

铂族金属二次资源火法回收技术现状及进展

杨 壮¹, 郭宇峰¹, 王 帅^{1*}, 董海刚^{2*}, 杨凌志¹, 陈 凤¹

(1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083;

2. 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 从铂族金属二次资源中回收铂族金属, 对于解决我国铂族金属的供需矛盾及可持续发展具有重要意义。火法工艺回收在工业生产上应用多、技术较成熟。本文详细总结了火法回收铂族金属工艺研究进展, 其中以铅、铜、铁、铈等金属捕集法在工业上应用较多、技术较成熟, 其中铁捕集法、铜捕集法回收率高、发展前景广阔; 高温氯化挥发法对设备要求高、产生有毒气体; 焚烧法仅适用于处理炭质载体催化剂; 未来需针对火法回收工艺中存在的相关问题进行深入基础研究, 同时开发高效清洁回收新方法, 实现我国铂族金属二次资源的高效清洁循环利用。

关键词: 铂族金属; 二次资源; 火法回收; 金属捕集

中图分类号: TF83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2022)01-0076-10

Status and progress of fire recovery technology for platinum group metals secondary resources

YANG Zhuang¹, GUO Yu-feng¹, WANG Shuai^{1*}, DONG Hai-gang², YANG Ling-zhi¹, CHEN Feng¹

(1. School of Mineral Processing & Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: The recovery of platinum group metals from secondary resources is of great significance for solving the contradiction between the supply and demand and sustainable development of platinum group metals in China. Pyroprocess methods are widely used in industrial production, and they are relatively mature. This paper summarized the research progress of the recovery of platinum group metals by pyrolysis in details. Among these methods, lead, copper, iron, matte and other metal collections are widely applied in industry and more mature technology. The iron and copper collection methods have high recovery rates and promising development prospects. The high temperature chlorination and volatilization method requires expensive equipment and produce toxic gases. The incineration method is only suitable for treating carbon supported catalysts. In the future, it is necessary to conduct in-depth basic research on the related problems in the pyroprocess recovery processes, and at the same time develop new efficient and clean recovery methods to realize the efficient and clean recycling of secondary resources of platinum group metals in China.

Key words: platinum group metals; secondary resources; fire recycling; metal collection

铂族金属(Platinum group metals)包括铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)、钌(Ru)、铱(Ir)共 6 种金属元素^[1]。由于铂族金属具有优良的催化活性、熔点高、较强的化学惰性、耐腐蚀、延展性好, 电热性稳定

和强度高等优良特性, 被广泛应用于汽车、化工、石油、电气电子、首饰及燃料电池等多个领域^[2-5]。被誉为“工业维他命”和“战略储备金属”^[5-7]。

随着我国经济、科技水平的快速发展, 未来对

收稿日期: 2021-06-29

基金项目: 云南省重大科技专项(202002AB080001-1; 202102AB080007-4); 2021 中南大学大型仪器共享基金(CSUZC202128)

第一作者: 杨 壮, 男, 硕士研究生。研究方向: 钢铁冶金。E-mail: 1285360630@qq.com

*通信作者: 王 帅, 男, 博士, 副教授。研究方向: 烧结球团、高温冶金、复杂矿综合利用。E-mail: s.wang@csu.edu.cn

董海刚, 男, 博士, 研究员。研究方向: 稀贵金属冶金。E-mail: donghaigang0404@126.com

于铂族金属的需求量只会越来越大。但由于铂族资源在世界上的分布极不均衡，我国铂族金属资源储备匮乏，远景储量不到 350 t，并且自然矿产资源普遍存在品位低、开采难度大等缺点，导致我国铂族金属供需失衡，每年都需要从国外大量进口，对外依存度达到 98%以上^[4, 8-10]。

由于铂族金属对汽车尾气特有的净化能力，极大程度上减少汽车尾气污染环境问题，每年超过 60%的铂、钯、铑都用于生产汽车尾气净化催化剂。因此汽车失效催化剂是最主要的铂族金属二次资源，具有品位较高等特点，然而我国废催化剂的回收起步较晚，回收技术和政策条件也相对欠缺。研究废催化剂的回收利用，提高铂族金属回收率，减

少环境污染，对于我国铂族金属可持续发展具有重要意义^[5]。

1 铂族金属应用及回收现状

1.1 铂族金属的应用

铂族金属及其合金的主要用途为制造催化剂，其活性、稳定性和选择性好，除了汽车催化剂以外，铂族金属还广泛用于石油、化工和制药等领域。催化剂的应用领域、催化剂载体、活性成分以及铂族金属含量等见表 1^[5, 11]。此外，铂、钯和铑可作电镀层，常用于电子工业和首饰加工中。

表 1 铂族金属催化剂主要应用领域及性质

Tab.1 Main application fields and properties of platinum group metal catalysts

应用领域		载体	活性组分	含量	寿命/年
汽车	催化剂	堇青石	Pt/Rh、Pt/Pd/Rh、Pt	0.1%~0.3%	>10
	柴油过滤器	SiC 或堇青石	Pt/Pd	0.1%~0.5%	>10
炼油催化剂	重整	Al ₂ O ₃	Pt、Pt/Re、Pt/Ir	0.2%~1%	1-12
	异构化	Al ₂ O ₃ 、沸石	Pt、Pt/Pd		
	加氢	SiO ₂ 、沸石	Pd、Pt		
	液体天然气	Al ₂ O ₃ 、SiO ₂ 、TiO ₂	Co+(Pt、Pd、Ru、Re)		
化工	硝酸工业	合金网	Pt、Pd、Rh	100%	0.5
	H ₂ O ₂	Al ₂ O ₃	Pd	0.3%~0.5%	1
	HCN	Al ₂ O ₃ 、网	Pt、Pt/Rh	0.1%~0.5%	0.2~1
	PTA	椰壳炭	Pd	0.2%~0.3%	0.5~1
	VAM	Al ₂ O ₃ 、SiO ₂	Pd/Au	1%~2%	4
	EO	Al ₂ O ₃	Ag	10%~15%	1~5
	KAAP	活性炭	Ru	1%~10%	1~3
	加氢				
精细化工	氧化	活性炭	Pd、Pd/Pt、Ru、Rh、Ir	2%~10%	0.1~0.5
	Debenzylation				

1.2 铂族金属的回收

铂族金属原矿资源日渐匮乏，每年全球铂族金属一次资源供应量已经远远不能满足其需求量。铂族金属的回收主要来自于失效催化剂、电子及首饰领域(见表 2)^[12]。我国铂族金属回收目前尚处在起步阶段，除首饰回收外，从其他二次资源中回收的铂族金属量很小。废催化剂是铂族金属最重要的二次资源来源，从废催化剂中高效回收和纯化铂族金属具有重要的意义^[13]。

从废催化剂中回收铂族金属一般包括预处理、

粗提和精炼 3 大过程，预处理即对废催化剂进行必要的破碎、细磨等处理；粗提是使废催化剂中载体和铂族金属分离的重要步骤；精炼是为了浓缩和提纯浸出液中的铂族金属^[14-15]。其中粗提富集过程是整个回收中最重要的一环，直接影响到回收率和回收成本，主要方法可分为火法冶炼、湿法富集和生物富集。火法有着工艺简单、富集性能较稳定、处理量大、无废水等优点。目前火法回收工艺主要包括金属捕集法、高温氯化法、焚烧法等^[16]。后文对火法处理相关工艺进行论述。

表 2 全球铂族金属回收情况

Tab.2 Global platinum group metal recycling

/t

物料类别	2018 年			2019 年			2020 年		
	铂	钯	铑	铂	钯	铑	铂	钯	铑
汽车尾气催化剂	41.4	81.5	10.3	43.2	91.0	11.1	35.9	83.9	10.5
电子	1.2	14.8	-	1.3	14.7	-	1.2	12.8	-
首饰	21.7	0.4	-	20.6	0.4	-	16.3	0.3	-
总回收	64.3	96.7	10.3	65.1	106.1	11.1	53.4	97.0	10.5

2 金属捕集法

金属捕集法的原理是物料在高温下熔融，铂族金属与捕集剂形成合金，其载体与熔剂形成易于分离的渣相，从而达到富集与分离的目的^[17]。金属捕集法能处理难溶载体、低品位铂族金属废催化剂，具有原料适应性强，可直接在铜、镍冶炼厂处理，操作成本低，还原气氛弱，捕集效率高，生产规模大等优点。

在金属捕集剂的选择上，此工艺需要考虑捕集剂的熔点、捕集剂与铂族金属能否互溶，炉渣与合金分离以及金属损失等因素。目前常见的金属捕集剂有铅、铜、铁和铈等^[18-19]。

2.1 铅捕集

铅捕集是最古老的捕集方法，早在 20 世纪 80 年代之前许多西方国家就开始用铅捕集法处理各种铂族金属二次资源物料包括失效催化剂^[20]。铅捕集法常在电弧炉或鼓风炉中进行，将废催化剂与 PbO、硼砂、碳酸钠或其他添加剂混合，在 1100℃ 高温下熔炼 1~2 h^[21]，氧化铅还原为金属铅，从废催化剂中捕获铂族金属，而废催化剂中的载体材料与添加剂形成低密度的硼硅渣^[22]。得到富集的粗铅后，将此粗铅置于转炉或灰吹炉中进行选择性氧化铅使铂族金属得到富集，或者在真空炉中对粗铅进行真空蒸馏，使铅挥发，使铂族金属富集在蒸馏残渣中^[23]。

铅捕集具有操作简单、熔炼温度低、投资少等优点，但后续精炼工艺复杂、铑回收率低，约 70%~80%，且 PbO 具有危害性，存在健康和环境风险^[24]。由于存在回收率低、环境危害大等严重缺陷，该方法已基本被淘汰。

2.2 铜捕集

铜捕集法一般在电弧炉或感应炉中进行，加入适当的熔剂(如 SiO₂ 和 CaO)、金属捕集剂如 CuCO₃、Cu 或 CuO，以及还原剂(如焦炭)，和破碎过的废催化剂。铂族金属在 1450℃~1600℃ 的低熔炼温度和

弱还原或自然气氛下富集。

对铜捕集铂族金属的机理研究，Kolliopoulos 等人^[25]认为分为润湿和沉降两个不同阶段，在润湿阶段，熔渣中分散的铂族金属颗粒被铜浸湿形成铜合金液滴，然后含铂族金属的铜合金液滴通过熔渣沉降收集。陶瓷载体在熔铜顶部形成熔渣，便于倒出，将含铜的铂族金属铸成阳极、电解，得到含 25% 铂族金属阳极泥。该工艺可回收 99% 铂族金属。赵家春等^[26-27]通过热力学分析计算，由该冶炼过程主要发生的化学反应 $\Delta G_r^{\circ}-T$ 关系式，可知在还原冶炼条件下，铂、钯、铑化合物较 CuO 更容易被还原成金属态，计算了 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 四元渣系相图、黏度及铜-铂族金属二元系相图。基于基础研究，选择氧化铜配比 40%，还原剂配比为 6%，碱度为 1.05，在 1450℃ 下熔炼 5 h，铂、钯、铑回收率分别达到 98.2%、99.2%、97.6%。日本学者^[28]研究(图 1)表明铜捕集冶炼过程中铂族金属少部分会合并沉降，大部分悬浮在渣相中，与周围被还原的金属铜形成合金发生沉降。实验发现，CuO 相较于铜回收

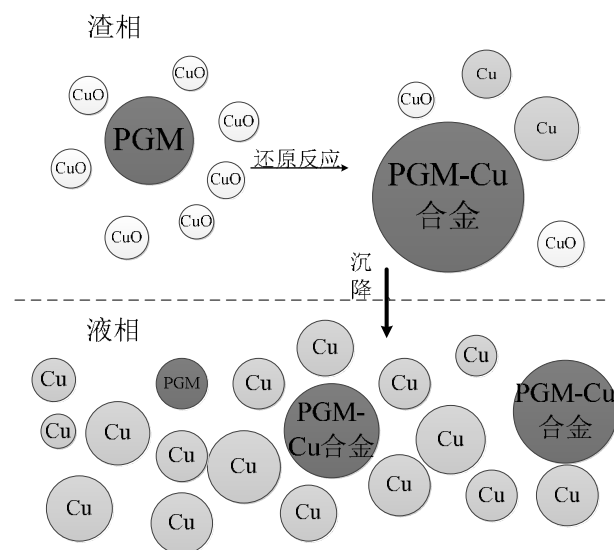


图 1 铜捕集机理

Fig.1 Mechanism of copper collection

铂族金属速度更快、回收率更高，回收速率受 Cu-PGM 合金粒子大小影响，随着时间的推移，粒径不断变大，其沉降速度随之增大。

铜捕集法中最著名的 Rose 工艺，已被日本公司用于实际生产，对熔炼过程中产生的铜合金进行氧化吹炼后生产铂族金属，最佳熔炼条件是矿源晶粒

直径为 0.1~10 mm。塞尔维亚采冶研究所^[29]采用了一种半工业工艺，利用收集的金属铜从废汽车尾气催化剂中回收铂族金属，并提出了高温冶金处理与电解精炼相结合的工艺流程。如图 2 所示，铜捕集工艺包括粉碎、研磨、均质、球团化、干燥、熔化、电解和精炼^[30]。

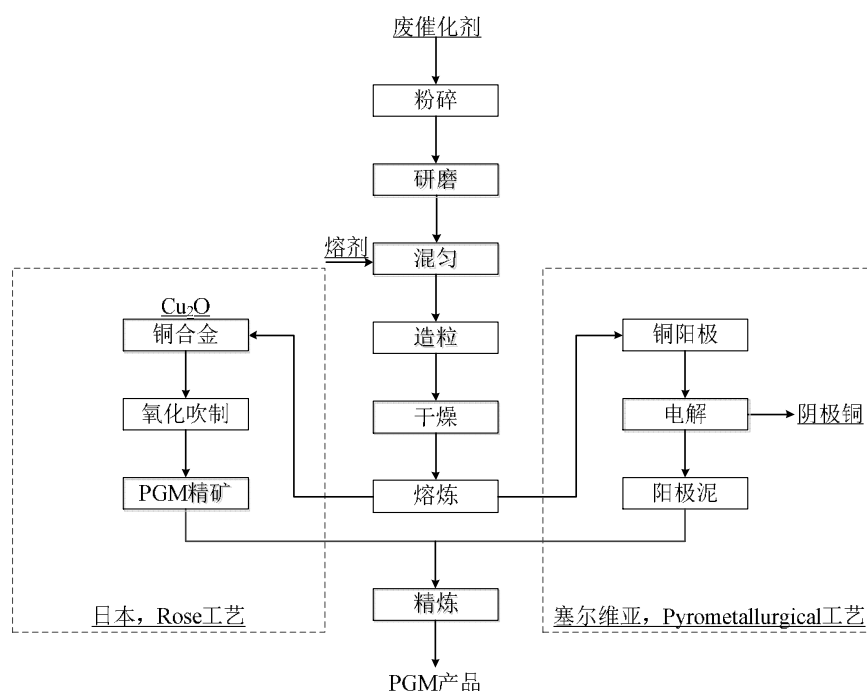


图 2 铜捕集工艺流程

Fig.2 Copper capture process

比利时优美科公司(Umicore)是全世界技术最先进的贵金属回收公司之一，该公司采用典型的铜捕集贵金属工艺。该工艺采用艾萨炉熔炼协同处置贵金属物料，从各种贵金属废料中提取 17 种金属，贵金属回收率达到 95%以上，实现金属的综合回收利用^[31]。日本田中贵金属公司申请的专利^[32-34]将磨碎的堇青石载体失效汽车尾气催化剂与作为捕集剂的 CuO、还原剂焦炭和一定配比的造渣剂(CaO、Fe₂O₃、SiO₂)混合，置于密闭且内为负压的电弧炉中，在 1350℃下熔炼 5 h 后，得到富集了铂族金属的铜合金；将其转移到氧化炉中进行富氧吹炼，经过多次氧化、除去氧化铜层，直到金属铜中含铂 33%、钯 12%、铑 3.2%；吹炼得到的铜合金进入下一步富集精炼步骤，而吹炼得到的氧化铜水淬成氧化铜粒返回熔炼阶段配料。

昆明贵金属研究所提出将铂族金属废料、捕集剂(氧化铁或氧化铜)、还原剂(煤或焦炭)混合细磨后制成球团，在 950℃~1050℃下进行预还原处理，将所得金属化球团与造渣剂(石灰、硼砂)在感应炉中

进行熔炼，获得铂族金属-铜合金，铂钯铑总回收率大于 98%，流程如图 3 所示^[35]。

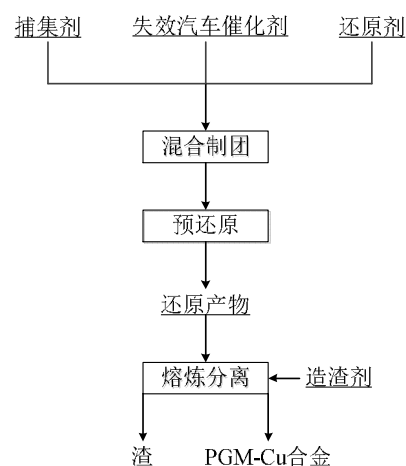


图 3 昆明贵金属研究所铜捕集工艺流程图^[35]

Fig.3 Copper capture process of Kunming Institute of Precious Metals

铜捕集优点: 1) 工艺简单, 熔炼温度较低; 2) 铂族金属损失小, 回收率高; 3) 还原气氛弱, 减轻了后续精炼的负担; 4) 铜捕收剂可循环利用, 经济效益好, 对环境污染小。但同时铜捕集也存在冶炼周期长、物料消耗大等不足。

2.3 铁捕集

铁是一种低成本的捕收剂, 对铂族金属具有很强的化学亲和力, 可以形成固溶体。在铁捕集的过程中, 将破碎的废催化剂与铁矿石(或金属铁粉)、还原剂(如焦炭)和熔剂(如 CaO 、 SiO_2)在等离子炉或电弧炉中熔化, 两者温度分别为 $1600^\circ\text{C}\sim 2000^\circ\text{C}$ 和 $1400^\circ\text{C}\sim 1600^\circ\text{C}$ ^[36]。前一种工艺是等离子体熔炼法, 具有配料比例小、铂族金属回收率高、批次处理量大、连续进出料、环境污染少等优点; 不足之处是等离子熔炼系统成本高、等离子枪和特种耐火材料需求大、在运行中设备条件要求高, 其次得到的 Fe-PGMs 合金富集物通常含有一定量硅、碳, 表现出了较强的化学惰性, 不利于后续的分选提纯工序。第二种工艺为电弧炉熔炼法, 冶炼温度较低, 铂、钯、铑回收率分别可达到 99%、99%、97%。图 4 为铁捕集从失效催化剂中回收铂族金属工艺流程。

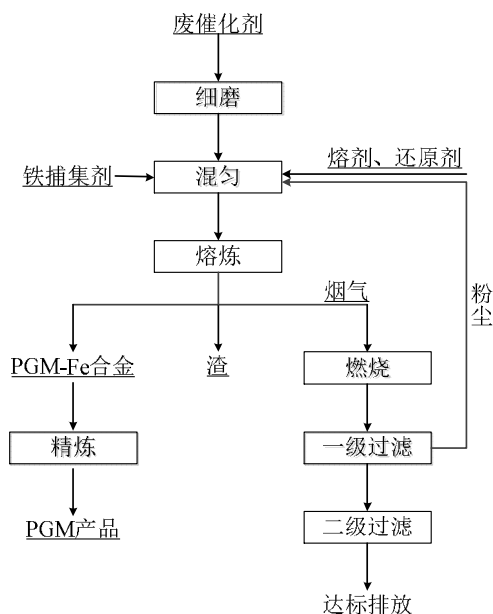


图 4 铁捕集工艺流程

Fig.4 Iron collection process

从铂族金属回收效率的角度来看, 通过优化低熔点炉渣成分, 进一步降低熔炼温度, 电弧炉熔炼法更有前景。中国专利^[37]以铁为捕收剂, 铝、锌或

者铝锌合金作为碎化剂, 与废催化剂及造渣剂按比例混匀, 并在上面铺一层覆盖剂(氯化钠或碳酸钠), 在 $1250^\circ\text{C}\sim 1400^\circ\text{C}$ 下熔炼, 将所得铁基合金酸溶处理, 可实现铂族金属高富集。为进一步降低铁捕集熔炼温度, 中国专利^[38]提出采用铁、锡、锑协同捕集回收铂族金属, 由于铁与锡、锑形成低熔点($1000^\circ\text{C}\sim 1150^\circ\text{C}$)合金, 锡、锑为良好的铂族金属捕收剂, 该方法可在较低温度($1200^\circ\text{C}\sim 1300^\circ\text{C}$)下实现, 并且铂族金属回收率可达 99% 以上。

提高铂族金属回收率和速率的关键是铂族金属的沉降行为及其在捕收剂金属中的回收率。Benson 等^[39-40]基于庄信万丰(Johnson-Matthey)等离子炉回收铂族金属过程(图 5), 通过计算流体力学建立了纳米尺度模型, 可以估计铂族金属向捕收剂的传质速率, 并建立了浓度模型, 考察了温度、液滴大小、熔渣组成等的影响。结果表明: 铁液滴直径在 $0.1\sim 0.3\text{ mm}$, 反应时间 1 h, 铂回收率可达到 90%。

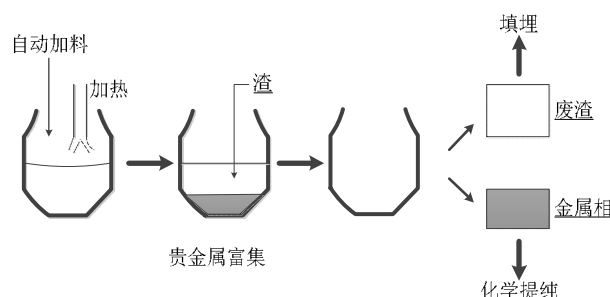


图 5 庄信万丰工艺流程^[39]

Fig.5 Johnson-Matthey process flow

董海刚等^[41]采用固态还原铁捕集法回收铂族金属, 铁精矿与铂族金属二次物料质量比为 1.5:1、还原温度为 1220°C , 铂族金属与铁形成 Fe-PGMs 合金, 还原产物经湿式磁选, 铂、钯、铑回收率分别为 98.6%、91.7%、97.6%。为降低熔炼温度, 避免硅铁合金形成, 丁云集等^[5]以金属铁为捕集剂, 采用中频炉熔炼富集废汽车催化剂中铂、钯、铑, 提出了渣型设计原则, 建立了渣相成分调配机制, 降低了渣相熔点, 实现了在较低温($1300^\circ\text{C}\sim 1400^\circ\text{C}$)下高效捕集。研究发现影响铂族金属回收率的关键在于渣相与铁相的分离效率, 而影响该因素主要有渣的密度、黏度和表面张力。目前, 铁捕集的合金相及渣相设计及选择的基础研究还不够系统深入, 方法回收率不够高。

2.4 铈捕集

铈是各种重有色金属硫化物形成的共熔体, 铈捕集法有铜铈(冰铜)、镍铈和铁铈捕集法等。由于冰铜与铂族金属具有良好的亲和力, 因此也可以利用冰铜捕集法从废催化剂中回收铂族金属。陈景^[42]认为铈捕集贵金属主要在于熔铈具有类金属的性质。与铅、铜和铁收集相比, 该方法是处理废催化剂相对较新的方法^[43]。

该方法的原理是冶炼过程在较低的温度下($1000^{\circ}\text{C}\sim 1450^{\circ}\text{C}$)进行, 加入金属(如 Ni)、硫或金属硫化物(如 NiS 和 Ni_3S_2)和熔剂(如 CaO、 Na_2CO_3 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 或其混合物)进行熔炼, 铂族金属富集于铈相, 以镍和硫为捕收剂, 碳酸钠和硼砂为熔剂, 在 1050°C 温度下熔炼 30 min^[44], 结果表明, 铂、钯、铑回收率分别达到 90%、93%、88%^[30]。

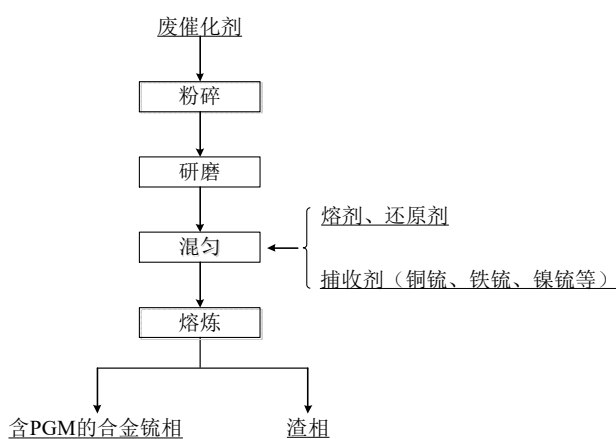


图6 铈捕集工艺流程

Fig.6 Matte capture process

Morcali^[45]以黄铁矿为捕收剂, 加入熔剂 B_2O_3 、 Na_2O , 分别探究了 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ 比例、硫铁比、熔炼温度等因素对铂族金属回收率的影响, 结果表明, 以黄铁矿为铁源时, $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}=0.72$, 在 950°C 下熔炼 75 min, 铂、钯、铑回收率最高, 分别达到 99%、99%、97%。

对于铈捕集法, 冶炼气氛对铂族金属的回收起着重要作用, 镍的氧化会导致含冰铜的铂族金属难以精炼。熔炼渣组成对铂族金属在渣与金属相之间的分布有重要影响, 碱度提高, 会提高铂族金属在炉渣中的溶解度, 降低铂族金属回收率。若碱度过低, 矿渣粘度高, 会导致矿渣与冰铜的分离困难^[22]。此外, 熔炼可能产生硫及其氧化物, 对人的健康和环境有不利影响。

3 高温氯化挥发法

氯化法回收铂族金属是指在高温条件下($600^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$)选择性地将铂族金属转化为挥发性氯化物, 然后经过低温冷凝使铂族金属与载体分离, 或者采用活性炭吸附法将未反应的底物保留在氯源中^[46-47]。

该工艺一般过程为: ① 将废催化剂破碎、磨细, 焙烧脱碳; ② 通入 CO 还原铂族金属, 配入适量的 NaCl, 使铂族金属生成可溶性氯化物; ③ 放入氯化炉中, 在 $600^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ 下缓慢通入氯气, 用热水或水蒸气浸出, 铂族金属形成氯配合物进入溶液; ④ 用 SO_2 与 TeO_2 沉淀铂族金属, 热过滤^[48-49]。

Kim 等^[50]采用碳氯化法回收废催化剂中的铂族金属, 研究了总气体流量、反应时间、 CO/Cl_2 气体混合物分压、温度对回收率的影响, 在反应温度 550°C , 反应时间 1 h, $\text{CO}:\text{Cl}_2=4:6$ 条件下, 铂、铑的回收率分别为 95.9%、92.9%; 解雪等^[51]以 NaCl 作为氯化剂, 分别考察了氯化焙烧温度、焙烧时间、物料与添加剂的配比对废催化剂中铂族金属回收的影响, 当废催化剂与 NaCl 的配比为 2:1, 氯化焙烧温度为 650°C , 反应时间为 2 h, 铂、钯、铑浸出率分别达到 97%、99%、90%。

氯化法耗能少, 操作简便, 试剂消耗少, 铂族金属特别是铑的回收率高, 但所需温度较高、氯气具有强腐蚀, 对设备要求高, 同时有毒气体(CO 、 Cl_2)是不稳定因素。该方法尚处于实验室研究阶段, 尚未应用于工业生产。

4 焚烧法

对于炭质载体铂族金属废催化剂, 铂、钯等以微粒金属状态分布于炭粒表面和孔隙中。具有很强吸附能力的炭质载体, 使用直接浸溶的方法处理很不理想^[14, 52]。焚烧法主要针对炭材料载体, 利用炭的可燃性, 使用焚烧的方法破坏载体, 收集活性组分铂族金属^[53]。

焚烧法的原理是通过焚烧脱炭后再从烧渣中回收铂族金属, 采取适当措施如富氧操作、添加助燃剂粘土或熟石灰, 使活性炭载体点燃, 使其充分燃烧后, 可获得富含铂族金属的灰^[54]。后续通过还原、溶解、溶液净化、精炼等工艺环节回收铂族金属^[55]。

如何加快焚烧速度和减少黑烟产生是焚烧法的

两个重要问题。中国专利^[56]将炭质载体催化剂在 800℃~1150℃下在焚烧炉中充分供给空气,使碳完全燃烧,烧灰用水合肼还原,通过王水溶解,赶硝转化为氯化物溶液,精炼获得纯钯粉,钯回收率>96%。焚烧法的优点是流程短、效率高、处理成本低,是从单一炭质载体失效催化剂中回收铂族金属的经济实用的方法。

5 结语

我国铂族金属市场面临巨大的供需缺口,从废催化剂中回收铂族金属,具有良好的经济和环境效益。对于以无机材料为载体的铂族金属回收以金属捕集法应用最为广泛,以炭质材料为载体的铂族金属回收采用焚烧法是经济实用的方法。

高温熔炼金属捕集从载体催化剂中回收铂族金属,首先需要根据载体的组分,以熔炼渣相图及熔炼渣性质为理论依据,选择合适的熔炼渣型,添加捕收剂,高温熔炼实现铂族金属的富集回收。其中,铜捕集法、铁捕集法可获得良好的技术经济指标,且环境友好。开展铂族金属废催化剂资源高效回收再生技术研究及产业化应用,对于我国在铂族金属二次资源高效回收方面抢占市场先机有重要意义。

火法回收铂族金属过程中,选择适宜的熔炼渣型是提高铂族金属回收率、实现高效富集回收的关键。未来,应致力于对铂族金属载体催化剂火法回收工艺相关的熔炼渣相图及其性能进行系统的研究,通过熔炼从各种废催化剂中回收铂族金属,对不同的物料选择合适的捕收剂和熔剂,并优化原料预处理和富集物精炼工艺,向着经济、环境友好方向前进。

参考文献:

- [1] 刘艳伟,杨滨,李艳. 铂族金属在现代工业中的应用[J]. 南方金属, 2009, 30(2): 1-3.
LIU Y W, YANG B, LI Y. Application of platinum group metals in modern industry[J]. Southern Metal, 2009, 30(2): 1-3.
- [2] 李鹏远,周平,齐亚彬,等. 中国主要铂族金属供需预测及对策建议[J]. 地质通报, 2017, 36(4): 676-683.
LI P Y, ZHOU P, QI Y B, et al. Forecast and suggestions on supply and demand of major PGM in China[J]. Geological Bulletin, 2017, 36(4): 676-683.
- [3] 裴洪营,赵家春,吴跃东,等. 基于均相沉淀法制备高纯度球形钯粉[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2020, 51(2): 294-300.
- PEI H Y, ZHAO J C, WU Y D, et al. Preparation of high purity spherical ruthenium powder based on homogeneous precipitation method[J]. Journal of Central South University(), 2020, 51(2): 294-300.
- [4] 董海刚,汪云华,范兴祥,等. 近年全球铂族金属资源及铂、钯、铑供需状况浅析[J]. 资源与产业, 2012, 14(2): 138-142.
DONG H G, WANG Y H, FAN X X, et al. Analysis of global platinum group metal resources and the supply and demand status of platinum, palladium and rhodium in recent years[J]. Resources and Industry, 2012, 14(2): 138-142.
- [5] 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. Study on enrichment mechanism and application of platinum group metals in waste catalyst[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019.
- [6] 汪云华,吴晓峰,童伟锋. 铂族金属催化剂回收技术及发展动态[J]. 贵金属, 2011, 32(1): 76-81.
WANG Y H, WU X F, TONG W F. Recycling technology and development of platinum group metal catalyst[J]. Precious Metals, 2011, 32(1): 76-81.
- [7] 贺小塘,郭俊梅,王欢,等. 中国的铂族金属二次资源及其回收产业化实践[J]. 贵金属, 2013, 34(2): 82-89.
HE X T, GUO J M, WANG H, et al. The secondary resources of platinum group metals in China and the industrialization of their recovery[J]. Precious Metals, 2013, 34(2): 82-89.
- [8] 陈喜峰,彭润民. 中国铂族金属资源形势分析及可持续发展对策探讨[J]. 矿产综合利用, 2007(2): 27-30.
CHEN X F, PENG R M. Situation analysis and sustainable development countermeasures of platinum group metals resources in China[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2007(2): 27-30.
- [9] 杨丹辉,金殿臣. 我国贵金属资源的开发利用及发展趋势[J]. 中国国情国力, 2016(1): 29-32.
YANG D H, JIN D C. Exploitation and utilization of precious metal resources in China and its development trend[J]. China's National Conditions and Strength, 2016(1): 29-32.
- [10] 杨志强,王永前,高谦,等. 金川镍钴铂族金属资源开发与可持续发展研究[J]. 中国矿山工程, 2016, 45(5): 1-6.
YANG Z Q, WANG Y Q, GAO Q, et al. Research on the

- development and sustainable development of Jinchuan nickel, cobalt and platinum group metal resources[J]. *China Mine Engineering*, 2016, 45(5): 1-6.
- [11] 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.
- [12] Platinum Group Metals (PGM) JM Market Report: Mar 2021[R/OL][2021-3-08]. <http://www.platinum.matthey.com/services/market-research/pgm-market-report>.
- [13] TRINH H B, LEE J C, SUH Y J, et al. A review on the recycling processes of spent auto-catalysts: Towards the development of sustainable metallurgy[J]. *Waste Management*, 2020, 114: 148-165.
- [14] 于泳, 彭胜, 严加才, 等. 铂族金属催化剂的回收技术进展[J]. *河北化工*, 2011, 34(2): 50-55.
- YU Y, PENG S, YAN J C, et al. Progress in recovery technology of platinum group metal catalysts[J]. *Hebei Chemical Industry*, 2011, 34(2): 50-55.
- [15] 张珑瀚, 肖发新, 孙树臣, 等. 汽车尾气催化剂中铂族金属回收工艺概述[J]. *贵金属*, 2021, 42(3): 77-84.
- ZHANG L H, XIAO F X, SUN S C, et al. Review on recycling PGMs in automobile exhaust-gas catalysts[J]. *Precious Metals*, 2021, 42(3): 77-84.
- [16] 王永录, 刘正华. 金、银及铂族金属再生回收[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005.
- WANG Y L, LIU Z H. Recycling gold, silver and platinum group metals[M]. Changsha: Central South University Press, 2005.
- [17] 黄焜, 陈景. 从失效汽车尾气净化催化转化器中回收铂族金属的研究进展[J]. *有色金属工程*, 2004(1): 70-77.
- HUANG K, CHEN J. Research progress in recovery of platinum group metals from failed catalytic converters for automobile exhaust purification[J]. *Nonferrous Metal Engineering*, 2004(1): 70-77.
- [18] DAS N. Recovery of precious metals through biosorption - A review[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 103(1): 180-189.
- [19] 牛永红, 程国威, 云飞, 等. 失效汽车尾气净化催化剂中铂族金属回收技术[J]. *应用化工*, 2019, 48(4): 230-235.
- NIU Y H, CHENG G W, YUN F, et al. Recovery technology of platinum group metals from failed automobile exhaust purification catalyst[J]. *Application of Chemical*, 2019, 48(4): 230-235.
- [20] 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 & Recycling*, 2000, 31(1): 1-7.
- [21] COMPERNOLLE S, WAMBEKE D, RAEDT I D, et al. Direct determination of Pd, Pt and Rh in fire assay lead buttons by laser ablation-ICP-OES: Automotive exhaust catalysts as an example[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(8): 1679-1684.
- [22] LIU C, SUN S, ZHU X, et al. Metals smelting-collection method for recycling of platinum group metals from waste catalysts: A mini review[J]. *Waste Management & Research*, 2020, 39(1): 0734242X2096979.
- [23] 薛虎, 董海刚, 赵家春, 等. 从失效汽车尾气催化剂中回收铂族金属研究进展[J]. *贵金属*, 2019, 40(3): 76-83.
- XUE H, DONG H G, ZHAO J C, et al. Research progress in recovery of platinum group metals from failed automobile exhaust catalyst[J]. *Precious Metals*, 2019, 40(3): 76-83.
- [24] JUVONEN R, LAKOMAA T, SOIKKELI L. Determination of gold and the platinum group elements in geological samples by ICP-MS after nickel sulphide fire assay: Difficulties encountered with different types of geological samples[J]. *Talanta*, 2002, 58(3): 595-603.
- [25] KOLLIPOULOS G, BALOMENOS E, GIANNOPOULOU I, et al. Behavior of platinum group metals during their pyrometallurgical recovery from spent automotive catalysts[J]. *Open Access Library Journal*, 2014, 1(5): 1-9.
- [26] 赵家春, 崔浩, 保思敏, 等. 铜捕集法从失效汽车催化剂中回收铂、钯和铑的研究[J]. *贵金属*, 2018, 39(1): 56-59.
- ZHAO J C, CUI H, BAO S M, et al. Study on recovery of platinum, palladium and rhodium from failed automotive catalysts by copper trapping[J]. *Precious Metals*, 2018, 39(1): 56-59.
- [27] 赵家春, 崔浩, 保思敏, 等. 铜捕集法回收铂族金属的理论及实验研究[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(12): 2819-2825.
- ZHAO J C, CUI H, BAO S M, et al. Theoretical and experimental study on recovery of platinum group metals by copper trapping[J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(12): 2819-2825.
- [28] MURATA T, YAMAGUCHI K. Effect of copper collector form on recovery of suspended platinum and palladium metals in the Al_2O_3 -CaO-SiO₂ slag at 1723 K[J]. *Journal of*

- the Japan Institute of Metals and Materials, 2020, 84(4): 115-120.
- [29] SHARMA S, KUMAR A S K, RAJESH N. A perspective on diverse adsorbent materials to recover precious palladium and the way forward[J]. RSC Advances, 2017, 7(82): 52133-52142.
- [30] PENG Z, LI Z, LIN X, et al. Pyrometallurgical recovery of platinum group metals from spent catalysts[J]. JOM, 2017, 69(9): 1553-1562.
- [31] ESPINOSA D, MORAES V T, JAS tenório. Pyrometallurgical processing[M]. Springer International Publishing, 2015.
- [32] KURIKI S, DAIGO I, MATSUNO Y, et al. Recycling potential of platinum group metals in Japan[J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 2010, 74(12): 801-805.
- [33] 山田耕司, 荻野正彦, 江泽信泰, 等. 回收铂族元素的方法和装置: CN101121963[P]. 2008-02-13.
KOJI Y, MASAHICO H, EZAWA N, et al. Method and device for recovering platinum group elements: CN101121963[P]. 2008-02-13.
- [34] 山田耕司, 田山健一, 江泽信泰, 等. 回收铂族元素的方法: CN1759194[P]. 2006-04-12.
KOJI Y, MASAHICO G, EZAWA N, et al. Method for recovering platinum group elements: CN1759194[P]. 2006-04-12.
- [35] 董海刚, 陈家林, 赵家春, 等. 基于铜捕集回收铂族金属的方法: CN104988314A[P]. 2015-10-21.
DONG H G, CHEN J L, ZHAO J C, et al. Method for recovery of platinum group metals based on copper trapping: CN104988314A[P]. 2015-10-21.
- [36] 赵怀志. 铂族金属二次资源等离子体冶金产物的物相分析[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(2): 127-130.
ZHAO H Z. Phase analysis of plasma metallurgy products of platinum group metals secondary resources[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(2): 127-130.
- [37] 丁云集, 张深根. 一种铁基合金捕集-碎化回收铂族金属的方法: CN110724822B[P]. 2020-10-23.
DING Y J, ZHANG S G. The invention relates to a method for recovery of platinum group metals by trapping and crushing of an iron base alloy: CN110724822B[P]. 2020-10-23.
- [38] 丁云集, 张深根. 一种铂族金属捕集剂及铂族金属回收方法: CN110835686B[P]. 2021-03-19.
DING Y J, ZHANG S G. The invention relates to a platinum group metal collector and a platinum group metal recovery method: CN110835686B[P]. 2021-03-19.
- [39] 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.
- [40] 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 and Extractive Metallurgy, 2000, 1099(1): 6-10.
- [41] 董海刚, 赵家春, 陈家林, 等. 固态还原铁捕集法回收铂族金属二次资源[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(10): 2692-2697.
DONG H G, ZHAO J C, CHEN J L, et al. Recovery of platinum group metals from secondary resources by trapping solid reduced iron[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(10): 2692-2697.
- [42] 陈景. 火法冶金中贱金属及钨捕集贵金属原理的讨论[J]. 中国工程科学, 2007(5): 11-16.
CHEN J. Discussion on the principles of base metals and matte trapping precious metals in pyrometallurgy[J]. Engineering Science China, 2007(5): 11-16.
- [43] SCHALKWYK R F V, EKSTEEN J J, AKDOGAN G. Leaching of Ni-Cu-Fe-S converter matte at varying iron endpoints; mineralogical changes and behaviour of Ir, Rh and Ru[J]. Hydrometallurgy, 2013, 136: 36-45.
- [44] 游刚, 方卫, 李青, 等. 失效汽车催化剂中铂钯铑富集方法探讨[J]. 冶金分析, 2016, 36(5): 7-11.
YOU G, FANG W, LI Q, et al. Discussion on Pt, Pd and Rh enrichment methods in failed automobile catalysts[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(5): 7-11.
- [45] MORCALI M H. A new approach to recover platinum-group metals from spent catalytic converters via iron matte[J]. Resources Conservation and Recycling, 2020, 159: 8.
- [46] BRONSHTEIN I, FELDMAN Y, SHILSTEIN S, et al. Efficient chloride salt extraction of platinum group metals from spent catalysts[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2018, 4(1): 103-114.
- [47] MARTINEZ A M, OSEN K S, STRE A. Recovery of platinum group metals from secondary sources by selective chlorination from molten salt media[M]// AZIMI G, FORSBERG K, OUCHI T, et al. Rare Metal Technology 2020. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham, https://doi.org/10.1007/978-3-030-36758-9_21.
- [48] 姜东, 廖秋玲, 龚卫星. 我国失效汽车尾气净化器回收现状及发展前景[J]. 中国资源综合利用, 2009, 27(9): 7-9.

- JIANG D, LIAO Q L, GONG W X. Current situation and development prospect of recovery of failed automobile exhaust purifier in China[J]. *Comprehensive Utilization of Resources in China*, 2009, 27(9): 7-9.
- [49] 蒋鹤麟, 王瑛. 从汽车废催化剂中回收铂族金属的技术概况[J]. *中国资源综合利用*, 1994(11): 10-14.
- JIANG H L, WANG Y. Technical overview of recovery of platinum group metals from automobile waste catalyst[J]. *Comprehensive Utilization of Resources in China*, 1994 (11): 10-14.
- [50] KIM C H, WOO S I, JEON S H. Recovery of platinum-group metals from recycled automotive catalytic converters by carbochlorination[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39(5): 1185-1192.
- [51] 解雪, 曲志平, 张邦胜, 等. 氯化焙烧法从汽车尾气废催化剂中回收铂族金属[J]. *中国资源综合利用*, 2020, 38(7): 19-21.
- XIE X, QU Z P, ZHANG B S, et al. Recovery of platinum group metals from automobile exhaust catalyst by chlorination roasting[J]. *Comprehensive Utilization of Resources in China*, 2020, 38(7): 19-21.
- [52] 杨洪飏. 失效载体催化剂回收铂族金属工艺和技术[J]. *上海有色金属*, 2005(2): 86-92.
- YANG H B. Process and technology for recovery of platinum group metals with failed carrier catalyst[J]. *Shanghai Nonferrous Metals*, 2005(2): 86-92.
- [53] 姜保成, 姜澜. 负载型铂族金属催化剂研究进展[J]. *贵金属*, 2018, 39(S1): 126-130.
- JIANG B C, JIANG L. Research progress of supported platinum group metal catalysts[J]. *Precious Metals*, 2018, 39(S1): 126-130.
- [54] 王聪, 孙英葵. 探究石化行业铂族金属废催化剂回收技术现状[J]. *科技资讯*, 2019, 17(15): 64-65.
- WANG C, SUN Y K. The current situation of recovery technology of PGMS waste catalyst in petrochemical industry was explored[J]. *Science and Technology Information*, 2019, 17(15): 64-65.
- [55] 刘时杰. 从炭载体废催化剂回收铂钯[J]. *贵金属*, 2014, 35(1): 84-89.
- LIU S J. Recovery of platinum and palladium from waste catalyst of carbon carriers[J]. *Precious Metals*, 2014, 35(1): 84-89.
- [56] 吴冠民, 周正根. 从废钯碳催化剂回收钯的方法及焚烧炉系统: CN1067925[P]. 1993-01-13.
- WU G M, ZHOU Z G. Method and incinerator system for recovering palladium from waste palladium carbon catalyst: CN1067925[P]. 1993-01-13.

【上接第70页】

- [12] 黄开国, 胡天觉. 硫脲法从锌的酸浸渣中回收银[J]. *中南工业大学学报*, 1998, 29(6): 538-541.
- HUANG K G, HU T J. Silver recovery with thiourea system from acidic leaching residues of zinc hydrometallurgy[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 1998, 29(6): 538-541.
- [13] 郑先君, 周春山, 吴鹏程, 等. 从锌冶炼烟尘中回收银及有价金属的工艺研究[J]. *黄金*, 2000, 21(11): 40-43.
- ZHENG X J, ZHOU C S, WU P C, et al. Recovery of silver and valuable metals from flue dust of zinc metallurgy[J]. *Gold*, 2000, 21(11): 40-43.
- [14] 王瑞祥, 唐谟堂, 唐朝波, 等. 从高酸浸出锌渣中回收银研究[J]. *黄金*, 2008, 29(9): 32-35.
- WANG R X, TANG M T, TANG C B, et al. Recovery of silver from zinc acid-leaching residue[J]. *Gold*, 2008, 29(9): 32-35.
- [15] 金云虹. 湿法冶炼锌浸出渣中银的赋存状态研究[J]. *北京矿冶研究总院学报*, 1993, 21(3): 76-80.
- JIN Y H. Investigation on occurrence of silver in leach residue from hydrometallurgical zinc plant[J]. *Journal of BGRIMM*, 1993, 21(3): 76-80.
- [16] 刘俊壮, 张明胜, 曹林杰, 等. 湿法冶炼锌渣中银的工艺矿物学研究及回收[J]. *矿冶*, 2011, 20(4): 76-80.
- LIU J Z, ZHANG M S, CAO L J, et al. The mineralogy and recovery of silver in zinc slag of hydrometallurgical process[J]. *Mining & Metallurgy*, 2011, 20(4): 76-80.
- [17] 冉金城, 邱显扬. 铅锌分离过程中粒度对银导向回收影响的模拟计算[J]. *贵金属*, 2020, 41(4): 44-50.
- RAN J C, QIU X Y. Simulation calculation of the effects of particle size on the directional recovery of silver in the flotation separation of lead-zinc[J]. *Precious Metals*, 2020, 41(4): 44-50.