

铂族金属循环利用技术开发现状及展望

张深根^{1,2*}, 何学峰², 史志胜², 丁云集²

(1. 南昌大学物理与材料学院, 南昌 330031; 2. 北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083)

摘要: 铂族金属 (PGMs) 是汽车、石化、能源、国防装备等领域不可或缺的战略金属资源, 但 PGMs 矿产资源极度匮乏, 供需矛盾突出; 开展 PGMs 循环利用是保障 PGMs 安全供应、支撑关联产业高质量发展的重要举措。本文分析了 PGMs 的供给和应用情况, 明确了当前 PGMs 市场的供需态势; 全面梳理了 PGMs 湿法回收 (含氰化法、盐酸+氧化剂工艺), 火法回收 (含铅捕集、铜捕集、铈捕集、铁捕集工艺) 的技术特征与应用情况; 着重从焙烧-浸出、铁捕集-酸浸、低温铁捕集-电解-离心萃取工艺等方面阐述了 PGMs 火法-湿法联合回收技术的研发与应用进展。其中, 低温铁捕集-电解-离心萃取成套工艺延续了低温铁捕集研究思路, 通过低熔点渣型设计将铁捕集温度由 1800 °C 以上降至约 1400 °C, 富集得到 Fe-PGMs 合金后经电解进一步富集 PGMs, 再经离心萃取提纯依次得到 Pd、Pt、Rh, 实现了短流程分离提纯 PGMs, 具有绿色、高效、低成本的诸多优点。着眼 PGMs 循环利用产业高质量发展, 建议围绕“PGMs 富集、分离提纯、污染防治”全流程开展基础研究和关键技术攻关, 加快建设 PGMs 循环利用全链条标准体系和绿色低碳的产业生态环境, 全面开展业务流程的“互联网+”能力建设以实现“回收-处理-再利用”全流程的智能化。

关键词: 铂族金属; 循环利用; 低温铁捕集-电解-离心萃取; 联合工艺

中图分类号: TF83; X705 **文献标识码:** A

Recycling of Platinum Group Metals: Development Status and Prospect

Zhang Shengen^{1,2*}, He Xuefeng², Shi Zhisheng², Ding Yunji²

(1. School of Physics and Materials Science, Nanchang University, Nanchang 330031, China; 2. Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Platinum group metals (PGMs) are indispensable for the automobile, petrochemical, energy, and national defense industries. However, the mineral resources of PGMs are extremely scarce in China, and the contradiction is prominent between the supply and demand of the resources. Therefore, recycling PGMs becomes an important measure to ensure the safe supply of PGMs and support the high-quality development of related industries. This study analyzes the supply and application of PGMs, clarifies the supply and demand trend of the PGMs market, and sorts out the recycling technologies of PGMs. The hydrometallurgical process includes cyanidation as well as hydrogen chloride combined oxidant method. The pyrometallurgical process includes capture by lead, copper, matte, and iron. The research and application of the pyro-hydro-metallurgical recycling process for PGMs are elaborated from the aspects of the roasting-leaching, iron capture-acid leaching, and low-temperature iron capture-electrolysis-centrifugal extraction processes. The low-temperature iron capture-electrolysis-centrifugal extraction process follows the research idea of low-temperature

收稿日期: 2024-05-16; 修回日期: 2024-06-12

通讯作者: *张深根, 南昌大学物理与材料学院 / 北京科技大学新材料技术研究院教授, 研究方向为绿色高值再生有色金属;

E-mail: zhangshengen@ncu.edu.cn

资助项目: 国家自然科学基金项目(U2002212)

本刊网址: www.engineering.org.cn/ch/journal/sscae

iron capture. Through the design of slags with a low melting point, the iron capture temperature is reduced from beyond 1800 °C to around 1400 °C. The enriched Fe-PGM alloy is further enriched by electrolysis, and Pd, Pt, and Rh are successively obtained through centrifugal extraction and purification, realizing the short-process separation and purification of PGMs. This process has the advantages of green, high efficiency, and low cost. Focusing on the high-quality development of the PGM recycling industry, we propose the following suggestions: (1) conducting basic research and technical breakthroughs centering the entire process of PGM enrichment, separation and purification, as well as pollution prevention and control; (2) accelerating the construction of a full-chain standards system for PGM recycling and a green and low-carbon industrial ecological environment; and (3) improving the Internet Plus capabilities through the entire business links to realize the intellectualization of the whole recycling-processing-reuse process.

Keywords: platinum group metals; recycling; low-temperature iron capture-electrolysis-centrifugal extraction; combined process

一、前言

铂族金属 (PGMs) 包括钌 (Ru)、铑 (Rh)、钯 (Pd)、锇 (Os)、铱 (Ir)、铂 (Pt) 等, 具有熔点高、耐腐蚀、催化活性高等优点, 是汽车、石化、能源、国防装备等领域中的战略性金属资源。PGMs 来源分为原生、再生两类: 前者产能偏低且增长困难; 后者备受市场关注, 各国也在积极推动 PGMs 回收产业发展。例如, 一些国家以立法形式推动贵金属回收, 将再生 Pt 的使用占比提高至 30% 左右; 比利时优美科公司、英国庄信万丰公司、日本田中贵金属集团等国际企业拥有完善的 PGMs 回收业务布局和先进的回收加工技术。2010 年以来, 发达国家和地区的废汽车催化剂中 PGMs 回收量占比一直保持在 50% 以上, 但发展中国家的相应占比不足 10%^[1]。

我国的战略性金属资源整体对外依存度较高^[2], PGMs 的地质储量不足世界总储量的 1%, 面临着突出的供需矛盾^[3]。在原生供应面临瓶颈的情况下, PGMs 循环利用是保障我国 PGMs 资源安全、关联产业高质量发展的重要举措: 利用湿法或火法工艺将 PGMs 与载体分离, 再通过化学沉淀、萃取、离子交换等方法将 PGMs 分离提纯, 实现 PGMs 的再生。然而, 我国 PGMs 循环利用起步较晚, 技术基础薄弱, 相关企业规模不大。1971 年, 抚顺石化三厂开始对废催化剂中的 PGMs 进行回收; 随后又与国内其他公司合资组建了抚顺石化三厂催化剂联营贵金属厂, 每年循环利用 PGMs 约 450 kg^[4]。2000 年国家开放贵金属市场后, 许多民营企业进入了 PGMs 回收市场, 目前共有 PGMs 回收及加工企业近 200 家。

汽车尾气催化剂是 PGMs 最主要的应用产品, 2023 年我国报废机动车约为 1.68×10^7 辆, 按照每辆车含 2 g 计算, PGMs 储量约为 33.6 t。石化催化剂也是 PGMs 的重要应用方向之一, 2023 年我国原油

加工量约为 7.3×10^8 t, 产生废催化剂约 1×10^4 t, 含有 PGMs 约 9.1 t。因此, 我国汽车尾气催化剂、石化废催化剂含有的 PGMs 总量约为 42.7 t/a, 开展循环利用可产生显著的经济和环境效益^[5]。也要注意, PGMs 废催化剂含有难降解有机物、有毒污染物等, 属于我国严格管理的危险废弃物类型^[6], 如处置不当会造成严重的环境污染。

我国 PGMs 循环利用企业大多采用氰化法 (湿法)、铅捕集 (火法)、等离子体高温铁捕集 (火法) 工艺, 存在环境负担重、生产成本低、回收率低等问题, 难以满足 PGMs 产业高质量发展的要求。本文通过 PGMs 应用和供需情况分析, 明确循环利用对保障 PGMs 可持续发展的重要性; 梳理湿法、火法、火法-湿法联合等 PGMs 循环利用技术的工艺特点、应用状况、发展趋势、优缺点等, 阐述低温铁捕集-电解-离心萃取成套工艺及其在 PGMs 循环利用行业中的应用成效; 进一步提出 PGMs 产业和科研的发展建议, 以为我国 PGMs 循环利用研究提供参考。

二、铂族金属的供给情况和应用需求

(一) 铂族金属的供给情况

世界上 PGMs 储量稀少, 分布极为不均。2023 年, PGMs 的探明总储量约为 7×10^4 t, 98% 以上分布在南非、俄罗斯、北美洲、津巴布韦等国家和地区^[7]。例如, 南非原生的 Pt、Pd、Rh 产量分别占世界的 69%、36%、80%; 俄罗斯原生的 Pt、Pd、Rh 产量分别占世界的 13%、41%、10%。我国的 PGMs 矿山以多金属伴生铜镍矿为主, 其中甘肃省金川铜镍矿年产铂钯 3 t, 占国内产量的 95%。我国 PGMs 年再生量约为 31 t, 其中来自废汽车尾气催化剂、首饰的分别为 7.7 t、8.7 t。然而, 我国 PGMs 消费量占世界的 30% 以上, PGMs 长期依赖进口, 如 2023 年

的进口量达185 t。

从2023年的世界市场看（见图1），原生Pt产量为180.1 t，同比增长4.6%；原生Pd产量为203.6 t，同比增长3.8%；原生Rh产量为21.6 t，同比下降4.4%。2023年的原生产量尽管整体略有上升，但还未恢复到2019年水平，主要原因是南非PGMs生产厂进行维护、电力短缺导致冶炼能力下降。英国庄信万丰公司的研究报告认为，2023年的Pt、Pd、Rh需求都出现增长，但供给不足导致缺口加大^[5]。

2019年以来，世界再生PGMs产量呈现逐年下降趋势。2023年的Pt、Pd、Rh再生量分别为40.4 t、87.3 t、8.9 t，相较2019年的最高值分别下降了38%、18%、20%（见图1）。再生PGMs产量下降主要由于报废机动车数量减少所致。2020—2022年，能源危机、远程办公、经济下行等因素导致汽车行驶里程下降，在抑制新车消费的同时也使报废汽车减少^[8]。此外，2020—2022年的Pd、Rh价格快速增长，引发蓄意囤积报废汽车尾气催化剂的行为；2023年的Pd、Rh价格急剧下跌，进一步阻碍了废催化剂的正常流通。这些因素均影响了PGMs循环

利用产业的正常发展。

（二）铂族金属的应用需求

汽车制造业的发展带来了Pt、Pd、Rh需求的增长。燃油汽车排放标准更为严格，汽车催化剂中的PGMs含量逐步增加，如重型车辆实施国VI排放标准后，Pt负载量增长了36%^[9]。混合动力、增程式电动车增长迅猛，仍需PGMs催化剂以控制尾气排放。燃料电池汽车稳步发展，对Pt/C催化剂的用量也在增加。因此，汽车领域的PGMs需求量在未来相当长时期内将保持在高位。2023年，世界汽车领域的PGMs需求量为406.8 t，其中Pt、Pd、Rh的需求量分别为104 t、272 t、30.8 t（见图2），相应占比分别为44%、84.3%、88.8%；我国汽车行业PGMs的需求量约为79 t，同比增长4.8%，其中Pt、Pd、Rh的需求量分别为17.7 t、55.3 t、6 t。

PGMs催化剂是化工领域的核心材料之一，广泛用于精细化工、双氧水工业、氟化工、醋酸乙烯等细分方向^[10]。2023年，世界化工行业的PGMs需求量为54.3 t，其中Pt、Pd、Rh、Ru、Ir的需求量

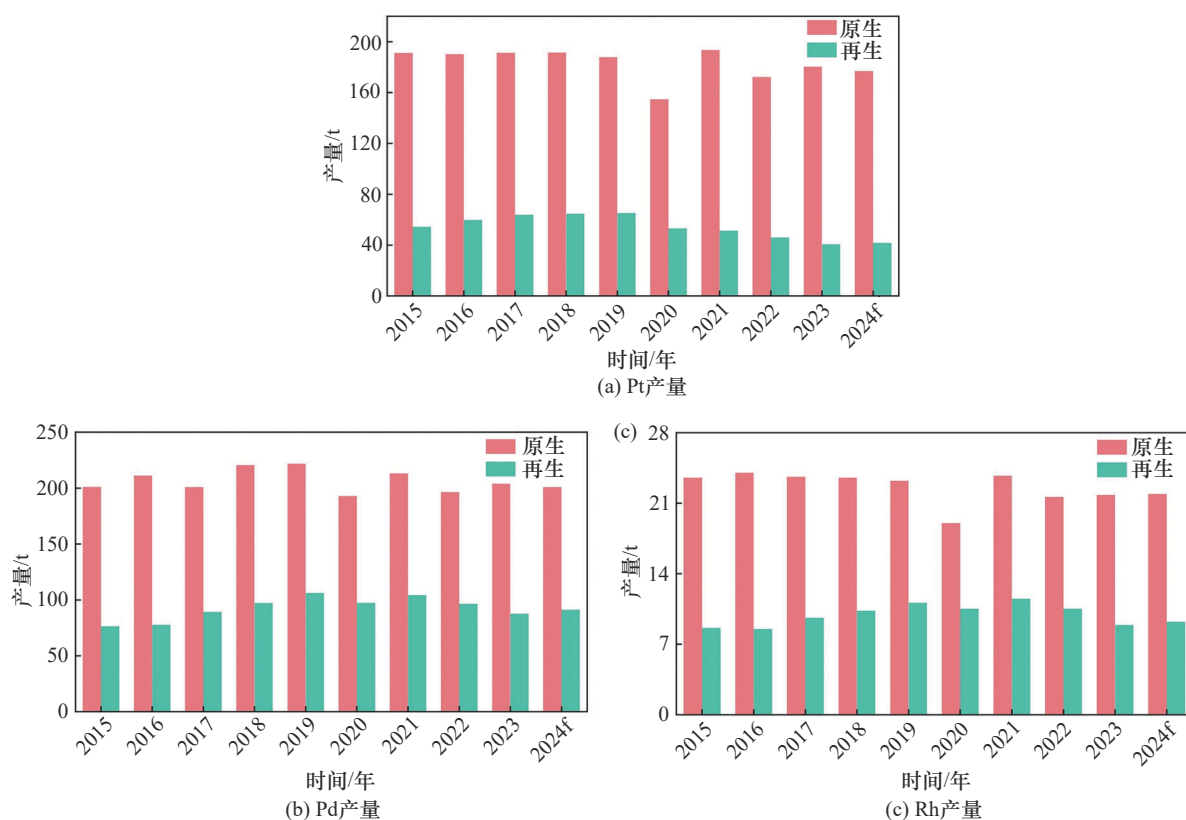


图1 世界Pt、Pd、Rh产量（2015—2024年）

注：数据来自英国庄信万丰公司的研究报告^[5]；2024f表示2024年的预计值。

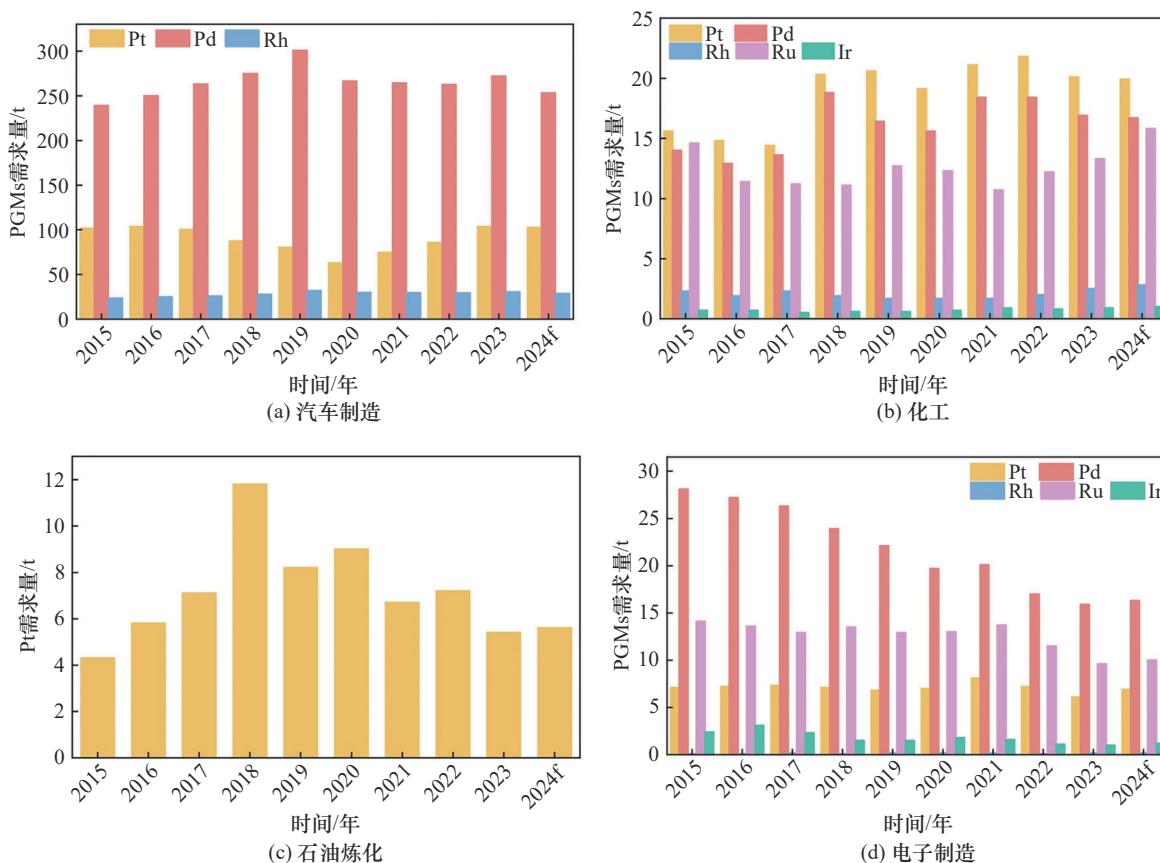


图2 世界主要领域的PGMs需求量(2015—2024年)

注:数据来自英国庄信万丰公司的研究报告^[5]。

分别为20.1 t、16.9 t、2.5 t、13.3 t、1 t(见图2);我国化工行业的Pt、Pd需求量分别为7.5 t、8.4 t。2023年,在Rh价格大幅下降的背景下,玻璃制造企业、化工生产企业增加了Rh消费,进而带动了Pt的消费,如玻璃行业的Pt需求量为20.5 t,同比增加了3 t。化工行业对Ru的需求旺盛,主要是因为扩大己内酰胺生产增加了Ru催化剂的消费量^[5]。2023年,Ir需求量为7 t,同比增长了6.1%,增加量主要来自电化学方向。Ir催化剂用于质子交换膜电解水制氢装置的阳极催化剂,Ir电极用于锂离子电池集流体铜箔的生产,氢能、动力电池行业的快速发展促进了Ir消费量的略微上升。

石油炼化也是PGMs的重要应用领域,PGMs催化剂主要用于加氢、重整、氧化、还原、脱氢、异构化、芳构化、裂化等过程,涉及类型有Pt/Al₂O₃、Pd/Al₂O₃、Pt-Re/Al₂O₃、Pt-Sn/Al₂O₃等^[11]。2023年,世界炼油能力提升至 5.18×10^9 t/a^[12],Pt总需求量约为5.6 t(见图2)。也要注意,随着“双

碳”目标的推进,清洁能源正在加快布局,石油炼化将从燃料型逐步转向化工型。

在电子制造领域,PGMs广泛应用于电子元器件、电接触材料、浆料、电镀液、焊接材料、电子封装等的生产过程。例如,陶瓷电容器主要由BaTiO₃、Pd、Pb、Ti、Sn等组成^[13],硬盘和集成电路制造需要用到纯度为99.95%(按质量计算)的Ru粉溅射靶材^[14]。2023年,世界电子制造行业的PGMs需求量为32.8 t,其中Pt、Pd、Rh、Ru、Ir的需求量分别为6.1 t、15.9 t、0.2 t、9.6 t、1 t(见图2);我国电子行业的Pt、Pd需求量分别为1.4 t、3 t。2023年,世界Ru需求量为31.3 t,同比下降2.2%,主要源于电子制造行业实际产量有所降低。

催化剂是PGMs最主要的应用领域,因此废催化剂成为PGMs最重要的二次资源类型。与原矿中的PGMs平均品位(约0.4 g/t)相比,废催化剂因其PGMs含量极高(100~3000 g/t)成为重要的战略物资。然而,我国废催化剂中的PGMs回收量占比

仍不足40%^[15]，亟需突破关键处理技术，提升PGMs废催化剂的回收利用水平，减少PGMs资源流失到海外市场。

三、铂族金属湿法回收技术

PGMs湿法循环利用指，采用化学试剂溶解含PGMs的废料，将PGMs转化成络合离子形式，再经离子交换、萃取、沉淀、过滤等过程完成PGMs的富集提纯；主要分为氰化法、盐酸+氧化剂等工艺形式。

（一）氰化法

氰化法最初用于Au、Ag的提取，后用于PGMs的提取。在碱性溶液中，氰化物利用空气中的O₂选择性地溶解PGMs且不与载体发生反应，使PGMs与载体分离；再用Zn、Al将PGMs置换出来。氰化物溶解PGMs机制为：CN⁻离子吸附在PGMs金属表面上，PGMs原子与C提供的孤对电子形成δ键，PGMs氰配合物相对稳定存在^[16]。

氰化法浸出PGMs效果较差，实际应用时一般配合高压、高温条件。例如，对废汽车尾气催化剂进行加氧压碱浸预处理，不但可以脱除废催化剂表面积碳、油污以减轻对氰化浸出的不利影响，还可以破坏载体对PGMs的包覆以利于氰化浸出；在优化条件下，Pt、Pd、Rh的浸出率分别为96%、98%、92%^[17]。

PGMs氰化浸出通常在高温（55~180℃）条件下进行，温度越高则浸出效果越好^[18]。对Pt/Al₂O₃废催化剂进行高温氰化浸出，优化条件为： $m(\text{NaCN}):m(\text{废催化剂})=2:1$ ，温度=140~180℃，pH=8~9，Pt回收率为95%^[19]。

氰化法的PGMs回收率较高，原料适应性强，无废气排放。然而，氰化物有剧毒、废液难处理，处理过程需严格控制，处理设施投资大；浸出渣中通常含有少量的氰化物和PGMs，需要进行无害化处置和资源化利用。

（二）盐酸+氧化剂

在盐酸体系中加入一种或多种氧化剂（如HNO₃、NaClO、NaClO₃、HClO、Cl₂、H₂O₂），使PGMs氧化为离子态后再形成氯离子络合物而溶解，

达到PGMs浸出、PGMs与载体分离的目的。

1. 王水

王水溶解指利用浓HNO₃与浓HCl反应释放出游离氯，Cl₂与PGMs作用生成氯配合物。王水浸出法可直接进行废催化剂的溶解^[20]，也可先去除载体再溶解PGMs富集物^[21]；然后PGMs溶液经赶硝、阳离子树脂吸附贱金属、NH₄Cl反复沉淀精炼PGMs。Pt氯配合物经煅烧获得纯度为99.99%的海绵Pt。在王水浸出PGMs过程中，废催化剂颗粒大小、积碳、搅拌速度均对传质阻力有影响；粒度<100 μm、搅拌速度>700 rpm即可消除内外传质阻力^[22]。

王水浸出具有浸出率高、反应速度快、条件易于控制等优点，但会产生NO_x等有毒气体，对Rh溶解效果不佳，在PGMs还原前还需进行赶硝处理。

2. HCl+NaClO₃

NaClO₃作为氧化剂可与HCl共同作用，将废催化剂中的PGMs转变为氯配离子。在汽车尾气催化剂长期高温服役条件下部分PGMs会被氧化，废催化剂氧化焙烧去除积碳及硫的过程也会将PGMs氧化^[23]。为此，可先用N₂H₄·H₂O对废催化剂预处理以还原PGMs氧化物，再采用HCl（或H₂SO₄）+NaClO₃浸出，相应的Pt、Pd浸出率均超过90%。然而，Rh的浸出率仅为75%~85%^[24]，这是因为汽车尾气催化剂在高温环境下使用，部分（PGMs微粒周围的）γ-Al₂O₃载体发生相变转变为α-Al₂O₃，导致PGMs颗粒被α-Al₂O₃包覆，氧化酸浸难以打开α-Al₂O₃包覆^[25]。此外，HCl+NaClO₃浸出方法容易发生副反应生成Cl₂，对处理设备腐蚀严重。

3. HCl+H₂O₂

H₂O₂的标准电极电位为1.78 V，氧化性强，相比王水不仅污染小，而且浸出过程减少了有毒气体排放。H₂O₂氧化浸出PGMs后不需要加热赶硝，降低了处理成本与能耗^[26]。

PGMs氧化浸出工艺存在H⁺浓度高导致载体溶解量大、NaClO₃氧化浸出的Cl₂排放量大、PGMs还原剂消耗量大等问题，亟待解决。低酸条件下的H₂O₂氧化-氯离子络合浸出工艺有助于减少能耗、物耗以及有毒气体的排放。针对Pt/Al₂O₃催化剂，优化的浸出条件为：HCl为1.45 mol/L， $m(10\% \text{浓度}(\text{按质量计})\text{H}_2\text{O}_2):m(\text{废催化剂})=0.66$ ，液固比=4.85。对应的Pt浸出率为98.08%，还原剂减少60%以上，无明显的Cl₂排放^[27]。

低浓度 $\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺可以规避王水浸出过程中的 NO_x 排放, 有助于降低环境污染^[26]。优化的浸出条件为: 3.3% (按体积计) $\text{HCl}+5\%$ (按体积计) H_2O_2 , 在 90 °C 条件下浸出 3 h。对应的 Pt 浸出率接近 100%。相较于高浓度 HCl 浸出, 低浓度 HCl 浸出可规避 Cl_2 的排放, 降低使用风险。

$\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}_2$ 浸出方法较为环保, Pt 浸出率高, 但 Rh 浸出率低、废水产生量大。

四、铂族金属火法回收技术

PGMs 火法循环利用指, 在助熔剂和还原剂的作用下采用 Cu、Pb、Ni、Fe 等贱金属捕集剂, 再通过火法熔炼使 PGMs 进入贱金属熔体形成合金, 进而载体与助熔剂形成熔渣并实现 PGMs 定向富集^[28]。目前, 国外的知名 PGMs 循环利用企业多采用火法技术, 但核心技术和设备不予公开^[11]。

(一) 铅捕集

铅捕集是最传统的贵金属富集工艺。1980 年以前, 国外企业主要使用铅捕集技术批量处理贵金属二次资源。将 PbO 、PGMs 废料、还原剂、助熔剂混合, 在熔体表面覆盖保护剂, 再经 1100~1300 °C 条件的熔炼后将熔体倒出, 得到 Pb-PGMs 合金; Pb-PGMs 合金在 900 °C 条件下进行吹 Pb, 可进一步富集 PGMs。

铅捕集工艺富集效果好、熔炼温度低、操作简便^[29], 对 Pt、Pd 的捕集率超过 98%^[30], 但 Pb 对环境 and 人员具有潜在危害。此外, Rh 与 Pb 不互溶, 导致 Rh 回收率仅为 70%~80%。

(二) 铜捕集

国外一些贵金属回收精炼厂采用铜捕集工艺回收 PGMs, 但相关技术不予公开。我国铜捕集工艺的研究和应用起步晚, 相关技术较薄弱。一般采用 CuO 为捕集剂, 再添加还原剂将 CuO 还原为 Cu, 在低于 1500 °C 条件的熔炼后得到 Cu-PGMs 合金; 熔渣与合金的密度不同, 据此分离熔渣与金属, 相应的 PGMs 捕集率超过 95%。

基于铜捕集过程中发生反应方程式可阐明铜捕集的热力学原理, 即 PGMs 氧化物优先于 CuO 被还原为金属态。Cu-PGMs 相图表明^[31], Cu 与 Pt、Pd、

Rh 形成连续固溶体; X 射线光电子能谱分析、第一性原理计算结果证实^[32], PGMs 原子取代 Cu 原子, 形成 Cu-PGMs 置换固溶体。

铜捕集存在两种机制: PGMs 与 Cu 润湿后形成 Cu-PGMs 熔滴, 金属熔滴穿过渣相沉降至坩埚底部; PGMs 穿过渣相沉降于坩埚底部, 与坩埚底部的液态 Cu 形成固溶体。研究发现^[33], Pt 主要通过直接沉降的方式被富集, 而 Pd、Rh 均可通过两种机制被富集。

铜捕集工艺应用效果好、熔炼温度低, 渣中 PGMs 损失小, Cu 对人体的伤害小于 Pb。然而, 在后续的分选提纯过程中, Cu-PGMs 分离难度高, 导致 PGMs 回收率偏低。

(三) 铈捕集

贱金属硫化物及其混合物也可作为 PGMs 的捕集剂, 如 NiS 、 FeS_2 、黄铁矿、镍铈、铜铈等。高温条件下具有亲硫性的 PGMs 可溶解在熔铈中^[15]。熔铈具有类金属的性质, PGMs 原子可与熔铈键合 (降低体系吉布斯自由能), 进而实现 PGMs 富集^[34]。

以镍铈为捕集剂、钠盐为助熔剂, 通过微波辅助熔炼方式从废催化剂中回收 PGMs。微波加热产生的涡流损耗、旋流沉淀效应增加了捕集剂与 PGMs 间的碰撞概率, 进一步增强了镍铈的迁移和沉降。当镍铈、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Na_2CO_3 与废催化剂质量比分别为 1.25、0.575、0.125 时, 在 1250 °C 的 N_2 下熔炼 2 h, Pt、Pd、Rh 的回收率分别为 98.59%、97.91%、97.16%^[35]。镍铈捕集熔炼温度低, 但会产生重金属、 SO_2 污染, 加大后续 PGMs 深度富集与分离过程中硫的处置难度。

铁铈捕集选用铁铈或黄铁矿为捕集剂, 添加助熔剂后在 900~1400 °C 条件下熔炼, 得到含 PGMs 的铁铈, 相应的 PGMs 回收率超过 95%。此方法适用于以堇青石和 Al_2O_3 为载体的废催化剂, 但助熔剂添加量大 (约为原料的 2.5~3 倍)^[36,37], 进而导致物料耗、能耗、成本偏高。

铈捕集熔点低、流动性好, 但熔炼过程中易产生 SO_2 气体, 含 PGMs 熔铈液滴易在渣相中产生机械夹带而造成 PGMs 损失。

(四) 铁捕集

Fe 是绿色捕集剂, 可与 PGMs 形成固溶体。将

含PGMs废料、助熔剂、含Fe捕集剂、还原剂混合后在等离子体炉中熔炼(1800~2000℃),可得Fe-PGMs合金。

等离子体铁捕集可处理以堇青石和 Al_2O_3 为载体的废催化剂,添加少量或不添加助熔剂即能捕集PGMs,具有PGMs回收率高、物耗少、处理量大等优点。1984年,美国Texasgulf公司利用等离子体铁捕集技术成功进行了贵金属二次资源回收产业化。经过30余年的改进与优化,利用等离子体铁捕集技术回收贵金属的工艺与装备趋于成熟,为众多国外企业所采用。2012年,贵研资源(易门)有限公司引进了等离子体熔炼炉,开展了一系列PGMs回收技术应用研究;利用等离子体铁捕集技术处理了24批废汽车尾气催化剂(总质量为214.91 t),其中含Pt、Pd、Rh分别为71.1 kg、301.5 kg、43.6 kg,经等离子体熔炼富集后的Pt、Pd、Rh回收率分别为99.14%、99.31%、97.22%;得到的Fe-PGMs合金中Si、C含量较高、耐腐蚀性强,导致后续分离与提纯困难^[38]。

等离子体铁捕集熔炼温度高,载体中的 SiO_2 在高温和还原剂的作用下被还原为Si单质进入金属相,形成结构致密、硬度极高、极耐腐蚀的硅铁合金^[41],严重阻碍后续的PGMs分离提纯。等离子体熔炼炉价格昂贵,等离子体枪使用寿命短、易损坏,也制约了应用范围。

五、铂族金属火法-湿法联合回收技术

(一) 焙烧-浸出

焙烧-浸出工艺指将废催化剂与碱或碱金属盐焙烧,得到PGMs残渣或PGMs可溶盐,然后进行酸浸或水浸回收PGMs。

针对Pt/ Al_2O_3 废催化剂,将废催化剂和碱金属盐(Li_2CO_3 、 Na_2CO_3)混合后在600~800℃条件下焙烧,再将焙烧产物在180℃、12 mol/L的HCl中溶解2 h,浸出Pt的比例接近100%^[39]。

针对Pd/ Al_2O_3 废催化剂,采用NaOH焙烧-水浸回收Pd。在焙烧除碳后,加入浓度为54.5%(按质量计)的NaOH并在800℃条件下焙烧2 h,然后在95℃水中浸出0.5 h,浸出 Al_2O_3 的比例超过98%,残渣中Pd含量从2120 g/t提升至 4.8×10^4 g/t^[40]。

针对Pt/ Al_2O_3 废催化剂,采用铵盐焙烧-酸浸法回收Pt,可实现Pt富集274倍以上^[41]。优化的浸

出条件为: $m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4):m(\text{废催化剂})=7.5$,350℃条件下焙烧5 h,80℃条件下在0.5 mol/L的 H_2SO_4 中浸出3 h。

焙烧-浸出工艺可高效富集PGMs,但存在能耗高、废水量大、操作繁琐等问题;焙烧过程中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 易转变为稳定的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,影响PGMs回收率。

(二) 铁捕集-酸浸

经等离子体铁捕集可得到Fe-PGMs合金,但在高温熔炼过程中,催化剂载体中的 SiO_2 被还原为Si单质,Si与Fe形成耐蚀性极强的硅铁合金(采用6 mol/L的HCl溶解,除铁率仅为50%)。在 $m(\text{NaClO}_3):m(\text{Fe-PGMs})=1$ 、液固比=10、80℃条件下浸出2 h,Pt、Pd、Rh的浸出率分别为57%、62%、25%^[42]。

为了解决等离子体熔炼得到的Fe-PGMs合金存在的诸多问题,可将Fe-PGMs合金与固体碱混合后在400~800℃条件下焙烧,用水浸出焙烧产物;不溶渣则由HCl溶解得到含PGMs溶液,再用Zn、Mg、Al置换得到PGMs富集物;用HCl+氧化剂溶解PGMs富集物,之后采用传统回收工艺提取Pt、Pd、Rh^[43]。

还可以将Fe-PGMs制粉以提高合金比表面积及活性,再用酸溶解Fe实现PGMs富集。常用的方法有雾化制粉法和碎化法。①通过熔炼和高压雾化将Fe-PGMs制成粒度约为0.425 mm的粉末,采用两段浸出除Fe。一段浸出条件为:1.7~1.8 mol/L的 H_2SO_4 ,固液比=1/10,常温浸出0.5 h。二段浸出条件为:2 mol/L的 H_2SO_4 ,固液比=1/50,75℃浸出4 h。经两段浸出后,PGMs富集70.6倍,PGMs回收率超过99.8%^[44]。②采用Zn粉碎化法对Fe-PGMs进行破碎后制粉。HCl溶解Fe-Zn-PGMs粉末,得到PGMs富集物,再用王水溶解PGMs富集物,Pt、Pd、Rh的总浸出率分别为99.54%、99.87%、99.11%^[45]。

铁捕集-酸浸工艺与湿法相比,试剂消耗量、废水产生量均较少,操作简便;但对于含硅铁合金的物料,PGMs回收率偏低。

(三) 低温铁捕集-电解-离心萃取

低温铁捕集-电解-离心萃取成套工艺(见图3)可实现绿色、高效、低成本的PGMs回收,

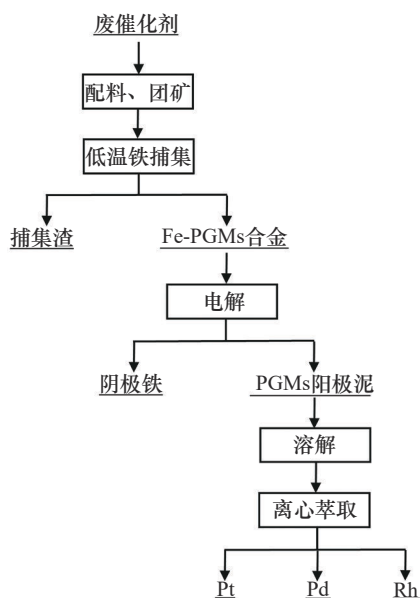


图3 低温铁捕集-电解-离心萃取技术路线

较好克服了焙烧-浸出、铁捕集-酸浸等工艺存在的不足^[39-42]。以铁基合金为捕集剂，设计了低熔点、低黏度、低密度的渣型，可在低温（小于1400℃）条件下捕集PGMs合金，同时避免硅铁合金形成；通过铁熔滴在渣相中的运动行为分析，明确了铁熔滴沉降完全时渣相黏度、密度的区间；通过热力学软件计算的相图，确定了低熔点渣相的成分范围。在 $m(\text{CaO}):m(\text{Na}_2\text{O})=35:20$ 、 CaF_2 含量为5%（按质量计）、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 含量为8.5%（按质量计）、Fe粉含量为15%（按质量计）、C粉含量为5%（按质量计）的优化条件下，实现了1300~1400℃铁捕集PGMs，过程中不产生硅铁合金^[46]；揭示了相应捕集机理，证实PGMs以取代固溶体的形式存在于合金相中^[47]。

针对 Al_2O_3 载体的废石化催化剂，基于 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 渣系并优化渣相成分，采用中频炉熔炼实现1400~1500℃铁捕集，回收PGMs的比例超过99%，也避免了硅铁合金的生成。进一步揭示了铁捕集PGMs的热力学原理：铁熔滴与PGMs微粒具有较高的表面吉布斯自由能，铁熔滴与PGMs微粒通过相互碰撞、融合，减小了比表面积并降低了体系吉布斯自由能^[48]。相比于铅捕集、铜捕集、铈捕集等工艺，低温铁捕集不仅避免了重金属污染和有毒气体排放，而且具有回收率高、成本低的优势。

针对铁捕集得到的Fe-PGMs合金，开发了恒压

电解富集PGMs技术：以Fe-PGMs为阳极、钛板为阴极、 FeSO_4 为主要电解质，将阳极的Fe电解迁移至阴极，将PGMs再富集至阳极泥。优化的电解参数为：电压0.5~0.8 V， Fe^{2+} 浓度为1~1.5 mol/L，温度为60~80℃，pH为2.5~3.5。85%~90%的PGMs被富集在阳极泥中，其余的PGMs留在残极中，电解液中的PGMs总浓度约为1 mg/L。电解过程在阴极制备的纯铁可再次用于火法捕集过程，电解液可以循环使用^[49]，规避了雾化/碎化-酸溶工艺污染严重、收率低的不足，实现了废水近零排放。此外，PGMs阳极泥活性高，采用 $\text{HCl}+\text{NaClO}_3$ 体系可将PGMs完全溶解。依据PGMs与杂质在溶液中存在形式的差异性，采用阳离子树脂进行选择除杂；经树脂除杂后，浸出液中的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 浓度分别从664.8 mg/L、1113.6 mg/L降至10.2 mg/L、178.2 mg/L。

采用离心萃取技术依次分离Pd、Pt、Rh，能够克服化学沉淀法分离提纯PGMs的选择性差、物耗高、成本高等问题。应用二异戊基硫醚（ S_{201} ）萃取Pd的配位取代原理，从水相中高效萃取Pd离子：硫原子可直接与Pd配位，其他PGMs以及Cu、Fe、Al等贱金属不能直接与硫醚配位，从而分离Pd。选用磷酸三丁酯（TBP）离心萃取Pt，利用TBP与 H^+ 形成的络合阳离子选择性结合 PtCl_6^{2-} 进入有机相。Rh不能被 S_{201} 、TBP萃取而留在水相中，据此实现Pd、Pt、Rh的高效分离。经反萃、还原后，Pt、Pd、Rh的纯度均超过99.95%，实现了短流程分离提纯PGMs。

低温铁捕集-电解-离心萃取工艺具有无重金属污染、流程短、物耗能耗低、回收率高、PGMs纯度高优点，在PGMs循环利用行业获得广泛应用。

六、铂族金属循环利用技术研究与展望

本文以PGMs可持续发展为主题，梳理了PGMs的供需和应用情况，明确了循环利用是实现PGMs可持续发展的重要途径。后续，PGMs循环利用产业高质量发展，亟需开展“PGMs富集、分离提纯、污染防控”基础研究与技术攻关，建设PGMs循环利用全链条标准体系和绿色低碳的产业生态环境，运用“互联网+”赋能PGMs废料的“回收-处理-再利用”全流程。

我国是PGMs消费大国,但PGMs循环利用产业起步晚、“产学研”协同不紧密、关键技术积累不足,导致行业整体水平落后于国外知名企业,仍处于“追赶”发展阶段。建议遵循高回收率、低成本、低污染的PGMs绿色循环利用理念,围绕“PGMs富集、分离提纯、污染防控”全流程开展基础研究和攻关;构建“产学研”协同机制及模式,创新PGMs循环利用理论,突破并建立相应的技术体系,加速PGMs循环利用技术从“实验室研发”到“产业化”的演进升级。

我国PGMs废料标准,PGMs收集、回收、再造、产品评价的标准缺乏,导致技术推广应用缺失依据。我国PGMs循环利用企业存在分布散、规模小、设备陈旧、技术滞后、环保水平低等诸多局限,在进入国际市场时面临资源、技术、人才、成本、客户等方面的激烈竞争。建议加快建设PGMs循环利用全链条标准体系,创建绿色低碳的产业生态环境,努力提高我国企业在国际国内市场上的综合竞争力。整合PGMs循环利用产业资源,支持污染小、技术先进的规模以上企业,给予税收优惠、金融扶持、环境监管等方面的政策支持,促进PGMs循环利用产业实现高水平“内循环”。

PGMs废料种类多、数量大、品位波动明显,以线下回收为主的行业格局导致PGMs废料计价方式混乱、回收成本控制难;既影响了PGMs循环利用产业的经济效益和发展潜力,也加大了含PGMs产品全生命周期数字化及联网监控的难度。建议实施“含PGMs产品全生命周期的工业化和信息化深度融合”关键技术研发和示范应用项目,全面推行设计、制造、流通、消费、报废、回收、处置、资源化等环节的“互联网+”能力建设,以业务流程的智能化再造,推动实现“回收-处理-再利用”全流程的智能化。

利益冲突声明

本文作者在此声明彼此之间不存在任何利益冲突或财务冲突。

Received date: May 16, 2024; **Revised date:** June 12, 2024

Corresponding author: Zhang Shengen is a professor from the School of Physics and Materials Science of Nanchang University and Institute for Advanced Materials and Technology of University of Science and Technology Beijing. His major research field is green high value recycling non-ferrous metals. E-mail: zhangshengen@ncu.edu.cn

Funding project: National Natural Science Fund Project (U2002212)

参考文献

- [1] Tong X, Dai H C, Lu P T, et al. Saving global platinum demand while achieving carbon neutrality in the passenger transport sector: Linking material flow analysis with integrated assessment model [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2022, 179: 106110.
- [2] 崔祖霞. 我国战略性矿产资源保供形势分析与思考 [J]. *中国矿业*, 2023, 32(7): 10-14.
Cui Z X. Analysis and reflection on the situation of strategic mineral resources conservation in China [J]. *China Mining Magazine*, 2023, 32(7): 10-14.
- [3] 裴忠治, 王政华, 冯亚平, 等. 铂族金属火法冶炼技术研究进展 [J]. *中国有色冶金*, 2023, 52(6): 16-25.
Pei Z Y, Wang Z H, Feng Y P, et al. Research progress of platinum group metals pyrometallurgy technology [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2023, 52(6): 16-25.
- [4] 曹礼梅, 邱兆富, 张巍, 等. 化工废催化剂污染特征及资源化途径 [J]. *化工进展*, 2021, 40(10): 5293-5301.
Cao L M, Qiu Z F, Zhang W, et al. Pollution and utilization of chemical industry spent catalysts [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(10): 5293-5301.
- [5] Cowley A. PGM market report 2024 [R]. London: Johnson Matthey, 2024.
- [6] 辛宝平, 王佳. 涉重危废概念的提出及其资源化利用 [J]. *环境工程学报*, 2022, 16(1): 1-9.
Xin B P, Wang J. Scientific definition of hazardous wastes containing heavy metals and their resource utilization [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2022, 16(1): 1-9.
- [7] The U.S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 2023 [R]. Reston: National Minerals Information Center, 2023.
- [8] Cowley A. PGM market report 2023 [R]. London: Johnson Matthey, 2023.
- [9] 全球铂族金属年鉴2022 [R]. 伦敦: 金属聚焦公司, 2023.
Global platinum-group metals yearbook 2022 [R]. London: Metal Focus, 2023.
- [10] 胡龙, 李骞, 董海刚, 等. 废Pd/Al₂O₃催化剂中钯的湿法回收工艺研究进展 [J]. *贵金属*, 2016, 37(S1): 110-114.
Hu L, Li Q, Dong H G, et al. Research on hydrometallurgical processes for recovery of palladium from spent Pd/Al₂O₃ catalysts [J]. *Precious Metals*, 2016, 37(S1): 110-114.
- [11] 丁云集, 张深根. 废催化剂中铂族金属回收现状与研究进展 [J]. *工程科学学报*, 2020, 42(3): 257-269.
Ding Y J, Zhang S G. Status and research progress on recovery of platinum group metals from spent catalysts [J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2020, 42(3): 257-269.
- [12] 钱兴坤, 陆如泉, 罗良才, 等. 2023年国内外油气行业发展及2024年展望 [J]. *国际石油经济*, 2024, 32(2): 1-13.
Qian X K, Lu R Q, Luo L C, et al. Global oil and gas industry in 2023 and outlook for 2024 [J]. *International Petroleum Economics*, 2024, 32(2): 1-13.
- [13] Liu Y, Zhang L G, Song Q M, et al. Recovery of palladium as nanoparticles from waste multilayer ceramic capacitors by potential-controlled electrodeposition [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 257: 120370.

- [14] 邓瑞, 闻明, 陈家林, 等. 钌粉提纯和钌靶制备的研究进展 [J]. 贵金属, 2019, 40(1): 82–87.
- Deng R, Wen M, Chen J L, et al. Progress in refining of ruthenium powder and preparation of ruthenium target [J]. Precious Metals, 2019, 40(1): 82–87.
- [15] 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.
- Lei Y T, Sun F L, Zhao Z W. Interdisciplinarity of geochemistry and extractive metallurgy—Taking platinum group metals and gold as examples [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2023, 33(9): 2957–2974.
- [16] Kinas S, Jermakowicz-Bartkowiak D, Pohl P, et al. On the path of recovering platinum-group metals and rhenium: A review on the recent advances in secondary-source and waste materials processing [J]. Hydrometallurgy, 2024, 223: 106222.
- [17] 黄昆, 陈景, 陈奕然, 等. 加压碱浸处理—氰化浸出法回收汽车废催化剂中的贵金属 [J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(2): 363–369.
- Huang K, Chen J, Chen Y R, et al. Recovery of precious metals from spent auto-catalysts by method of pressure alkaline treatment-cyanide leaching [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(2): 363–369.
- [18] Snyders C A, Bradshaw S M, Akdogan G, et al. The effect of temperature, cyanide and base metals on the adsorption of Pt, Pd and Au onto activated carbon [J]. Hydrometallurgy, 2014, 149: 132–142.
- [19] Shams K, Beiggy M R, Gholamipour S A. Platinum recovery from a spent industrial dehydrogenation catalyst using cyanide leaching followed by ion exchange [J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 258(2): 227–234.
- [20] Dari J A. Extraction of platinum from spent catalyst as Pt/Al₂O₃ in aqua regia [J]. Diyala Journal of Engineering Sciences, 2019, 12(3): 8–14.
- [21] 黄继承. 从废载体催化剂中回收提炼高纯铂 [J]. 再生资源研究, 2000 (3): 24–25.
- Huang J C. Recovering and refining high purity platinum from waste carrier catalyst [J]. Recycling Research, 2000 (3): 24–25.
- [22] Baghalha M, Khosravian G H, Mortaheb H R. Kinetics of platinum extraction from spent reforming catalysts in aqua-regia solutions [J]. Hydrometallurgy, 2009, 95(3/4): 247–253.
- [23] 李骞, 胡龙, 杨永斌, 等. 从失效催化剂中回收钯的试验研究 [J]. 湿法冶金, 2017, 36(1): 41–45.
- Li Q, Hu L, Yang Y B, et al. Research on recovery of palladium from spent catalyst [J]. Hydrometallurgy of China, 2017, 36(1): 41–45.
- [24] 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, 40(2): 84–87.
- Li Y W, Qi X D. Study on leaching of platinum-group metals from spent auto-catalysts [J]. Journal of South China Normal University (Natural Science Edition), 2008, 40(2): 84–87.
- [25] 张朝宏, 张立, 李国栋, 等. 废汽车三元催化剂湿法回收铂族金属研究 [J]. 再生资源与循环经济, 2023, 16(10): 26–31.
- Zhang C H, Zhang L, Li G D, et al. Study on wet recovery of platinum group metals from ternary catalyst of waste automobile [J]. Recyclable Resources and Circular Economy, 2023, 16(10): 26–31.
- [26] Trucillo P, Lancia A, Di Natale F. Recovery of platinum from diesel catalysts by combined use of H₂O₂/HCl leaching and adsorption [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107730.
- [27] Ding Y J, Zheng H D, Li J Y, et al. Recovery of platinum from spent petroleum catalysts: Optimization using response surface methodology [J]. Metals, 2019, 9(3): 354.
- [28] Ding Y J, Zhang S G, Liu B, et al. Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A review [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2019, 141: 284–298.
- [29] 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.
- Guan Y X, Xu G, Wang Y J, et al. Study on gold as protective reagent for enrichment Pt, Pd and Rh by lead assaying for automobile exhaust-purifying catalysts [J]. Precious Metals, 2011, 32(2): 67–71.
- [30] 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.
- Zhang T, Zhang S H, Jiang X L, et al. Experimental study on platinum group metals capture by PbO high-temperature reduction method [J]. Copper Engineering, 2022 (5): 62–66.
- [31] 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. Theory and practice on recovery of platinum group metals from spent auto catalysts by reduction-smelting copper trapping method [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(12): 2819–2825.
- [32] Zhang L G, Song Q M, 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.
- [33] Kolliopoulos G, Balomenos E, Giannopoulou I, et al. Behavior of platinum group during their pyrometallurgical recovery from spent automotive catalysts [J]. OALib, 2014, 1(5): 1–9.
- [34] 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, 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]. Strategic Study of CAE, 2007, 9(5): 11–16.
- [35] Tang H M, Peng Z W, Li Z Z, et al. Recovery of platinum-group metals from spent catalysts by microwave smelting [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 318: 128266.
- [36] 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: 104891.
- [37] Sun L D, Jiang Y, Huang M Y, et al. Recovery and enrichment of platinum from spent Al₂O₃ carrier catalysts by matte smelting-acid leaching process [J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2022, 2022: 8473452.
- [38] 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.
- [39] Kasuya R, Miki T, Morikawa H, et al. Dissolution of platinum in catalyst materials using hydrochloric acid: A new method based on the use of complex oxides [J]. Minerals Engineering, 2016, 87: 25–31.
- [40] Ikhtayev S J, Li B W, Carpenter J S, et al. Characterization of minerals, metals, and materials 2016 [M]. Cham: Springer, 2016.
- [41] 董海刚, 赵家春, 杨海琼, 等. 铵盐焙烧 – 酸浸法从石油重整废催化剂中富集回收铂的研究 [J]. 贵金属, 2014, 35(S1): 23–27, 30. Dong H G, Zhao J C, Yang H Q, et al. Enrichment and recovery of Pt from spent petroleum reforming catalyst by ammonium salt roasting-acid leaching process [J]. Precious Metals, 2014, 35(S1): 23–27, 30.
- [42] 吴喜龙, 贺小塘, 李红梅, 等. 含铂钯铑的铁合金富集物溶解试验研究 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2016 (3): 52–54, 67. Wu X L, He X T, Li H M, et al. Dissolution research of platinum, palladium and rhodium enriched ferroalloy [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2016 (3): 52–54, 67.
- [43] 陈景, 陈奕然, 谢明进. 从熔炼捕集料中回收铂族金属的方法: CN101575674A [P]. 2009-11-11. Chen J, Chen Y R, Xie M J. Methods for the recovery of platinum group metals from smelting traps: CN101575674A [P]. 2009-11-11.
- [44] 童伟锋, 董海刚, 吴晓峰, 等. 两段逆流浸出从铁捕集物中富集铂族金属的研究 [J]. 贵金属, 2015, 36(1): 21–24. Tong W F, Dong H G, Wu X F, et al. Study on enrichment of platinum group metals in iron-trapping material using two-stage countercurrent leaching [J]. Precious Metals, 2015, 36(1): 21–24.
- [45] 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. Ding Y J, Cui Y J, Zhang S G. Mechanism and process of zinc fragmentation-acid leaching of platinum group metals concentrates from iron capture method [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2022, 46(1): 57–66.
- [46] Ding Y J, Zheng H D, Zhang S G, 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.
- [47] Zheng H D, Ding Y J, Wen Q, et al. Slag design and iron capture mechanism for recovering low-grade Pt, Pd, and Rh from leaching residue of spent auto-exhaust catalysts [J]. Science of the Total Environment, 2022, 802: 149830.
- [48] He X F, Yin X P, Ding Y J, et al. Slag design and optimization for iron capturing platinum group metals from alumina-based spent catalysts [J]. Rare Metals, 2023, 42(6): 2093–2103.
- [49] Wen Q, Ding Y J, Zheng H D, et al. Process and mechanism of electrolytic enrichment of PGMs from Fe-PGMs alloy [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 271: 122829.