



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102822361 A

(43) 申请公布日 2012. 12. 12

(21) 申请号 201180015299. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 01. 20

C22B 11/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C22B 7/00 (2006. 01)

2010-011022 2010. 01. 21 JP

C22B 9/02 (2006. 01)

C22B 59/00 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C22B 15/00 (2006. 01)

2012. 09. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/050940 2011. 01. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02011/090102 JA 2011. 07. 28

(71) 申请人 住友金属工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 中本将嗣 山本高郁

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所 (普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

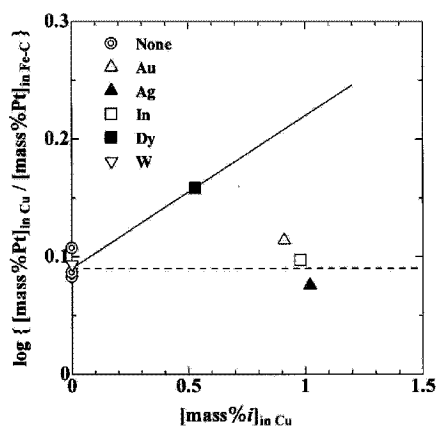
权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 1 页

(54) 发明名称

从废铜铁中有效回收铂族元素的方法

(57) 摘要

本发明提供一种通过使铂族元素在由含铂族元素的废铜铁得到的熔铜相中有效富集从而有效回收该元素的方法, 其为如下方法: 将含有铂族元素的废铜铁熔融, 使该熔融物形成含有选自由 Nd、Pr 和 Dy 组成的组中的一种或两种以上稀有金属的熔铜相以及碳浓度为 1 质量 % 以上的熔铁相的双液相, 其中, 所述熔铁相所含的碳来自于熔融物所含的碳源; 使该双液相分离并回收熔铜相; 从熔铜相中分离回收熔解在该熔铜相中的铂族元素。可以是废铜铁含有稀有金属, 也可以在熔融物中添加含有稀有金属的构件。另外, 优选熔铜相所含的稀有金属的总计浓度为 1 质量 % 以上。



1. 一种回收废铜铁中的铂族元素的方法,其特征在于,

将含有铂族元素的废铜铁熔融;

使该熔融物形成含有选自自由 Nd、Pr 和 Dy 组成的组中的一种或两种以上稀有金属的熔铜相及碳浓度为 1 质量 % 以上的熔铁相的双液相,其中,所述熔铁相所含的碳来自于熔融物所含的碳源;

使该双液相分离并回收熔铜相;

从熔铜相中分离回收熔解在该熔铜相中的铂族元素。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,通过使用还含有所述稀有金属的废料作为所述废铜铁,从而使所述熔铜相含有所述稀有金属。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,通过在所述熔融物中添加含有所述稀有金属的构件,从而使所述熔铜相含有所述稀有金属。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述熔铜相所含的稀有金属的总计浓度为 1 质量 % 以上。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述熔融物含有选自自由 Sc、Li、Ca、Mg、Y、La、K、Sr、Th、Ga、Ba、Na 和 Rb 组成的组中的一种或两种以上分配促进金属、和 / 或选自自由 Ti、Zr、Hf、Nb、V、U 和 Ta 组成的组中的一种或两种以上分配妨碍金属,

所述熔融物进行双液相分离而成的所述熔铜相和所述熔铁相满足下述(i)式,

2. 2Sc+1. 7Li+1. 4Ca+1. 2Mg+1. 2Y+Nd+Pr

+0. 87Dy+0. 79La+0. 78K+0. 74Sr+0. 61Th

+0. 52Ga+0. 51Ba+0. 50Na+0. 45Rb

+0. 36Pu+0. 35Cs+0. 24Sn+0. 23In+0. 23Zn

- (1. 2Ti+1. 2Zr+0. 51Hf+0. 49Nb+0. 29V+0. 29U+0. 25Ta) > 1. 0 质量 % (i)

其中,上述(i)式中的各元素记号为,针对于所述分配促进金属和所述稀有金属,意味着所述熔铜相中相应的元素相对于所述熔铜相质量的质量浓度,单位为质量%;针对于所述分配妨碍金属,意味着所述熔铁相中相应的元素相对于所述熔铁相质量的质量浓度,单位为质量%。

从废铜铁中有效回收铂族元素的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及通过将含有铜和铁的废料(在本发明中称为“废铜铁”)、还含有以铂(Pt)为代表的铂族元素的废料分离成含有钕(Nd)、镝(Dy)和/或镨(Pr)(以下将这些金属总称为“稀有金属”)的熔融铜相以及含有规定浓度碳的熔融铁相,在熔融铜相中以高分配比富集废铜铁中的铂,从而分离并回收铂的方法。

背景技术

[0002] 大量生产工业机器、汽车等送输机器、家电产品、办公机器、电动机器等由钢铁、铜、铜合金等金属产品、塑料产品等构成的各种产品。这些产品通常具有在框架或箱体中安装电气部件的构成,框架等结构构件使用铁系材料的情况较常见,电气部件中使用含铜的材料(铜、铜合金)作为布线材料的情况较常见。另外,为了体现期望的设备特性,在电气部件中使用多种贵金属,为了提升产品功能,近年来趋向于增加其种类、使用量。

[0003] 废弃这些产品时,因这些产品含铜和铁,所以成为废铜铁。关于由该废铜铁经过熔融工序将铜和铁分离为铜相、铁相的双液相,从而分别回收铜和铁,已知有很多现有技术。尤其是已知通过在熔融工序中添加碳等来有效分离·回收铜和铁的优秀方法。另外,与这些方法同时已知也有使废铜铁中的合金元素及贵金属熔解于熔铜相或熔铁相,从而分离回收的方法。

[0004] 例如,专利文献1公开了一种从废铜铁中回收金属的方法,其通过使碳熔解在使废铜铁在炉内熔融而成的熔融物中,使该熔融物形成熔铜相和熔铁相的双液相,分离该双液相而分离回收铜和铁,其中,熔融所述废铜铁的炉为碳材料填充床型熔解炉,该熔解炉的填充床中使用平均粒径为20~70mm的碳材料;还公开了通过在各相中分离贵金属而将它们回收。然而,寻求确立更加有效的回收具体的各种金属的方法。

[0005] 作为期待此种有效的回收方法的金属的典型例子,可举出铂族元素。铂族元素之中最有工业价值的铂(Pt)在汽车尾气处理的催化剂等中被使用,然而由于生产国家有限等,所以是寻求从现有已使用的产品中回收的代表性贵金属。

[0006] 非专利文献1示出了从含铂的废铜铁中回收铂的方法,作为该方法,通过使铁相中熔解碳,使铁(Fe)-铜(Cu)-碳(C)体系分离为熔铜相和熔铁相两相,根据比重差而分离成下为熔铜相、上为熔铁相,从而回收铂。据报道,由铂和铁、铂和铜的相互作用来决定铂的分配,其分配比 $[\text{mass}\% \text{Pt}]_{\text{in Cu}}/[\text{mass}\% \text{Pt}]_{\text{in Fe-C}}$ (铜中铂的质量%/含碳的铁中铂的质量%)约为1左右,大致在两相中均等分配。

[0007] 另外,专利文献2公开了在铁(Fe)-铜(Cu)-碳(C)-磷(P)体系中利用铜铁双液相分离的方法中,铂在铁相侧富集。

[0008] 除了上述铂族元素以外,期待确立优秀回收方法的有用金属之一,可举出钕(Nd)。作为钕的主要用途的Nd磁体的产量为每年10,000t左右。例如,平均一台混合动力汽车使用1kg Nd磁体,汽车中含Nd磁体的铜铁构件(马达、发电机、传感器等:铁:铜=80:20)约为50kg。1kg Nd磁体中含有总计300~400g左右的钕(Nd)、镝(Dy)、镨(Pr)等稀有金属。然

而, Nd 磁体不会作为磁体而被再次利用, 因而寻求产品被回收后的有效处理方法。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献 1 : 日本特开 2009-185369 号公报

[0012] 专利文献 2 : 日本特开 2004-083962 号公报

[0013] 非专利文献

[0014] 非专利文献 1 : 山口等, 资源与材料(资源と素材), Vol. 113, 1997 年 p. 1110

发明内容

[0015] 发明要解决的问题

[0016] 对于非专利文献 1 公开的方法中所述的铁(Fe)-铜(Cu)-碳(C)体系的铜铁双液相分离, 根据铂和铁的相互作用及铂和铜的相互作用来决定铂的分配。因此其分配比 $[\text{mass}\% \text{Pt}]_{\text{in Cu}} / [\text{mass}\% \text{Pt}]_{\text{in Fe-C}}$ 约为 1 左右, 在两相中大致均等分配。即非专利文献 1 启示 : 对于该铁(Fe)-铜(Cu)-碳(C)体系而言, 难以选择使铂在单相中富集并从铂富集的相中回收铂这一有效的工序。

[0017] 与此相对, 根据专利文献 2 公开的方法, 能够使铂在熔铁相中富集(在单相中富集)。然而, 实际上很难从熔铁相中回收铂。例如, 可以考虑将铁相溶解在酸溶液中后, 通过水溶液电解来提取的方法。该情况下, 为了回收比作为介质的铁相少的铂, 需要用酸将全部铁相溶解。因此, 需要大量酸, 并出现处理大量产生的酸废液的问题。因而, 实际应用中需要开发新的从铁相中分离回收铂的有效方法。

[0018] 另一方面, 关于现有的铜冶炼工艺, 由于作为原料的铜精矿中含有铂, 因而确立了铜冶炼工艺中的铂的回收方法。若详细地说明铜冶炼工艺, 首先用闪速熔炼炉将铜精矿分离成熔渣、铄、废气, 以熔渣相形式去除铁、以废气形式去除硫。之后, 铄在转炉中氧化并分离成熔渣、粗铜、废气。粗铜经过精炼炉, 在电解槽中分离为电解铜、阳极泥和电解液。与铜分离的铂被浓缩至阳极泥中, 酸溶解后通过施以电解处理而回收铂。铜相可被放入现有铜冶炼工艺中的转炉内进行处理, 之后可用普通的铜精炼工艺的流程来回收铜相中的铂。

[0019] 鉴于这些情况, 作为从废铜铁中回收铂的方法, 如果能使铂在熔铜相中富集, 则之后就可以应用现有的铜冶炼工艺来回收铂。

[0020] 本发明的课题在于提供 : 通过使铂族元素在由含有以铂为代表的铂族元素的废铜铁得到的熔铜相中有效地富集, 从而有效回收该元素的方法。

[0021] 用于解决问题的方案

[0022] 本发明人调查了稀有金属在铜相和铁相中的分配以及铂族元素尤其是铂与该稀有金属的相互作用, 研讨了它们对铜铁双液相分离的影响, 结果得到稀有金属在铜相中富集、稀有金属诱使与稀有金属具有热力学亲和力的铂在铜相中以高分配比富集这一见解。

[0023] 基于该见解完成的本发明如下所述。

[0024] (1) 一种回收废铜铁中的铂的方法, 其特征在于, 通过将含有铂族元素的废铜铁熔融, 并使所得熔融物含有碳源, 使该熔融物形成含有选自 Nd、Pr 和 Dy 组成的组中的一种或两种以上稀有金属的熔铜相及碳浓度为 1 质量 % 以上的熔铁相的双液相, 使该双液相分离并回收熔铜相, 从熔铜相中分离回收溶解在该熔铜相中的铂。

[0025] (2) 根据上述(1)记载的方法,其中,通过使用还含有前述稀有金属的废料作为前述废铜铁,从而使前述熔铜相含有前述稀有金属。

[0026] (3) 根据上述(1)记载的方法,其中,通过在前述熔融物中添加含有前述稀有金属的构件,从而使前述熔铜相含有前述稀有金属。

[0027] (4) 根据上述(1)记载的方法,其中,前述熔铜相所含的稀有金属的总计浓度为 1 质量 % 以上。

[0028] (5) 根据上述(1)记载的方法,其中,前述熔融物含有选自 Sc、Li、Ca、Mg、Y、La、K、Sr、Th、Ga、Ba、Na 和 Rb 组成的组中的一种或两种以上分配促进金属、和 / 或选自 Ti、Zr、Hf、Nb、V、U 和 Ta 组成的组中的一种或两种以上分配妨碍金属,前述熔融物进行双液相分离而成的前述熔铜相和前述熔铁相满足下述(i)式。

[0029] $2.2\text{Sc} + 1.7\text{Li} + 1.4\text{Ca} + 1.2\text{Mg} + 1.2\text{Y} + \text{Nd} + \text{Pr} + 0.87\text{Dy} + 0.79\text{La}$

[0030] $+ 0.78\text{K} + 0.74\text{Sr} + 0.61\text{Th} + 0.52\text{Ga} + 0.51\text{Ba} + 0.50\text{Na} + 0.45\text{Rb}$

[0031] $+ 0.36\text{Pu} + 0.35\text{Cs} + 0.24\text{Sn} + 0.23\text{In} + 0.23\text{Zn}$

[0032] $- (1.2\text{Ti} + 1.2\text{Zr} + 0.51\text{Hf} + 0.49\text{Nb} + 0.29\text{V} + 0.29\text{U} + 0.25\text{Ta})$

[0033] $> 1.0 \text{ 质量 \% (i)}$

[0034] 其中,上述(i)式中的各元素记号为:针对于前述分配促进金属和前述稀有金属,意味着前述熔铜相中相应的元素的相对于前述熔铜相质量的质量浓度(单位:质量%);针对于前述分配妨碍金属,意味着前述熔铁相中相应的元素的相对于前述熔铁相质量的质量浓度(单位:质量%)。

[0035] 发明的效果

[0036] 根据本发明,可实现使被认为因在铜铁双液相的各相中的分配比通常为 1 左右而难以有效回收的铂在铜相中富集,并实现基于现有技术容易地以高效率回收铂。本发明由于还能够使铂以外的铂族元素在铜相中富集,所以基于本发明提供铂族元素的有效回收方法。另外,该铂族元素的富集过程中由于稀有金属也在铜相中富集,所以也可实现 Nd 等的有效回收。

附图说明

[0037] 图 1 为显示铜相中元素 i 对铂(Pt)的分配比的影响的图。

[0038] 图 2 为显示铜相中钕(Nd)对铂(Pt)的分配比的影响的图。

具体实施方式

[0039] 将包含含有铂族元素、尤其是含有铂以及钕(Nd)、镝(Dy)、镨(Pr)等稀有金属的钕磁体的家电制品等的废铜铁在碳材料填充床等中熔融并使碳熔解,从而在使铜相、铁相双液相分离时,稀有金属在铜相中富集,随着稀有金属在铜相中富集,由于该稀有金属的影响而改变铂在铜相、铁相中的分配比例。

[0040] 本发明基于所述原理,能够得到浓缩有铂族元素、尤其是铂的铜相,可以从废铜铁中有效地分离回收铂族元素。另外,由于稀有金属也在铜相中浓缩,所以也能够一同实施稀有金属的回收。

[0041] 进一步详细说明本发明的内容。

[0042] 本发明中,通过使熔融废铜铁得到的熔融物中含有碳源,使该熔融物分离成熔铜相和熔铁相(准确地说,形成以铁-碳为主要成分的溶液相)的双液相。也如专利文献1及2所公开的,如果使熔铁相中的碳浓度为1质量%以上、优选为4质量%以上,可以降低熔铁相中所含的铜的含量。从而,抑制以熔铜相形式被回收的铜量的减少,这有利于提高铂族元素的回收率。另外,如后述地,熔铁相中的碳浓度越高,铂族元素、尤其是铂在熔铜相中的分配比越大,从该观点考虑,也优选将熔铁相中的碳浓度设定为较高。

[0043] 对向熔融物中供给碳源的方法不进行限定。可将与废铜铁混在一起的树脂成分等作为碳源,也可以在废铜铁或熔融物中添加煤炭等公知的炭材料作为碳源。或者也可以将石墨坩埚作为熔融废铜铁的容器,由该坩埚供给碳。

[0044] 以下的说明中,对回收作为铂族元素典型例子的铂的情况进行说明。

[0045] 铜相中的铂(Pt)与铁相中的铂的平衡反应用(1)式表示。

[0046] [数学式1]

[0047] $Pt(in\ Cu) = Pt(in\ Fe-C)$ (1)

[0048] 由于平衡时化学势相等,所以(2)式成立,由(2)式的关系如(3)式那样,使用各相中的铂的活度系数 $\gamma_{Pt\ in\ Cu}$ 、 $\gamma_{Pt\ in\ Fe-C}$ 表示铂在铜相、铁相中的分配比 $X_{Pt\ in\ Cu}/X_{Pt\ in\ Fe-C}$

[0049] [数学式2]

[0050] $RT \cdot \ln a_{Pt\ in\ Cu} = RT \cdot \ln a_{Pt\ in\ Fe-C}$ (2)

[0051] $X_{Pt\ in\ Cu}/X_{Pt\ in\ Fe-C} = \gamma_{Pt\ in\ Fe-C}/\gamma_{Pt\ in\ Cu}$ (3)

[0052] 其中, $a_{Pt\ in\ Cu}$ 、 $a_{Pt\ in\ Fe-C}$ 分别为铜相中、铁相中的铂(Pt)的活度, $X_{Pt\ in\ Cu}$ 、 $X_{Pt\ in\ Fe-C}$ 分别为铜相中、铁相中的铂(Pt)的摩尔分数,R为气体常数,T为温度(K)。

[0053] 可如(4)、(5)式所示地计算各相中的Pt的活度系数。

[0054] [数学式3]

[0055]

$$\ln \gamma_{Pt\ in\ Fe-C} = \ln \gamma^{\circ}_{Pt\ in\ Fe} + \sum \epsilon_{Pt\ in\ Fe}^i \cdot X_{i\ in\ Fe-C} \quad (4)$$

[0056]

$$\ln \gamma_{Pt\ in\ Cu} = \ln \gamma^{\circ}_{Pt\ in\ Cu} + \sum \epsilon_{Pt\ in\ Cu}^i \cdot X_{i\ in\ Cu} \quad (5)$$

[0057] $\gamma^{\circ}_{Pt\ in\ Fe}$ 、 $\gamma^{\circ}_{Pt\ in\ Cu}$ 分别为纯铁、纯铜中的铂(Pt)的活度系数, $\epsilon_{Pt\ in\ Fe}^i$ 、 $\epsilon_{Pt\ in\ Cu}^i$ 分别为铁(Fe)-铂(Pt)-元素i系合金类、铜(Cu)-铂(Pt)-i系合金类中的铂(Pt)与元素i的相互作用系数, $X_{i\ in\ Fe-C}$ 、 $X_{i\ in\ Cu}$ 分别为铁相中、铜相中的元素i的摩尔分数。

[0058] 将(4)、(5)式转换为以质量%表示,则成为(6)、(7)式。

[0059] [数学式4]

[0060]

$$\ln \gamma_{Pt\ in\ Fe-C} = \ln \gamma^{\circ}_{Pt\ in\ Fe} +$$

[0061]

$$\sum \{ \epsilon_{Pt\ in\ Fe}^i / Mi / \sum ([mass\ \%i]_{in\ Fe-C} / Mi) \cdot [mass\ \%i]_{in\ Fe-C} \} \quad (6)$$

[0062]

$$\ln \gamma_{Pt\ in\ Cu} = \ln \gamma^{\circ}_{Pt\ in\ Cu} +$$

[0063]

$$\sum \{ \epsilon_{Pt\ in\ Cu}^i / Mi / \sum ([mass\ \%i]_{in\ Cu} / Mi) \cdot [mass\ \%i]_{in\ Cu} \} \quad (7)$$

[0064] $[\text{mass}\%i]_{\text{in Fe-C}}$ 、 $[\text{mass}\%i]_{\text{in Cu}}$ 分别为铁相中、铜相中的元素 i 的含量(单位:质量%), M_i 为元素 i 的原子量。

[0065] 鉴于以上所述事项,可知铂(Pt)在铜相、铁相中的分配比依赖于各相中其它元素 i 的浓度、铂(Pt)与其它元素 i 的相互作用。

[0066] 出于与上述铂(Pt)的分配比同样的考虑,用将(3)式中的“Pt”替换成“ i ”后的式子表示各相中其它元素 i 的浓度(元素 i 在铜相、铁相中的分配比),并认为如果忽视相互作用,其趋势大体可由(4)、(5)式用 $\gamma^{\circ}_{i \text{ in Fe}}$ 、 $\gamma^{\circ}_{i \text{ in Cu}}$ 进行预测。

[0067] 即,出现 $\gamma^{\circ}_{i \text{ in Fe}} \gg \gamma^{\circ}_{i \text{ in Cu}}$ 的关系时,元素 i 在铜相中富集; $\gamma^{\circ}_{i \text{ in Fe}} \approx \gamma^{\circ}_{i \text{ in Cu}}$ 时,元素 i 在两相中同程度地分配; $\gamma^{\circ}_{i \text{ in Fe}} \ll \gamma^{\circ}_{i \text{ in Cu}}$ 时,元素 i 在铁相中富集。

[0068] 表 1 显示对于各元素 i 使用 Miedema 模型(A. K. Niesen 等, CALPHAD, Vol. 7(1983), pp. 51-70)由溶解焓算出的 $\gamma^{\circ}_{i \text{ in Fe}} / \gamma^{\circ}_{i \text{ in Cu}}$

[0069] [表 1]

[0070]

i	$\gamma_i^{\circ} \text{ in Fe} / \gamma_i^{\circ} \text{ in Cu}$
Cs	4239681801
Rb	814730216
K	156564892
Ba	34330529
Sr	8589584
Na	613565
Ca	361941
La	9610
Nd	6055
Pb	2568
Tl	2107
Ag	1728
Li	1728
Dy	1728
Bi	1515
Y	1515
Mg	642
Hg	493
In	238
Au	183
Th	140
Cd	131
Sb	83
Pr	72
Sc	59
Sn	59
Cu	27
Pd	17
Zn	7.2
Ga	3.3
Pu	2.7
Ge	2.7

i	$\gamma_i^{\circ} \text{ in Fe} / \gamma_i^{\circ} \text{ in Cu}$
Pt	0.88
Zr	0.59
As	0.52
Rh	0.45
Al	0.40
Mn	0.40
Hf	0.33
Ni	0.27
U	0.27
Co	0.16
Be	0.13
Ti	0.11
Si	0.099
Ir	0.076
P	0.051
Tc	0.039
V	0.037
Ru	0.035
Fe	0.030
Cr	0.023
Os	0.016
Ta	0.0066
Nb	0.0045
Re	0.0045
Mo	0.0025
W	0.0013

[0071] 由表 1 可知, Nd、Dy 和 Pr 在铜相中富集的倾向较强。另外, 可知 Pt 有在两相中分配的倾向。

[0072] 表 2 显示表 1 中在铜相中富集的元素与 Pt 在铜中的相互作用系数。

[0073] [表 2]

[0074]

i	$\varepsilon_{\text{Pt in Cu}}^i$	$\varepsilon_{\text{Pt in Cu}}^i / M_i \cdot 100$
Pr	-17.4	-12.4
Nd	-17.2	-11.9
Dy	-17.0	-10.4
Th	-16.8	-7.3
La	-13.0	-9.4
Y	-12.7	-14.3
Sc	-12.0	-26.7
Pu	-10.4	-4.3
Ba	-8.3	-6.1
Sr	-7.7	-8.8
Ca	-6.9	-17.1
Cs	-5.5	-4.2
Rb	-4.6	-5.3
Ga	-4.4	-6.2
K	-3.6	-9.3
Mg	-3.5	-14.4
Sn	-3.4	-2.9
In	-3.1	-2.7
Zn	-1.8	-2.7
Tl	-1.5	-0.7
Na	-1.4	-6.0
Li	-1.4	-20.0
Cd	-1.1	-1.0
Bi	-1.1	-0.5
Sb	-0.9	-0.8
Ge	-0.8	-1.1
Pb	-0.5	-0.3
Hg	0.7	0.3
Cu	0.9	1.5
Ag	2.8	2.6
Au	7.7	3.9
Pd	8.3	7.8

i	$\varepsilon_{\text{Pt in Fe}}^i$	$\varepsilon_{\text{Pt in Fe}}^i / M_i \cdot 100$
Zr	-12.6	-13.8
Hf	-10.9	-6.1
U	-8.0	-3.4
Ti	-6.9	-14.3
Nb	-5.4	-5.8
Ta	-5.4	-3.0
V	-1.8	-3.5
Al	-0.4	-1.5
Mn	0.6	1.1
Mo	0.9	0.9
Cr	2.0	3.8
W	2.1	1.1
Be	2.3	25.6
Si	3.2	11.3
As	3.2	4.3
Fe	4.2	7.6
Co	5.7	9.7
Re	6.3	3.4
Ni	6.6	11.2
Tc	7.4	7.5
Os	8.3	4.4
Ru	8.4	8.3
Rh	8.4	8.2
P	8.8	28.5
Ir	9.9	5.1

[0075] 显示采用 Miedema 等的模型由溶解焓计算的 $\varepsilon_{\text{Pt in Cu}}^i$ 或者在铁相中富集的元素与 Pt 在铁中的相互作用系数 $\varepsilon_{\text{Pt in Fe}}^i$ 的结果。

[0076] 另外,也一同显示了相互作用系数除以原子量 i 的值 $\varepsilon_{\text{Pt in Cu}}^i / M_i$ 、 $\varepsilon_{\text{Pt in Fe}}^i / M_i$ 。

[0077] 相互作用 $\varepsilon_{\text{Pt in Cu}}^i$ 的负值越大,显示出与 Pt 的热力学亲和力越强,由表 2 可知,在铜相中富集的元素中,钕(Nd)、镝(Dy)、镨(Pr)与铂(Pt)的热力学亲和力非常强。若根据(6)、(7)式,则需要用 $\varepsilon_{\text{Pt in Cu}}^i / M_i$ 对 $[\text{mass}\%i]_{\text{in Cu}}$ 进行评价,但即使此情况下,也可知钕(Nd)、镝(Dy)、镨(Pr)显示出较强的影响。

[0078] 如上所述,通常在两相中分配的 Pt 因与在铜相中富集的钕(Nd)、镝(Dy)、镨(Pr)的相互作用而在铜相中被浓缩。此外,作为与钕(Nd)、镝(Dy)、镨(Pr)具有同样效果的元素,可举出钪(Sc)、锂(Li)、钙(Ca)、镁(Mg)、钇(Y)、镧(La)、钾(K)、锶(Sr)、钍(Th)、镓(Ga)、钡(Ba)、钠(Na)、铷(Rb)、钷(Pu)、铯(Cs)、锡(Sn)、铟(In)、锌(Zn)。

[0079] 另一方面,在铁相中富集的元素中,与 Pt 的热力学亲和力非常强的钛(Ti)、锆(Zr)、铪(Hf)、铌(Nb)、钒(V)、铀(U)、钽(Ta)等与钕(Nd)、镝(Dy)、镨(Pr)相反地具有使铂

(Pt)在铁相中富集的性质。因而,在从熔铜相中回收废铜铁中的铂的本发明所述的体系中,这些元素作为妨碍元素起作用。

[0080] 如上所述,在本发明中,对于能够比较有效地将废铜铁分离成熔铜相和熔铁相的双液相的铁(Fe)-铜(Cu)-碳(C)体系,通过含有稀有金属,提高了直接采用时相比于熔铜相更优先在熔铁相中分配的Pt在熔铜相中的分配率。如此地提高在熔铜相中的分配率时,以Cu精炼工艺的形式确立了从熔铜相中回收Pt的技术,因而通过应用该技术,可实现有效回收废铜铁所含的Pt。

[0081] 在此,对于使双液相分离时的熔铜相成为含有稀有金属的相的方法没有特别的限定。也可以使用还含有稀有金属的废料作为废铜铁,也可以在熔融物中添加含有稀有金属的构件。

[0082] 前者方法所述的废料的典型例子为含有钕磁体的废铜铁,作为此种废料源,可举出废弃的混合动力汽车或电动汽车。由于今后存在强烈要求降低二氧化碳排放量的倾向,因此今后有可能大量产生此种含有钕磁体的废铜铁。

[0083] 作为后者方法所述的含有稀有金属的构件,可例示有加工钕磁体时产生的加工碎屑。钕磁体由于其优异的磁特性,被期待今后进一步在工业机器、汽车等运输机器、家电产品等大量产品中使用。因而,预想到该加工碎屑今后会大量产生,以该观点看有希望作为含有稀有金属的构件的稳定供给源。

[0084] 此外,通过实施本发明的方法,稀有金属也在铜相中富集,结果也可一并实施现在几乎不视作回收对象的这些稀有金属的分离・回收。

[0085] 此外,使用同样的原理也能适于工业机器、汽车等运输机器、家电产品等所含的其它贵金属的分离・回收。

[0086] 若考虑与Nd的相互作用,对铂族的钯(Pd)、铑(Rh)、钌(Ru)、铱(Ir)、锇(Os)的分配的影响分别为 $\varepsilon_{\text{Pd in Cu}}^{\text{i}}/\text{Mi} \cdot 100 = -11.9$ 、 $\varepsilon_{\text{Rh in Cu}}^{\text{i}}/\text{Mi} \cdot 100 = -8.7$ 、 $\varepsilon_{\text{Ru in Cu}}^{\text{i}}/\text{Mi} \cdot 100 = -8.0$ 、 $\varepsilon_{\text{Ir in Cu}}^{\text{i}}/\text{Mi} \cdot 100 = -6.3$ 、 $\varepsilon_{\text{Os in Cu}}^{\text{i}}/\text{Mi} \cdot 100 = -3.7$,与 $\varepsilon_{\text{Pt in Cu}}^{\text{i}}/\text{Mi} = -11.9$ 的铂(Pt)同样地原理上具有相比于铁相在铜相一侧富集的作用。

[0087] 对于 Fe-Cu-C-Pt-i (i:稀有金属)体系,由(3)、(4)、(5)式推导出(8)式。

$$[0088] \quad \log(X_{\text{Pt in Cu}}/X_{\text{Pt in Fe-C}}) = \log \gamma^{\circ}_{\text{Pt in Fe}} - \log \gamma^{\circ}_{\text{Pt in Cu}}$$

$$[0089] \quad + \varepsilon_{\text{Pt in Fe}}^{\text{C}} \cdot X_{\text{C in Fe-C}} + \varepsilon_{\text{Pt in Fe}}^{\text{i}} \cdot X_{\text{i in Fe-C}}$$

$$[0090] \quad - \varepsilon_{\text{Pt in Cu}}^{\text{i}} \cdot X_{\text{i in Cu}} \quad (8)$$

[0091] 如后述的实施例所示,分配比的对数与铜相中的元素 i (i:稀有金属)的浓度有关系,在(8)式的右边,与铜相中的元素 i (i:稀有金属)的浓度有关的项以外的项不变化时,分配比仅取决于铜相中的元素 i 的浓度,本发明并不限于体系内的铂和元素 i (i:稀有金属)的数量关系。

[0092] 然而,从易于进行作为本发明的下一工序的回收铜相中的铂的观点考虑,希望体系内Pt的浓度为1ppm以上。小于1ppm的情况下,即使采用本发明所述的方法使铂在铜相中浓缩,因铜相中的铂浓度还是较低,所以尽管使用Cu精炼工艺回收铂,每单位质量的回收费用也过高,从而变得没有效率。

[0093] 另外,(8)式是可对于大量溶剂中溶解的少量元素适用的式子,考虑本发明的原理上的效果时,优选铂在体系内的浓度为2质量%以下。

[0094] 以同样的观点考虑,元素 i (i:稀有金属)在体系内的浓度也受到限定,根据(8)式对铜相中的元素 i (i:稀有金属)的浓度设定上限值。该上限值并不明确,在后述的实施例中,Nd 为 7.3%时也确认到明确的分配促进能力,因此推测该上限值大约为 10 质量 % 左右。

[0095] 另外,虽然本发明从原理上讲极少量的元素 i (i:稀有金属)的浓度也是有效果的,但从易于进行作为本发明的下一工序的回收铜相中的铂的观点考虑,为了使分配比能够达到 1.7 以上,特别优选铜相中的元素 i (i:稀有金属)的总计浓度为 1 质量 % 以上。

[0096] 关于元素 i 的浓度,作为本发明所述的方法的优选方式,通过含有除了稀有金属以外的金属且该金属具有与稀有金属同样的提高铂在熔铜相中的分配比的能力(以下称为“分配促进能力”。)的金属(以下称为“分配促进金属”。),增加 Pt 的分配比。由表 1 和 2 了解到,作为这样的元素,可举出 Sc、Li、Ca、Mg、Y、La、K、Sr、Th、Ga、Ba、Na、Rb、Pu、Cs、Sn、In 以及 Zn。

[0097] 如上所述在熔铜相为稀溶液的前提下,这些分配促进金属的分配促进能力从由上述式(3)、(6)、(7)式导出的下记式(9)来看,可以说彼此相互独立。

[0098] [数学式 5]

[0099]

$$\ln(X_{Pt \text{ in Cu}}/X_{Pt \text{ in Fe-C}}) = \ln \gamma_{Pt \text{ in Fe}}^0 - \ln \gamma_{Pt \text{ in Cu}}^0$$

[0100]

$$+ \sum \{ \varepsilon_{Pt \text{ in Fe}}^i / Mi / \sum ([\text{mass}\%i]_{\text{in Fe-C}} / Mi) \cdot [\text{mass}\%i]_{\text{in Fe-C}} \}$$

[0101]

$$- \sum \{ \varepsilon_{Pt \text{ in Cu}}^i / Mi / \sum ([\text{mass}\%i]_{\text{in Cu}} / Mi) \cdot [\text{mass}\%i]_{\text{in Cu}} \} \quad (9)$$

[0102] 对于这些分配促进金属,通过下面的式(10)进行计算,能够以 Nd 为基准相对评价各分配促进金属的分配促进能力。

[0103] [数学式 6]

$$[\varepsilon_{Pt \text{ in Cu}}^i / Mi] / [\varepsilon_{Pt \text{ in Cu}}^{Nd} / M_{Nd}] \quad (10)$$

[0105] 上述式(10)的计算结果如下所述。

[0106] Sc :2.2、Li :1.7、Ca :1.4、Mg :1.2、Y :1.2、La :0.79、K :0.78、Sr :0.74、Th :0.61、Ga :0.52、Ba :0.51、Na :0.50、Rb :0.45、Pu :0.36、Cs :0.35、Sn :0.24、In :0.23 以及 Zn :0.23

[0107] 此外,对于稀有金属,Nd :1、Pr :1 以及 Dy :0.87。

[0108] 由以上也了解到,Sc、Li、Ca、Mg 和 Y 的分配促进能力高于稀有金属。因此,通过含有这些元素,原理上能够以比稀有金属更高的回收率从熔铜相中回收铂。然而,由于含有这些元素的金属形式的废料较少,因此现实中必须在废铜铁的熔融物中投入金属。如此自然提高了铂的每单位质量的回收费用。因而,从确保分配促进金属的原料是稳定且廉价的这一观点考虑,优选像本发明一样使用稀有金属作为分配促进金属。

[0109] 另一方面,由于与稀有金属相反地提高熔铁相中铂的分配比,通过抑制具有上述妨碍分配促进能力的能力(以下称为“分配妨碍能力”。)的金属(以下称为“分配妨碍金属”。)的含有,能够抑制熔铜相中 Pt 的分配比的降低。由表 1 和表 2 可了解到,作为这样的分配妨碍金属,可举出 Ti、Zr、Hf、Nb、V、U 以及 Ta。与上述分配促进金属的情况相同,如下

述地根据下述式(11)以Nd为基准相对评价这些分配妨碍金属的分配妨碍能力。

[0110] [数学式7]

$$[0111] \quad \left(\varepsilon_{\text{Pt in Fe}}^i / M_i \right) / \left(\varepsilon_{\text{Pt in Cu}}^{\text{Nd}} / M_{\text{Nd}} \right) \quad (11)$$

[0112] $T'_{\text{i}} : 1.2$ 、Zr : 1.2、Hf : 0.51、Nb : 0.49、V : 0.29、U : 0.29 以及 Ta : 0.25

[0113] 进行以上操作,基于将分配促进金属和分配妨碍金属各自的作用定量化的相对值,分离双液相后的熔铜相或熔铁相所含的元素 i 优选满足下述式(12)。

[0114] $2.2\text{Sc} + 1.7\text{Li} + 1.4\text{Ca} + 1.2\text{Mg} + 1.2\text{Y}$

[0115] $+ \text{Nd} + \text{Pr} + 0.87\text{Dy} + 0.79\text{La} + 0.78\text{K}$

[0116] $+ 0.74\text{Sr} + 0.61\text{Th} + 0.52\text{Ga} + 0.51\text{Ba}$

[0117] $+ 0.50\text{Na} + 0.45\text{Rb} + 0.36\text{Pu} + 0.35\text{Cs}$

[0118] $+ 0.24\text{Sn} + 0.23\text{In} + 0.23\text{Zn}$

[0119] $- (1.2\text{Ti} + 1.2\text{Zr} + 0.51\text{Hf} + 0.49\text{Nb} +$

[0120] $0.29\text{V} + 0.29\text{U} + 0.25\text{Ta}) > 1 \text{ 质量 \%} \quad (12)$

[0121] 其中,各元素记号为:针对于分配促进金属和稀有金属,意味着熔铜相中相应的元素相对于熔铜相质量的质量浓度(单位:质量%);针对于分配妨碍金属,意味着熔铁相中相应的元素相对于熔铁相质量的质量浓度(单位:质量%)。

[0122] 本发明的应用温度为能够在Fe-Cu-C体系中维持双相分离的1445~2920K,但是大于1973K的熔融由于加热需要大量的能源,因而从能源成本的观点考虑,优选熔融温度为1973K以下。此外,随着温度的上升,原子的运动活跃、原子间相互作用的影响减弱,即,由于元素产生的热力学亲和力(分配促进的作用)在温度越低时其差越大,因此希望在低温下实施。

[0123] 根据(8)式,由于分配比不取决于熔铁相与熔铜相的质量比,因此原理上本发明的效果不受熔铁相与熔铜相的质量比的限制。然而,当以熔铜相所含的铂质量 $W_{\text{Pt in Cu}}$ 与溶铁废料中所含的全部铂质量 W_{Pt} 的比例、即回收率达到规定值 a 以上作为目标时,可以由该回收率的下限值 a 和分配比 k(熔铜相中的铂浓度/熔铁相中的铂浓度),按下述式(13),规定熔铜相的质量 W_{Cu} 与熔铜相和熔铁相的总质量 W_{Total} 的比例 $R (=W_{\text{Cu}}/W_{\text{Total}})$ 应该满足的范围。

[0124] $R \geq a / \{ (1-a)k + a \} \quad (13)$

[0125] 例如,根据后述的实施例, $[\text{mass\%Nd}]_{\text{in Cu}} = 3.59 \text{ 质量 \%}$ 的情况下,分配比 k 为 2.62。因而,该分配比下,为了确保回收率为 70% 以上,因下限值 a 为 0.7,所以 $R \geq 0.47 (=0.7/1.486)$;为了确保回收率为 90% 以上, $R \geq 0.77 (=0.9/1.162)$ 。如此,欲提高回收率时,需要将熔铜相的质量比例 R 设为较高,例如优选在废铜铁中追加投入铜。另外,因该追加投入的铜起到溶剂的作用,所以自然可以反复使用。

[0126] 其中,上述式(13)可由下面关系求得。

[0127] 熔铁相所含的铂质量记为 $W_{\text{Pt in Fe-C}}$ 、熔铁相的质量记为 $W_{\text{Fe-C}}$ 时,按照下记式(14)~(16)表述分配比 k、溶铁废料中所含的全部铂质量 W_{Pt} 以及熔铜相和熔铁相的总质量 W_{Total} 。

[0128] $k = (W_{\text{Pt in Cu}}/W_{\text{Cu}}) / (W_{\text{Pt in Fe-C}}/W_{\text{Fe-C}}) \quad (14)$

[0129] $W_{\text{Pt}} = W_{\text{Pt in Cu}} + W_{\text{Pt in Fe-C}} \quad (15)$

[0130] $W_{\text{Total}} = W_{\text{Cu}} + W_{\text{Fe-C}} \quad (16)$

[0131] 由上述 3 式通过消去 $W_{\text{Pt in Fe-C}}$ 和 $W_{\text{Fe-C}}$,导出下述式(17)。

[0132] [数 8]

$$W_{\text{Pt in Cu}} = k \cdot W_{\text{Cu}} \cdot W_{\text{Pt}} / \{W_{\text{Total}} + (k-1) \cdot W_{\text{Cu}}\} \quad (17)$$

[0134] 回收率由 $W_{\text{Pt in Cu}}/W_{\text{Pt}}$ 定义, 由于其为 a 以上, 通过将 $W_{\text{Pt in Cu}}/W_{\text{Pt}} \geq a$ 代入上述式 (17), 得到上述式 (13)。

[0135] 另外, 熔铁相中的碳浓度越高, 熔铁相与熔铜相的分离性越好, 即熔铁相中混入的铜浓度越低, 因此作为用于提高本发明的效果的装置, 相比于弱还原性气氛下的熔铁炉, 更优选利用强还原性气氛下碳能够更多溶解的碳材料填充床。

[0136] 实施例

[0137] 以下, 示出实施例对本发明进行具体地说明。

[0138] (实施例 1)

[0139] 在石墨坩埚中加入 5g 碳饱和 Fe、5g Cu 和 0.05g Pt, 各实验中在分别添加 0.7~1g 的 Au、Ag、In、Dy、W 的条件下或者不添加的条件下, 使用电炉在 Ar 100mL/min (标准状态换算) 气氛下、以 1823K 熔融并维持 2 小时。之后, 从炉中取出试样, 吹送 Ar 气进行冷却。

[0140] 冷却后的试样的铜相中的添加元素 i 浓度 $[\text{mass}\%i]_{\text{in Cu}}$ 、铁相中的添加元素 i 浓度 $[\text{mass}\%i]_{\text{in Fe-C}}$ 、铜相 / 铁相的 i 的分配比 $[\text{mass}\%i]_{\text{in Cu}}/[\text{mass}\%i]_{\text{in Fe-C}}$ 、Pt 的分配比 $[\text{mass}\%Pt]_{\text{in Cu}}/[\text{mass}\%Pt]_{\text{in Fe-C}}$ 示于表 3。其中, 也一并表示了未添加元素时的实验结果。

[0141] [表 3]

元素 i	—	—	—	Au	Ag	In	Dy	W
$[\text{mass}\%i]_{\text{in Cu}}$	—	—	—	0.91	1.02	0.98	0.53	0.001
$[\text{mass}\%i]_{\text{in Fe-C}}$	—	—	—	0.01	0.003	0.001	0.18	0.92
$[\text{mass}\%i]_{\text{in Cu}} / [\text{mass}\%i]_{\text{in Fe-C}}$	—	—	—	91	340	980	2.9	0.0011
$[\text{mass}\%Pt]_{\text{in Cu}} / [\text{mass}\%Pt]_{\text{in Fe-C}}$	1.21	1.22	1.28	1.30	1.19	1.25	1.44	1.24
图 1 中的符号	◎			△	▲	□	■	▽

[0143] 由表 3 的结果可知, Au、Ag、In 和 Dy 在 Cu 相中富集, W 在 Fe 相中富集。

[0144] 另外, 图 1 显示 Pt 的分配比的对数与铜相的添加元素 i 浓度的关系。虽然未看出 Au、Ag、In 在铜相中的富集导致 Pt 的分配比的变化, 但可知通过含有 Dy 使 Pt 的分配比增加。另外, 从图 1 也了解到分配至铁相中的 W 没有对 Pt 的分配造成影响。

[0145] (实施例 2)

[0146] 在石墨坩埚中加入 5g 碳饱和铁、为了改变铜中的钕浓度而以规定比例加入 5g 铜-钕合金与铜、加入 0.05g 铂, 使用电炉在氩 (Ar) 气 100mL/min (标准状态换算) 气氛下、以 1823K 熔融并维持 2 小时。之后, 从炉中取出试样, 吹送 Ar 气进行冷却。

[0147] 冷却后的试样的铜相中的钕浓度 $[\text{mass}\%\text{Nd}]_{\text{in Cu}}$ 、铁相中的钕浓度 $[\text{mass}\%\text{Nd}]_{\text{in Fe-C}}$ 、钕的分配比 $[\text{mass}\%\text{Nd}]_{\text{in Cu}}/[\text{mass}\%\text{Nd}]_{\text{in Fe-C}}$ 示于表 4。另外, 将该数据按照横轴为铜相中的钕浓度、纵轴为钕的分配比的常用对数方式进行作图, 将作图结果示于图 2。

[0148] [表 4]

[0149]

$[mass\%Nd]_{in\ Cu}$	0.4	0.57	3.59	7.3
$[mass\%Nd]_{in\ Fe-C}$	0.06	0.09	0.86	1.38
$[mass\%Nd]_{in\ Cu} / [mass\%Nd]_{in\ Fe-C}$	6.7	6.3	4.2	5.3
$[mass\%Pt]_{in\ Cu} / [mass\%Pt]_{in\ Fe-C}$	1.85	1.53	2.62	8.70
图 2 中的符号	●			

[0150] 由这些图表可知,由于铜相中钕的存在使钕在铜相中富集,此外,铜相中的钕越多,越会推进在铜相中的富集。

[0151] 由以上的结果可了解到,本方法是 :通过有效地利用废铜铁中的稀有金属,使 Pt 以高分配比在铜相中浓缩,从而有效回收 Pt 的方法。

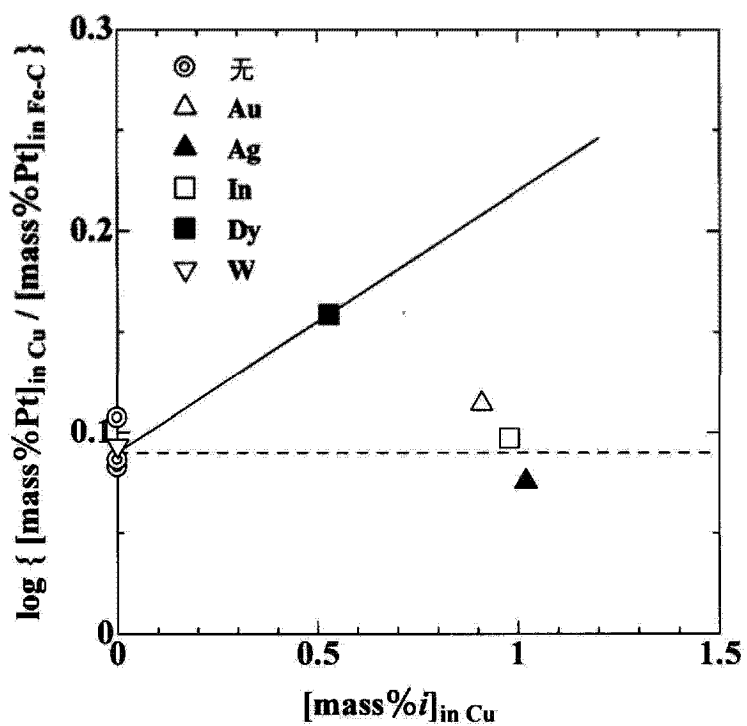


图 1

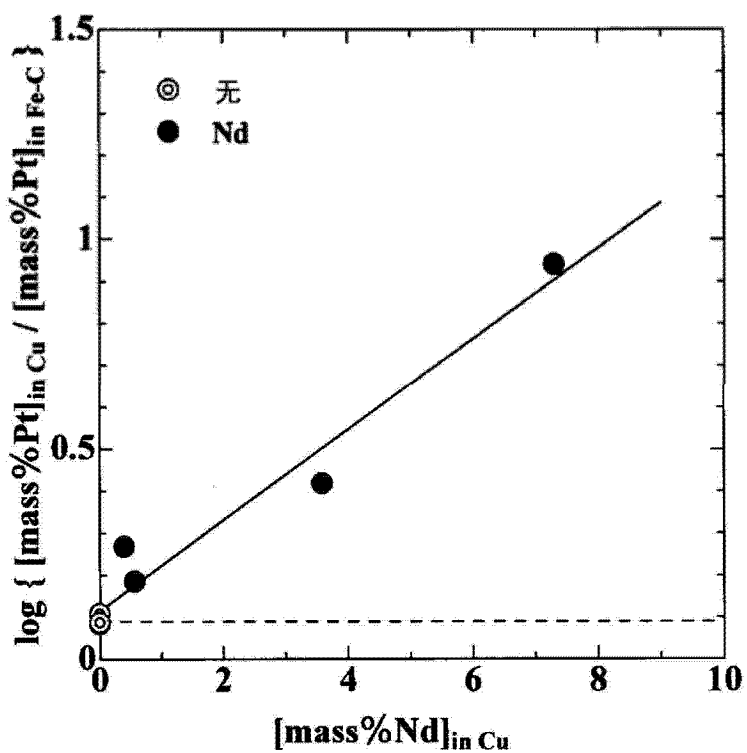


图 2