

废汽车尾气催化剂中铂族金属回收研究进展

乔晋玺^{1,2,3}, 张磊^{1,2,3*}, 郭学益^{1,2,3}, 田庆华^{1,2,3}, 王亲猛^{1,2,3}

(1. 中南大学冶金与环境学院; 2. 有色金属资源循环利用湖南省重点实验室;
3. 有色金属资源循环利用国家地方联合工程研究中心)

摘要:铂族金属在汽车尾气催化剂、化工、投资、医疗等多个领域中扮演着关键角色,是不可或缺的战略资源。中国属于铂族金属矿产资源稀缺的国家,因此从二次资源中回收铂族金属显得尤为重要。废汽车尾气催化剂作为一类重要的铂族金属二次资源,对其回收方法进行了总结和分折,重点介绍了国内外的湿法和火法回收工艺,并对这些不同工艺的优缺点进行了比较。同时,还对废汽车尾气催化剂中铂族金属回收技术的未来研究方向进行了展望,以期为铂族金属的可持续利用提供新的思路和方法。

关键词:铂族金属;废催化剂;二次资源;金属回收;汽车尾气;可持续利用

中图分类号:TF83

文献标志码:A

文章编号:1001-1277(2025)03-0001-08

doi:10.11792/hj20250301

引言

铂族金属(PGMs)是指位于元素周期表ⅧB族,第五、第六周期元素的总称。该类金属在地壳中的丰度极低,仅为百万分之一级别,远低于稀土元素及某些稀散金属^[1]。由于它们在自然界中通常以伴生形式共存,并且具有相似的物理化学性质,因此铂族金属被誉为“稀有贵金属”^[2]“工业维他命”^[3]。

铂族金属单质大多呈现银白色金属光泽,唯一的例外是金属钌,其颜色为青蓝色。除高熔点、高硬度、低膨胀系数等物理特性外,铂族金属的化学稳定性、抗酸碱性和抗氧化性极高,这些独特化学性质是其生产和应用的重要考量因素。铂族金属因其独特性质,在工业生产和日常生活中具有广泛的应用。在铂族金属中,铂、钯、铑的应用量较大,2023年铂、钯、铑的总需求量及其在不同应用领域的分布^[4]见图1。由图1可知:铂族金属主要应用于汽车尾气催化剂^[5-6]、化工^[7]、投资^[8]、医疗等行业。特别是汽车尾气催化剂领域,对铂、钯、铑的需求量最大,占这3种金属总需求量的62%。

2021年,全球铂、钯、铑的供应量约为427.8 t,其中,汽车尾气催化剂的供应量约为362 t,占总供应量的84.6%^[9]。不同汽车尾气催化剂中所使用的铂族金属种类及其主要处理的污染物^[10]见表1。由表1可知:汽车尾气催化剂中所使用的铂族金属主要包括

铂、钯和铑3种。柴油车的催化剂主要使用铂和钯,而汽油车则三者均有使用。随着全球各国汽车尾气排放标准的制定,含铂族金属的催化剂已经成为每台燃油汽车的标配。此外,铂族金属在石油工业催化剂、水电解制氢等领域也有广泛应用。铂族金属催化剂在提高反应效率、降低生产成本的同时,还能发挥环境保护的作用。

废汽车尾气催化剂(SACs)是一种宝贵的铂族金属二次资源。从这些废汽车尾气催化剂中回收铂族金属,对于缓解中国铂族金属矿产资源的严重短缺、确保铂族金属的安全稳定供应具有极其重要的意义。通常,从废汽车尾气催化剂中提取铂族金属的方法主要分为湿法回收和火法回收2大类。湿法回收主要包括全溶法^[11]、载体溶解法^[12]、活性组分溶解法^[13]。全溶法和载体溶解法都需要在苛刻条件下破坏堇青石载体结构,这在实际应用中较为困难。而活性组分溶解法则是利用盐酸+氧化剂^[14-15]、氰化物^[16-17]等与铂族金属形成配位离子,使其溶解进入溶液,而载体基本保持不溶,从而实现选择性溶出。

尽管许多文献指出活性组分溶解法对铂族金属的回收效果显著,但在实际工业生产中,不同批次的催化剂失效程度不一,铂族金属向载体中的扩散量也存在差异,这导致了回收效果的不稳定性。目前,工业上主要采用火法工艺从废汽车尾气催化剂中回收铂族金属,该方法通过贱金属捕集技术,将废汽

收稿日期:2024-09-20; 修回日期:2024-11-12

基金项目:国家自然科学基金项目(52404373);国家自然科学基金(52204328);湖南省自然科学基金(2025JJ60315)

作者简介:乔晋玺(1994—),男,博士研究生,从事有色金属冶金及固废资源化利用的相关研究工作;E-mail:Qiaojinxi@csu.edu.cn

*通信作者:张磊(1991—),男,副教授,博士,研究方向为有价金属清洁提取及固废无害化处理;E-mail:zhang_lei@csu.edu.cn

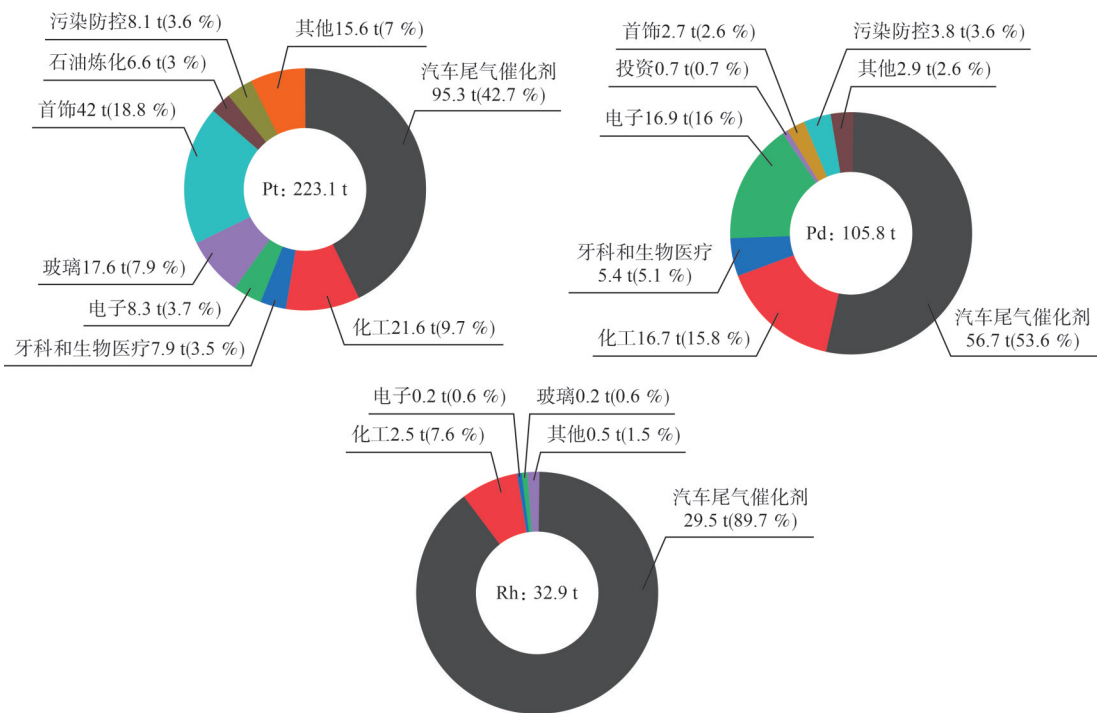


图 1 2023 年铂族金属应用结构图
Fig. 1 Structural diagram of PGM applications in 2023

表 1 铂族金属在汽车尾气处理中的作用
Table 1 Role of PGMs in automotive exhaust treatment

催化剂类型	燃料种类	污染物	铂族金属
柴油氧化催化剂	柴油	一氧化碳、碳氢化合物	铂、钯
颗粒过滤器	柴油、汽油	颗粒物	铂、钯
三元催化剂	汽油	一氧化碳、碳氢化合物、氮氧化物	铂、钯、铑
四元催化剂	汽油	一氧化碳、碳氢化合物、氮氧化物、颗粒物	铂、钯、铑

车尾气催化剂与造渣剂、金属捕集剂混合后在高温下熔炼。体系中的氧化物会进入渣中,而铂族金属则与捕集金属形成合金,一同进入金属相中,从而实现富集回收。工业上常用的捕集剂包括铁^[18-20]、铅^[21]、铜^[22]、镍铈^[23]等。

1 湿法回收工艺

1.1 活性组分溶解法

活性组分溶解法通常使用氧化酸浸技术将废汽车尾气催化剂中铂、钯、铑溶解,而载体不溶解,达到铂族金属选择性浸出效果。该方法试剂量低,所得含铂族金属溶液的杂质少,方便后续处理,是一种最为理想的铂族金属湿法回收方法。其原理是利用铂族金属特殊的原子结构,能够与卤族元素等形成可溶性的配位化合物^[24]。试验中常用的浸出环境为在盐酸体系中加入氧化剂(HNO₃、H₂O₂、NaClO^[25]、CuCl₂等),利用铂族金属与氯离子形成可溶性的氯配位离子,从而将铂族金属选择性溶出。

ABERASTURI 等^[15]研究了在盐酸+硫酸体系中以过氧化氢作为氧化剂对多种废汽车尾气催化剂中

铂族金属回收的影响。其中,CC2表示废汽车尾气催化剂来源于柴油车,CC3~CC6则来自于不同批次的汽油车。将废汽车尾气催化剂在 250 ℃温度下预处理 22 h,然后使用盐酸和硫酸在氧化性条件下浸出 6 h,氧化剂选用过氧化氢,浸出温度为 95 ℃,铂、钯、铑回收率见图 2。由图 2 可知:不同种类废汽车尾气催化剂在相同条件下,铂、钯、铑回收率虽有不同,但整体回收率均能达到 95 %以上。

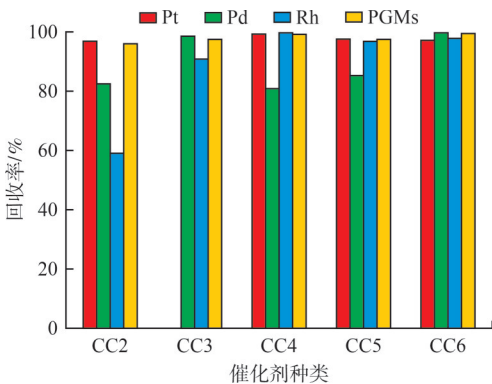


图 2 铂族金属回收率
Fig. 2 PGM recovery rates

NOGUEIRA等^[13]研究了在盐酸体系中以 CuCl_2 作氧化剂对铂族金属浸出的影响。结果表明:在最优工艺条件下,钯浸出率为95%、铑浸出率为86%。

FIRMANSYAH等^[26]将废汽车尾气催化剂破碎后球磨0.5~5.5 h,使粒径小于75 μm 。用5 mol/L盐酸在70 $^{\circ}\text{C}$ 条件下浸出48 h,铂族金属的溶解率均接近100%。使用三辛基十二烷基氯化磷离子液体作为萃取剂,将溶液中铂族金属分离富集。

安峰等^[27]将废汽车尾气催化剂破碎为10 mm×10 mm碎片,在经过1 200 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧去除积碳和有机物后,采用盐酸氧化浸出。研究了以氯气作氧化剂,不同因素对铂族金属浸出的影响。结果表明:在将焙烧后样品破碎至75 μm 左右,浸出温度为70 $^{\circ}\text{C}$,按物料与盐酸质量比1:2加入300 mL盐酸,氯气流量为100 mL/min条件下,铂、钯、铑的浸出率分别为95%、96%、80%。同时对比了王水作为氧化剂时与氯气的不同效果。相比于氯气作氧化剂,王水参与反应过程中会生成NO,难以被碱液吸收,盐酸消耗量更高。而氯气作氧化剂基本不会生成新的有害气体,且多余氯气能够被碱液有效吸收。

AMIR等^[28]和黄昆等^[29]分别研究了以 I^- 和 CN^- 作为配位体,从废汽车尾气催化剂中回收铂族金属。以 I^- 作为配位体效果较差,铂浸出率小于80%;而以 CN^- 作配位体效果良好,在最佳处理条件下,铂浸出率大于98%,钯浸出率大于99%,铑浸出率大于95%。虽然碘化物和氰化物均有利于铂族金属的浸出,但由于其试剂的特殊性,尤其是氰化物属于剧毒物,国家严格管制,所以在实际生产中很少应用。

在汽车尾气催化剂使用过程中,尾气中含硫、含磷、含氧物质会与催化剂在高温下发生反应,使铂族金属发生硫化、磷化、氧化,对酸溶解造成困难。同时,高温环境中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 会转变为耐酸碱的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,对铂族金属形成包裹,影响酸溶解效果。

为了解决这些问题,王大维等^[30]将废汽车尾气催化剂用 NaBH_4 预还原处理后,在盐酸体系浸出铂族金属,同时向体系中加入 NaClO 作氧化剂,加入 NaCl 补充溶液中氯离子。结果表明,铂、钯、铑的回收率分别为95.9%、96.2%、87%。李陆俊等^[31]研究了氧气预处理和氢气预处理对铂族金属浸出的影响。结果表明,从铂浸出率考量,氧气的预处理效果比氢气更显著,通过氧气预处理后,铂浸出率从82%增加到99%。CHEN等^[14]考察了氧气、氢气、一氧化碳预处理对废汽车尾气催化剂中铑的浸出影响,最终得出结论,氧气预处理后再用氢气处理对铑浸出率提高最有效,铑浸出率从56%增加到82%。UPADHYAY等^[32]则采用甲酸对废汽车尾气催化剂进行还原预处理,优

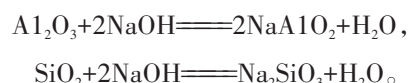
化试验条件后,铂族金属的浸出率均有明显提高,相比于没有经过预处理,铂浸出率从71%增加到97%,钯浸出率从60%增加到94%,铑浸出率从58%增加到90%。蔡兴顺等^[33]采用甲酸还原处理DH-2型废汽车尾气催化剂,先通过高温焙烧除去废汽车尾气催化剂中的积碳,再加入甲酸还原其中的钯,最后采用盐酸氧化浸出的方法回收铂族金属,最终结果表明,在最优工艺条件下,铂、钯浸出率均达到99%以上。

活性组分溶解法回收废汽车尾气催化剂中铂族金属一直是研究的热点,同时也是应用较为广泛的湿法工艺。虽然该方法已具备较为成熟的工业应用条件,但是对提高铂族金属选择性浸出,降低载体溶出的研究从未停止。

1.2 载体溶解法

载体溶解法与活性组分溶解法的思路相反,其路线是将废汽车尾气催化剂载体进行溶解,而将铂族金属留在渣中,然后对富含铂族金属的渣进一步处理以达到回收的目的。其原理是利用铂族金属与载体成分的稳定性差异,采用酸溶或者碱溶的办法溶解载体,富集铂族金属。

碱溶法处理堇青石载体的废汽车尾气催化剂,多是采用 NaOH 溶解 Al_2O_3 和 SiO_2 ,化学反应为:



但在实际试验过程中,用氢氧化钠浸出效果并不理想,这是由于氧化铝和二氧化硅与氢氧化钠生成的 NaAlO_2 与 Na_2SiO_3 会发生进一步反应生成难溶于水的复盐,化学反应为:



在浸出过程中,由于副反应的存在,载体溶解受到影响,同时会大大增加碱溶液的消耗量。此外,生成的铝硅酸复盐会包裹废汽车尾气催化剂中的铂族金属,对后续的铂族金属回收造成不良的影响。为解决这一问题,丁龙等^[34]采用氢氟酸优先分离载体中的硅,再采用煅烧加压碱浸的方法将载体溶解。最终经过系列处理后,渣中铂、钯、铑的质量分数分别达到0.13%、0.23%、0.036%,相比于原料铂、钯、铑分别富集了3.1倍、2.4倍、2.4倍。

研究人员采用硫酸在高温下溶解载体,再回收渣中铂族金属。此方法多用于以氧化铝为载体的废汽车尾气催化剂。刘公召等^[12]针对 $\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$ 类型的废汽车尾气催化剂采用载体溶解法回收铂族金属,稀硫酸作为载体的溶解剂,王水溶解浸出渣,最终Pd回收率达97%以上。由于铂族金属特殊的原子结构,可与多种离子形成配合物,虽然理论上铂族金属不与硫

酸反应,但实际操作过程中为了加快反应速度,通过提高温度、加压等一系列强化反应的操作后也会使部分铂族金属分散到溶液中,导致损失。为进一步提高铂族金属回收率,周俊等^[11]在高温下利用浓硫酸将废汽车尾气催化剂载体中 γ - Al_2O_3 转化为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 进入溶液,铝粉置换损失的铂族金属,之后再从渣中的铂族金属回收。最终总回收率:铂为97%~99%、钯为99%、铑为96%。相比于原料,铂富集18倍、钯富集18.2倍、铑富集3.2倍。同时,回收过程中的铝可作为副产品回收利用^[35-36]。

1.3 全溶解法

全溶解法即将废汽车尾气催化剂尽可能的全部溶解进入溶液,再从溶液中分离载体和铂族金属。主要采用的工艺是使用强酸在氧化性条件下将废汽车尾气催化剂溶解^[11-12],与使用载体溶解法的区别在于是否使用氧化剂。全溶解法相较于活性组分溶解法,铂族金属和载体中其他有价金属都进入溶液,从溶液中分离铂族金属的后续溶液也可以较容易地将其他金属回收,如涂层中铈、锆、钨等。但是,目前相关文献中大多仅研究了从溶液中将铂族金属分离提取,并未过多关注其他有价金属^[37-39]。张方宇等^[40]将废汽车尾气催化剂破碎后,采用氧化酸浸法将物料溶解,通过离子交换技术将铂族金属与其他元素分离,然后采用传统的铵化分铂、络合提钯、置换提铑的方法将铂、钯、铑分离,得到纯度较高的铂、钯、铑产品。

2 火法回收工艺

在铜、镍、铅、锌、锑等金属冶金过程中,发现伴生的贵金属会富集到铈相或最终的金属相中。于是提出了贱金属捕集法回收铂族金属,现已得到广泛应用,废汽车尾气催化剂中铂、钯及铑的回收工艺中,常用的贱金属捕集剂有铁、铅、铜等。

2.1 铁捕集

在地球化学中,铂族金属属于亲铁元素,自然界中存在很多铂族金属与铁的共生矿。高温下铂族金属在铁熔体中能够形成连续固熔体。但由于铁熔点较高,用铁作为捕集剂时需要使用等离子体熔炼炉,在2000℃条件下熔炼捕集。

等离子体熔炼法是将废汽车尾气催化剂破碎后与含铁物质混合,在2000℃高温下进行熔炼。含铁物质可以为铁粉、氧化铁粉或者铁精矿。熔炼后得到含有铂族金属的贵金属合金和熔炼渣。贵金属合金再通过湿法回收的方法获得铂族金属产品,熔炼渣可作为中间物料销售给钢厂^[41]。

许开华等^[42]采用等离子体熔炼法从废汽车尾气催化剂中回收铂族金属。将破碎后的废汽车尾气催

化剂与铁粉、碳粉等辅料混合,在等离子体炉中熔炼,过程中加入氧化钙造渣,最终得到含有铂族金属的合金相。通过分析可得,铂、钯捕集率达到99%以上,铑捕集率约90%。

等离子体熔炼回收技术具有工艺流程短、生产效率高、无废水废气产生等优点,是一种具有发展潜力的铂族金属回收方法。但是等离子体熔炼法仍存在较大弊端,高温条件下加入的碳粉或废汽车尾气催化剂本身含有的积碳会将氧化硅还原为单质硅,并且与铁结合,生成难处理的硅铁合金,为后续的处理带来困难。此外,等离子熔炼耗材量大,且依赖进口,并且供货周期较长,制约了技术的快速发展。

为降低铁作捕集剂时熔炼温度高及规避高硅铁合金形成的问题。董海刚等^[20]在试验过程中将铁精矿与废汽车尾气催化剂、还原剂及其他辅料混合后,利用固相还原铁捕集铂族金属在1220℃下熔炼。此方法并未获得含铂族金属的合金,需要对熔炼渣进行破碎后磁选,才能将铂族金属回收。最终铂、钯、铑回收率分别为98.6%、91.7%和97.6%。DING等^[43]优化了造渣体系,采用碳酸钠、氟化钙和硼砂造渣,实现了在1300℃~1400℃下的铁捕集,避免了高硅铁合金的形成,铂族金属捕集率高于99%。

除运用造渣熔炼技术直接捕集铂族金属外,TANINOUCHI等^[44]开发了一种新的铁捕集工艺,利用氯化亚铁在高温下分解产生的单质铁与铂族金属形成金属间化合物,再通过磁选得到富含铂族金属的铁合金,其反应温度在1000℃以下。试验结果表明,铂、钯回收率大于98%、铑回收率为100%。TANINOUCHI等^[45]采用化学沉积法在废汽车尾气催化剂表面沉积磁性铁,再经过热处理进一步强化,使铂族金属与铁形成合金,将原料粉碎后磁选即可得到含有铂族金属的铁合金,工艺原理^[45]见图3。同样的方法还可以用镍代替铁,达到相似的效果^[46]。但该工艺研究使用的是模拟催化剂,忽略了催化剂在使用过程中积碳、有机物包覆及铂族金属向载体渗透等因素对工艺的影响。

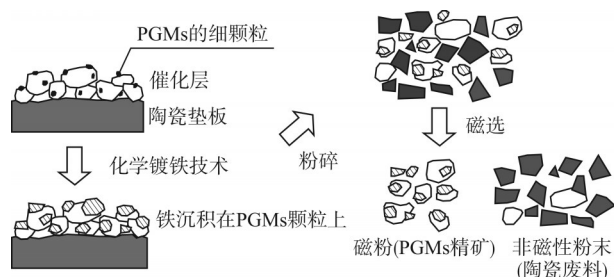


图3 化学沉积—磁力分选工艺原理图

Fig. 3 Schematic diagram of chemical deposition-magnetic separation process

2.2 铜捕集

铜捕集通常在电弧炉内进行,捕集剂主要包括铜粉、氧化铜、碳酸铜或含铜物料。废汽车尾气催化剂载体为堇青石,其熔点为1 650 ℃,为降低熔点,在熔炼时加入15%~20%的氧化钙,使渣中氧化镁量调整为8%~10%,使熔炼温度降低到1 300 ℃~1 400 ℃。赵家春等^[22]采用铜捕集法在1 400 ℃条件下捕集5 h, Pt、Pd、Rh回收率分别为98.2%、99.2%和97.6%。

铜捕集法回收铂族金属能够获得良好的效果,在工业上得到了实际应用,但作为捕集剂的铜价格高必须回收和返回使用。山田耕司等^[47]介绍了一种适用于工业化生产的铜捕集法,将废汽车尾气催化剂与氧化铜粉、硅砂、碳酸钾、氧化亚铁及还原碳粉混合后在1 350 ℃下熔炼4 h。将上层渣倾倒后将含铂族金属熔体转移到氧化炉中,熔体吹入富氧空气,使熔体中的铜氧化分离。多次重复上述步骤后,得到含有铂族金属的铜合金,铜合金中含Pt 33%、含Pd 12%、含Rh 3.2%。氧化铜渣可返回捕集过程继续使用,大大降低了成本。

关于铜捕集过程的机理并没有一个明确的表征佐证,科研工作者对铜捕集过程做出多种解释。KOLLIPOULOS等^[48]提出,在高温条件下铂族金属的“润湿”和“沉降”两种捕集机理。“润湿”过程铂族金属微颗粒被铜液润湿,形成吸附铂族金属的Cu-PGMs合金,沉降到坩埚底部达到润湿捕集;“沉降”是固体铂族金属微颗粒依靠自身重力进行沉降,与铜液形成固熔体富集在坩埚底部,密度较大的铂主要是通过沉降过程被铜捕集,Pd、Rh是两种过程相互协同作用。ZHANG等^[49]认为,铜捕集废汽车尾气催化剂中的钯,主要依靠金属相和渣相的密度差实现,钯先迁移沉降到底部,再进入铜晶格形成合金。

2.3 铅捕集

在贵金属检测领域,“铅试金法”应用十分广泛^[50-51]。铅捕集具有捕集温度低、贵金属富集效果好的特点。因此也可以使用铅作捕集剂从废汽车尾气催化剂中回收铂族金属。铅捕集铂族金属在还原性气氛下进行,将铅氧化物还原成单质铅,而在此过程中将熔体中的铂族金属捕获进入合金中。

以铅为捕集剂在1 100 ℃即可熔炼富集,但在后续的灰吹过程中易造成贵金属损失,因此通常要加入金、银等作保护剂。管有祥等^[52]加入金作保护剂,在1 130 ℃条件下即可实现废汽车尾气催化剂中铂族金属的完全富集。倪文山等^[53]在1 080 ℃~1 100 ℃采用铅试金熔炼捕集矿石样品中铂族金属,可将Pt、Pd、Rh、Ir富集在3~5 mg的铅合金粒中。COMPERNOLLE等^[54]以铅作为捕集剂,采用激光刻蚀等离子体光

谱仪直接测定铅扣中Pt、Pd和Rh,可将检测精确度提高5%。铅捕集铂族金属具有优势,但其劣势也十分显著,铅作为第I类污染物,在实际操作过程中,400 ℃以上即有大量的铅蒸气逸出,易造成氧化挥发污染环境。

2.4 铈捕集

铈捕集铂族金属主要包括镍铈、铁铈及铜铈。冰镍作为捕集剂,其与其他金属捕集方法基本相似,铂族金属富集在冰镍中。据了解,金川集团股份有限公司在冶炼过程中使用镍铈捕集铂族金属。国内外的报道中关于镍铈捕集铂族金属多用于分析检测领域。游刚等^[55]研究镍铈捕集废汽车尾气催化剂中的铂族金属,在镍、硫质量比约1:1.1,采用碳酸钠、硼砂造渣,熔炼温度1 050 ℃条件下,Pt、Pd和Rh的回收率分别为99.50%、98.07%和98.99%。

MORCALI^[56]采用铁铈捕集铂族金属,将50 g废汽车尾气催化剂、150 g溶剂($m(\text{NaO}):m(\text{B}_2\text{O}_3)=1:0.72$)、10 g FeS_2 混合,在950 ℃下熔炼75 min。铂族金属可以富集6倍,Pt、Pd和Rh回收率分别为99%、99%和97%。

铈捕集铂族金属回收率高,温度较低,具有显著的优势,可以适配到铜、镍冶金工序中,铂族金属会在后续的铜、镍电解中富集到阳极泥中,实现铂族金属的进一步富集。

2.5 硅捕集

除用金属作为捕集剂外,LEI等^[57]研究了采用硅作为捕集剂提取废汽车尾气催化剂中的有价金属。该方法不仅能回收铂族金属,还能将废汽车尾气催化剂涂层中的稀土元素及锆等元素回收。试验使用二氧化硅和氧化钙造渣降低渣系熔点,加入低纯度硅(冶金级)作为捕集剂。使用氧化镁坩埚在1 500 ℃下熔炼8 h后继续升温至1 550 ℃熔炼8 h,然后以2 ℃/min的速率降温至500 ℃,得到硅与其他有价金属的合金。将合金破碎后采用王水和氢氟酸浸出,铂族金属、稀土、锆等进入溶液,而经过王水和氢氟酸处理后硅粉纯度可达到99.99%。该方法能够将废汽车尾气催化剂中有价金属回收,同时可以将冶金级硅提纯至99.99%,可用于太阳能电池等电子元器件中。虽然该方法达到了很好的试验效果,但其缺点也是显而易见的,处理过程时间过长,整个熔炼过程能源耗费较大,难以实现大规模工业化生产。

2.6 氯化法

氯化法在金、银等的提取冶金中有较为广泛的应用^[58-60]。其原理是氯可以与贵金属形成稳定的配位化合物,从而改变贵金属难溶、难处理的特性。铂族金属氯化回收法分为中温氯化法和高温氯化法。中

温氯化法是在 500 ℃ ~ 600 ℃ 条件下氯化焙烧使铂族金属与氯气生成可溶性的铂族金属氯化物,然后使用水或者盐酸溶液将铂族金属浸出进入溶液中,最后使用溶剂萃取、离子交换等技术将铂族金属分离提纯。高温氯化法是在 1 000 ℃ ~ 2 000 ℃ 条件下,将废汽车尾气催化剂在氯气气氛中焙烧,使铂族金属生成氯化物并挥发进入烟气,再从烟气中回收铂族金属^[61]。

BOND^[62]采用中温氯化法从多孔 SiC₄ 载体废汽车尾气催化剂中回收铂族金属。载体 SiC₄ 转变为 SiCl₄, 而铂、钯和铑等金属也变成可溶性氯化物,再通过溶解、溶剂萃取等方法分离回收铂族金属。

氯化法除了氯气自身污染外,也需要考虑其与碳反应形成光气或碳氢化合物的可能性。所以在环保要求高的现代社会难以实际应用。

3 湿-火联合回收工艺

为进一步提高铂族金属的综合回收率,科研人员提出了湿法和火法相结合的办法回收铂族金属^[63-64]。其工艺流程主要为先用活性组分溶解法回收铂族金属,残留的浸出渣再用贱金属捕集法二次回收铂族金属;或者将贱金属捕集得到的渣再用湿法处理,进一步回收铂族金属。

昆明贵金属研究所将废汽车尾气催化剂破碎后采用盐酸氧化浸出的方法回收铂族金属^[65-66]。湿法浸出得到富含铂族金属的溶液使用铁粉或者锌粉置换,得到含有铂、钯、铑的贵金属精矿。将贵金属精矿再经过溶解—分离精炼后即可分别得到铂、钯、铑的产品。将湿法浸出得到的浸出渣采用贱金属捕集法回收铂族金属,经过熔炼后铂族金属富集到金属相

中,利用酸浸的方法将铂族金属与贱金属分离,得到含有铂、钯、铑的贵金属精矿,可以并入到置换所得贵金属精矿中一同处理,贱金属浸出可作为副产品进一步回收。湿-火联合法从废汽车尾气催化剂中提取铂族金属工艺流程见图 4。该工艺将活性组分溶解法处理之后的渣继续采用火法捕集回收铂族金属,相比于一次浸出处理工艺,铂、钯、铑回收率分别提高了 23.53 %、2.80 % 和 18.81 %。

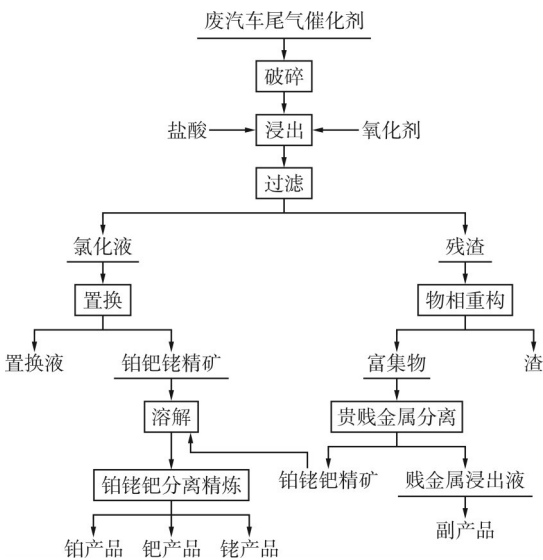


图 4 湿-火联合法从废汽车尾气催化剂中提取铂族金属工艺流程

Fig. 4 Process flowchart of PGM extraction from spent automobile catalysts by hydro-pyrometallurgy combined method

4 各回收工艺对比

对比废汽车尾气催化剂中铂族金属回收工艺(见表 3),主要包含火法和湿法两大类。

表 3 火法、湿法工艺优缺点对比

Table 3 Comparison of advantages and disadvantages of hydro and pyrometallurgy processes

方法	原理	优点	缺点
火法	捕集熔炼	铂族金属与镍、铜等捕集金属形成连续固溶体合金或金属间化合物	处理量大,废水废气少,回收率高,工业化广泛使用
	氯化挥发	铂族金属或贱金属形成氯化物(PtCl ₂ 、PdCl ₂ 、RhCl ₃)挥发	过程比较复杂,投资大,能耗高,回收周期长,需要大量贱金属作捕集剂,对设备要求高
湿法	活性组分溶解	PGMs 具有较强的配位能力,能生成多种价态及不同配位的可溶性配合物	毒气大(CO、Cl ₂),污染严重,回收率(80 % ~ 90 %)低
	载体溶解	以 PtCl ₂ 、PdCl ₂ 、RhCl ₃ 等氯配离子形式进入溶液	浸出率不稳定,回收率低,酸耗大,易产生有毒废水,难处理
	全溶解	酸或碱与载体反应	
		严苛条件下全部溶解	

火法回收包括捕集熔炼和氯化挥发。捕集熔炼主要依靠铜、镍、铁等贱金属对铂族金属的捕集效应,达到对废汽车尾气催化剂中铂族金属的回收作用。

其优点是处理量大,回收率高,十分适用于工业应用,并且生产过程中废水和废气产生少,对环境相对友好。但其缺点是能耗较高,回收周期长。氯化挥发利

用铂族金属与氯元素形成氯化物,针对其熔点低、水溶性高的特点采用高温挥发、酸浸出的方法回收铂族金属。该方法相比于捕集熔炼,主要优点在于处理过程温度低,但过程中会产生有害气体,对设备要求较高,且铂族金属回收率较低。

而湿法回收主要分为活性组分溶解法、载体溶解法和全溶解法。活性组分溶解法主要是利用铂族金属的特性,选择性地从物料中将铂族金属浸出。而载体溶解法则是利用强酸或强碱将载体溶解,再从浸出渣中回收铂族金属。但由于废汽车尾气催化剂载体均采用稳定性高的堇青石,其抗酸、碱性能好,因此试验中均需采用高浓度酸碱,实际耗量大,且设备要求高。而全溶解法受制于废汽车尾气催化剂中铂族金属的存在状态,多数废汽车尾气催化剂中铂族金属在使用过程中会向载体扩散,在浸出过程中会对铂族金属的释放造成困难,进而影响整体的浸出率,因此该方法针对不同批次的废汽车尾气催化剂达到的浸出效果会有较大差别。

5 结 语

中国作为铂族金属的主要消费国,确保这些宝贵资源的安全供应至关重要。从废汽车尾气催化剂中高效回收铂族金属,对于实现这一目标具有极其重要的意义。近年来,随着国内汽车保有量不断增加,大量汽车开始进入报废阶段,随之而来的含铂族金属废汽车尾气催化剂亟须得到妥善处理。当前,尽管火法回收工艺存在诸多局限,如处理温度高、能耗大、铂族金属回收率低及回收周期长等问题,但火法回收仍然是铂族金属回收的主要方法。展望未来,火法回收工艺的发展应聚焦于降低熔炼温度、减少能源消耗及提升金属回收效率。同时,科研人员需不断深化研究,通过理论创新和方法改进,致力于构建一个高效、环保且低碳的铂族金属回收体系。

【参 考 文 献】

- [1] 雷云涛,孙丰龙,赵中伟.地球化学与提取冶金学科借鉴——以铂族金属和金为例[J].中国有色金属学报,2023,33(9):2957-2974.
- [2] 杨天足.贵金属冶金及产品深加工[M].长沙:中南大学出版社,2005.
- [3] 黄礼煌.贵金属提取新技术[M].北京:冶金工业出版社,2016.
- [4] BROWN S, COLE L, COWLEY A, et al. PGM market report [R]. Royston: Johnson Matthey, 2023.
- [5] FAN J, CHEN Y, JIANG X, et al. A simple and effective method to synthesize Pt/CeO₂ three-way catalysts with high activity and hydrothermal stability [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(5): 104236.
- [6] LI L, ZHANG N, WU R, et al. Comparative study of moisture-treated Pd@CeO₂/Al₂O₃ and Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for automobile exhaust emission reactions: Effect of core-shell Interface [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(9): 10350-10358.
- [7] 张瑞,唐四叶.乙炔选择性加氢钯基催化剂的研究进展[J].化学工程与装备,2023(12):180-181.
- [8] 杨馥瑜.贵金属战略储备对金融经济的影响及应对策略[J].金融客,2023(12):1-3.
- [9] BLOXHAM L, BROWN S, COLE L, et al. PGM market report [R]. Royston: Johnson Matthey, 2022.
- [10] 邢正杰,常雨乐,吴王平.铂族金属的应用、供需和循环利用[J].贵金属,2023,44(增刊1):40-45.
- [11] 周俊,任鸿九.从粒状汽车废催化剂中回收铂族金属[J].有色金属(冶炼部分),1996(2):31-35.
- [12] 刘公召,魏霍.失活催化剂中提取钯的研究[J].矿产综合利用,2006,27(1):47-49.
- [13] NOGUEIRA C A, PAIVA A P, OLIVEIR P C. Oxidative leaching process with cupric ion in hydrochloric acid media for recovery of Pd and Rh from spent catalytic converters [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 278: 82-90.
- [14] CHEN S, SHEN S, CHENG Y, et al. Effect of O₂, H₂ and CO pre-treatments on leaching Rh from spent auto-catalysts with acidic sodium chlorate solution [J]. Hydrometallurgy, 2014, 144/145: 69-76.
- [15] ABERASTURI D J, PINEDO R, LARRAMENDI I R. Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters [J]. Minerals Engineering, 2011, 24(6): 505-513.
- [16] 黄昆,陈景.加压氰化法提取贵金属的研究进展[J].稀有金属,2005,29(4):285-390.
- [17] 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,2004.
- [18] 丁云集,崔言杰,张深根.铁捕集铂族金属富集物的锌碎化-酸解原理及工艺研究[J].稀有金属,2022,46(1):57-66.
- [19] 张金池,张帆,王芳,等.铁捕集合金中铂族金属的高效回收工艺研究[J].贵金属,2024,45(增刊1):111-115.
- [20] 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.
- [21] 张腾,张善辉,姜学利,等.PbO高温还原法捕集铂族金属的试验研究[J].铜业工程,2022(5):62-66.
- [22] 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.
- [23] 罗德先.国外汽车催化剂中铂族金属回收利用对我们的启示[J].资源再生,2007(12):42-44.
- [24] ZHANG L, SONG Q, LIU Y, et al. An integrated capture of copper scrap and electrodeposition process to enrich and prepare pure palladium for recycling of spent catalyst from automobile [J]. Waste Management, 2020, 108: 172-182.
- [25] 李勇,贺小塘,熊庆丰,等.熔炼法从失效汽车尾气催化剂中富集回收铂钯铑[J].有色金属(冶炼部分),2017(8):40-43.
- [26] FIRMANSYAH M, KUBOTA F, GOTO M. Selective recovery of platinum group metals from spent automotive catalysts by leaching and solvent extraction [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2019, 52(11): 835-842.
- [27] 安峰,叶学海.金属载体失效汽车尾气催化剂铂族金属回收工艺研究[J].无机盐工业,2015,47(5):58-60.
- [28] AMIR Z, MORTEZA B. Factors affecting platinum extraction from used reforming catalysts in iodine solutions at temperatures up to 95 °C [J]. Hydrometallurgy, 2009, 97: 119-125.
- [29] 黄昆,陈景.失效汽车催化剂中铂族金属的加压氰化浸出[J].中国有色金属学报,2003,13(6):1559-1564.
- [30] 王大维,李岩松,姜炳南.提高废三元催化剂铂族金属回收率工艺研究[J].有色矿冶,2012,28(1):24-26.
- [31] 李陆俊,沈少波,罗坤.氧气和氢气预处理对加压湿法提取废汽车催化剂中铂的影响[J].稀有金属与硬质合金,2016,44(1):16-20.
- [32] UPADHYAY A K, LEE J C, KIM E U. Leaching of platinum group metals (PGMs) from spent automotive catalyst using elec-

- tro-generated chlorine in HCl solution [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2013, 81(11): 1 991-1 999.
- [33] 蔡兴顺, 吴贤, 张骥. 废 DH-2 型催化剂中铂与钯的回收[J]. 有色金属, 2002, 54(增刊 1): 155-156.
- [34] 丁龙, 杨建广, 闫万鹏, 等. 从堇青石型失效汽车尾气催化剂中富集铂族金属试验研究[J]. 湿法冶金, 2018, 37(5): 376-383.
- [35] 王亚军, 李晓征. 汽车尾气净化催化剂贵金属回收技术[J]. 稀有金属, 2013, 37(6): 1 004-1 015.
- [36] ANGELIDIS T N, SKOURAKI E. Preliminary studies of platinum dissolution from a spent industrial catalyst [J]. Applied Catalysis A General, 1996, 142(2): 387-395.
- [37] 张邦安. 从失效汽车尾气净化催化剂中回收铂族金属[J]. 中国资源综合利用, 2004(8): 15-18.
- [38] 杨洪彪. 从失效催化剂回收铂的工艺及应用研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2004.
- [39] 杜欣. 从汽车废催化剂中回收钨的湿法工艺研究[D]. 衡阳: 南华大学, 2010.
- [40] 张方宇, 曲志平, 黄燕飞. 从汽车尾气废催化剂中回收铂、钯、钨的方法: 02113059.0[P]. 2002-12-18.
- [41] MULTIMETCO. FURNACES[EB/OL]. [2024-10-19]. <https://www.multimetco.com/capabilities/furnaces/>.
- [42] 许开华, 周继锋. 汽车废催化剂火法回收铂族金属的方法: CN201610883402.X[P]. 2017-02-08.
- [43] DING Y, ZHENG H, ZHANG S, et al. Highly efficient recovery of platinum, palladium, and rhodium from spent automotive catalysts via iron melting collection [J]. Resources Conservation and Recycling, 2020, 155: 104644.
- [44] TANINOUCI Y, OKABE T H. Recovery of platinum group metals from spent catalysts using iron chloride vapor treatment [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2018, 49(4): 1 781-1 793.
- [45] TANINOUCI Y, WATANABE T, OKABE T H. Magnetic concentration of platinum group metals from catalyst scraps using iron deposition pretreatment [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017, 48(4): 2 027-2 036.
- [46] TANINOUCI Y, WATANABE T, OKABE T. Recovery of platinum group metals from spent catalysts using electroless nickel plating and magnetic separation [J]. Materials Transactions, 2017, 58(3): 410-419.
- [47] 山田耕司, 田山健一, 江泽信泰, 等. 回收铂族元素的方法: CN100366770C[P]. 2008-02-06.
- [48] KOLLIOPOULOS G, BALOMENOS E, GIANOPOULOU I, et al. Behavior of platinum group metals during their pyrometallurgical recovery from spent automotive catalysts [J]. Open Access Library Journal, 2014, 1: 1-9.
- [49] ZHANG L, SONG Q, LIU Y, et al. Novel approach for recovery of palladium in spent catalyst from automobile by a capture technology of eutectic copper [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 239: 118093.
- [50] 李运刚. 铅捕集金银效果的研究[J]. 黄金, 2000, 21(6): 30-32.
- [51] 徐存生, 黄蕊, 陈菲菲, 等. 铅试金捕集——石墨炉原子吸收测定痕量金[J]. 黄金, 1988, 9(1): 52-57.
- [52] 管有祥, 徐光, 王应进, 等. 用金作保护剂铅试金富集汽车尾气净化催化剂中铂钯铑的研究[J]. 贵金属, 2011, 32(2): 67-71.
- [53] 倪文山, 孟亚兰, 姚明星, 等. 铅试金富集-塞曼石墨炉原子吸收光谱法测定矿石样品中铂钯铑[J]. 冶金分析, 2010, 30(3): 23-26.
- [54] COMPERNOLLE S, WAMBEKE D, DE RAEDT I, 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): 1 679-1 684.
- [55] 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(6): 7-11.
- [56] MORCALI M. A new approach to recover platinum-group metals from spent catalytic converters via iron matte [J]. Resources Conservation And Recycling, 2020, 159: 104891.
- [57] LEI Y, QIU P, MA W, et al. Novel approach for clean utilization of complex low-grade metal resources using silicon as metal getter [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 260: 121063.
- [58] 李倩茜, 刘梵瑜. 金浸出尾渣微波氯化焙烧试验研究[J]. 黄金, 2024, 45(11): 84-89.
- [59] 杜主义, 王夏, 王亭圆. 液氯化法金精炼工艺优化与实践[J]. 黄金, 2019, 40(9): 60-63.
- [60] 王菊, 郭嘉鹏, 张越, 等. 碳质银精矿富氧-氯化焙烧试验研究[J]. 黄金, 2016, 37(8): 58-60.
- [61] 胡定益. 失效汽车催化剂中铂族金属浸出工艺优化及浸出动力学研究[D]. 昆明: 昆明贵金属研究所, 2015.
- [62] BOND G R. Treatment of platinum containing catalyst: 2214173[P]. 1957-09-10.
- [63] 范兴祥, 董海刚, 付光强. 还原-磨选法从汽车尾气失效催化剂中富集铂族金属[J]. 稀有金属, 2014, 38(2): 263-268.
- [64] 陈安然, 张泽彪, 王仕兴. 微波焙烧回收汽车尾气废催化剂湿法浸出渣中钨[J]. 稀有金属, 2012, 36(6): 980-983.
- [65] 吴晓峰, 汪云华, 童伟锋, 等. 湿-火联合法从汽车催化剂中提取贵金属的方法: CN101519725B[P]. 2010-10-13.
- [66] 吴晓峰, 汪云华, 童伟锋. 湿-火联合法从汽车尾气失效催化剂中提取铂族金属新工艺研究[J]. 贵金属, 2010, 31(4): 24-31.

Research progress on platinum group metal recovery from spent automotive exhaust catalysts

Qiao Jinxi^{1,2,3}, Zhang Lei^{1,2,3}, Guo Xueyi^{1,2,3}, Tian Qinghua^{1,2,3}, Wang Qinqing^{1,2,3}

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University;

2. Hunan Provincial Key Laboratory of Nonferrous Metal Resources Recycling and Utilization;

3. National & Local Joint Engineering Research Center for Nonferrous Metal Resources Recycling and Utilization)

Abstract: Platinum group metals (PGMs) play a pivotal role as indispensable strategic resources in automotive exhaust catalysts, chemical industries, investments, healthcare, and other fields. China faces significant scarcity in PGM mineral resources, making the recovery of PGMs from secondary resources particularly critical. This paper comprehensively reviews and analyzes recovery methods for spent automotive exhaust catalysts, a major secondary source of PGMs. It highlights hydrometallurgical and pyrometallurgical recovery processes developed domestically and internationally, comparing their advantages and limitations. Furthermore, future research directions for PGM recovery from spent catalysts are proposed to advance the sustainable utilization of these metals, offering innovative ideas and approaches.

Keywords: platinum group metals; spent catalyst; secondary resources; metal recovery; automotive exhaust; sustainable utilization