

失效氧化铝载体催化剂中钯的铁捕集研究

朱小平^{1,2}, 孙树臣^{1*}, 涂赣峰¹, 孙 挺²

(1. 东北大学 冶金学院, 沈阳 110819; 2. 东北大学 理学院, 沈阳 110819)

摘 要: 以铁为捕集剂, 对氧化铝载体废催化剂中钯金属进行了火法回收。采用单因素实验评估了熔渣性质、熔炼时间和铁粉粒度等因素对钯捕集率的影响。结果表明, 当温度为 1550℃, 二元碱度 $\omega(\text{CaO})/\omega(\text{SiO}_2)$ 为 0.5 时, 熔渣体系粘度降低到 0.6 Pa·s, 钯捕集率达到 98.6%; 基于优化的熔渣, 保温熔炼 1 h 以上, 渣金分离良好, 钯捕集率达到最优水平; 铁粉粒度减小到 120~250 μm , 钯捕集率达到 99% 以上, 适当降低捕集剂粒度可以有效提高钯捕集率。

关键词: 铁捕集; 废催化剂; 钯; 火法捕集; 影响因素

中图分类号: TF836 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-0676(2021)01-0001-06

Recovery of palladium in spent Al_2O_3 -based catalyst by iron collecting

ZHU Xiao-ping^{1,2}, SUN Shu-chen^{1*}, TU Gan-feng¹, SUN Ting²

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

2. School of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The recovery of palladium in spent Al_2O_3 -based catalysts using iron as the collector was studied by pyrometallurgical smelting. The effects of slag properties, smelting time and iron particle size on the collecting rate of palladium were evaluated by single factor experiment. The results showed that the collecting rate of palladium reached to 98.6% at 1550℃, with 0.5 of binary basicity $\omega(\text{CaO})/\omega(\text{SiO}_2)$ and 0.6 Pa·s of slag viscosity. The separation between ferroalloy and slag was basically completed after smelting over 1 hour, and the optimal collecting rate of palladium was obtained. When the particle size of iron powder decreased to 120~250 μm , the collecting rate of palladium was above 99%. Appropriately reducing particle size of the collector can effectively improve the collecting rate of palladium.

Key words: iron collecting; spent catalyst; palladium; pyrometallurgical collecting; influencing factor

铂族金属元素钯, 因其优异的催化活性而广泛应用于各领域催化剂^[1-4]。近年来, 随着我国汽车工业快速发展和汽车尾气排放标准不断提高, 钯金属的年需求量持续增大^[5-6]。因此, 从失效钯催化剂中回收钯金属备受关注。目前, 将失效单钯催化剂中钯金属与 Al_2O_3 载体分离主要有湿法和火法两种工艺^[7]。湿法工艺包括载体溶解法^[8-9]、活性组分溶解法^[10-12]及全溶解法^[13]等, 我国每年从废催化剂中回收的钯金属约 4 吨, 主要采用湿法工艺。其中, 载

体溶解法和全溶解法对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体催化剂具有较佳的处理效果, 当载体为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 时, 钯金属回收率不高。这些湿法工艺具有产生废水废渣较多, 废渣中残留铂族金属含量较高, 化学试剂消耗量大, 不同原料的实际回收工艺不相同难以形成统一的产业化工艺流程^[14], 对低品位废催化剂中铂族金属回收效果不理想, 回收周期较长等缺点。与此同时, 由于废催化剂属于 HW50 类危险废物, 已被我国列入《国家危险废物名录》^[15]。因此, 对具有回收周

收稿日期: 2020-05-25

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1907504)

第一作者: 朱小平, 男, 博士, 研究方向: 稀有金属化工冶金。E-mail: xiaopingzhu007@outlook.com

*通讯作者: 孙树臣, 男, 博士, 副教授, 研究方向: 稀有金属化工冶金。E-mail: sunsc@smm.neu.edu.cn

期短,产生废液量少,金属回收率高,载体可玻璃化处理的火法熔炼富集工艺开展基础研究,实现废催化剂中钯金属绿色高效回收,极为必要。

火法熔炼富集工艺主要包括等离子熔炼法^[16-17]和金属捕集法^[6, 18]。这两种方法的基本原理相同,都是铂族金属在贱金属中富集。但是,金属捕集法熔炼温度比等离子熔炼温度低很多。选择捕集剂是火法工艺的关键之一。在高温下,铁与钯元素具有相同的晶体结构和相近的晶胞参数,二者易形成连续固溶体合金,是良好的钯捕集剂。Benson 等^[19-20]研究了庄信万丰(Johnson-Matthey)公司回收工艺的机理及过程,认为铂族金属与铁等捕集剂的亲和力是关键,铂族金属首先被熔化的铁所捕获,再随其一起沉降。铁液滴直径在 0.1~0.3 mm,熔炼 1.0 h,钯的回收率可达到 90%以上。贺小塘等^[17]采用铁为捕集剂探究了等离子熔炼技术富集废催化剂中铂族金属的工艺条件,钯、钌的回收率达到 98%,铑的回收率达到 97%以上。丁云集^[6]采用中频感应熔炼研究了低温铁捕集铂族金属机理及工艺,铂族金属的回收率高于 99%。当前采用铁捕集回收单钯氧化铝载体废催化剂中钯金属的研究鲜有报道。

因此,本文选择铁作为捕集剂,开展失效钯/氧化铝催化剂中钯微粒的捕集回收实验。重点研究熔渣性质、熔炼时间和铁粉粒度等因素对钯金属捕集率的影响,为废催化剂中铂族金属绿色高效回收的工业化提供技术支持。

1 实验

1.1 实验原料

以圆柱多孔颗粒状的单钯氧化铝载体废催化剂为原料,其来源于徐州某企业。原料中钯金属颗粒主要涂覆在氧化铝载体孔隙表面,颗粒尺寸为 1~20 μm 甚至更小,主要以钯单质、PdO 和 PdS 等形式存在^[6, 16, 19]。捕集过程中由于钯具有比铁更高的电负性,其化合态优先被铁还原成钯单质,进而溶于合金相被捕集回收。原料中的水分和有机物组分经高温焙烧脱除后,封存备用,其主要化学成分及含量列于表 1。

表 1 废催化剂的化学成分及质量分数

/%

Tab.1 Chemical composition and mass fraction of spent catalyst

成分	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Pd
含量	99.23	0.42	0.16

使用的造渣辅料包括 SiO₂, CaO 及 MgO 等化学试剂,均为分析纯,且在使用前均进行了充分干燥处理。铁捕集剂为粉状,纯度为分析纯,铁含量大于 98%。

1.2 实验方法

结合熔渣体系等温相图,选取氧化铝质量分数(ω ,下同)为 30%的高铝 SiO₂-CaO-Al₂O₃-MgO 四元熔渣体系为目标玻璃渣。在单次实验废催化剂的用量为 200 g,熔炼温度为 1550℃的实验条件下,采用单因素实验方法考察了熔渣碱度、熔炼时间、铁粉粒度等重要因素对钯金属捕集率的影响。具体实验方法如下:

1) 控制铁粉加入量为 60 g,熔炼保温时间为 1 h,改变熔渣二元碱度 $\omega(\text{CaO})/\omega(\text{SiO}_2)$ 分别为 0.3、0.5、0.7 和 0.9 进行熔炼实验,分析熔渣碱度对钯捕集率的影响。

2) 在钯捕集率最佳的二元碱度 $\omega(\text{CaO})/\omega(\text{SiO}_2)$ 条件下,改变熔炼保温时间为 0.5~1.75 h,探究最佳熔炼捕集时间。

3) 将铁粉筛分为 120~250 μm 、250~380 μm 、380~550 μm 及 550~830 μm 等不同的粒度范围,在其它条件一定的情况下,测定铁捕集剂粒度对钯捕集率的影响。

实验前将废催化剂原料进行细磨,以增大载体的比表面积,加快熔融、造渣反应和化合态钯还原反应,提高工艺效率。具体实验流程如下:将细磨后的废催化剂原料,干燥处理后的造渣辅料,一定粒度范围的铁粉按照适宜质量均匀混合;将混合均匀的物料装于高纯石墨坩埚中后一起置于二硅化钼电阻炉中,在氩气气氛下高温熔炼;保温熔炼一定时间后,取出石墨坩埚在空气中快速冷却,将位于坩埚底部的铁合金与其上部玻璃渣物理分离后,进行分析检测。钯捕集率的计算方法如下:

$$R_p = (\eta_A \times m_A) / (\eta_C \times m_C) \times 100\% \quad (1)$$

式中, R_p 为钯的捕集率,%; η_A 和 η_C 分别为铁合金和废催化剂中钯的含量, g/t; m_A 和 m_C 分别为铁合金和废催化剂的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 熔渣性质对钯捕集率的影响

用 FactSage6.4 热力学软件计算了 SiO₂-CaO-Al₂O₃-MgO 四元熔渣系在 1500℃时的液相区,结果如图 1 所示。

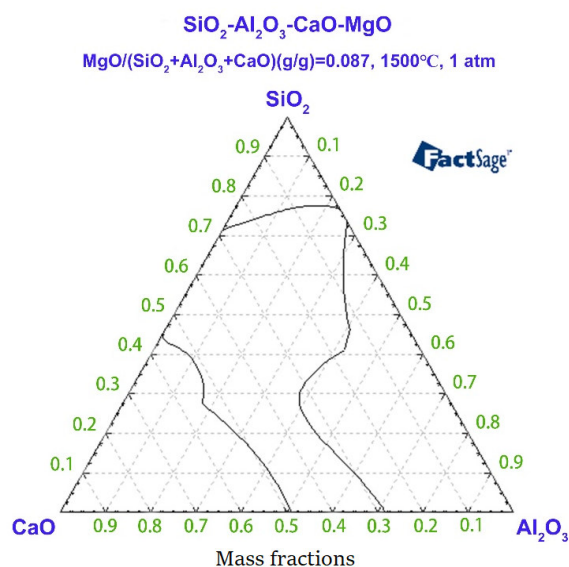


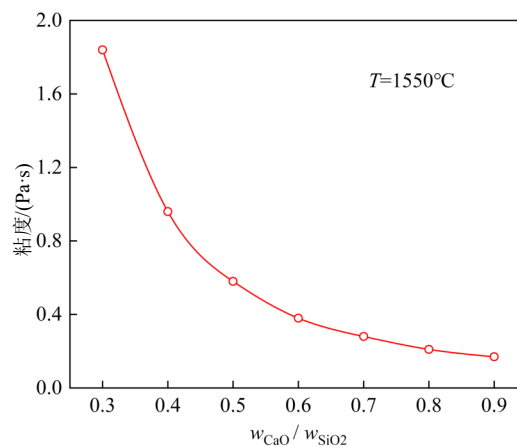
图 1 熔渣系在 1500℃时的液相区

Fig.1 The liquid phase area of slag system at 1500°C

从图 1 中可知，当四元熔渣体系中 MgO 的质量分数达到 8%时，液相区中包含了大部分 Al_2O_3 质量分数为 30%的四元熔渣组分，这将有利于增大氧化铝载体催化剂原料在配制物料中的占比。在足够的调质范围基础上，确保采用高铝渣熔炼，有利于实现高效处理 Al_2O_3 载体废催化剂的目的。因此，在 1550℃的熔炼温度下，废催化剂原料的质量占比可设定在 30%左右。体系中 MgO 的主要作用是对熔渣性质起微调作用。一定温度下，适量的 MgO 不仅可以扩大熔渣液相区，而且可以优化熔渣的粘度等性质，促进熔炼过程的顺行^[17, 21]，这也是选取 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 四元熔渣系的原因。一定熔炼温度下，熔渣粘度等性质通常由体系碱度决定^[21]。因此，改变熔渣体系碱度无疑会对熔体在熔炼中的性能产生影响。本文采用 FactSage6.4 热力学软件粘度计算模块计算了 Al_2O_3 和 MgO 含量分别为 30%和 8%，二元碱度 $\omega(\text{CaO})/\omega(\text{SiO}_2)$ 为 0.3 到 0.9 时，熔渣体系的粘度，结果如图 2 所示。实验所得不同二元碱度下钯金属捕集率的变化情况列于表 2。

从图 2 可以看出，当温度为 1550℃时，随着体系碱度增大，熔渣的粘度呈明显减小的趋势；当二元碱度 $\omega(\text{CaO})/\omega(\text{SiO}_2)$ 增大达到 0.4 时，该熔渣体系的粘度低于 1.0 Pa·s。

结合图 2 和表 2 可以看出，当二元碱度 $\omega(\text{CaO})/\omega(\text{SiO}_2)$ 由 0.3 增大到 0.5 时，体系粘度由 1.8 Pa·s 以上降低到 0.6 Pa·s 左右，钯的捕集率由 86.2% 提高到 98.6%。一方面，较大熔渣体系粘度，不利

图 2 二元碱度 $\omega(\text{CaO})/\omega(\text{SiO}_2)$ 与体系粘度的关系Fig.2 The relationship between viscosity and binary basicity $\omega(\text{CaO})/\omega(\text{SiO}_2)$ 表 2 不同二元碱度 $\omega(\text{CaO})/\omega(\text{SiO}_2)$ 下的钯金属捕集率

Tab.2 The recovery rate of Pd with different binary basicity

 $\omega(\text{CaO})/\omega(\text{SiO}_2)$ (1550°C)

序号	二元碱度 $\omega(\text{CaO})/\omega(\text{SiO}_2)$	$R_P / \%$
1	0.3	86.2
2	0.5	98.6
3	0.7	95.2
4	0.9	91.3

于铁捕集剂的扩散捕集行为，对铁的捕集性能起负面作用；粘度越小，体系流动性越好，有利于铁粉熔融后形成铁液滴在熔渣中的扩散，增大铁液滴与钯金属微粒的接触概率，促进合金化过程。另一方面，熔渣中金属相的分离速度由粘度决定；低粘度的熔渣可以提高金属液滴之间的碰撞频率，促进金属微粒长大，从而加速沉降分离过程。分离速度可以根据 Stokes 公式推导式^[6, 16, 22]进行粗略估计：

$$v = (\rho_m - \rho_s) \times d_m^2 \times g / (18\mu) \quad (2)$$

式(2)中， v 熔融金属液滴的沉降速度，m/s； d_m 为金属液滴的直径，m； ρ_m 和 ρ_s 分别为金属液滴和熔渣的密度， kg/m^3 ； μ 为熔渣的粘度，Pa·s； g 为重力加速度， m/s^2 。

从式(2)可以看出，熔渣中金属的沉降速度与粘度呈反比例关系。因此，低粘度熔渣将有助于提高钯的捕集率。但是，继续增大体系二元碱度 $\omega(\text{CaO})/\omega(\text{SiO}_2)$ 到 0.9，粘度减小至 0.17 Pa·s，钯的捕集率反而呈减小的趋势。这是由于当熔渣体系粘度过低时，铁捕集剂沉降分离的速度太快，对悬浮

于熔渣中的钯金属微粒捕集不够充分,对捕集过程起负面影响。因此,适宜的熔渣碱度或粘度是实现废催化剂中钯高效回收的关键。当熔渣体系二元碱度为 0.5 时,粘度为 0.6 Pa·s,钯的捕集率达到最优水平。

2.2 熔炼保温时间对钯捕集率的影响

熔炼温度为 1550℃,二元碱度 $\omega(\text{CaO})/\omega(\text{SiO}_2)=0.5$ 时,研究了熔炼保温时间对钯捕集率的影响。结果如图 3 所示。

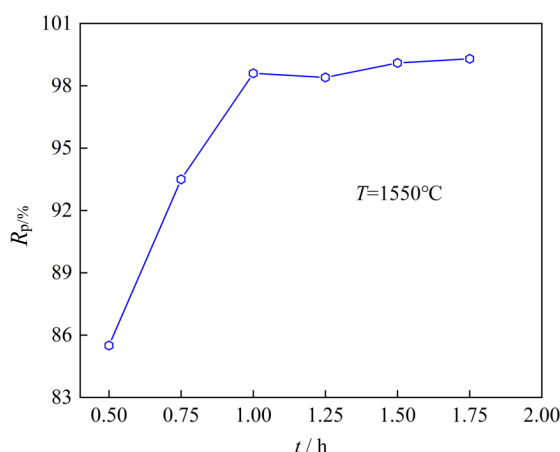


图 3 熔炼时间对钯捕集率的影响

Fig.3 Effect of smelting time on recovery rate of Pd

由图 3 可知,随着保温熔炼时间的延长,钯捕集率先逐渐增大然后趋于稳定。当保温时间从 0.5 h 延长到 1 h,钯捕集率从 85%左右快速增大到 98%以上,继续延长保温时间至 1.75 h,钯捕集率维持在 98%以上,数值稍有增大,但不明显。熔炼过程中,废催化剂原料和辅料发生造渣反应,形成熔渣,加入的铁粉将熔渣中钯化合物还原并捕集形成合金。随着保温时间的延长,合金颗粒不断聚集长大,沉降,最终实现合金相与熔渣相的分离^[6, 18]。因此,当保温时间不足时,部分钯未被捕集进入合金相中或者粒径较小的合金还没有充分聚集、沉降而因降温凝固、残留在玻璃渣中,导致钯的捕集率偏低。图 4 和图 5 分别为 1550℃保温 0.5 h 和 1 h 所得玻璃尾渣 SEM 图像。图中白色亮点为样品中残留的合金颗粒,图 6 为图 5 所示样品中残留合金颗粒的 EDS 分析结果。对比结果表明图 4 和图 5 中亮点微区 EDS 分析结果基本一致,

从 SEM 和 EDS 分析可知,不同保温时间下获得的玻璃尾渣中均有一定合金残留,保温 0.5 h 尾渣中残留合金颗粒的分布密度和粒径均明显大于保温 1 h 的。将熔渣密度数据^[23]代入公式(2)计算出合金

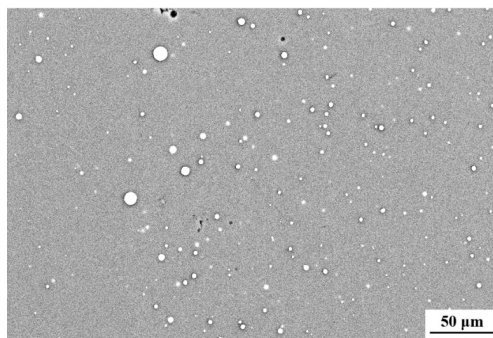


图 4 熔炼 0.5 h 玻璃尾渣 SEM 图像

Fig.4 SEM images of glass tailings from smelting 0.5 h

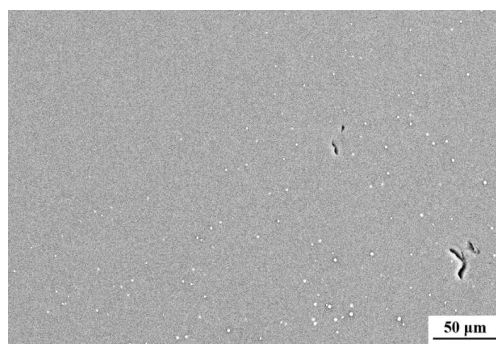


图 5 熔炼 1.0 h 玻璃尾渣 SEM 图像

Fig.5 SEM images of glass tailings from smelting 1.0 h

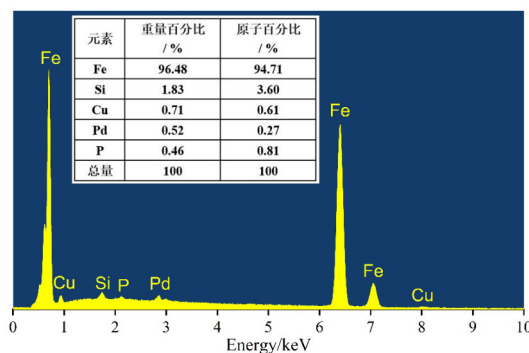


图 6 玻璃尾渣残留合金 EDS 分析

Fig.6 EDS of residual alloy particle from glass tailing

颗粒沉降速率 v , 合金颗粒在熔渣中的平均沉降时间 t 可以采用公式 3 计算^[6, 16, 22]:

$$t = H / 2v \quad (3)$$

式(3)中, H 为坩埚中熔渣的高度, m。不难看出,合金颗粒沉降时间与粒径的平方呈反比关系,即粒径较小合金颗粒需要更长的沉降时间,这与玻璃尾渣 SEM 分析结果一致。当保温时间超过 1 h,铁粉对体系中钯的捕集回收已基本达到最佳效果,优化保温熔炼时间为 1 h 将有利于节能降耗。

2.3 铁粉粒度对钯捕集率的影响

将铁粉捕集剂进行了筛分，获得粒度范围分别为 120~250 μm 、250~380 μm 、380~550 μm 及 550~830 μm 的铁粉，进而在熔炼温度为 1550℃，熔渣二元碱度 $\omega(\text{CaO})/\omega(\text{SiO}_2)=0.5$ ，熔炼时间为 1 h 的实验条件下，研究不同铁粉捕集剂粒度对钯捕集率的影响，结果如表 3 所列。

表 3 不同铁粉粒度范围下的钯金属捕集率(1550℃)

Tab.3 The recovery rate of Pd at different iron particle size ranges

序号	铁粉粒度范围/ μm	钯捕集率/%
1	120~250	99.2
2	250~380	98.8
3	380~550	92.7
4	550~830	85.9

从表 3 中可以观察到铁捕集剂粒度对钯金属捕集率的影响明显，铁粉粒度越小，钯捕集率越高。当铁粉粒度范围由 550~830 μm 减小到 250~380 μm 时，钯捕集率由 85.9% 提高到 98.8%，继续减小铁粉粒度至 120~250 μm ，钯捕集率稍有提高，达到 99.2%。铁粉加入量一定的条件下，其粒度越小，不仅与催化剂原料混合更加均匀，能够更加充分的接触原料中的钯，而且在熔体中滞留时间越长，增大了钯微粒被铁捕集的概率。因此，在沉降时间足够的条件下，适当降低捕集剂粒度能够提高熔体中钯金属的捕集率。

3 结论

1) 热力学计算表明，适量 MgO 可以扩大熔渣液相区，当 MgO 质量分数达到 8% 时，熔渣中 Al_2O_3 质量分数可以控制在 30% 左右，碱度调节范围较大，满足 Al_2O_3 载体废催化剂高效熔炼的要求。增大二元碱度 $\omega(\text{CaO})/\omega(\text{SiO}_2)$ ，体系粘度显著减小，对熔渣中金属的富集行为产生明显影响，钯金属的捕集率随熔渣碱度增大呈先增后降的变化趋势，当体系二元碱度 $\omega(\text{CaO})/\omega(\text{SiO}_2)$ 为 0.5，粘度降低至 0.6 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 时，钯金属的捕集率最佳。

2) 熔炼保温时间对钯捕集率的影响实验表明，熔炼温度为 1550℃，二元碱度 $\omega(\text{CaO})/\omega(\text{SiO}_2)$ 为 0.5 时，随着熔炼保温时间的延长，玻璃尾渣中残留金属颗粒分布密度和粒径均减小，钯捕集率逐渐增大，当熔炼保温时间超过 1 h，玻璃尾渣中合金残留量达到较低水平，金属与熔渣实现充分分离，金属钯捕

集率趋于稳定。

3) 铁粉捕集剂粒度对钯捕集率有明显的影响。随着铁粉粒度的减小，金属钯颗粒与铁粉捕集剂的接触概率增大，金属钯捕集率逐渐提高，当铁粉粒度范围为 120~250 μm 时，金属钯的捕集率高达 99.2%。

参考文献：

- [1] DONG H, ZHAO J, CHEN J, et al. Recovery of platinum group metals from spent catalysts: A review[J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 145: 108-113.
- [2] PAIVA A P, ORTET O, CARVALHO G I, et al. Recovery of palladium from a spent industrial catalyst through leaching and solvent extraction[J]. Hydrometallurgy, 2017, 171: 394-401.
- [3] STEINLECHNER S, ANTREKOWITSCH J. Potential of a hydrometallurgical recycling process for catalysts to cover the demand for critical metals, like PGMs and cerium[J]. JOM, 2015, 67(2): 406-411.
- [4] 张卜升, 吴永谦, 陈昆昆, 等. 从钯废料中回收钯的实验研[J]. 贵金属, 2017, 38(S1): 157-161.
ZHANG P S, WU Y Q, CHEN K K, et al. Research on recovery of palladium from palladium scrap[J]. Precious Metals, 2017, 38(S1): 157-161.
- [5] Johnson Matthey Precious Metals Management. PGM Market Report May 2019 [EB/OL]. http://www.platinum.matthey.com/services/market-research/pgm-market-reports_2, 2019-05-01/2020-01-15.
- [6] 丁云集. 废催化剂中铂族金属富集机理及应用研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2019.
DING Y J. Research on the mechanism and application of platinum group metals enrichment from spent catalysts [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019.
- [7] 石守鑫, 王立英, 唐有守, 等. 以氧化铝为载体的废钯催化剂中钯的回收技术[J]. 河南化工, 2017, 34(11): 12-16.
SHI S X, WANG L Y, TANG Y S, et al. Recovery technology of palladium from spent palladium catalysts using alumina as carrier[J]. Henan Chemical Industry, 2017, 34(11): 12-16.
- [8] 张方宇, 李庸华. 废催化剂中钯的回收[J]. 贵金属, 1997, 18 (4): 29-31.
ZHANG F Y, LI Y H. Recovery palladium from wasted

- catalyst[J]. *Precious Metals*, 1997, 18 (4): 29-31.
- [9] 陈坤. 从废钯催化剂中回收钯的绿色工艺研究[J]. *无机盐工业*, 2006, 38(8): 26-28.
CHEN K. The study on the green Pd-recovery process from waste Pd catalysts[J]. *Inorganic Chemical Industry*, 2006, 38(8): 26-28.
- [10] 王丽琼, 李云, 曾庆轩. 废旧车用载钯催化剂中钯的浸出研究[J]. *安全与环境学报*, 2002, 2(5): 23-25.
WANG L Q, LI Y, ZENG Q X. A study on hydro-leaching of palladium from spent loaded-palladium auto-catalysts [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2002, 2(5): 23-25.
- [11] 黄昆. 加压氰化法提取铂族金属新工艺研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2005.
HUANG K. Research on extraction of platinum group metals by pressure cyanidation[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2005.
- [12] 赵吉寿, 黄昆, 陈景. 金属铂加压氰化溶解动力学实验研究[J]. *稀有金属*, 2008, 32(2): 211-215.
ZHAO J S, HUANG K, CHEN J. Kinetics dissolution of pressure-cyanide of platinum[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2008, 32(2): 211-215.
- [13] 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, 53(2): 84-87.
LI Y W, QI X D. Study on leaching of platinum-groups metals from spent auto catalysts[J]. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)*, 2008, 53(2): 84-87.
- [14] PENG Z, LI Z, LIN X, et al. Pyrometallurgical recovery for platinum group metals from spent catalysts[J]. *JOM*, 2017, 69(9): 1553-1562.
- [15] 中华人民共和国生态环境部. 国家危险废物名录: 2016 版[Z]. 2016-06-14: 31-34.
Ministry of ecology and environment of the people's Republic of China. National hazardous wastes catalogue: 2016ed[Z]. 2016-06-14: 31-34.
- [16] MISHRA R K, REDDY R G. Pyrometallurgical processing and recovery of precious metals from auto-catalysts using plasma arc smelting[C]// USA: IPMI 10th International Precious Metals Conference. Pensacola, Florida, 1986: 217-230.
- [17] 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(1): 1-5.
HE X T, LI Y, WU X L, et al. Study on the process of enrichment platinum group metals by plasma melting technology[J]. *Precious Metals*, 2016, 37(1): 1-5.
- [18] 陈景. 火法冶金中贱金属及铈捕集贵金属原理的讨论[J]. *中国工程科学*, 2007, 9(5): 11-16.
CHEN J. Discussion on the micro-mechanism of precious metals trapped in pyro-metallurgical processes by base metals and matte phase[J]. *Engineering Science*, 2007, 9(5): 11-16.
- [19] 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.
- [20] BENSON M, BENNETT C R, PATEL M K, et al. Collector-metal behaviour in the recovery of platinum-group metals from catalytic converters [J]. *Mineral processing & Extractive Metallurgy*, 2000, 109(1): 6-10.
- [21] TRINATH T, NATRAJ Y, SMARAJIT S, et al. Effect of basicity, Al_2O_3 and MgO content on the softening and melting properties of the $CaO-MgO-SiO_2-Al_2O_3$ high alumina quaternary slag system[J]. *Metallurgical Research & Technology*, 2016, 113(5): 501.
- [22] SZEKELY J. Fluid flow phenomena in metals processing[M]. New York: Academic Press, 1979.
- [23] XIN J J, GAN L, JIAO L N, et al. Accurate density calculation for molten slags in $SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO$ systems[J]. *ISIJ International*, 2017, 57(8): 1340-1349.