

引文格式:曹耀华,彭大源,张勤,等. 响应曲面法优化废铂催化剂中难溶颗粒 HCl - DCEA 体系回收工艺[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(3): 37 - 45.

CAO Yaohua, PENG Dayuan, ZHANG Qin, et al. Optimization of recovery process for insoluble particles from waste platinum catalyst by HCl - DCEA system using response surface methodology[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(3): 37 - 45.

响应曲面法优化废铂催化剂中难溶颗粒 HCl-DCEA 体系回收工艺

曹耀华^{1,2}, 彭大源^{1,2}, 张勤^{1,2}, 刘源³, 杨洪英^{1,2}

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819;

2. 东北大学 多金属矿生态冶金重点实验室, 辽宁 沈阳 110819;

3. 中国地质大学(武汉) 环境学院, 湖北 武汉 430078)

[摘要] 全溶解法回收废铂催化剂在实际生产过程中仍有难溶物沉积,造成二次污染及铂族资源浪费。本研究将难溶颗粒进行破碎细磨后,取300目左右粉体焙烧,然后将所得粉体在HCl-DCEA体系中进行浸出,考察反应时间、反应温度、液固比、盐酸浓度及DCEA浓度对铂浸出率的影响,并选择具有显著影响的液固比、盐酸浓度及DCEA浓度因素进行响应曲面优化试验。结果表明,对铂浸出率影响的显著顺序为DCEA浓度>液固比≈盐酸浓度;优化后的工艺条件为浸出时间2h、浸出温度70℃、液固比6:1、盐酸浓度2.35 mol/L、DCEA浓度0.09 mol/L,该条件下对废铂催化剂进行回收处理,总回收率达到99.64%。

[关键词] 废催化剂; 铂回收; 难溶颗粒; 细磨-焙烧-酸浸; 酸性DCEA体系; 选择性浸出; 响应曲面法

[中图分类号] TF83; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)03-0037-09
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.03.005

我国对于废铂催化剂铂回收的研究比较深入,多数企业采用工艺流程简明、成本能耗较低的湿法浸出。常见的湿法回收工艺有活性组分选择性溶解法^[1]、载体溶解法(酸溶及碱溶)^[2]、全溶解法^[3]。目前已经开发出多种提浸剂用于提取报废催化剂中的铂族金属(PGMs),最常用的提浸剂包括氰化物、王水、HCl+氧化剂等。这些浸出体系较为成熟,部分已在工业上广泛应用^[4]。

全溶解法作为目前废石化催化剂回收中最常用

的方法,具有工艺流程简明、回收率较高的优势,但同时存在浸出过程中酸度大、载体溶解量大、酸雾严重,以及王水、氰化物等氧化剂毒性较大的问题^[5],且全溶解法仍有难溶颗粒及难浸结块存在,累积的难溶物中含有大量有机物杂质,易包裹各类有价金属,不但造成二次污染而且浪费PGMs资源^[6]。基于废铂催化剂难溶物成分复杂、易出现载体包裹等特点,本研究通过细磨焙烧对难溶颗粒进行处理,使用环境友好型有机氯氧化剂(DCEA)进行活性组分选择性浸出试验,并利用响应曲面对回收工艺进行优化试验,得到针对难溶颗粒的最优提铂工艺条件,为实际生产提供参考。

1 试验介绍

1.1 试验原料

本试验所用原料来自辽宁某环保企业全溶解法

[收稿日期] 2024-03-16

[第一作者] 曹耀华(1998—),男,湖南郴州人,硕士研究生,主要研究方向为贵金属湿法回收。

[通信作者] 杨洪英,博士,教授。

[基金项目] 辽宁省揭榜挂帅项目(科技攻关专项)(2022JH1/10400024);国家自然科学基金项目(52274348)。

流程中剩余的难溶颗粒。取焙烧后的难溶颗粒进行 XRF 分析,结果如表 1 所示。

表 1 焙烧后难溶结块主要成分(质量分数)

Table 1 The main components of insoluble agglomerates after roasting(mass fraction) %

成分	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	PtO ₂	SnO ₂	Cl	CeO ₂
含量	98.815 3	0.403 2	0.346 1	0.256 7	0.043	0.04	0.302

由上表可以看出难溶结块中最主要成分为 Al,此外还含有 Si、Fe、Pt、Sn 等元素,经定量分析,难溶颗粒中 Pt 的含量为 0.256 7%。

1.2 试验试剂及仪器

本试验所采用的主要试剂如表 2 所示。

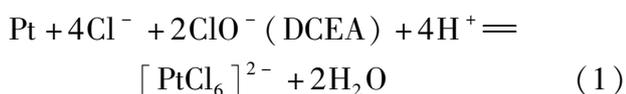
表 2 主要试剂及仪器一览表

Table 2 The list of mostly medicines and instrument

序号	名称	级别/型号	厂商
1	盐酸	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
2	EDCA	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
3	马弗炉	HR-B1200	洛阳华熔窑炉有限公司
4	多晶 X 射线衍射仪	X-Pert Pro	荷兰帕纳科公司
5	变形热膨胀相变仪	L78-RITA	上海林赛斯科学仪器有限公司
6	数显恒温水浴锅	HH-2	常州澳华仪器有限公司
7	全方位行星式球磨机	QM-QX	南京南大仪器厂

1.3 试验原理

活性组分选择性溶解法是通过高温焙烧使难溶颗粒转型为性质更为稳定的 α -Al₂O₃,因此在浸出过程中仅 PGMs 转移至浸出液中,基体相则不与浸出剂反应^[7]。为降低 PGMs 的活度和氧化还原电位,提高 PGMs 氧化能力,通常加入合适的络合剂形成铂族金属络合物^[8]。DCEA 是一种绿色的氧化剂和氯化剂,水解后可产生次氯酸、活性氧、氯离子等有效氯物质,维持溶液中有效氯浓度,有利于废催化剂中 PGMs 的溶解和有效浸出^[9]。HCl-DCEA 体系回收铂的反应机理见式(1)。



1.4 试验方法及步骤

利用球磨机对难溶颗粒进行破碎细磨处理,设

置转速为 300 r/min,正反各转 30 min 并循环两次,得到约 300 目(48 μm)的粉体,备用。

取部分球磨所得粉体进行同步热分析仪测试,设置温度上限为 1 150 $^{\circ}\text{C}$,剩余粉体置于马弗炉中以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 1 150 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 2 h,高温焙烧使得基体高温转型为 α -Al₂O₃^[10]。

取焙烧所得粉体(每次称取 10.00 g)与盐酸混匀,控制浆液中 DCEA 的浓度后置于恒温磁力搅拌水浴锅中反应,试验在封闭系统中进行。浸出试验结束后通过抽滤对滤渣洗涤,同时定容滤液。

1.5 分析及计算方法

本试验采用 X 射线衍射法和变形热膨胀相变仪对焙烧前后的难溶粉末进行分析。浸出液采用电感耦合等离子体发射光谱进行测定并计算铂的浸出率,计算方法见式(2)。

$$\frac{(L \times V \times 10^{-3})}{(M \times S)} \times 100\% = \text{Pt}\% \quad (2)$$

式中:L 表示滤液中 Pt 含量,mg/L;V 表示滤液定容后体积,mL;M 表示浸出过程原料的用量,g;S 表示焙烧后粉体中 Pt 含量,%。

2 试验结果与分析

2.1 焙烧试验

为了进一步明确难溶粉末在高温焙烧前后的变化,分别测定焙烧前后总碳含量,记录焙烧过程失重曲线,同时运用 XRD 对难溶粉末进行分析,所得结果如图 1 和图 2 所示。

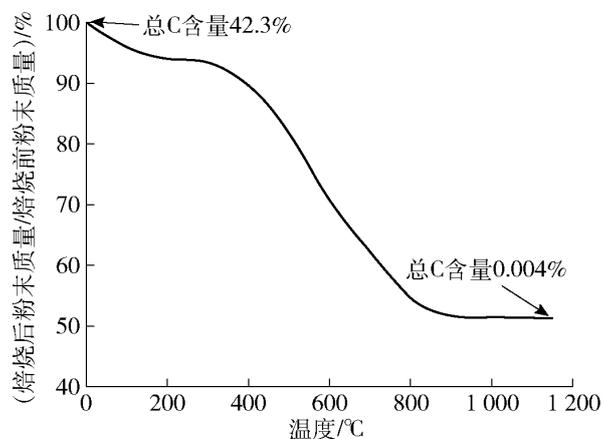


图 1 难溶粉末焙烧过程失重曲线

Fig. 1 Loss curve of insoluble powder during calcination process

由图 1 失重曲线可知难溶粉末在 0 ~ 300 $^{\circ}\text{C}$ 质量缓慢下降,300 ~ 850 $^{\circ}\text{C}$ 质量下降较快,850 $^{\circ}\text{C}$ 后质

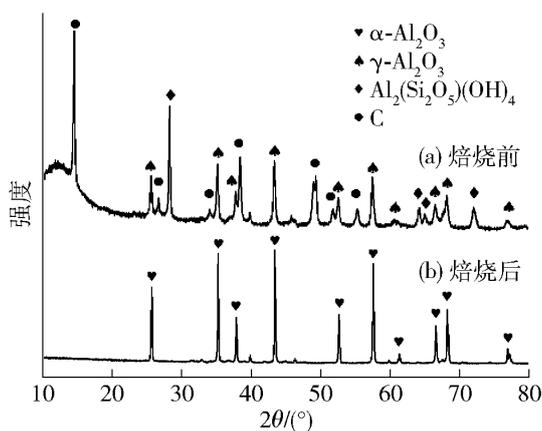


图2 难溶粉末焙烧前后的 XRD 谱

Fig.2 XRD spectra of insoluble powder before and after calcination

量变化不明显,焙烧过程烧失率为 48.28%。难溶粉末中总含碳量为 42.3%,焙烧至 1 150 °C 时难溶粉末中剩余总含碳量下降至 0.004%,因此对难溶粉末进行焙烧是必要的。通过图 2 的 XRD 分析结果可以看出,难溶粉末在焙烧后物相较为单一,通过对比标准卡片可知 Al 是以刚玉即 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形式存在。

2.2 浸出试验

2.2.1 反应时间的影响

浸出过程中控制合适的反应时间是浸出动力学研究的重要条件之一,控制试验条件反应温度 80 °C、液固比(g/mL)8:1、盐酸浓度 3 mol/L、DCEA 浓度 0.08 mol/L,考察反应时间在 0.5 ~ 4.5 h 范围对浸出率的影响。试验在封闭系统中进行,结果如图 3 所示。

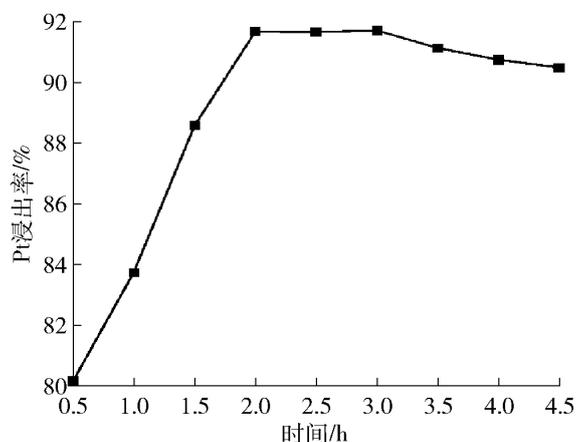


图3 反应时间对铂浸出率的影响

Fig.3 Effect of reaction time on Pt leaching rate

由图 3 可知,反应时间对铂的浸出有明显影响,在 0.5 ~ 2 h 左右浸出率由 80.13% 上升至 91.69%,

2 ~ 3 h 内铂浸出率保持稳定,当浸出时间超过 3 h 后铂浸出率有所下降,这是由于络合离子 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 被 DCEA 水解生成的 Cl_2 氧化为游离态的铂离子,并被 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体所吸附,导致铂浸出率有所下降。DCEA 作为氧化剂时可持续释放有效活性氯,应当避免长时间反应所带来的酸雾影响和铂浸出率的损失。试验结果表明该体系下最佳浸出时间为 2 h,因此在后续试验中,控制浸出时间为 2 h。

2.2.2 反应温度的影响

湿法浸出过程中反应温度直接影响到 DCEA 释放活性氯的速率和氧化性能,进而影响浸出效果,过低的浸出温度会导致浸出反应整体速率偏慢,浸出率低,浸出温度多高会导致 DCEA 和 HCl 的挥发增加^[11]。

控制试验条件反应时间 2 h、液固比 8:1、盐酸浓度 3 mol/L、DCEA 浓度 0.08 mol/L,考察反应温度在 40 ~ 90 °C 范围内对浸出率的影响。试验在封闭系统中进行,结果如图 4 所示。

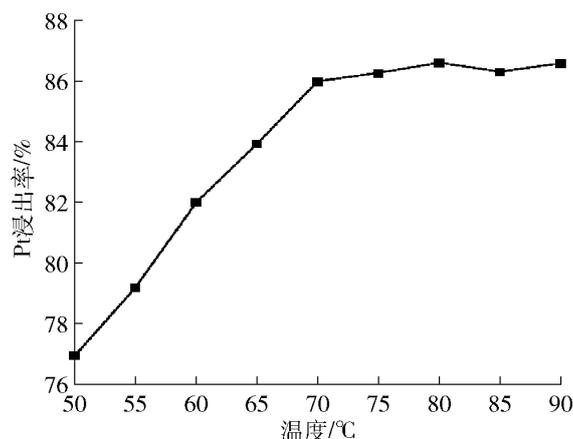


图4 反应温度对铂浸出率的影响

Fig.4 Effect of reaction temperature on Pt leaching rate

由图 4 可知,反应温度在 50 ~ 70 °C 范围内浸出率由 76.94% 上升至 86.59%,70 ~ 90 °C 后上升不明显,整体浸出率保持稳定。在一定温度范围内温度与铂浸出率呈正相关,过高的温度会加速 DCEA 的水解,有效氯含量减少,不利于铂的浸出^[12]。试验结果表明,该体系的浸出温度为 70 °C,因此在后续试验中,控制浸出温度为 70 °C。

2.2.3 液固比的影响

按照先加盐酸再加水,之后缓慢添加氧化剂的顺序对废催化剂进行浸出。

控制试验条件反应时间 2 h、反应温度 70 °C、盐

酸浓度 3 mol/L、DCEA 浓度 0.08 mol/L, 考察液固比在 2:1 ~ 10:1 范围内对浸出率的影响。试验在封闭系统中进行, 结果如图 5 所示。

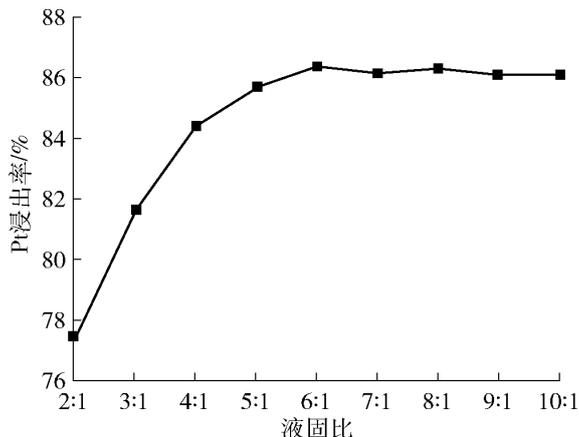


图 5 液固比对铂浸出率的影响

Fig. 5 Effect of liquid-solid ratio on Pt leaching rate

由图 5 可知, 液固比在 2:1 ~ 6:1 的范围内, 铂的浸出率快速上升, 由 77.48% 上升至 86.96%, 之后不再有明显变化。这是由于浸出剂与废催化剂粉体混合后过于黏稠, 导致浸出剂无法充分接触废催化剂, 使得浸出效率过低。试验结果表明, 该体系浸出时液固比为 6:1 浸出效果较佳, 因此在后续试验中控制液固比为 6:1。

2.2.4 盐酸浓度的影响

浸出液中的盐酸可以提供反应需要的 Cl⁻ 离子和酸性环境。

控制试验条件反应时间 2 h、反应温度 70 °C、液固比 6:1、DCEA 浓度 0.08 mol/L, 考察盐酸浓度在 1 ~ 6 mol/L 范围内对浸出率的影响。试验在封闭系统中进行, 结果如图 6 所示。

由图 6 可知, 盐酸浓度对铂的浸出有明显影响, 盐酸浓度在 1 ~ 3 mol/L 范围内呈缓慢上升趋势, 浸出率由 77.91% 上升至 81.75%, 大于 3 mol/L 后铂回收率开始迅速下降。DCEA 在缓慢添加的过程中由于酸性过强使得其快速分解为 Cl₂ 而非 HClO, 故浸出液中有效氯下降, 不利于铂的浸出。试验结果表明, 该体系的盐酸浓度不宜过高, 因此在后续试验中控制盐酸浓度为 3 mol/L。

2.2.5 DCEA 浓度的影响

控制试验条件反应时间 2 h、反应温度 70 °C、液固比 6:1、盐酸浓度 3 mol/L, 考察 DCEA 剂浓度在 0.02 ~ 0.16 mol/L 范围内对浸出率的影响。试验在

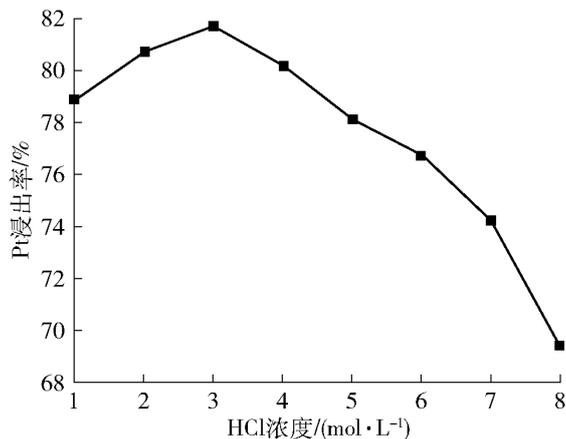


图 6 盐酸浓度对铂浸出率的影响

Fig. 6 Effect of HCl concentration on Pt leaching rate

封闭系统中进行, 结果如图 7 所示。

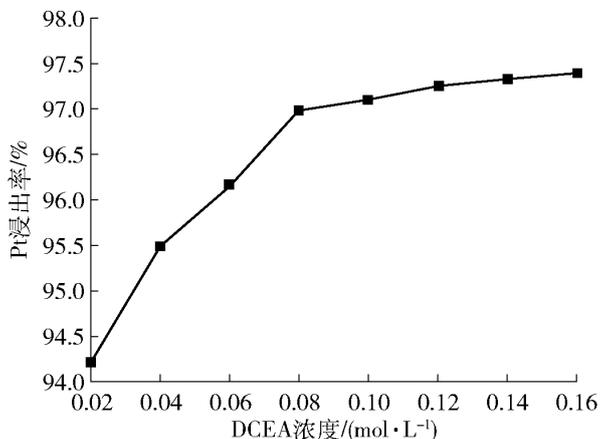


图 7 DCEA 浓度对铂浸出率的影响

Fig. 7 Effect of DCEA concentration on Pt leaching rate

由图 7 可知, 当 DCEA 浓度在 0.02 ~ 0.08 mol/L 范围内, 铂浸出率上升较为快速, 浸出率由 94.21% 上升至 97.42%; 当 DCEA 浓度在 0.08 ~ 0.16 mol/L 范围时, 浸出率仅由 97.42% 上升至 97.62%。过多的添加 DCEA 并不能持续提高浸出率, 同时可能会腐蚀浸出设备, 后续试验选择 DCEA 浓度为 0.08 mol/L。

2.3 响应曲面法优化工艺参数

2.3.1 响应模型的建立及分析

由浸出单因素试验结果可知, 影响铂浸出率的主要因素为液固比、盐酸浓度和 DCEA 浓度, 因此进行了三因素三水平的响应曲面设计(表 3), 之后选取 Box-Behnken(BBD) 设计方案进行优化试验, 试验设计及结果如表 4 所示。

根据表 4 试验结果, 采用二阶模型进行拟合, 同

时对模型中各项目以及其残差、失拟项、纯误差和总误差进行方差分析及显著性检验^[13],表5列出了不同项目的变差平方和、自由度、均方、 F 值和 P 值。

表3 响应曲面设计因素和水平编码

Table 3 Independent variables and their levels used for response surface methodology

参数	因素	水平		
		-1	0	+1
液固比	A	4	6	8
盐酸浓度	B	1	2.5	4
DCEA 浓度	C	0.06	0.09	0.12

表4 试验设计及结果

Table 4 Experimental design and results

试验编号	液固比	盐酸浓度/ (mol·L ⁻¹)	DCEA 浓度/ (mol·L ⁻¹)	铂浸出率/%
1	4	1	0.09	97.812
2	8	1	0.09	97.967
3	4	4	0.09	97.876
4	8	4	0.09	98.038
5	4	2.5	0.06	98.368
6	8	2.5	0.06	98.247
7	4	2.5	0.12	98.617
8	8	2.5	0.12	98.349
9	6	1	0.06	98.764
10	6	4	0.06	98.734
11	6	1	0.12	98.813
12	6	4	0.12	98.793
13	6	2.5	0.09	99.671
14	6	2.5	0.09	99.614
15	6	2.5	0.09	99.791
16	6	2.5	0.09	99.681
17	6	2.5	0.09	99.621

由方差分析结果可知,该二次模型 $P = 0.0001 < 0.05$,模型显著;失拟项 $P = 0.0795 > 0.05$,失拟不显著。结果表明难溶颗粒浸出过程铂的回收率置信度较高。

通过相关系数(R^2)和校正决定系数(R_{adj}^2)来验证模型的拟合度^[14]。 R_{adj}^2 为0.9719,说明在实际试验中有97.19%的试验结果能由该模型来解释; R^2 的值为0.8412,表明铂浸出率的实测值和预测值之间拟合度较高。

表5 回归模型方差分析

Table 5 Regression model analysis of variance

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	7.56	9	0.8397	62.46	<0.0001
A:液固比	1.6	1	1.6	0.482	0.0832
B:盐酸浓度	0.9	1	0.9	0.672	0.0803
C:DCEA 浓度	2.63	1	2.63	19.6	<0.0001
AB	0.21	1	0.21	0.09	0.0976
AC	0.54	1	0.54	4.018	0.0546
BC	0.17	1	0.17	0.191	0.0967
A ²	4.79	1	4.79	356.27	<0.0001
B ²	1.98	1	1.98	147.3	<0.0001
C ²	0.1925	1	0.1925	14.32	0.0069
残差	0.0941	7	0.0134		
失拟项	0.074	3	0.0247	4.9	0.0795
纯误差	0.0201	4	0.005		
总误差	7.56	16			

Adeq Precision 为信噪比,通常该值大于10则视为合理^[15],本实验模型的信噪比为19.9457,说明能较真实反映试验结果。变异系数(C.V.%)显示试验的精确度,该值越低说明试验结果越精确^[17],该模型变异系数为0.1174%,说明试验结果有较高的精确度。综合以上分析结果可知,通过响应曲面法建立得到的二次模型可以对铂回收率进行可靠预测。

通过软件分析计算,得出铂回收率关于变量的拟合方程见式(3)。

$$\begin{aligned} \text{Leaching of Pt} (\%) = & 99.68 - 0.0090A + \\ & 0.0106B + 0.0574C + 0.0017AB - \\ & 0.0368AC + 0.0025BC - 1.07A^2 - \\ & 0.6858B^2 - 0.2138C^2 \end{aligned} \quad (3)$$

式中:A为液固比,mL/g;B为盐酸浓度,mol/L;C表示为DCEA浓度,mol/L;AB表示液固比和盐酸浓度的交互作用系数;AC表示液固比和DCEA浓度的交互作用系数;BC表示盐酸浓度和DCEA浓度的交互作用系数。

2.2.1 响应曲面分析

使用 Design-Expert 软件可以根据二次方程模型做出各影响因素间的等高线和三维立体响应曲面图,二者结合可以直观地展现两个因素之间的交互作用是否显著。图8~10所示分别为三个因素间两两因素的响应曲面及铂回收率的等高线图。

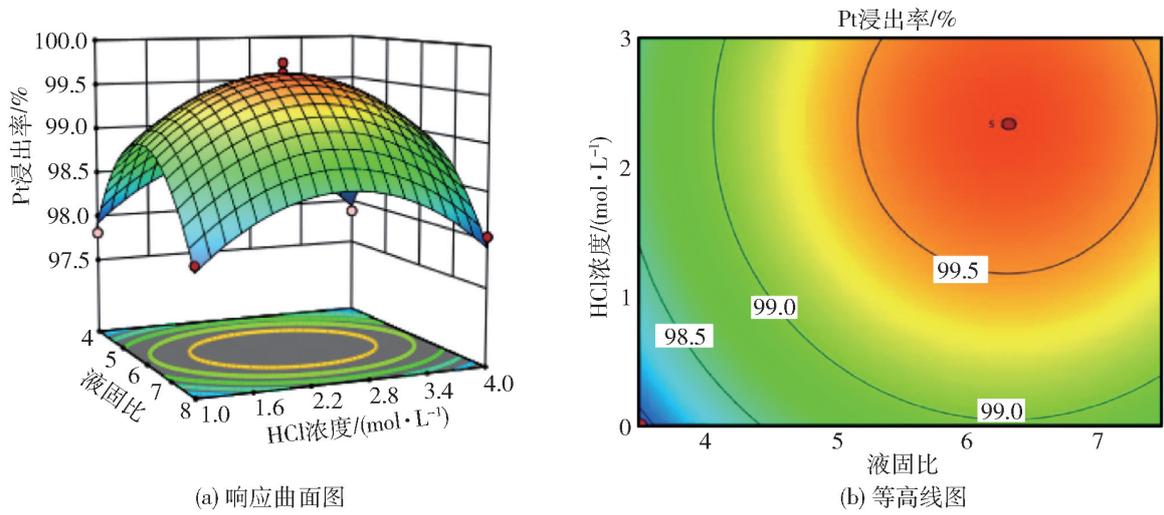


图8 液固比和盐酸浓度对 Pt 浸出率的交互作用影响

Fig.8 Interaction effects of liquid-solid ratio and HCl concentration on leaching rate of Pt

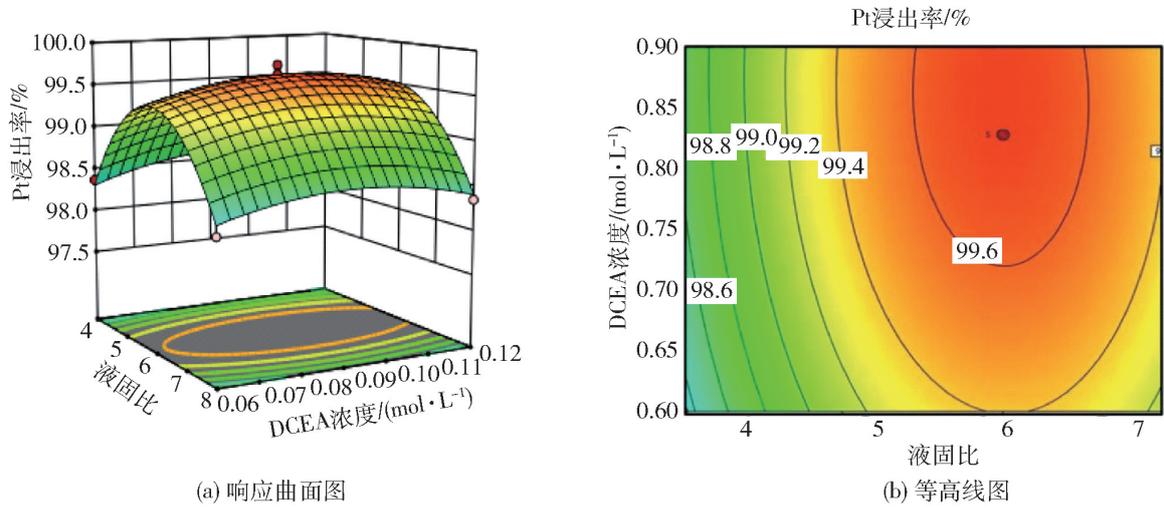


图9 液固比和 DCEA 浓度对铂浸出率的交互作用影响

Fig.9 Interaction effects of liquid- solid ratio and DCEA concentration on leaching rate of Pt

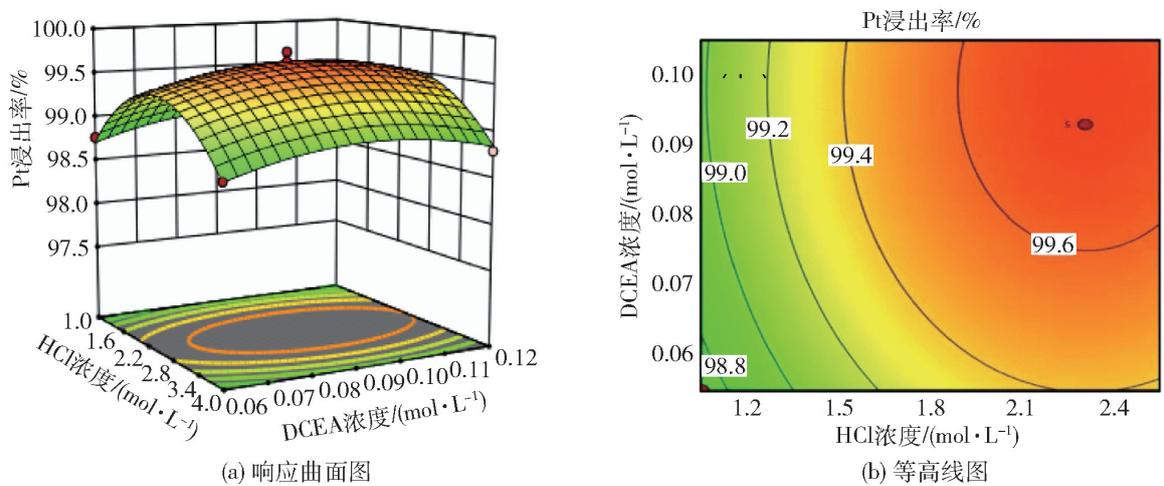


图10 DCEA 浓度和盐酸浓度对铂浸出率的交互作用影响

Fig.10 Interaction effects of DCEA concentration and HCl concentration on leaching rate of Pt

等高线的形状为椭圆表示 2 个因素之间的交互作用显著,其形状越偏离椭圆形,说明交互作用越不显

著。响应曲面的坡度可以表示试验因素的变化对响应值的影响,坡度越陡,说明该因素的影响越大^[18]。

由图 8 可知,等高线的形状近似圆形,说明液固比和盐酸浓度的交互作用不显著。从响应面的坡度来看,随着液固比和盐酸浓度的变化,对铂回收率均产生较大的影响,铂回收率随液固比和盐酸浓度的增大先增后减。当盐酸浓度为 3 mol/L 和液固比为 6:1 时,铂浸出率达到极值。

由图 9 中等高线和响应曲面可知等高线近似椭圆,液固比和 DCEA 浓度的交互作用较显著。从响应面的坡度来看,液固比和盐酸浓度的变化均对铂浸出率有较大影响,但 DCEA 浓度对铂浸出率的影响略大于液固比,铂浸出率随液固比和 DCEA 浓度的增大先增后减。铂浸出率的极大值出现在液固比为 6:1 和 DCEA 浓度为 0.09 mol/L。

图 10(a)中响应曲面的坡度不大,说明盐酸浓度对铂回收率的影响低于 DCEA 浓度的影响。图 10(b)中等高线的形状趋近于椭圆形,说明两个因素间的交互作用较显著。随 DCEA 浓度和盐酸浓度的增加,铂回收率呈现先增大后减小的变化趋势,因此该图的极大值出现在盐酸浓度为 3 mol/L, DCEA 浓度为 0.09 mol/L。

综上可知 3 个试验因素对铂浸出率影响的显著顺序为: DCEA 浓度 > 液固比 \approx 盐酸浓度。

2.2.2 响应面模型优化和验证

在影响因素液固比为 2:1 ~ 10:1、盐酸浓度为 1 ~ 6 mol/L、DCEA 浓度为 0.09 mol/L 条件下,根据响应面的回归方程式(2),求铂回收率的最大值,得到 DCEA 浸出的优化条件为固液比 6:1、盐酸浓度 2.35 mol/L、DCEA 浓度 0.09 mol/L,此时铂回收率达到最大值 99.76%。在该条件下进行三组重复试验,实际回收率的平均值为 99.64%,与预测值保持较小的相对误差,即模型预测准确。

3 结论

针对废铂催化剂难溶物成分复杂、易出现载体包裹等特点,本文通过对细磨后的难溶颗粒进行了焙烧-酸浸试验,并利用响应曲面对回收工艺进行优化试验,得到以下主要结论。

1) 废铂催化剂难溶颗粒在焙烧前成分复杂,1 150 °C 时烧失率为 48.28%,其中总碳含量减少约 42.3%。焙烧后物相较为单一,基体相高温转型为 α - Al_2O_3 。细磨与焙烧的预处理方法能一定程度打开载体对贵金属颗粒的包裹,提高贵金属浸出率。

2) 单因素试验表明反应温度和反应时间对铂回收率的影响不大,浸出反应在 2h 内迅速进行,2 h 后基本反应完全。液固比、DCEA 浓度和盐酸浓度对铂浸出率结果的影响较大。液固比和 DCEA 浓度越高,铂回收率越高;但盐酸浓度不宜过高,超过 2.35 mol/L 会导致铂回收率下降。

3) 响应曲面优化试验结果表明,固液比和 DCEA 浓度的交互作用最显著,盐酸浓度和 DCEA 浓度的交互作用较为显著,盐酸浓度和固液比的交互作用最不显著。对响应曲面模型预测结果进行优化后得到最佳浸出条件为反应时间为 2 h,反应温度为 70 °C,固液比为 6:1,盐酸浓度为 2.35 mol/L, DCEA 浓度为 0.09 mol/L,该条件下实际铂浸出率可达到 99.64%。

[参考文献]

- [1] 刘继凯,李奇勇,廖靖华,等. 从废 Pd/Al₂O₃ 催化剂中湿法回收钯工艺研究进展[J]. 湿法冶金, 2023, 42(5): 450 - 457.
LIU Jikai, LI Qiyong, LIAO Jinghua, et al. Research progress on wet recovery of palladium from waste Pd/Al₂O₃ catalysts [J]. Hydrometallurgy, 2023, 42(5): 450 - 457.
- [2] 张朝宏,张立,李国栋,等. 废汽车三元催化剂湿法回收铂族金属研究[J]. 再生资源与循环经济, 2023, 16(10): 26 - 31.
ZHANG Chaohong, ZHANG Li, LI Guodong, et al. Research on wet recovery of platinum group metals from waste automotive ternary catalysts [J]. Renewable Resources and Circular Economy, 2023, 16(10): 26 - 31.
- [3] 徐啟斌,李建平,高标,等. 铂族废催化剂湿法分离回收技术[J]. 稀有金属, 2023, 47(12): 1689 - 1704.
XU Qibin, LI Jianping, GAO Biao, et al. Wet separation and recovery technology for platinum group waste catalysts [J]. Rare metals, 2023, 47(12): 1689 - 1704.
- [4] 朱红,郭小芳,张丹,等. 从废催化剂中回收铂族金属处理工艺及污染管控要求浅析[J]. 甘肃冶金, 2023, 45(6): 129 - 131.
ZHU Hong, GUO Xiaofang, ZHANG Dan, et al. Analysis of the process and pollution control requirements for recycling platinum group metals from waste catalysts [J]. Gansu Metallurgy, 2023, 45(6): 129 - 131.
- [5] 王家圆. 离子-有机溶剂复合体系对贵金属选择性萃取回收研究[D]. 陕西: 陕西科技大学, 2023.
WANG Jiayuan. Selective extraction and recovery of precious metals using ion organic solvent composite system [D]. Shaanxi University of Science and Technology, 2023.
- [6] 丁云集,李佳怡,郑环东,等. 废均相催化剂氧化-络合浸出铑工艺及其动力学[J]. 工程科学学报, 2023, 45(2): 214 - 222.
DING Yunji, LI Jiayi, ZHENG Huandong, et al. The process and

- kinetics of oxidation complexation leaching of rhodium using waste homogeneous catalysts [J]. *Journal of Engineering Science*, 2023, 45 (2): 214 – 222.
- [7] KARIM S, TING Y P. Recycling pathways for platinum group metals from spent automotive catalyst: A review on conventional approaches and bio-processes [J]. *Resources Conservation & Recycling*, 2021, 170: 105588.
- [8] 苗壮. 探究炼油加氢废催化剂中金属分离回收工艺[J]. *中国石油和化工标准与质量*, 2023, 43(10): 184 – 186.
MIAO Zhuang. Exploring the metal separation and recovery process in spent catalysts for refining hydrogenation [J]. *Chinese Petroleum and Chemical Standards and Quality*, 2023, 43 (10): 184 – 186.
- [9] 游立, 常意川, 李璐, 等. 废 Al_2O_3 催化剂中铂族金属回收工艺研究现状[J]. *船电技术*, 2019, 39(6): 61 – 64.
YOU Li, CHANG Yichuan, LI Lu, et al. Research status of platinum group metal recovery process from waste Al_2O_3 catalyst [J]. *Ship Electric Technology*, 2019, 39(6): 61 – 64.
- [10] 于志日, 李楠, 安勋, 等. 废钯催化剂中钯的回收工艺研究进展[J]. *辽宁化工*, 2022, 51(5): 636 – 638, 666.
YU Zhiri, LI Nan, AN Xun, et al. Research progress on the recovery process of palladium from waste palladium catalysts [J]. *Liaoning Chemical*, 2022, 51(5): 636 – 638/666.
- [11] 胡龙, 李骞, 董海刚, 等. 废 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中钯的湿法回收工艺研究进展 [C] // 2016 年中国贵金属论坛论文集, 2016: 110 – 114.
HU Long, LI Qian, DONG Haigang, et al. Research progress on wet recovery process of palladium from waste $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts [C] // *Collected Papers of the 2016 China Precious Metals Forum*, 2016: 110 – 114.
- [12] 董中林, 李骞, 饶雪飞, 等. 采用钠化焙烧-还原浸出联合工艺从废 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中经济高效回收 Pd 和 Al_2O_3 [J]. *中国有色金属学报*, 2023, 33(7): 2245 – 2254.
DONG Zhonglin, LI Qian, RAO Xuefei, et al. Economic and efficient recovery of Pd and Al_2O_3 from waste $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts using a combined process of sodium roasting reduction leaching [J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2023, 33 (7): 2245 – 2254.
- [13] 杜青坤, 王光进. 基于响应面法的尾矿重金属离子溶出研究 [J]. *昆明理工大学学报(自然科学版)*, 2023, 48(6): 123 – 132.
DU Qingkun, WANG Guangin. Study on the leaching of heavy metal ions from tailings based on response surface methodology [J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2023, 48(6): 123 – 132.
- [14] 安浩, 曾曼, 余浩然, 等. 基于响应曲面法的钠化焙烧-水浸法回收废加氢催化剂中有价金属工艺优化 [J]. *环境工程学报*, 2023, 17(1): 259 – 267.
AN Hao, ZENG Man, YU Haoran, et al. Optimization of valuable metal recovery process from waste hydrogenation catalysts by sodium calcination water immersion method based on response surface methodology [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2023, 17 (1): 259 – 267.
- [15] 韩雯雯, 杨洪英, 张勤, 等. 响应曲面法优化黄金氰渣亚硫酸钠-空气氧化法脱氰工艺 [J]. *中国有色金属学报*, 2023, 33(4): 1278 – 1286.
HAN Wenwen, YANG Hongying, ZHANG Qin, et al. Optimization of gold cyanide residue decyanation process using sodium sulfite air oxidation method using response surface methodology [J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2023, 33 (4): 1278 – 1286.
- [16] 陈桥, 陈贵民, 佟琳琳, 等. 响应曲面法优化石英脉型金矿尼尔森重选工艺 [J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2019, 50(12): 2925 – 2931.
CHEN Qiao, CHEN Guimin, TONG Linlin, et al. Optimization of Nielsen gravity separation process for quartz vein type gold deposits using response surface methodology [J]. *Journal of Central South University (Natural Science Edition)*, 2019, 50(12): 2925 – 2931.
- [17] 马致远, 杨洪英. 响应曲面法优化铜阳极泥微波浸出硒工艺 [J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2015, 46(7): 2391 – 2397.
MA Zhiyuan, YANG Hongying. Response surface methodology optimization of microwave leaching of selenium from copper anode mud [J]. *Journal of Central South University (Natural Science Edition)*, 2015, 46(7): 2391 – 2397.
- [18] 李辉, 邹琳, 曲超. 响应曲面法优化铅冶炼水淬渣回收有价金属 [J/OL]. *矿产综合利用*, 1 – 7 [2024-03-13]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.TD.20231101.1437.014.html>.
LI Hui, ZOU Lin, QU Chao. Response surface methodology for optimizing the recovery of valuable metals from lead smelting water quenched slag [J/OL]. *Mineral Comprehensive Utilization*, 1 – 7 [2024-03-13]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.TD.20231101.1437.014.html>.

Optimization of recovery process for insoluble particles from waste platinum catalyst by HCl-DCEA system using response surface methodology

CAO Yaohua^{1,2}, PENG Dayuan^{1,2}, ZHANG Qin^{1,2}, LIU Yuan³, YANG Hongying^{1,2}

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Liaoning, Shenyang, China 110819;

2. Key Laboratory of Ecological Metallurgy for Polymetallic Mines, Northeastern University, Liaoning, Shenyang, China 110819;

3. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China)

Abstract: In the actual production process of recovering waste platinum catalysts using the total dissolution method, there are still insoluble deposits, resulting in secondary pollution and waste of platinum group resources. In this study, insoluble particles were crushed and finely ground, and about 300 mesh powders were calcined. The obtained powders were then leached in the HCl-DCEA system to investigate the effects of reaction time, reaction temperature, liquid-solid ratio, hydrochloric acid concentration, and DCEA concentration on platinum leaching rate. Significant factors such as liquid-solid ratio, hydrochloric acid concentration, and DCEA concentration were selected for response surface optimization experiments. The results indicate that the significant order of influence on platinum leaching rate is DCEA concentration > liquid-solid ratio \approx hydrochloric acid concentration; The optimized process conditions are leaching time of 2 hours, leaching temperature of 70 °C, liquid-solid ratio of 6:1, hydrochloric acid concentration of 2.35 mol/L, and DCEA concentration of 0.09 mol/L. Under these conditions, the waste platinum catalyst is recovered and treated, with a total recovery rate of 99.64%.

Key words: waste catalyst; platinum recovery; insoluble particles; fine grinding roasting acid leaching; acidic DCEA system; selective leaching; response surface method

中州铝业重大危险源液氨站准予核销

4月28日,经河南省焦作市修武县应急管理局审查,中州铝业有限公司(以下简称中州铝业)重大危险源液氨站准予核销。这标志着中州铝业液氨改尿素技改项目顺利完成,并对重要危险源进行彻底消除。

中州铝业液氨站于2015年3月建成投运。氨气属于易燃易爆、有毒危险化学品,因此,液氨站不仅是中州铝业、中铝集团重要危险源,也是国家三级重大危险源。根据国家能源局要求,燃煤电厂尿素替代液氨改造工程将于2024年底前完成。

为了早日消除液氨站这一重大危险源,中铝集团将中州铝业液氨改尿素技改项目列为今年安全重点工作之一,督促指导中州铝业抓紧抓实。中州铝业积极落实国家要求,于2023年10月开始实施液氨改尿素技改项目建设。中州铝业秉持科学严谨的工作态度,制订切实可行的安全保障措施及应急救援预案,施工建设、设备试车期间,各级管理人员全过程风险管控、质量把关;技术人员扎根现场,排查隐患、缺陷,不断完善优化流程,为项目顺利完成奠定了坚实基础。

(资料来源:中国有色金属报)