

# 堇青石型废汽车尾气催化剂回收铂族金属研究进展

张福元<sup>1</sup>, 卢苏君<sup>2</sup>

(1. 安徽工业大学 冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243032)

(2. 镍钴资源综合利用国家重点实验室, 甘肃 金昌 737100)

**摘要:** 本文综述了铂族金属(PGMs)资源储备、消费供应及二次资源回收情况, 重点阐述了堇青石型废汽车尾气催化剂回收铂族金属的工艺。湿法工艺主要包括有价成分直接溶解法和载体溶解富集铂族金属法, 废汽车尾气催化剂的预处理是提高浸出效率的关键因素, 湿法技术工艺灵活、成本低、效率高、普及广, 但存在“三废”较难处理的问题; 火法工艺主要有氯化挥发法和金属捕集法, 常用的金属捕集剂主要有铜、铅、铁和铈等, 火法工艺流程短、环境友好、富集效率高、易规模化生产。本文总结了各种技术的优势和不足, 基于现有工艺存在的问题, 提出采用绿色金属铋低温熔炼捕集铂族金属新工艺, 为废汽车尾气催化剂中铂族金属的高效富集提出了一个新的思路。

**关键词:** 废汽车尾气催化剂; 铂族金属; 湿法浸出; 火法富集; 铋捕集

中图分类号: TF83

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)09-3388-11

铂族金属(platinum group elements, PGMs)包括 Ru、Rh、Pd、Os、Ir 和 Pt 6 种元素, 尤其 Pt、Pd 和 Rh 3 种金属具有优异的催化性能和特殊的理化性质, 在汽车催化剂、石油、化工、电子、首饰、投资、玻璃、制药等领域具有重要而不可取代的广泛应用<sup>[1]</sup>, 被称为“现代工业维生素”和“第一高科技金属”。

世界铂族金属矿产资源的分布极不均衡, 据美国地质调查局数据测算, 99%以上的 PGMs 集中在南非、俄罗斯、津巴布韦和美国等国家和地区; 而我国铂族金属矿产资源相当匮乏<sup>[2]</sup>, 2017 年统计远景储量仅为 365.3 t, 占世界总储量的 0.58%, 主要为多金属难处理复杂伴生矿。2009 年开始, 我国 PGMs 消费总量跃居世界第 1 位, 并呈逐年递增的趋势, 2019 年铂钯消费总量达到 165 t, 占世界消费量的 27%以上, 主要应用在汽车催化剂领域。我国汽车保有量连续多年位居世界首位, 国家统计局数据截止到 2020 年 6 月全国机动车保有量达到 3.6 亿辆, 随着大批机动车使用年限的到来, 将产生大量富含 PGMs 的废汽车尾气催化剂(spent automobile catalysts, SAC)二次资源。SAC 中铂族金属含量较矿产资源高数十倍、甚至成百上千倍, 并且成分相对单一, 被称为“运动着的优质城市铂族金属矿山”。

汽车尾气催化剂从 20 世纪 70 年代开始应用以来, 经历了铂钯氧化型催化剂、铂铑双金属型三效催化剂、

铂钯铑三金属型三效催化剂以及全钯型催化剂等阶段<sup>[3,4]</sup>。催化剂主要由载体、涂层、助剂和活性组分构成, 载体以堇青石陶瓷为主, 表面涂覆细微粒(50~200 μm)抗氧化  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 并掺杂稀土(CeO<sub>2</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)及过渡金属(ZrO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO、NiO、MnO<sub>2</sub>、CuO<sub>2</sub>)氧化物<sup>[5]</sup>, 以减少铂钯铑用量、增加催化活性。Pt、Pd、Rh 活性成分主要以 H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>、PdCl<sub>2</sub>、RhCl<sub>3</sub> 形式浸渍附着在载体表面, 通过还原得到粒径 2~5 nm 的金属粒子(含量 1000~3000 g/t), 协同催化净化<sup>[6]</sup>汽车尾气; 在催化剂长期高温使用过程中, 金属粒子渗透、涂层结构坍塌、金属氧化相变等作用使催化剂逐渐失效。根据我国汽车保有量推算, 现有汽车尾气催化剂中铂族金属含量最高可达千吨以上, 远远超过我国远景矿产储量。因此, 开展 SAC 二次资源综合处置, 实现 PGMs 高效回收利用, 对于解决我国铂族金属矿产资源严重短缺、缓解供求矛盾、促进多行业的可持续发展具有重大意义。

本文详细综述了世界铂族金属矿产情况, 分析了全球消费结构和二次资源回收现状, 重点阐述了 SAC 中回收 PGMs 的富集技术, 探讨了未来研究方向和发展趋势, 为铂族金属二次资源的回收利用提供一定的参考依据。

## 1 铂族金属资源及消费现状

收稿日期: 2020-09-10

基金项目: 国家重点实验室开放基金(GZSYS-KF-2020-008)

作者简介: 张福元, 男, 1979 年生, 博士, 教授, 安徽工业大学冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243032, E-mail: sanzhyf@163.com

### 1.1 铂族金属矿产概况

众所周知，全球的铂族金属资源主要集中在南非、俄罗斯、加拿大、津巴布韦和美国等国家，根据 USGS 统计，近五年世界年平均矿产铂、钯情况分别如图 1、图 2 所示。

由图 1 可知，2015 年至 2019 年全球年平均矿产铂为 185.62 t，仅南非年平均矿产铂就达 136.4 t，占全球产量的 73.48%，其次是俄罗斯、津巴布韦和加拿大，年平均产能分别为 22.16、14.3 和 8.90 t。可见，全球矿产铂主要集中在南非、俄罗斯和津巴布韦。

由图 2 可知，近五年全球年平均矿产钯为 216.95 t，较铂多 31.14 t，主要集中在俄罗斯和南非，年平均产量分别为 84.43、81.34 t，占全球产量的 38.90%、37.52%，其次是加拿大、美国和津巴布韦。

### 1.2 全球铂族金属供应情况

全球铂族金属供应主要来源于矿产资源，其次是二次资源，二次资源主要是废汽车尾气催化剂。根据国际铂金投资协会和 USGS 统计，近 5 年铂钯供应情况如图 3、图 4 所示。

由图 3 可知，2015 年全球铂供应量 242.3 t，近 4 年供应量均在 250 t 以上，2017 年最高达到 262.6 t；平均矿产量为 190.2 t，占总量的 75%左右，二次资源

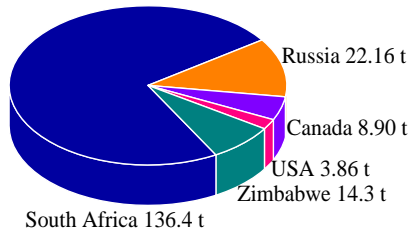


图 1 2015 至 2019 年全球年平均矿产铂情况

Fig.1 Global average annual mineral production platinum from 2015 to 2019

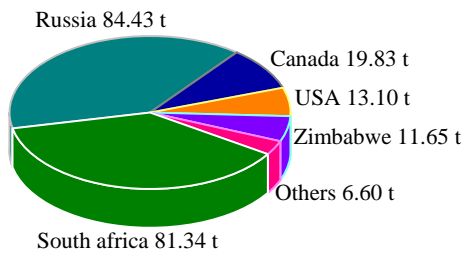


图 2 2015 至 2019 年全球年平均矿产钯情况

Fig.2 Global average annual mineral production palladium from 2015 to 2019

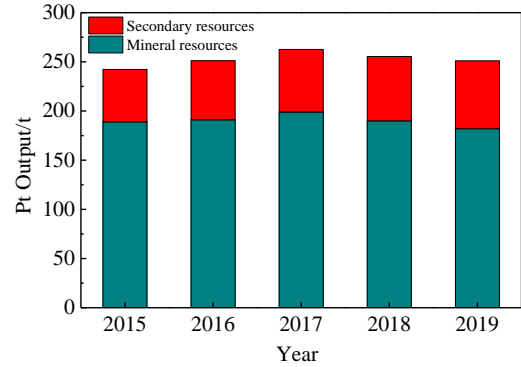


图 3 2015 至 2019 年全球年铂供给情况

Fig.3 Global average annual supply of platinum from 2015 to 2019

产量占 25%左右，并呈逐年递增的趋势，尤其 2019 年主要来自 SAC 二次资源产铂量高达 69 t。

由图 4 可知，近 5 年全球钯的供应量稳定在 287.5 t 以上，年平均供应量在 302.9 t、并呈逐年递增趋势，2018 年全球供应量最高为 317.2 t；平均矿产钯为 216.2 t，占比为 71.37%，呈逐年递减的趋势；平均二次资源供应钯占比为 28.63%，并呈逐年增加的趋势，尤其是 2019 年二次资源回收钯突破百吨，达到 104.2 t，占比增加到 33.16%；二次资源主要来自 SAC 和电子垃圾，从 SAC 中回收钯的金属量占二次资源回收总量的 85.5%。

全球的铂钯供应量中二次资源产量占比较大，主要来自汽车尾气催化剂领域，并呈逐年递增的趋势。由此可见，SAC 中 PMGs 的高效回收对于全球铂族金属产能提高和供应量增加具有重要意义。

### 1.3 铂族金属消费概况

铂族金属最重要的应用就是制造催化剂，如汽车尾气、石油化工、精细化工等催化剂领域，另外在首

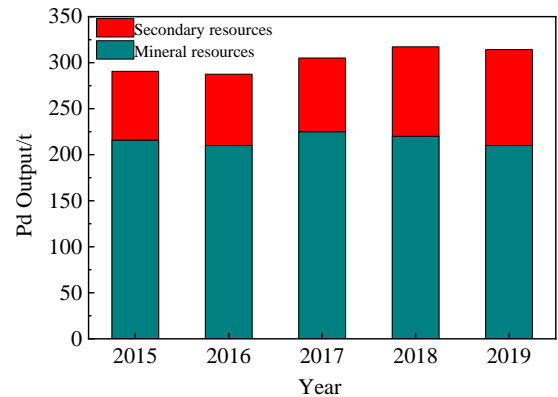


图 4 2015 至 2019 年全球年钯供给情况

Fig.4 Global average annual supply of palladium from 2015 to 2019

饰、投资、电子等领域也有重要的应用。根据国际铂金协会统计数据,2019 年全球铂钯应用领域情况如图 5、图 6 所示。

由图 5 可知,2019 年全球铂消费主要集中在汽车尾气催化剂和珠宝首饰领域,二者占比分别达到 37% 和 26%,合计为 63%;其次是投资、化工、玻璃、电子、石化和制药等领域,铂的消费领域比较广泛。由图 6 可知,2019 年全球钯的消费主要集中在汽车尾气催化剂领域,占比达到了 82.2%,其次是电子、化工、珠宝首饰和牙科等领域,消费领域相对比较集中。

## 2 湿法分离工艺

湿法工艺主要是选择合适的溶剂,将有价成分 Pt、Pd、Rh 溶解分离,再从浸出液中富集精炼 PGMs,或将贱金属载体溶解,有价成分 Pt、Pd、Rh 富集在浸出渣。堇青石型催化剂的主要成分是  $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ,其物理化学性质非常稳定、难溶于酸碱,在催化剂高温使用过程中,涂层表面的 Pt、Pd、Rh 纳米粒子在热扩散作用下向内层渗透、逐渐进入载体内部, $\gamma-Al_2O_3$  在高温下逐渐相变为更稳定的  $\alpha-Al_2O_3$  并包裹部分金属粒子,以及 Pd、Rh 缓慢氧化为异常稳定的

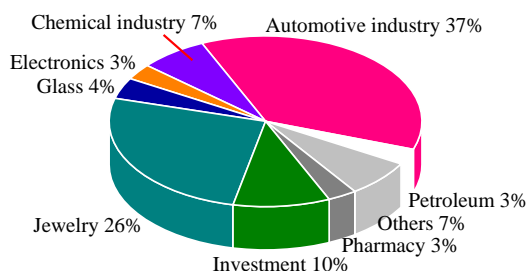


图 5 2019 年全球铂消费领域分布情况

Fig.5 Distribution of global platinum consumption in 2019

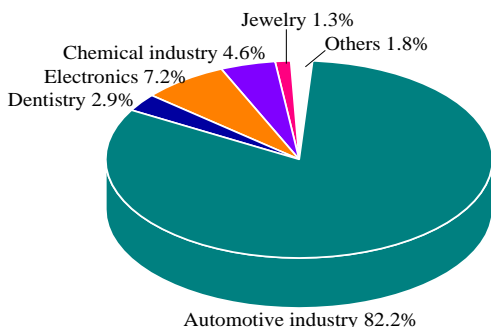


图 6 2019 年全球钯消费领域分布情况

Fig.6 Distribution of global palladium consumption in 2019

$PdO$ 、 $Rh_2O_3$ ,这些都是导致湿法分离效率低的主要因素,一般需要对催化剂进行预处理以提高浸出效果。湿法工艺根据浸出目标组分的不同,可分为有价成分浸出法和载体浸出法。

### 2.1 有价成分浸出法

有价成分浸出法根据浸出体系的不同,可分为酸性氧化浸出和碱性氧化浸出 2 大类。酸性氧化浸出的原理是基于 Pt、Pd、Rh 在酸性氯化体系中氧化形成稳定  $PtCl_6^{2-}$ 、 $PdCl_4^{2-}$ 、 $RhCl_6^{3-}$ 络合物,从催化剂载体上溶解分离后稳定存在水溶液中;碱性氧化浸出的原理<sup>[7]</sup>是基于 Pt、Pd、Rh 在碱性  $CN^-$ 体系中氧化形成稳定的  $Pt(CN)_4^{2-}$ 、 $Pd(CN)_4^{2-}$ 、 $Rh(CN)_6^{3-}$ 络合物,硅、镁、铝等贱金属氧化物不溶解,实现 PGMs 的单向分离。

#### 2.1.1 有价成分酸性氧化浸出

一般在 HCl 体系中加入  $HNO_3$ 、 $Cl_2$ 、 $NaClO$ 、 $NaClO_3$ 、 $H_2O_2$  等强氧化剂,使金属 Pt、Pd、Rh 氧化形成  $PtCl_6^{2-}$ 、 $PdCl_4^{2-}$ 、 $RhCl_6^{3-}$ 络合物进入溶液,实现有价成分的溶出分离。催化剂在高温使用过程中由于金属热扩散作用、氧化铝涂层相转变、有价成分的氧化及催化剂表面积碳等因素的影响,导致 PGMs 的浸出率降低,SAC 的预处理及强化浸出,对于提高 PGMs 浸出率至关重要。

##### (1) 催化剂直接酸性浸出

李耀威等<sup>[8]</sup>选用  $HCl-H_2SO_4-NaClO_3$  作浸出体系,将 SAC 磨至粒度  $\leq 74 \mu m$ (200 目),在液固比为 5:1、 $95^\circ C$  反应 2 h 的条件下,Pt、Pd、Rh 的浸出率分别达到 99%、97% 和 85%。吴鑫昌等<sup>[9]</sup>以 SAC 氯化浸出渣为原料,正交试验优化条件下 Pt、Pd、Rh 的浸出率分别达到 63.88%、16.92% 和 15.00%,PGMs 被氧化是导致浸出率低的重要原因。Kim 等<sup>[10-12]</sup>采用盐酸体系隔膜电解制备氯气,用于浸出 SAC 中的 PGMs,Pt、Rh 浸出效果理想,该工艺可消除氯气在运输和使用过程带来的安全隐患,为一种清洁友好型浸出方法。

Nogueira 等<sup>[13,14]</sup>提出在 HCl 介质中以  $Cu^{2+}$  作为氧化剂浸出 SAC 中的 PGMs,并对 Pd、Rh 的浸出进行了热力学分析,在 HCl 为 6 mol/L、 $Cu^{2+}$  为 0.3 mol/L、 $80^\circ C$  反应 4 h 的条件下,Pd、Rh 浸出率分别为 95%、86%,浸出反应表观活化能分别为  $(60.1 \pm 4.1)$ 、 $(44.3 \pm 7.3)$  kJ/mol,浸出过程受化学反应控制。Wei 等<sup>[15]</sup>对 SAC 样品进行了全面系统的微观表征,以明确 SAC 的物化性质,样品经机械活化后以  $H_2O_2$  作为氧化剂,PGMs 的总浸出率达到 93.42%。胡定益等<sup>[16]</sup>研究发现,SAC 中铑的氯化浸出遵循“未反应核缩减”模型,反应过程受化学反应控制, $E_a=66.719$  kJ/mol,主要影响因素  $H^+$  和  $Cl^-$  的反应级数分别为 0.779、

0.296, 铑的浸出动力学研究对工业实践具有一定的借鉴意义。

### (2) 催化剂预处理酸性浸出

催化剂长期使用过程表面覆盖的积碳和有机物, 对铂族金属颗粒造成一定的“包裹”, 阻碍浸出剂和金属粒子的接触, 从而降低金属浸出率; 同时, 活性炭对  $\text{PtCl}_6^{2-}$ 、 $\text{PdCl}_4^{2-}$ 、 $\text{RhCl}_6^{3-}$  络合物具有较强的吸附作用, 使进入溶液的 Pt、Pd、Rh 再吸附到载体表面, 也会影响金属的浸出效率。

王大维等<sup>[17]</sup>将 SAC 在 600 °C 焙烧 0.5 h 进行脱硫脱碳, 采用  $\text{NaHB}_4$  还原贵金属, 可将 Pt、Pd、Rh 的浸出率分别提高 5%、6.6% 和 6%, 达到 97.6%、98.22% 和 89.46%。陈帅等<sup>[18,19]</sup>研究了  $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$  预处理 SCA 对 Rh 浸出率的影响, 样品先经  $\text{O}_2$  氧化表面积碳和有机物, 再通入  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$  将  $\text{RhO}$  还原为单质, Rh 的浸出率可由 56% 提高到 82%。SAC 经  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2$ <sup>[20]</sup> 或单独  $\text{H}_2$ <sup>[21]</sup> 预处理后, 在  $\text{HCl}$  体系下 Pt、Pd、Rh 的氯化浸出率均达到 95% 以上。万婧等<sup>[22]</sup>详细考察了多种预处理工艺对 PGMs 浸出率的影响, 原料添加 1:1 的  $\text{NaHSO}_4$  在 300 °C 焙烧 3 h,  $\text{HCl}$  体系控电位 1.0~1.2 V、95 °C 氧化浸出 8 h, 浸出渣率为 49.30%, PGMs 浸出率均大于 95%。

### (3) 其他强化酸性浸出工艺

李权等<sup>[23]</sup>采用“双湿法”从堇青石和金属型汽车尾气催化剂中回收铂族金属和铈钴钨, 堇青石型催化剂直接常规酸性氧化浸出渣率为 59.4%, Pt、Pd、Rh 的浸出率分别为 91.20%、97.42%、71.99%; 浸出渣经过预处理-水浸分离铈钴钨-二次酸性氧化浸出, Pt、Pd、Rh 的浸出率分别增加到 98.12%、99.33%、90.79%, “双湿法”能够显著提高金属浸出率, 尤其是 Rh 的浸出率提高了 18.80%。Suoranta<sup>[24]</sup>在密闭容器中采用王水作为浸出剂, 在 15 min 内微波加热至 150~210 °C 并保温 10 min, Pt、Pd、Rh 的浸出率均在 90% 以上, 浸出渣中 Pt、Pd、Rh 含量分别为 113、23.3、13.5 g/t, 微波作为清洁热源, 加热催化剂过程有助于破坏矿物晶格结构、造成矿物间微颗粒破裂, 增大固液接触面积、缩短浸出反应时间, 是强化浸出过程和提高浸出效率的重要手段。

#### 2.1.2 有价成分碱性氧化浸出工艺

自 1887 年首次用氰化物从矿石中浸金之后, 氰化法在金银冶炼领域一直占有统治地位。氰化法的原理是在碱性介质中溶解氧的作用下, 氰化物络合溶解单质金、银, 形成热力学稳定的  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 、 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 。铂钯精矿由于伴生元素多, 矿物种类复杂, 矿物间的物化性质、粒度组成、嵌布特点等不同, 导致氰化过

程行为差异较大, 且贵液难于综合回收多种贵金属, 致使复杂铂族金属精矿氰化工艺无法工业生产。SAC 堇青石载体为高温烧结所得惰性物质, 成分相对简单、物相较为单一, 杂质基本不干扰氰化浸出过程, 在高温高压下可进行氰化浸出 PGMs, 主要发生如下氰化半反应:



20 世纪 90 年代, 国外有较多关于 SAC 高温高压氰化浸出 PGMs 的报道<sup>[25]</sup>, 基本都存在金属浸出率不高、浸出率不稳定和氰化物耗量大等问题。黄昆等<sup>[26,27]</sup>研究了催化剂的预处理和氰化条件对 Pt、Pd、Rh 浸出率的影响, 在催化剂粒度 74  $\mu\text{m}$  占 90%、液固比为 4:1、碱用量 10%、恒定体系总压 2.0 MPa、初始氧分压 1.0 MPa、160 °C 恒温 2 h 的优化条件下进行氧压碱浸预处理, 消除催化剂表面积碳、油污等有害物质, 打开载体对铂族金属的包裹, 1 kg 级实验 Pt、Pd、Rh 的氰化浸出率分别可达 98%、99%、96%。Naghavi 等人<sup>[28]</sup>研究了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$  废催化剂在三变量五水平下的氰化浸出动力学, 得出 Pt 和  $\text{CN}^-$  的反应级数分别为 3.62 和 0.192,  $E_a = 39.54 \text{ kJ/mol}$ , 氰化过程受表面化学反应控制。

由于氰化物有剧毒, 在氰化过程中存在较多安全隐患。Shin 等<sup>[29]</sup>采用连续式细菌累积氰化物, 浓度可达 6594.5 mg/L, 在催化剂粒度小于 150  $\mu\text{m}$ 、生物氰化液 1000 mg/L、150 °C 下加压氰化浸出, Pt、Pd 和 Rh 浸出率分别达到 92.1%、99.5% 和 96.5%。Karim 等人<sup>[30]</sup>提出超声波辅助硝酸预处理 SAC, 室温细菌氰化浸出 PGMs 新工艺, 采用荧光假单胞菌在 pH=9、矿浆浓度为 1% 的条件下进行两步氰化, Pt、Pd 和 Rh 的浸出率为 38%、44% 和 91%, 采用巨型芽孢杆菌在相同条件下 Pt、Pd 和 Rh 的浸出率分别 35%、41% 和 82%。生物制氰工艺浸出 SAC 中的 PGMs, 浸出率虽略逊于  $\text{NaCN}$  溶液, 但为催化剂绿色清洁氰化浸出 PGMs 提供了一个新的方向。

综上所述, 强化氰化工艺能够从 SAC 中选择性浸出 PGMs, 并具有工艺流程短、物料适应性强、浸出液成分相对简单等优势; 但高温(160 °C)高压(2.0 MPa)使用剧毒氰化钠, 存在重大危险源, 载体对 PGMs 的包裹使得金属浸出率有待提高。该工艺在技术、经济和环保等方面存在的问题, 是未能工业化的主要原因。

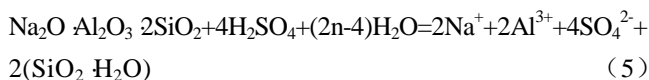
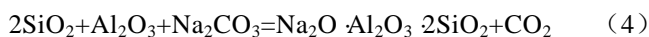
## 2.2 载体物相重构浸出法

$\text{Al}_2\text{O}_3$  为两性物质可以溶于强酸或强碱,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  型废催化剂可以通过硫酸强化浸出<sup>[31]</sup>或焙烧浸出工

艺<sup>[32,33]</sup>分离载体, 贵金属富集在浸出渣或酸性氯化浸出液中。堇青石(2MgO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub>或2FeO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub>)载体的性质极其稳定, 常规酸溶或碱浸手段均难于破坏其结构, 通过焙烧、加压浸出<sup>[27]</sup>等手段可对堇青石物相进行重构, 使其转变为溶于常规浸出剂的物相, 通过湿法分离载体、富集 PGMs, 同时能够打开载体对 PGMs 颗粒的包裹。

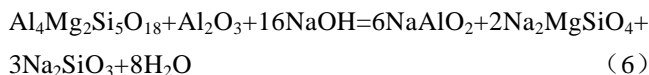
### 2.2.1 碱性焙烧物相重构——浸出工艺

闫丽等<sup>[34]</sup>针对 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主要成分的贵金属耐火砖磨料, 采用 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 焙烧工艺, 在灰碱比为 1:0.4 或 1:0.6、900 °C 焙烧 2 h, 将氧化物转化为可酸溶的霞石(NaAlSiO<sub>4</sub>), 熟料在室温下采用 25% 的硫酸浸出, 渣率仅为 8.8%, 贵金属得到有效富集。闫丽<sup>[35,36]</sup>采用碱式焙烧-酸溶工艺对 SAC 进行溶解富集, 优化条件下(碱料比 0.8、温度 800 °C、焙烧时间 2 h)焙烧-酸溶处理后, 催化剂总失重 90.0%, 贵金属富集近 10 倍, 含量达到 1.42%。主要反应如下:



丁龙等<sup>[37]</sup>针对堇青石型汽车尾气催化剂, 首先采用 5% 的 HF 在 80 °C 预处理 2 h, 使堇青石载体相转变为 MgAlF<sub>5</sub>·1.5H<sub>2</sub>O, 该过程有 17.59% 的 Pd 和 18.95% 的 Rh 溶解, 浸出渣在空气中 850 °C 煅烧 2 h, MgAlF<sub>5</sub>·1.5H<sub>2</sub>O 转变为 MgF<sub>2</sub> 和 Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 煅烧渣使用 300 g/L NaOH 在 210 °C、L/S=8/1 条件下加压碱浸, Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成可溶于碱的 NaAlO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 铂族金属单向富集在碱浸渣中, Pt、Pd、Rh 富集率可分别达到 310%、242%、240%。

Trinh 等<sup>[38]</sup>通过 NaOH 碱性焙烧-湿法浸出工艺对 SAC 中 PGMs、Ce、Al、Mg 等全元素进行回收, 在 NaOH 与样品质量比为 1:1、600 °C 焙烧 30 min, 堇青石和 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 物相完全消失, 焙烧过程受扩散控制影响, E<sub>a(roasting)</sub>=6.4 kJ/mol, 该过程主要发生如下反应:



焙烧渣在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度为 1.0 mol/L, 90 °C 浸出 1 h, Mg、Al 的浸出率均大于 95%, Al 的浸出受混合控制、E<sub>a(Al-leaching)</sub>=20.3 kJ/mol, Mg 的浸出受扩散控制、E<sub>a(Mg-leaching)</sub>=8.9 kJ/mol, 酸浸过程溶解的 PGMs (Pt 含量=6%, Pd、Rh 含量大于 23%) 采用铝粉置换, 近 100% 富集在酸浸渣, 通过碱性焙烧物相重构-酸浸分离 Al、Mg、Ce 等杂质, 富集渣酸性氯化浸出分离精炼 Pt、Pd、Rh, 实现了 SAC 全元素回收。

### 2.2.2 微波焙烧物相重构—浸出工艺

微波焙烧区别于传统焙烧加热方式, 可以直接从矿石内部选择性快速加热, 在微波能与矿物作用产生热效应的同时, 还会激发化学效应、极化效应和磁效应等有益作用, 使矿物颗粒间产生应力裂纹和细微孔隙, 并可造成矿物颗粒不同程度的破裂、露出较多新鲜矿面, 有利于加强传热传质, 增加反应速率, 减小试剂消耗, 显著提高浸出效果。

陈安然等<sup>[39]</sup>针对催化剂中铑浸出率偏低的难题, 采用微波焙烧酸浸渣进行物相重构, 可使堇青石结构遭到很大破坏, 颗粒表面出现大量裂纹, Rh 得到充分暴露, 在 600 °C 焙烧 1 h 可使铑的浸出率达到 99.79%。Wang 等<sup>[40]</sup>采用微波加热在 773 K 焙烧 SAC 1 h, 可使 Pd、Rh 的浸出率显著提高到 99.74% 和 94.79%。Chen 等<sup>[41]</sup>采用曲面相应法优化了微波焙烧提取钯铑的工艺参数, 在优化条件下 Pd、Rh 的浸出率分别达到 99.33%、95.48%。Spooren 等<sup>[42]</sup>以微波为热源, 添加 NaClO<sub>3</sub> 和 NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 对 SAC 进行硫酸化焙烧, 使堇青石或稀土氧化物形成硫酸盐, 焙烧渣在微波辅助加热下采用 1 mol/L 的盐酸浸出, Pt、Pd 的浸出率分别达到(85±5)%、(96±1)%, Rh 浸出率>96%。

微波焙烧物相重构及微波辅助浸出, 能够显著强化过程控制、降低能耗、提高效率, 是催化剂高效、清洁处理工艺的重要发展方向, 提高样品处理量和降低设备成本是微波技术工业化推广的重要前提。

## 3 火法富集工艺

二次资源的火法熔炼富集原理与冶炼矿产资源基本相同, 熔炼过程配入熔剂和捕集剂, 在高温下发生复杂多相物理化学反应, 不同性质和价值的组分物相重组, 硅、镁、钙、铝、铁等贱金属氧化物形成铝硅酸盐熔渣, 贵金属富集在金属相或铈相。火法工艺具有物料适应范围广、工艺流程简单、处理能力强、无废水等优点, 但同样存在耗能高、生产周期长、尾气和炉渣处理困难等缺陷。火法工艺主要有高温氯化挥发法和金属捕集法, 金属捕集剂以铜、铁、铅、铈为主。

### 3.1 火法氯化挥发法

火法氯化挥发法是基于铂族金属或载体能够选择性氯化形成易挥发的氯化物, 根据贵贱金属与不同氯化剂的反应性能、反应动力学和生成氯化物稳定性的差异, 实现贵贱金属氯化分离。将废催化剂与氯盐(NaCl、KCl、CaCl<sub>2</sub>)充分混合, 或用盐水浸泡催化剂后再烘干, 在低温密闭下通入少量 Cl<sub>2</sub> 和 CO<sup>[43]</sup>使 PGMs 氯化, 再升高温度维持氯化气氛实现 PGMs 氯化物的挥发, 烟气经吸收后成为富含 PGMs 的贵液。在氯化焙烧过程添加 SiO<sub>2</sub><sup>[44]</sup>可使钙固定为 CaSiO<sub>3</sub>, 能

够显著提高 Pd 的挥发效率(93±5)%。火法氯化挥发法具有工艺简单、辅料廉价的优点，但高温氯化物对设备腐蚀性极强、尾气含有毒性气体(光气)、并产生大量盐类副产物。该工艺流程如图 7 所示。

### 3.2 金属捕集法

金属捕集法是在捕集剂存在下高温熔炼催化剂，金属捕集 PGMs、载体进行造渣，利用金属与熔渣性质的差异实现分离富集。国外二次资源回收企业大多采用火法富集 PGMs，如比利时 Umicore 艾萨炉熔炼铜捕集、美国 MultimetcoInc 电弧炉熔炼铜捕集、日本中田和英国 Jonson-Matthey 等离子体熔炼铁捕集等等。

#### 3.2.1 铜捕集

铜捕集贵金属在有色冶炼行业早已是不争的事实，铜精矿中微量的贵金属最终基本都富集在阳极泥中，阳极泥成为回收 Au、Ag、Pt 和 Pd 的重要原料。火法熔炼铜捕集一般在电炉或电弧炉中进行，将捕集剂 (Cu、CuO、CuCO<sub>4</sub> 或线路板等含铜物料) 与废催化剂、造渣剂 (SiO<sub>2</sub>、CaO、氧化铁) 和焦炭粉充分混合，在高温下还原熔炼得到富含贵金属的铜合金和熔炼渣，具体流程如图 8 所示。

比利时 Umicore 的 Hoboken 工厂<sup>[45]</sup>是世界上最大的贵金属回收精炼基地之一，基于铜、铅火法熔炼捕集贵金属，采用艾萨炉炼铜和鼓风炉炼铅联合工艺，处理工业废渣、电子线路板、废催化剂等二次资源，从铜阳极泥中回收 Ag、Au、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru 等 7 种贵金属，共计综合回收有价元素达到 17 种之多。

针对火法熔炼铜捕集 PGMs 过程机理，Kolliopoulos 等<sup>[46]</sup>提出高温下 (1450~1600 °C) “润湿”和“沉降” 2 种贵金属捕集机理，润湿过程是 PGMs 微颗粒被铜液润湿，形成吸附 PGMs 的 Cu-PGMs 合金，沉降到坩埚底部达到润湿捕集；固体 PGMs 微颗粒依靠自身重力进行沉降，与铜液形成固溶体富集在坩埚底部为沉降捕集过程，比重较大的 Pt 主要是通过沉降

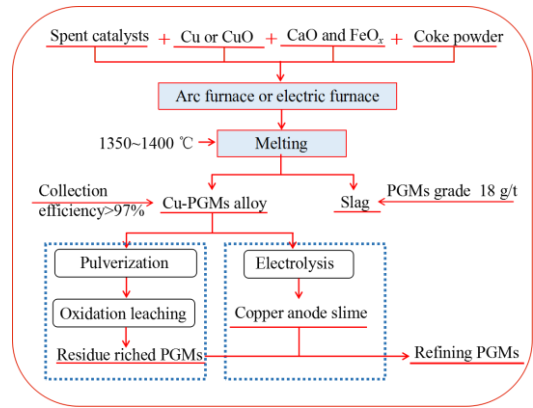


图 8 火法熔炼铜捕集贵金属流程图

Fig.8 Flow sheet of copper capture of PGMs by pyrometallurgy

过程(88%)被铜捕集,Pd 和 Rh 是 2 种过程的协同作用,并以沉降过程为主(66%Pd、57%Rh)。Benson 等<sup>[47]</sup>针对 Johson-Matthey 工艺铜、铁捕集铂族金属过程指出,PMGs 颗粒粒度在 1~20 nm,需要依靠熔炼作用促使颗粒长大到 200 μm,才能依靠重力作用富集在贱金属熔体中,铜捕集机理主要是 PMGs 微颗粒被铜液滴润湿集聚,随贱金属液滴沉降得到富集。

Zhang 等<sup>[48]</sup>认为铜捕集 SCA 中的钯,主要依靠金属相和渣相比重差实现,捕集过程第 1 步为 Pd 的迁移,第 2 步是 Pd 取代铜原子进入铜晶格形成 Cu-Pd 合金,选择 CaO、SiO<sub>2</sub> 进行熔炼造渣,在 1350 °C 熔炼优化条件下 Pd 的捕集率达到 97%。赵家春等<sup>[49,50]</sup>采用铜捕集从 SAC 中回收铂族金属,在 CaO/SiO<sub>2</sub>=1.05, CuO 配比 35%~40%,还原剂配比 6%,1400 °C 熔炼 5 h 的优化条件下, Pt、Pd 和 Rh 回收率分别为 98.2%、99.2%和 97.6%,认为捕集机理是铜与 Pt、Pd、Rh 形成连续固溶合金。采用废旧线路板<sup>[51]</sup>或废手机线路板<sup>[52]</sup>为辅助原料,利用线路板中的 Cu、Sn 等元素作为捕集剂,与 SAC 熔炼后 Au、Ag、Pt、Pd、Rh 等贵金属富集在 Cu 合金相,熔渣组成为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO(16.8%-28.2%-45.0%-10.0%)时,Au、Pt、Pd 的回收率分别为 99.0%、98.5%、98.0%,熔渣组成为 SiO<sub>2</sub>-CaO-FeO (32%-22%-15%)时,贵金属捕集率在 95% 以上。

铜捕集法在西方多国应用较成熟,具有工艺简单、捕集效果好、可嫁接铜冶炼厂等优势,但贵金属一般需要从铜阳极泥分离精炼,存在工艺流程较长、贵金属积压严重、生产周期长,以及铜冶炼处理催化剂经济效益无法评估等不足。

#### 3.2.2 铁捕集

铁捕集的理论依据是铂族金属为Ⅷ族铁系元素、

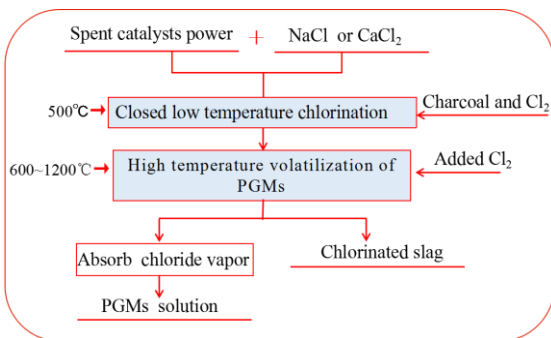


图 7 氯化挥发工艺流程图

Fig.7 Flow sheet of recovery of PGMs by chlorination treatments

具有较强的亲铁性，自然界中存在较多铂族金属与铁的共生矿，铁矿物为贵金属的重要载体，并且高温下金属铁和铂族金属易形成连续固溶体。催化剂配入金属铁或铁化合物，在高温下采用等离子电弧炉进行还原熔炼，由于设备精密、造价昂贵、技术封锁等原因，该工艺首先在美国 MultimetcoInc、日本 Tanaka、英国 Jonson- Matthey、德国 Basf、捷克 Safina 等公司得到工业应用，2012 年贵研资源（易门）有限公司引进等离子熔炼炉进行铁捕集贵金属研究。铁捕集的工艺流程如图 9 所示。

Benson 等<sup>[53]</sup>根据计算流体力学模型对 Jonnson-Matthey 铁捕集 PGMs 工艺进行了机理研究，基于纳米模型（粒子迁移或捕集）与扩散控制传质模型计算得出，催化剂上 PGMs 粒径为 10~15 nm，由于粒径太小而无法沉降富集，只有粒径大于 200 μm 时才能通过重力沉降实现富集；由于 PGMs 对金属铁具有特殊的亲和力，分散在熔体中粒径大小不一的金属铁通过吸附-集聚-沉降实现贵金属的捕集，过程实质是金属铁和 PGMs 形成合金，铁液滴最佳捕集直径为 0.1~0.3 mm。

李勇等<sup>[54]</sup>采用火法熔炼技术对 SAC 中的 PGMs 进行熔炼富集，在捕集剂 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 用量为物料的 20%、焦炭用量 9%、CaO 用量 40%、1450 °C 反应 4 h，Pt、Pd、Rh 的综合回收率可达到 97% 以上，熔炼合金 Fe-PGMs 的主要成分是单质铁，含量为 91%~93%，PGMs 含量在 4%~5%。贺小塘<sup>[55]</sup>采用进口等离子熔炼炉对 214.91 t 废催化剂分 24 批进行铁捕集熔炼，以 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 为捕集剂、焦炭为还原剂、1500~1600 °C 进行工业化探索，Pt、Pd 回收率达到 98%，Rh 回收率达到 97% 以上，熔渣中 PGMs 总量在 10.9~12.9 g/t。等离子熔炼铁捕集铂族金属具有环境友好、金属回收率高、物料适应性广等优点，在生产中存在耗材需求量大、

进口配件价格昂贵、供货周期长等因素制约等离子熔炼系统的正常运行；另外，在熔炼过程中 SiO<sub>2</sub> 易被还原为单质硅，与金属铁形成难溶于酸碱的高硅铁，影响后续铁的分选。

为了降低熔炼温度、避免高硅铁合金的形成，范兴祥<sup>[56]</sup>和董海刚等人<sup>[57]</sup>采用制备还原铁粉的工艺，利用固相还原铁捕集铂族金属，在铁精矿与铂族金属二次物料质量比为 1.5:1、还原剂 9%、添加剂 10%，1220 °C 下还原 6 h，产物通过磨-选工艺获得富含 PGMs 的铁合金，Pt、Pd 和 Rh 回收率分别为 98.6%、91.7% 和 97.6%，并指出捕集机理为还原过程中微量 PGMs 优先转化为原子态或原子团簇，与新生金属 Fe 中自由电子键合在一起，形成富含 PGMs 的铁合金，脉石中残留的铂族金属原子，在热扩散作用力的推动下进入合金相，该工艺显著降低了铁捕集的还原温度。

Ding 等<sup>[58]</sup>根据渣型设计原则，以低熔点 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub> 和硼砂为熔剂，采用中频炉在 1300~1400 °C 实现液态铁捕集铂族金属，温度较等离子熔炼有大幅降低，并且可以避免高硅铁的形成，优化条件下 50 kg 级放大实验渣相中 PGMs 总含量低于 10 g/t，金属捕集率高于 99%，推测 Fe 捕集 PGMs 过程主要由铂族金属化合物还原为单质、熔融的铁微球捕集 PGMs 和铁微球聚集沉降形成合金相等过程组成。日本学者<sup>[59]</sup>采用氯化铁蒸发工艺铁捕集 PGMs，理论依据是 FeCl<sub>2</sub> 和 FeCl<sub>3</sub> 具有较低的蒸气压，FeCl<sub>2</sub> 在 927 °C 时热分解歧化反应为新生态单质铁和 FeCl<sub>3</sub>，新生态单质铁与 PGMs 形成金属间化合物 (FePt、γ<sub>2</sub>-FePd<sub>3</sub>、α-(Fe, Rh)、γ-Fe<sub>3</sub>Rh<sub>7</sub>)，通过磁选分离得到富含铂族金属的铁合金，铂钯的回收率大于 98%、铑的回收率为 100%，该工艺类似固相铁还原，更显著地降低了反应温度。

### 3.2.3 铅捕集

金属铅是贵金属良好的捕集剂，古老而经典的“铅试金”法，具有取样代表性好、样品适应范围广和贵金属富集效果好等其他方法无法比拟的优势，在贵金属检测领域一直占有主导地位。如铜阳极泥中铂钯的测定<sup>[60]</sup>，以铅为捕集剂在 1100 °C 熔炼富集。为了减少铅扣灰吹过程带来的贵金属损失，可用 Ag 作 Au、Pt、Pd 保护剂，Au 作 Rh 保护剂<sup>[61]</sup>。管有祥等<sup>[62]</sup>以 Au 作为保护剂加入量为 20~40 mg、硅酸度为 1.0、1130 °C 铅试金熔炼 50~60 min，可完全富集 SAC 中 500 μg 的铂钯铑。诸堃等<sup>[63,64]</sup>以银为保护剂，铅试金熔炼富集 10 g 地球化学样品中的 Pt 和 Pd，并将铅扣减少到 10 g 左右，铂钯的加标回收率分别为 94.0%~103.3%、92.5%~106.8%。倪文山等<sup>[65,66]</sup>在 1080~1100 °C 采用铅试金熔炼捕集矿石样品中铂族金属，可将 Pt、Pd、Rh、

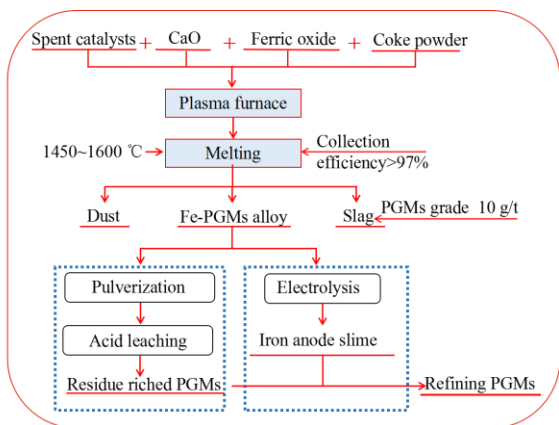


图 9 火法熔炼铁捕集铂族金属流程图

Fig.9 Flow sheet of iron capture of PGMs by pyrometallurgy

Ir 富集在 3~5 mg 的铅粒中。Compernelle<sup>[67]</sup>以铅作为 SAC 中 PGMs 捕集剂,采用激光刻蚀等离子体光谱仪直接测定铅扣中 Pt、Pd 和 Rh,将检测精确度提高了 5%。铅捕集铂族金属具有工艺成熟、熔炼温度低、捕集效率高等优点,但铅作为第 1 类污染物,易氧化挥发污染环境,鲜有独立熔炼 SAC 的工业应用。

### 3.2.4 铊捕集

有色冶金长期实践表明,原料中微量的贵金属在火法熔炼过程中几乎全部富集在铊相或金属相。陈景<sup>[68]</sup>指出捕集作用的发生主要是由于渣相和金属相在化学键合方式、粘度、密度和表面张力等方面具有较大差异,贵金属原子进入金属相可降低体系自由能,而铊具有类金属的性质,故对贵金属具有良好的捕集作用,如全球 95% 的铂族金属伴生在铜镍硫化矿中,我国金川铜镍硫化矿为世界第 3 大硫化铜镍伴生铂族金属矿。铊捕集主要有镍铊捕集和铁铊捕集,镍铊捕集后可进入镍系统分离精炼铂族金属。

国内外关于镍铊捕集贵金属用于分析检测的报道较多,主要集中在地球化学矿样和催化剂样品的检测。Ni 等<sup>[69]</sup>在 1050 °C 造镍铊捕集矿石样品中的 Pt、Pd、Ru、Rh 和 Ir, Sun 等<sup>[70]</sup>改进镍铊试金方法,采用铁镍铊作为捕集剂,能够明显提高 Ru、Rh、Pd、Os、Ir 和 Pt 的检出限,赵令浩等<sup>[71]</sup>以贵金属标准样品和矿石标准物质为原料合成镍铊试金扣,利用真空重熔技术制备含铂族金属硫化物微区分析标准样品。游刚等<sup>[72]</sup>研究镍铊捕集 SAC 中的 PGMs,在配料硅酸度为 3.5、0.88 g 镍、0.98 g 硫、1.33 g 碳酸钠、2.67 g 硼砂 1050 °C 熔炼 30 min 的优化条件下, Pt、Pd 和 Rh 的检测回收率分别为 99.50%、98.07% 和 98.99%。Morcali 等<sup>[73,74]</sup>通过镍铊试金捕集混合废催化剂中的铂族金属,优化配料条件下 975 °C 熔炼 90 min, Pt、Pd 和 Rh 的检测回收率大于 99.0%。Morcali<sup>[75]</sup>采用铁铊捕集废催化剂中的 PGMs, 50 g 废催化剂、150 g 溶剂(NaO:B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1:0.72)、10 g FeS<sub>2</sub>, 在 950 °C 熔炼 75 min, PGMs 可以富集 6 倍, Pt、Pd 和 Rh 的回收率分别为 99%、99% 和 97%。

铊熔炼捕集贵金属的回收率较高,可与铜镍冶炼相结合、易工业化实践,比较适合大型铜镍冶炼企业应用,但是从铜镍铊中回收铂族金属流程长、工艺复杂,不适合新建小型企业。

### 3.2.5 铋捕集

为了降低火法熔炼捕集温度减少能耗、增加捕集效果提高金属直收率、缩短工艺流程提高回收效率、减少重金属污染实现绿色冶金,张福元等<sup>[76,77]</sup>基于火试金原理率先提出火法熔炼铋捕集 SAC 中 PGMs 新工

艺,并成功应用于 Pt、Pd、Rh 的分析检测<sup>[78,79]</sup>,工艺流程如图 10 所示。

自然界中广泛存在铋与铂族金属的伴生矿物,如铋碲铋矿(Pd(TeBi)<sub>2</sub>)、铋碲铂矿(Pt(TeBi)<sub>2</sub>)、铋碲镍钨矿(PdBi)(TeBi)<sub>2</sub>、单斜铋钨(PdBi<sub>2</sub>);铋与铂族金属易形成金属间化合物,如 Bi-Pd 二元系存在 PdBi<sub>2</sub>、PdBi、Pd<sub>2</sub>Bi 等化合物, Bi-Pt 二元系存在 PtBi<sub>2</sub>、Pt<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub>、PtBi 等化合物, Bi-Rh 二元系存在 RhBi<sub>4</sub>、RhBi<sub>2</sub>、RhBi 等化合物<sup>[80]</sup>,铂族金属具有明显亲铋性。

铋为第 V 主族第 6 周期非放射性原子序数最大的金属元素,密度为 9.808 g/cm<sup>3</sup>,仅次于铅(11.34 g/cm<sup>3</sup>),较铜、铁、铊的比重都要大;金属铋熔点仅为 271.3 °C,在所有捕集剂中熔点最低。选取 Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 渣型,开发了火法熔炼铋捕集废汽车尾气催化剂中铂族金属新工艺,研究了熔渣碱度、金属铋质量、熔炼温度、捕集时间和硅硼质量比等因素对 Pd、Pt、Rh 捕集行为的影响,在熔渣碱度 0.71、金属铋 1.9 g、硅硼质量比 0.94:1、1100 °C 熔炼 10 min 的优化条件下,熔渣易分离、贵铋表面光滑, Pd、Pt、Rh 的回收率分别为 98.90%、95.02%、97.00%,熔渣经 2 次熔炼后, Pd、Pt、Rh 的总回收率均大于 99%,熔渣 PGMs 含量 < 1 g/t;熔炼过程中 Pd、Pt、Rh 优先贱金属氧化物被还原,以原子态或原子团簇形态与金属 Bi 键合,可形成 α-Bi<sub>2</sub>Pd、Bi<sub>2</sub>Pt、Bi<sub>4</sub>Rh 等二元金属间化合物,实现金属铋对 Pd、Pt、Rh 的良好捕集。

液相金属铋的原子配位数较固相增加,具有“热缩冷胀”特殊性质,使液相铋的比重增加、有利于金属沉降,熔体冷却时金属铋体积膨胀、渣相体积收缩,有利于两相分离;金属铋脆性好、易粉碎,可通过酸溶、

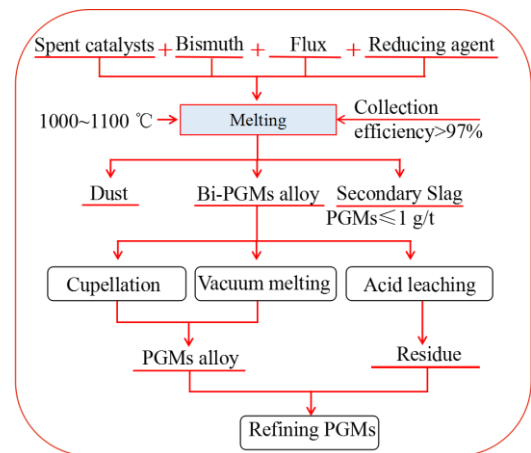


图 10 火法熔炼铋捕集铂族金属流程图

Fig.10 Flow sheet of bismuth capture of PGMs by pyrometallurgy



灰吹或真空熔炼等工艺分离贵铋；铋区别于其他捕集剂最大的优势是铋为“绿色金属”，其化合物无毒、熔炼过程不存在重金属污染。火法熔炼铋捕集铂族金属工艺的成功开发，为废汽车催化剂综合回收铂族金属提出了一个全新的思路。

## 4 结果与展望

废汽车尾气催化剂作为重要的铂族金属二次资源，产量将愈来愈多，高效综合处置是解决我国 PMGs 供求矛盾的重要途径；国家环保立法的收紧和管理监督的加强，大力促进了区域 SAC 收集、储运的正规化发展，以及处置技术的进步。针对目前国内外湿法和火法回收技术的研究进展，本文主要结论和建议如下：

(1) SAC 直接湿法回收 PGMs 具有工艺流程短、效率高、投资少等优势，但金属回收率不稳定、尤其是 Rh 的浸出率偏低，增加预处理工序能够提高金属的浸出，但工艺的普适性有待实践验证，湿法同时存在废水废渣环境污染，难于规模化、自动化连续生产等问题。

(2) 火法工艺具有效率高、处理量大、易规模化生产等优势，金属铁最廉价且捕集效率高，但熔炼温度高、导致冶炼能耗大，铅捕集可氧化吹炼高度富集铂族金属，但铅毒性大、易造成环境污染，镍铈和铜捕集无法火法分离捕集剂，湿法分离铜镍的工艺复杂、流程较长。

(3) 根据我国具有铜、镍火法冶炼规模的巨大优势，可利用大型铜、镍冶炼厂现有贵金属精炼车间，首先湿法浸出 SAC 中绝大多数的 PMGs，在现有贵金属系统精炼回收 Pt、Pd 和 Rh，浸出渣可投入火法熔炼系统，在阳极泥中综合回收剩余的 PGMs，可省去新建项目、快速高效的回收铂族金属。

(4) 金属铋“绿色无毒”，低温熔炼对 PGMs 具有良好捕集效果，铋的价格较镍、铜低并可循环利用，具有显著的环保和成本优势，可进一步优化铋熔炼捕集的工艺参数，开发铋捕集 PGMs 的高效集成装备，完善工程化的处置技术，铋熔炼捕集铂族金属有望成为具环保和成本优势的绿色高效新工艺。

### 参考文献 References

- [1] Chaudhari N K, Joo J, Kwon H *et al.* *Nano Research*[J], 2018, 11(12): 6111
- [2] Ma Teng(马腾), Zhang Wanyi(张万益), Jia Delong(嘉德龙). *Conservation and Utilization of Mineral Resources*(矿产保护与利用)[J], 2019, 39(5): 90
- [3] Kang Xinting(康新婷), Tang Huiping(汤慧萍), Zhang Jian(张健) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(S2): 442
- [4] Zheng Yurong(郑玉荣), Wu Xinnian(吴新年), Luo Xiaoling(罗晓玲) *et al.* *Gold Science and Technology*(黄金科学技术)[J], 2014, 22(2): 70
- [5] Li L C, Zhang N Q, Wu R *et al.* *ACS Applied Material & Interfaces*[J], 2020, 12: 10 350
- [6] Chen Y S, Deng J, Fan J *et al.* *Environmental Science and Pollution Research*[J], 2019, 26: 26 071
- [7] Huang Kun(黄昆), Chen Jing(陈景). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2004, 40(3): 270
- [8] Li Yaowei(李耀威), Qi Xidui(戚锡堆). *Journal of South China Normal University, Natural Science Edition*(华南师范大学学报, 自然科学版)[J], 2008 (2): 84
- [9] Wu Xinchang(吴鑫昌), Liu Yuan(刘源), Wu Guoyuan(吴国元) *et al.* *Journal of Yunnan University, Natural Science Edition*(云南大学学报, 自然科学版)[J], 2018, 40(6): 1201
- [10] Upadhyay A K, Lee J, Kim E *et al.* *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*[J], 2013, 88(11): 1991
- [11] Kim M, Lee J, Park S *et al.* *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*[J], 2013, 88(7): 1212
- [12] Kim M, Park S, Lee J *et al.* *Hydrometallurgy*[J], 2016, 159: 19
- [13] Nogueira C A, Paiva A P, Oliveira P C *et al.* *Journal of Hazardous Materials*[J], 2014, 278: 82
- [14] Nogueira C A, Paiva A P, Costac M C *et al.* *Environmental Technology*[J], 2020, 41(18): 2293
- [15] Wei X, Liu C W, Cao H B *et al.* *Journal of Cleaner Production*[J], 2019, 239: 118 031
- [16] Hu Dingyi(胡定益), Yu Jianmin(余建民), You Gang(游刚) *et al.* *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2016, 40(2): 143
- [17] Wang Dawei(王大维), Li Yansong(李岩松), Jiang Bingnan(姜炳南). *Non-ferrous Mining and Metallurgy*(有色矿冶)[J], 2012, 28(1): 24
- [18] Chen S, Shen S B, Cheng Y *et al.* *Hydrometallurgy*[J], 2014, 144-145: 69
- [19] Chen Shuai(陈帅), Cheng Yao(程垚), Zhang Jiantao(张建涛) *et al.* *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*(有色金属(冶炼部分))[J], 2014(4): 42
- [20] Li Lujun(李陆俊), Shen Shaobo(沈少波), Luo Kun(罗坤) *et al.* *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2016, 44(1): 15
- [21] Jimenez de A D, Pinedo R, Ruiz D L I *et al.* *Minerals Engineering*[J], 2011, 24(6): 505
- [22] Wan Jing(万婧), Yu Jianmin(余建民), Bi Xiangguang(毕向光) *et al.* *Non-ferrous Metals(Extractive Metallurgy)*(有色金属(冶炼部分))[J], 2014(4): 42

- 属(冶炼部分)[J], 2015(4): 28
- [23] Li Quan(李 权), Yu Jianmin(余建民), Sha Jiao(沙 娇) *et al. Precious Metals(贵金属)*[J], 2015, 36(3): 1
- [24] Suoranta T, Zugazua O, Niemelä M *et al. Hydrometallurgy*[J], 2015, 154: 56
- [25] Jha M K, Lee J, Kim M *et al. Hydrometallurgy*[J], 2013, 133: 23
- [26] Huang Kun(黄 昆), Chen Jing(陈 景). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2003, 13(6): 1559
- [27] Huang Kun(黄 昆), Chen Jing(陈 景), Chen Yiran(陈奕然) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2006, 16(2): 363
- [28] Naghavi Z, Ghoreishi S M, Rahimi A *et al. International Journal of Chemical Reactor Engineering*[J], 2015, 14(1): 143
- [29] Shin D, Park J, Jeong J *et al. Hydrometallurgy*[J], 2015, 158: 10
- [30] Karim S, Ting Y. *Journal of Cleaner Production*[J], 2020, 255: 120 199
- [31] Zhao Yu(赵 雨), Wang Huan(王 欢), He Xiaotang(贺小塘) *et al. Precious Metals(贵金属)*[J], 2016, 37(2): 37
- [32] Dong Haigang(董海刚), Zhao Jiachun(赵家春), Yang Haiqiong(杨海琼) *et al. Precious Metals(贵金属)*[J], 2014, 35(S1): 23
- [33] Luo Jun(罗 君), Li Qian(李 骞), Dong Haigang(董海刚) *et al. Journal of Kunming University of Science and Technology, Natural Science Edition(昆明理工大学学报, 自然科学版)*[J], 2019, 44(4): 11
- [34] Yan Li(闫 丽), Wang Haibei(王海北), Qu Zhiping(曲志平). *China Resources Comprehensive Utilization(中国资源综合利用)*[J], 2011, 29(1): 27
- [35] Qu Zhiping(曲志平), Wang Guanghui(王光辉), Yan Li(闫 丽). *China Resources Comprehensive Utilization(中国资源综合利用)*[J], 2012, 30(5): 25
- [36] Yan Li(闫 丽), Wang Guanghui(王光辉), Liu Guiqing(刘贵清) *et al. Non-ferrous Metals(Extractive Metallurgy)(有色金属(冶炼部分))*[J], 2019(3): 73
- [37] Ding Long(丁 龙), Yang Jianguang(杨建广), Yan Wanpeng(闫万鹏) *et al. Hydrometallurgy of China(湿法冶金)*[J], 2018, 37(5): 376
- [38] Trinh H B, Lee J, Srivastava R *et al. Journal of Hazardous Materials*[J], 2019, 379: 120 772
- [39] Chen Anran(陈安然), Zhang Zebiao(张泽彪), Wang Shixing(王仕兴) *et al. Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*[J], 2012, 36(6): 979
- [40] Wang S X, Chen A R, Zhang Z B *et al. Environmental Progress & Sustainable Energy*[J], 2014, 33(3): 913
- [41] Chen A R, Wang S X, Zhang L B *et al. International Journal of Mineral Processing*[J], 2015, 143: 18
- [42] Spooen J, Atia T A. *Minerals Engineering*[J], 2020, 146: 106 153
- [43] Kim C, Woo S, Jeon S H. *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2000, 39(5): 1185
- [44] Bronshtein I, Feldman Y, Shilstein S *et al. Journal of Sustainable Metallurgy*[J], 2018, 4(1): 103
- [45] Hagelūken C. *Acta Metallurgica Slovaca*[J], 2006, 12: 111
- [46] Kolliopoulos G, Balomenos E, Giannopoulou I *et al. Open Access Library Journal*[J], 2014, 1(5): 1
- [47] Benson M, Bennett C R, Harry J E *et al. Resources, Conservation and Recycling*[J], 2000, 31(1): 1
- [48] Zhang L G, Song Q M, Liu Y *et al. Journal of Cleaner Production*[J], 2019, 239: 118 093
- [49] Zhao Jiachun(赵家春), Cui Hao(崔 浩), Bao Simin(保思敏) *et al. Precious Metals(贵金属)*[J], 2018, 39(1): 56
- [50] Zhao Jiachun(赵家春), Cui Hao(崔 浩), Bao Simin(保思敏) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2019, 29(12): 2819
- [51] Kim B, Lee J, Seo S *et al. JOM*[J], 2004, 56(12): 55
- [52] Kim B, Lee J, Jeong J *et al. Materials Transactions*[J], 2013, 54(6): 1045
- [53] Benson M, Bennett C R, Patel M K *et al. Mineral Processing and Extractive Metallurgy*[J], 2000, 109(1): 6
- [54] Li Yong(李 勇), He Xiaotang(贺小塘), Xiong Qingfeng(熊庆丰) *et al. Non-ferrous Metals(Extractive Metallurgy)(有色金属(冶炼部分))*[J], 2017(8): 40
- [55] He Xiaotang(贺小塘), Li Yong(李 勇), Wu Xilong(吴喜龙) *et al. Precious Metals(贵金属)*[J], 2016, 37(1): 1
- [56] Fan Xingxiang(范兴祥), Dong Haigang(董海刚), Fu Guangqiang(付光强) *et al. Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*[J], 2014, 38(2): 262
- [57] Dong Haigang(董海刚), Zhao Jiachun(赵家春), Chen Jialin(陈家林) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2014, 24(10): 2692
- [58] Ding Y J, Zheng H D, Zhang S G *et al. Resources, Conservation & Recycling*[J], 2020, 155: 104 644
- [59] Taninouchi Y, Okabe T. *Metallurgical and Materials Transaction B*[J], 2018, 49(4): 1781
- [60] YS/T 745.3-2010 [S]. 2011
- [61] Cai Shuxing(蔡树型), Huang Chao(黄 超). *Analysis of Precious(贵金属分析)*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984: 88
- [62] Guan Youxiang(管有祥), Xu Guang(徐 光), Wang Yingjin(王

- 应进) *et al. Precious Metals*(贵金属)[J], 2011, 32(2): 67
- [63] Zhu Kun(诸堃), Mao Ying(毛英). *Precious Metals*(贵金属)[J], 2017, 38(3): 61
- [64] Mao Ying(毛英), Zhu Kun(诸堃), Zou Guangfu(邹光富). *Gold*(黄金)[J], 2017, 38(3): 79
- [65] Ni Wenshan(倪文山), Meng Yalan(孟亚兰), Yao Mingxing(姚明星) *et al. Metallurgical Analysis*(冶金分析)[J], 2010, 30(3): 23
- [66] Ni W S, Mao X J, Zhang H L *et al. Spectrochimica Acta Part B*[J], 2019, 158: 105 643
- [67] Compernelle S, Wambeke D, Raedt I *et al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry*[J], 2011, 26(8): 1679
- [68] Chen Jing(陈景). *Engineering Science*(中国工程科学)[J], 2007, 9(5): 11
- [69] Ni W S, Mao X J, Zhang H L. *Analytical Letters*[J], 2019, 52(11): 1699
- [70] Sun Y L, Chu Z Y, Sun M *et al. Society for Applied Spectroscopy*[J], 2009, 63(11): 1232
- [71] Zhao Linghao(赵令浩), Zhan Xiuchun(詹秀春), Hu Mingyue(胡明月) *et al. Rock and Mineral Analysis*(岩矿测试)[J], 2013, 32(5): 694
- [72] You Gang(游刚), Fang Wei(方卫), Li Qing(李青) *et al. Metallurgical Analysis*(冶金分析)[J], 2016, 36(5): 7
- [73] Morcali M H, Akman S, Yucel O. *Chemical Engineering Communications*[J], 2015, 202(9): 1145
- [74] Morcali M H, Akman S, Yucel O. *Journal of Engineering and Natural Sciences*[J], 2014, 32: 211
- [75] Morcali M H. *Resources, Conservation & Recycling*[J], 2020, 159: 104 891
- [76] Zhang Fuyuan(张福元), Zhao Zhuo(赵卓), Zhang Guang'an(张广安). *Chinese Patent*(中国专利), CN20191119-6098.1[P], 2019
- [77] Zhang Fuyuan(张福元), Zhang Guang'an(张广安), Xu Juan(徐娟) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2020, 30(9): 2162
- [78] Zhang Fuyuan(张福元), Xu Juan(徐娟), Zhao Zhuo(赵卓) *et al. Chinese Patent*(中国专利), CN201910838621.X[P], 2019
- [79] Zhang Fuyuan(张福元), Zhang Guang'an(张广安), Xu Juan(徐娟) *et al. Analytical Chemistry*(分析化学)[J], 2020, 48(11): 1590
- [80] Guo Qingwei(郭青蔚). *Handbook of Phase Diagrams for Binary Systems of Metals*(金属二元系相图手册)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 27

## Research Progress on Recovery of Platinum Group Metals from Spent Automotive Catalysts Supported on Cordierite

Zhang Fuyuan<sup>1</sup>, Lu Sujun<sup>2</sup>

(1. School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China)

(2. State Key Laboratory of Nickel and Cobalt Resources Comprehensive Utilization, Jinchang 737100, China)

**Abstract:** In this review, the resource reserve, consumption and supply distribution and secondary resource recovery of PGMs were discussed in detail, and the process of recovering PGMs from spent automotive catalysts with cordierite-based honeycomb monolith morphology was focused. Hydrometallurgical process mainly includes direct dissolution of valuable components and supporter dissolved to enrichment PGMs, and the pretreatment of spent automobile catalyst is the key factor in improving the leaching efficiency of PGMs. Some hydrometallurgical process have the benefits such as flexible production process, low cost, high PGMs recovery efficiency, and wide apply, but their disadvantages of hazardous waste must be carefully evaluated. Pyrometallurgical process includes efficient chloride salt extraction of PGMs and metal capture enrichment PGMs, the collector include copper, lead, iron and matte, and the technology has the advantages of simplified process, highly enrichment efficiency and easily scale production. The advantages and disadvantages of various process were summarized. Based on the environmental pollution, high energy consumption and low recovery of PGMs, a new approach for recovery of platinum group metals in spent automotive catalysts by a cost-effective, low temperature, environment friendly and pollution-free capture technology via Bismuth was proposed, and a new direction for efficient enrichment of PGMs from spent automobile catalysts was provided.

**Key words:** spent automobile catalysts; platinum group metals; hydrometallurgical leaching; pyrometallurgical enrichment; bismuth capture

Corresponding author: Zhang Fuyuan, Ph. D., Professor, School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, P. R. China, E-mail: sanzhyf@163.com