Extraction and recovery of tungsten and vanadium from waste selective catalytic reduction catalysts[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2018, 46(11): 1639-1644.
- [5] ZHAO Z P, GUO M, ZHANG M. Extraction of molybdenum and vanadium from the spent diesel exhaust catalyst by ammonia leaching method [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 286: 402-409.
- [6] UPADHYAY A K, LEE J C, KIM E Y, et al. Leaching of platinum group metals (PGMs) from spent automotive catalyst using electro-generated chlorine in HCl solution[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2013, 88(11): 1991-1999.
- [7] 王为振,黄海辉,常耀超,等. 从 FCC 废催化剂中脱除镍的工艺试验研究[J]. 矿冶, 2021, 30(2): 130-133.
WANG W Z, HUANG H H, CHANG Y C, et al. Experimental study on nickel removal from spent FCC catalyst[J]. Mining and Metallurgy, 2021, 30(2): 130-133.
- [8] 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(8): 40-43.
LI Y, HE X T, XIONG Q F, et al. Recovery of platinum group metals from spent auto-catalysts by smelting[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017(8): 40-43.
- [9] HAGELUKEN C. Recycling of electronic scrap at Umicore precious metals refining[J]. Acta Metallurgica Slovaca, 2006, 12: 111-120.
- [10] HAGELUKEN C. Recycling of electronic scrap at Umicore's integrated metals smelter and refinery[J]. World of Metallurgy-Erzmetall, 2006, 59(3): 152-161.
- [11] BUEKENS A, YANG J. Recycling of WEEE plastics: A review[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2014, 16(3): 415-434.
- [12] 王成彦,杨成,张家靓,等. 废加氢催化剂还原熔炼回收有价金属试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(9): 12-17.
WANG C Y, YANG C, ZHANG J L, et al. Study on recovery of valuable metals from spent hydrodesulphurization catalysts by reduction smelting[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(9): 12-17.
- [13] 郭鹏辉. 含铜污泥与废线路板协同处理及综合利用技术[J]. 中国资源综合利用, 2019, 37(10): 71-73.
GUO P H. Co-treatment and comprehensive utilization of copper-containing sludge and waste circuit board[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2019, 37(10): 71-73.