

引文格式:施善林,路文,张跃宏,等.铁捕集熔炼-渣磁选法深度回收废三元催化剂中铂族金属[J].中国有色冶金,2025,54(4):60-68.

SHI Shanlin, LU Wen, ZHANG Yuehong, et al. Deep recovery of platinum group metals from spent automotive catalysts by iron trapping smelting-slag magnetic separation method[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(4): 60-68.

铁捕集熔炼-渣磁选法深度回收废三元催化剂中铂族金属

施善林¹, 路文¹, 张跃宏², 肖发新³, 狄跃忠³

(1. 沈阳有色金属研究院有限公司, 辽宁 沈阳 110141; 2. 沈阳化工大学, 辽宁 沈阳 110141;
3. 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

[摘要] 本研究针对废汽车三元催化剂(SAC)中铂族金属(PGMs)的高效回收,开发了铁捕集熔炼-磁选联合工艺。通过公斤级中频炉试验确定优化工艺参数为:氧化钙配入量40%、铁粉14%、熔炼温度1480℃、反应时间45 min,此时熔渣中PGMs含量降至<30 g/t,捕集回收率达98.55%。针对熔渣中残留的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{Si}$ 包裹PGMs颗粒,采用湿式球磨(粒径 $-0.1\text{ mm}\geq 85\%$)结合0.14 T磁场强度磁选,获得精矿产率1.3%,尾渣中PGMs含量<0.6 g/t,磁选回收率97.7%。全流程PGMs总回收率突破99.9%,其中 Fe_3O_4 和 Fe_3Si 颗粒的磁性富集是实现PGMs深度回收的核心机制。该工艺显著提升了铁捕集熔炼技术对分散态PGMs的回收效率,为SAC二次资源规模化再生提供了可靠技术方案。

[关键词] 废三元催化剂; 铂族金属深度回收; 铁捕集熔炼; 渣型分析; 磁选

[中图分类号] TF83; TF805.1 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)04-0060-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.04.006

0 引言

铂族金属Pt、Pd、Rh(PGMs)是燃油汽车尾气净化器三元催化剂中的核心活性组分^[1],随催化剂老化失效,形成了大量废汽车三元催化剂(SAC)。SAC中PGMs含量可达天然矿石的数百至数千倍,是极具开发价值的二次资源。由于PGMs天然储量稀缺且广泛应用于汽车、电子、化工等关键领域,高效回收SAC中PGMs已成为缓解资源供需矛盾、支撑可持续发展的关键途径^[2]。

从SAC中回收PGMs的工艺主要有湿法和火法两类。湿法工艺通过氯盐介质选择性浸出Pt、Pd、Rh等活性组分,但存在金属浸出率低、废水处理难

度大等问题^[3-5]。火法工艺则以捕集熔炼为主,利用PGMs与Cu、Pb、Fe等贱金属或硫之间的高亲和特性,通过高温熔炼使其富集于金属相,具有物料适应性强、处理效率高等优势^[6],但面临能耗高、捕集物后处理复杂等问题。捕集剂选择方面,Pb因毒害风险已逐步淘汰,Cu和Ni捕集虽然有效但成本高且需电解分离PGMs,而Fe捕集法凭借原料廉价、捕集效率高、捕集物PGMs-Fe合金易后续处理等特性成为更具竞争力的技术路线^[7]。

针对堇青石型硅酸盐载体(SAC)高酸性氧化物的特性,熔炼时需配入碱性氧化物调节渣相碱度,以降低熔渣黏度并优化金属捕集与沉降效果^[8]。本研究发现,采用Fe粉作为捕集剂进行中频炉捕集熔炼时,渣相中残留的微细磁性颗粒(经XRD与SEM-EDS鉴定为 Fe_3Si 和 Fe_3O_4)可二次捕集PGMs,导致其在渣中的分散损失。为此,提出Fe捕集熔炼-磁选联合工艺:熔炼后对渣相进行破碎、湿磨及0.14 T磁场磁选,通过磁性 $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒的富

[收稿日期] 2024-11-27 [修订日期] 2024-12-29

[录用日期] 2025-01-03 [出版日期] 2025-08-01

[第一作者] 施善林(1982—),男,安徽池州人,硕士研究生学历,高级工程师,主要从事有色金属冶金工艺研究。

[基金项目] 中国有色集团科技计划项目(2022KJH09)。

集实现 PGMs 深度回收。

1 试验介绍

1.1 试验原料

试验所用 SAC 样品取自废旧汽车市场拆解的

三元催化剂,经机械破碎与球磨处理后制备成灰色粉末,粒度为 $-75\text{ }\mu\text{m}$,主要化学成分见表 1。

样品的 XRD 分析结果见图 1 所示,该 SAC 载体主要为堇青石 (Cordierite— $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)。

表 1 废三元催化剂主要成分(质量比)
Table 1 The components of SAC(mass percent)

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃	Pt *	Pd *	Rh *
含量/%	32.45	38.74	9.50	0.82	2.20	1.23	519	2015	205

注: * 元素单位为 g/t。

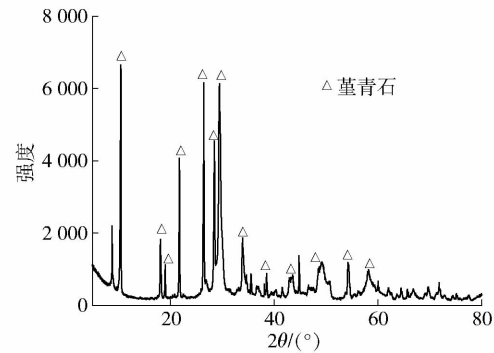


图 1 废三元催化剂试样 XRD 分析结果
Fig.1 XRD analysis results of SAC

试验主要试剂及规格列于表 2,其中 CaO 为造渣剂,CaF₂为熔渣改性剂,还原 Fe 粉为金属捕集剂,面粉为熔炼过程保护剂。

表 2 试验试剂
Table 2 Experimental reagents

试剂名称	分子式	规格	生产厂家
氧化钙	CaO	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氟化钙	CaF ₂	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
还原铁粉	Fe	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
面粉	(C ₆ H ₁₂ O ₆) _n	—	—

1.2 主要仪器设备

试验使用的主要仪器设备及规格型号见表 3 中所列。

1.3 试验方法

1.3.1 铁捕集熔炼

1)原料制粒。称取 SAC 试样 1 000 g,按设定比例配入还原 Fe 粉、CaO、CaF₂和面粉,经混料机充分混合 30 min 后,通过湿法盘式制粒(喷洒水雾)制

表 3 主要试验仪器

Table 3 Experimental instruments

设备名称	规格/型号	生产厂家
试验球磨机	240X90	吉林省探矿机械厂
翻转混料机	HY2-15	德铭智能科技有限公司
电子天平	JMA20001	余姚纪铭称重校验设备有限公司
圆盘制粒机	ZL-500 型	易华强机械设备有限公司
电热鼓风干燥箱	101-3	北京中兴伟业仪器有限公司
中频感应炉	ZP-25KW	洛阳万峰工业炉有限公司
插入式测温仪	WRN-K	安徽晖伦仪表有限公司
X 射线衍射分析仪	D8 ADVANCE	德国布鲁克公司
扫描电子显微镜	IT800	日本电子
管式磁选机	XCG-II	吉林省探矿机械厂

备粒径 5 ~ 10 mm 的球团,自然固化 7 d 后,于 105 ℃下烘干备用。

2)高温熔炼。将干燥球团装入石墨坩埚,置于中频感应炉中升温至物料完全熔融(熔体温度实时监测),保温完成高温熔炼后,将熔融物料浇注至预热石墨坩埚中自然冷却。脱模后分离金属块与熔渣,分别测定金属块和熔渣中 Pt、Pd、Rh 含量,以评估 PGMs 捕集回收率。

PGMs 捕集回收率及渣碱度计算见式(1)(2)。

$$\varepsilon_{\text{捕}} = \left(1 - \frac{m_2 \times c_2}{m_1 \times c_1}\right) \times 100\% \quad (1)$$

$$R = \frac{w_c + w_m}{w_s + w_a} \quad (2)$$

式中: $\varepsilon_{\text{捕}}$ 为 PGMs 捕集回收率,%; m_1 为废催化剂原料质量,g; m_2 为熔炼渣质量,g; c_1 为废催化剂原料中 PGMs 含量,g/t; c_2 为熔炼渣中 PGMs 含量,g/t; R 为

渣碱度; w_c 为渣中 CaO 含量,%; w_m 为渣中 MgO 含量,%; w_s 为渣中 SiO₂ 含量,%; w_a 为渣中 Al₂O₃ 含量,%。

1.3.2 熔炼渣微观分析

将熔炼渣研磨制粉后,采用 XRD 分析其物相组成,并通过 SEM 观测微观形貌,结合 EDS 对渣中 PGMs 与 Fe 元素的含量及空间分布特征进行定量表征。

将熔炼渣研磨制粉后,采用 XRD 分析其物相组成,并通过 SEM 观测微观形貌,结合 EDS 对渣中 PGMs 与 Fe 元素的含量及空间分布特征进行定量表征。

1.3.3 熔炼渣磁选

将熔炼渣依次经颚式破碎、对辊破碎至粒度 -2 mm,随后进行湿式球磨细化颗粒,采用磁选管分选获得磁精矿和尾渣,最后通过化学分析定量磁选产物中 PGMs 的分布特征。磁选回收率的计算见式(3)。

$$\varepsilon_{\text{磁}} = \left(1 - \frac{m_4 \times c_4}{m_3 \times c_3}\right) \times 100\% \quad (3)$$

式中: $\varepsilon_{\text{磁}}$ 为 PGMs 磁选回收率,%; m_3 为熔炼渣质量,g; m_4 为磁选尾渣质量,g; c_3 为熔炼渣中 PGMs 含量,g/t; c_4 为磁选尾渣中 PGMs 含量,g/t。

SAC 捕集熔炼-磁选 PGMs 总回收率计算见式(4)。

$$\varepsilon_{\text{总}} = \left(1 - \frac{m_4 \times c_4}{m_1 \times c_1}\right) \times 100\% \quad (4)$$

式中: $\varepsilon_{\text{总}}$ 为 PGMs 总回收率,%; m_1 为废催化剂原料质量,g; m_4 为磁选尾渣质量,g; c_1 为废催化剂原料中 PGMs 含量,g/t; c_4 为磁选尾渣中 PGMs 含量,g/t。

2 结果与讨论

2.1 铁捕集熔炼

2.1.1 渣型分析

Fe 粉捕集熔炼回收 SAC 中 PGMs 的机理如下: Fe 粉在混料、制粒过程均匀分散于 SAC 颗粒中,高温熔炼时,造渣剂促使载体形成低黏度熔渣,同时 Fe 粉熔融为液态金属液滴。在电磁搅拌和重力协同作用下,金属液滴于熔渣中迁移、碰撞聚集并向下沉降。在此过程中,液态 Fe 与 SAC 中的 Pt、Pd、Rh 发生互溶反应,形成高密度 PGMs-Fe 合金相,最终沉降于熔体底部实现与渣相的分离。

渣系熔点是决定捕集熔炼工艺温度与金属回收效率的核心参数。熔渣熔点过高不仅显著提升能耗需求,更会因熔体黏度增大阻碍金属液滴的迁移、聚集和沉降,从而影响渣金分离效果。在 Fe 捕集过程中,过高的熔炼温度还会引发 SiO₂ 还原为单质 Si,进而与 Fe 形成难处理的 Fe-Si 合金相,增加后续 PGMs 提纯难度。因此,通过优化造渣组分构建低熔点、高流动性的渣系,是实现低温高效捕集 PGMs 的关键技术路径。

本试验 SAC 载体为堇青石型硅铝酸盐(SiO₂ 32.45%、Al₂O₃ 38.74%、MgO 9.50%),其高耐火性导致理论熔点达 1 700~1 800 °C(莫来石相区,mullite)。通过构建 SiO₂-CaO-Al₂O₃-MgO 四元渣系^[9],并将 MgO 归入 CaO 计算,形成 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 三元渣系模型。Factsage 模拟的 SiO₂-CaO-Al₂O₃ 液相等温相图如图 2 所示^[10],该体系存在 1 400~1 500 °C 的宽泛低温液相区。在 Si/Al 比不变情况下,通过提高碱性氧化物(CaO)含量,可使渣相组成从原始高熔点莫来石区域迁移至低温液相区,实现熔炼温度的有效降低。

2.1.2 氧化钙配入量

固定试验条件:试剂加入量 Fe 粉 16%、面粉 5%、CaF₂ 0%,熔炼温度 1 500 °C,熔炼时间 45 min,考察 CaO 加入量对熔融温度及 PGMs 捕集回收率的影响,结果见表 4。

表 4 数据表明,CaO 添加量对熔炼性能具有显著调控作用:当 CaO ≤ 30% 时,低碱度导致熔渣熔点高、黏度大,并伴随剧烈泡沫渣现象,导致熔炼过程难以稳定进行;当 CaO 加入量 = 30% 时,渣熔点降至 1 500 °C 以下,泡沫渣消失但熔体表面形成渣壳,表明熔渣仍处于亚稳态;当 CaO ≥ 40% 时,熔体表面渣壳消除,体系维持均匀熔融状态,实现高效熔炼。

随着 CaO 添加量的增加,渣系碱度提升促使硅酸盐网络解聚,游离 O²⁻ 含量增加导致熔渣黏度显著降低(分子间剪切应力下降),流动性改善有效促进了 Fe 液滴在渣相中的迁移、扩散和聚集行为^[11],使得渣中残留 PGMs 含量持续下降。当 CaO 添加量为 40%、渣碱度为 0.7 时,PGMs 捕集回收率可达到 97.50%。

2.1.3 熔炼温度

固定试验条件:试剂加入量 CaO 40%、Fe 粉 16%、面粉 5%、CaF₂ 0%,熔炼时间 45 min,考察熔炼温度对 PGMs 捕集回收率的影响,结果见表 5。

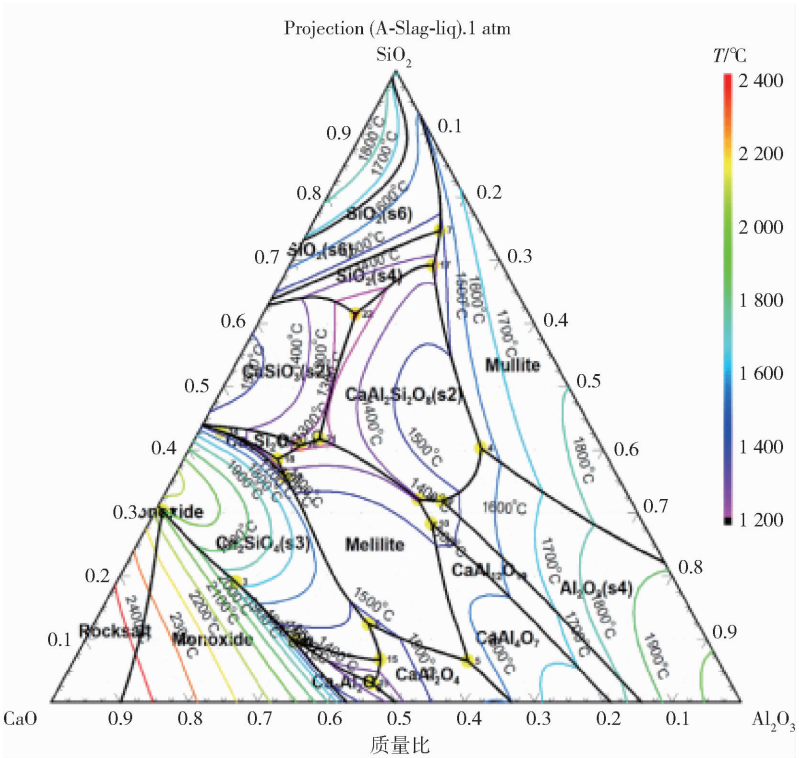


图 2 CaO-SiO₂-Al₂O₃体系液相等温线

Fig. 2 Liquid isothermal lines of CaO-SiO₂-Al₂O₃ system

表 4 不同氧化钙加入量对 PGMs 捕集回收率的影响

Table 4 Effect of different calcium oxide additions on the capture recovery of PGMs

氧化钙加入量/%	渣碱度	渣熔点/℃	泡沫渣情况	渣中 PGMs 含量/(g·t ⁻¹)			捕集回收率/%		
				Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh
10	0.28	1 550	严重	35.00	265.00	13.00	92.65	85.67	93.09
20	0.42	1 500	严重	28.70	147.30	9.80	93.53	91.45	94.41
30	0.56	1 485	消失	14.30	58.50	10.40	96.47	96.28	93.51
40	0.70	1 460	无	8.90	35.20	5.50	97.63	97.59	96.30
50	0.84	1 460	无	8.70	30.20	5.30	97.54	97.80	96.21

表 5 熔炼温度对 PGMs 捕集回收率的影响

Table 5 Effect of melting temperature on the recovery of PGMs capture

熔炼温度/℃	熔炼现象	渣中 PGMs 含量/(g·t ⁻¹)			捕集回收率/%		
		Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh
1 460	渣壳严重	15.90	36.70	12.70	95.77	97.49	91.45
1 470	轻微渣壳	13.80	25.60	8.80	96.33	98.25	94.08
1 480	完全熔化	9.00	24.80	5.70	97.61	98.30	96.16
1 490	完全熔化	8.50	20.70	5.60	97.74	98.58	96.23
1 500	完全熔化	8.90	21.20	5.70	97.63	98.55	96.16

表 5 数据显示,在渣熔点 1 460 ℃ 附近熔炼时,熔渣表面易形成结壳,随温度升至 1 480 ℃ 后结壳现象消除,体系呈现稳定熔融状态。温度升高显著改善溶渣流动性,促进 PGMs 捕集回收率提升。根

据试验结果,确定 1 480 ℃ 为最优熔炼温度,可兼顾能耗与捕集效果。

2.1.4 氟化钙配入量

硅酸盐熔渣中稳定的硅氧网络可通过引入 F⁻

(来自 CaF_2 等氟化物)断裂 Si—O 键,有效降低熔渣黏度与表面张力,提升金属液滴迁移效率。在固定 Fe 粉 16%、面粉 5%、CaO 40%、熔炼温度 1 480 ℃ 及熔炼时间 45 min 的条件下,系统考察 CaF_2 添加量对 Fe 捕集效果的影响,试验结果见表 6。

表 6 氟化钙加入量对 PGMs 捕集回收率的影响

Table 6 Effect of calcium fluoride addition on the recovery rate of PGMs capture

氟化钙加入量/%	渣熔点/℃	渣中 PGMs 含量/($\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$)			捕集回收率/%		
		Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh
1	1 470	9.30	22.50	5.80	97.53	98.46	96.10
3	1 460	8.50	19.70	5.20	97.74	98.65	96.50
5	1 455	6.50	15.50	5.20	98.27	98.94	96.50
7	1 450	5.80	16.20	5.30	98.46	98.89	96.43

表 6 结果表明, CaF_2 的加入显著优化了捕集熔炼效果。在渣相主成分维持稳定的前提下,随着 CaF_2 添加量增加,渣熔点小幅降低,熔体流动性显著提升。这种流变性能的改善促进了金属液滴的迁移与聚集,使得渣中残留 PGMs 含量逐渐降低。根据试验数据,当 CaF_2 加入量为 5% 时,渣中 PGMs 含量降至 30 g/t 以下。该现象证实氟化物对硅氧网络结构的破坏有效降低了 PGMs 在渣相中的分散损失。

2.1.5 铁粉加入量

PGMs 捕集回收率受熔渣流动性与金属液滴—PGMs 接触效率的共同制约,通过调节 Fe 粉添加量可提升金属相接触概率。固定试验条件:添加剂加入量 CaO 40%、 CaF_2 5%、面粉 5%,熔炼温度 1 480 ℃,熔炼时间 45 min,考察 Fe 粉添加量对 PGMs 捕集回收率的影响,结果见表 7。

表 7 铁粉加入量对 PGMs 捕集回收率的影响

Table 7 Effect of iron powder addition on the recovery rate of PGMs capture

铁粉加入量/%	渣中 PGMs 含量/($\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$)			捕集回收率/%		
	Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh
8	23.70	64.20	17.40	93.70	95.60	88.29
10	15.50	53.70	11.20	95.88	96.32	92.46
12	9.50	36.50	7.70	97.47	97.50	94.82
14	5.70	16.00	5.60	98.48	98.90	96.23
16	5.40	15.70	5.30	98.56	98.92	96.43
18	5.30	16.20	5.50	98.59	98.89	96.30

表 7 数据显示,Fe 粉添加量与 PGMs 捕集回收率呈正相关:随 Fe 粉用量增加,渣中 PGMs 残留量持续下降。当加入量在 14% 时,PGMs 捕集率达到最高值 98.6%。而当 Fe 粉用量超过 14% 后,捕集回收率趋于饱和,继续增加提升效果并不明显。

2.1.6 熔炼时间

固定试验条件:添加剂加入量 CaO 40%、Fe 粉 14%、 CaF_2 5%、面粉 5%,熔炼温度 1 480 ℃,考察熔炼时间对 PGMs 捕集回收率的影响。试验采用高温蘸取法(铁棍取样)每 15 min 间隔采集熔渣样品,分析渣中 PGMs 含量变化,结果见表 8。

表 8 不同熔炼时间的捕集熔炼试验数据

Table 8 Experimental results for different melting times

熔炼时间/min	渣中 PGMs 含量/($\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$)		
	Pt	Pd	Rh
15	33.0	56.4	27.8
30	17.7	34.4	19.6
45	8.5	28.6	11.0
60	8.3	26.3	11.5
75	7.5	27.0	10.6
90	8.3	26.5	11.4

由表 8 结果可见,熔炼 45 min 后热熔渣中 PGMs 含量趋于稳定(Pt 8.5 g/t、Pd 28.6 g/t、Rh 11.0 g/t),表明 Fe 液滴对 PGMs 的捕集过程已完成。经浇铸缓冷后,冷渣中 PGMs 含量进一步降低至 Pt 5.6 g/t、Pd 17.7 g/t、Rh 5.4 g/t,PGMs 捕集率为 98.55%。冷渣含量下降归因于静置缓冷阶段液态金属的二次聚集与沉降,促使渣中分散的微米级 Fe—PGMs 合金颗粒向金属相迁移富集。

捕集渣冷却后呈现显著玻璃质化特征,XRD 图谱(图 3)显示存在宽化的非晶态包峰,表明铝硅酸

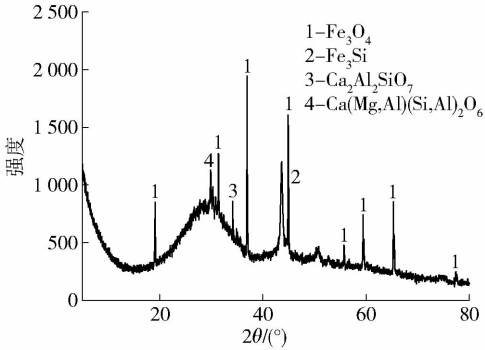


图 3 捕集渣 XRD 分析结果

Fig. 3 XRD analysis results of smelting slag

盐相结晶度较低;同时检测到 Fe_3O_4 特征衍射峰,证实渣中部分 Fe 以 Fe_3O_4 形式存在。

2.2 捕集渣微观分析

将捕集渣研磨制粉后,通过 SEM-EDS 联用技

术对其微观形貌及元素分布进行表征,分析结果见图 4-6。

图 4 展示了捕集渣的 SEM 显微形貌,可观察到渣中颗粒主要呈现 3 种典型形貌:规则球形颗粒、表

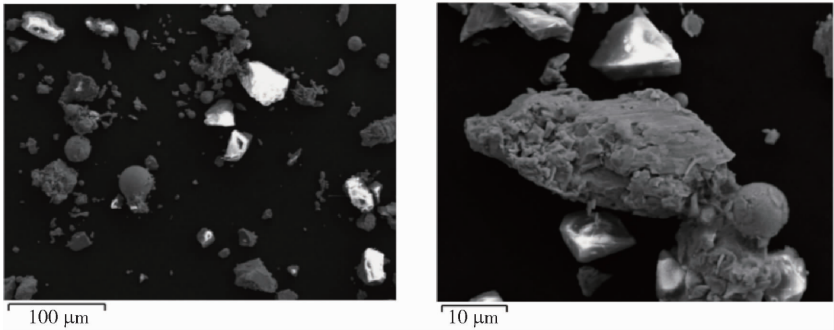
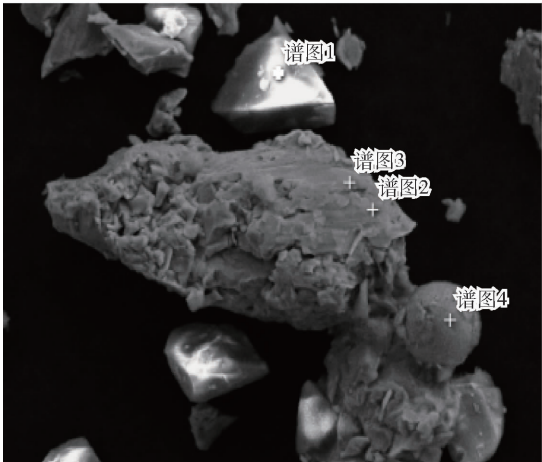


图 4 捕集渣 SEM 图谱
Fig.4 SEM image of smelting slag



元素	原子百分比/%			
	谱图1	谱图2	谱图3	谱图4
O	67.76	4.55	13.51	25.29
Mg	2.91	0.55	0.07	0.71
Al	11.25	0.30	1.24	1.77
Si	11.54	19.77	16.41	5.32
Ca	5.98	0.29	0.06	0.58
Fe	0.47	70.60	55.14	63.83
Rh	0.04	0.73	0.25	0.22
Pd	0.02	3.11	11.34	0.54
Pt	0.05	0.09	1.99	1.75

图 5 捕集渣 SEM-EDS 点扫描分析结果
Fig.5 SEM-EDS analysis results of (spot scan) smelting slag

面光滑致密颗粒以及表面粗糙多孔颗粒,且颗粒尺寸分布范围较宽,存在显著的不均匀特征。

图 5 的 EDS 点扫描分析表明,捕集渣中存在 3 种特征颗粒:表面平整颗粒(谱图 1)为硅铝酸盐渣相,表面粗糙颗粒(谱图 2、3)为 Fe_3Si 相,球形颗粒(谱图 4)为 Fe_3O_4 。对比各项局部原子百分比,PGMs 在 Fe_3Si 和 Fe_3O_4 中的含量显著高于硅酸盐相,证实 PGMs 主要富集于 Fe 基合金相中。此外,谱图 2 和谱图 3 的 PGMs 含量存在较大差异,表明 Fe_3Si 相内 PGMs 呈非均匀分布。

图 6 的 SEM-EDS 区域扫描分析结果显示,Pt、Pd、Rh 与 Fe 元素的空间分布具有显著相关性。其中 Pd 与 Rh 主要富集于 Fe_3Si 相中,而 Pt 在 Fe_3Si

和 Fe_3O_4 两相中均呈现明显分布特征,表明 PGMs 在渣相中的赋存形态与 Fe 基合金相的组成直接相关。

2.3 捕集渣磁选试验

捕集渣微观分析表明,渣中 Fe 以 Fe_3O_4 和 Fe_3Si 两种形式分散于玻璃质硅铝酸盐基质中,且 PGMs 的分布与 Fe 元素呈现高度空间关联性。基于 Fe_3O_4 和 Fe_3Si 的强磁性特征,可通过磁选法高效回收富集 PGMs 的磁性颗粒,从而实现渣中分散态 PGMs 的深度提取。

2.3.1 磨矿细度试验

磁选法回收磁性颗粒的效率取决于磨矿细度对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{Si}$ 颗粒的解离程度,颗粒解离度越高,磁选分离效果越显著^[12-13]。在固定磁场强度 0.14 T、

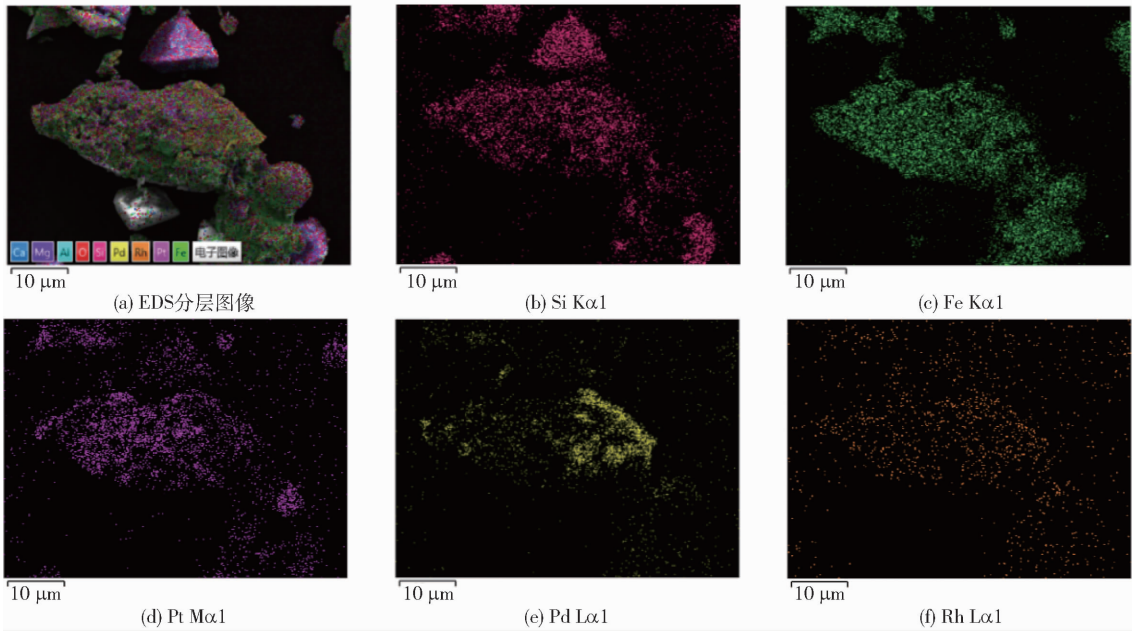


图 6 捕集渣 SEM-EDS 区域扫描分析结果

Fig. 6 SEM-EDS analysis results (area scan) of smelting slag

矿浆浓度 25% 的条件下,系统考察不同磨矿细度对磁选回收率的影响,结果见表 9。

表 9 不同磨矿细度下磁选试验结果

Table 9 Experimental results for different grinding fineness

粒度 -0.1 mm 占比/%	物料	产率/%	PGMs 品位/ (g·t ⁻¹)	PGMs 磁选 回收率/%	PGMs 总回 收率/%
36.0	给矿	100.00	28.70	100.00	
	磁精	0.80	1 901.35	53.00	99.32
	尾矿	99.20	13.60	47.00	
46.5	给矿	100.00	28.70	100.00	
	磁精	0.88	1 954.85	59.94	99.42
	尾矿	99.12	11.60	40.06	
55.8	给矿	100.00	28.70	100.00	
	磁精	1.06	1 979.50	73.11	99.61
	尾矿	98.94	7.80	26.89	
68.7	给矿	100.00	28.70	100.00	
	磁精	1.24	2 123.35	91.74	99.88
	尾矿	98.76	2.40	8.26	
87.6	给矿	100.00	28.70	100.00	
	磁精	1.30	2 162.20	97.94	99.97
	尾矿	98.70	0.60	2.06	

由表 9 可知,随着磨矿细度提升,磁精矿产率逐步上升,且磁精矿中 PGMs 品位与回收率同步提高。当原料的磨矿粒度达到 -0.1 mm 占比 87.6% 时,

PGMs 磁选回收率达峰值 97.94%,同时尾渣中 PGMs 含量降至 0.6 g/t,标志着磁性颗粒已充分解离并高效回收。

2.3.2 磁场强度试验

固定磨矿细度 -0.1 mm 占比 87.6%、矿浆浓度 25%,考察磁场强度对磁选效率的影响,结果见表 10。

表 10 不同磁场强度下磁选试验结果

Table 10 Experimental results for different magnetic intensity

磁场 强度/T	物料	产率/ %	PGMs 品位/ (g·t ⁻¹)	PGMs 磁选 回收率/%	PGMs 总回 收率/%
0.10	给矿	100.00	28.70	100.00	
	磁精	1.16	2 163.15	87.43	99.82
	尾矿	98.84	3.65	12.57	
0.12	给矿	100.00	28.70	100.00	
	磁精	1.25	2 157.80	93.98	99.91
	尾矿	98.75	1.75	6.02	
0.14	给矿	100.00	28.70	100.00	
	磁精	1.30	2 158.45	97.77	99.97
	尾矿	98.70	0.65	2.23	
0.16	给矿	100.00	28.70	100.00	
	磁精	1.33	2 109.50	97.76	99.97
	尾矿	98.67	0.65	2.24	

表 10 数据表明,磁场强度对磁选效率具有显著

影响。随磁场强度增加,磁精矿产率逐渐上升,PGMs 回收率整体呈上升趋势,当磁场强度为 0.14 T 时,渣中 PGMs 磁选回收率达峰值 97.77%,全流程 PGMs 总回收率 99.9%。值得注意的是,当磁场强度 ≤ 0.14 T 时,磁精矿 PGMs 品位稳定在 2 160 g/t 左右;而磁场强度增至至 0.16 T 时,品位有明显的向下波动,表明过高磁场可能引入非磁性杂质,导致精矿品位波动。

对磁选精矿产品进行 XRD 分析,结果见图 7。

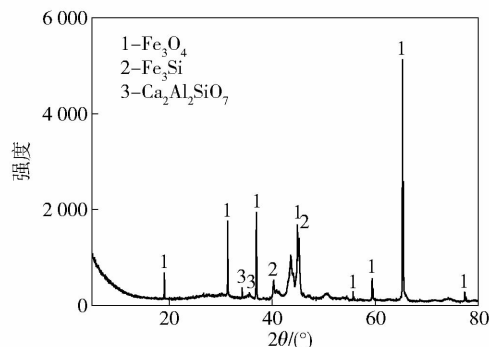


图 7 磁选精矿 XRD 分析结果

Fig. 7 XRD analysis results of magnetic concentrate

图 7 的 XRD 图谱显示,磁选精矿主要由 Fe_3O_4 和 Fe_3Si 组成,且玻璃质硅铝酸盐的宽化非晶峰消失,表明通过磨矿处理已实现 Fe 基磁性颗粒与渣相的高效解离。

综合试验数据,确定铁捕集熔炼渣的湿式磁选最佳工艺条件为磨矿粒度 -0.1 mm 占比 87% 以上、磁场强度 0.14 T、矿浆浓度 25%,在此条件下,磁精矿产率 1.3%,PGMs 的磁选回收率 97.7% 以上,尾渣中 PGMs 含量降至 0.6 g/t,可按工业弃渣进行处置。该工艺通过磁性颗粒的深度解离与高效分选,实现了渣中分散态 PGMs 的规模化回收。

3 结论

针对目前从废汽车三元催化剂(SAC)中回收铂族金属(PGMs)存在的能耗高、捕集物后处理复杂等问题,本文采用 Fe 捕集熔炼-磁选联合工艺处理堇青石型硅酸盐载体(SAC),在分析渣相的基础上,研究了熔炼、磁选工艺参数对 PGMs 捕集回收率的影响,得到以下主要结论。

1) 采用 $\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 四元渣系处理堇青石型载体催化剂,当渣碱度为 0.7 时,熔渣熔点可降至 1 500 $^{\circ}\text{C}$ 以下,消除泡沫渣现象,实现低温下

Fe 对 PGMs 的高效捕集。

2) 在添加剂用量 CaO 40%、 CaF_2 5%、Fe 粉 14%,熔炼温度 1 480 $^{\circ}\text{C}$,熔炼时间 45 min,熔体自然冷却的条件下,PGMs 捕集回收率达到 98.55%,熔渣中 PGMs 总量 <30 g/t。

3) 微观分析表明,分散损失在渣相中的 PGMs 主要赋存于 Fe_3Si 和 Fe_3O_4 磁性颗粒物内, Pd、Rh 优先富集于 Fe_3Si 相中,而 Pt 在 Fe_3Si 和 Fe_3O_4 两相中均存在显著分布。

4) 采用湿式磁选方式处理捕集 PGMs 后的熔渣,在磨矿细度 -0.1 mm 占比 85% 以上、磁场强度 0.14 T 的条件下,磁选精矿产率 1.3%,PGMs 含量 2 160 g/t,磁选尾渣中 PGMs 含量降至 0.6 g/t,磁选回收率达 97.7%。

5) Fe_3O_4 和 Fe_3Si 对渣相的二次捕集增加了 PGMs 回收率,通过对熔渣进行磁选可将全流程 PGMs 总回收率提升至 99.9%,为工业级 SAC 资源化提供技术支撑。

[参考文献]

- [1] 沈传松,张巍,杨骥,等. 废汽车尾气三元催化剂的回收利用研究进展[J]. 环境污染与防治, 2015, 37(4): 78-83.
SHEN Chuansong, ZHANG Wei, YANG Ji, et al. Review of there cycling of spent automotive three-way catalysts [J]. Environmental Pollution & Control, 2015, 37(4): 78-83.
- [2] 丁云集. 废催化剂中铂族金属富集机理及应用研究[D]. 北京科技大学, 2019, 6.
DING Yunji. Research on the mechanism and application of platinum group metals enrichment from spent catalysts [D]. University of Science and Technology Beijing, 2019, 6.
- [3] 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 Yunhua, WU Xiaofeng, TONG Weifeng. Present research status and developments on recycling technology of renewable resources of piatinum group metals[J]. Precious Metals, 2011, 32(1): 76-81.
- [4] 黄启飞,王菲,于泓锦,等. 废汽车三元催化剂回收利用研究[J]. 环境保护, 2018, 46(16): 17-21.
HUANG Qifei, WANG Fei, YU Hongjin et al. Research on environmental management of the recycling of waste three-way catalyst[J]. Environmental Protection, 2018, 46(16): 17-21.
- [5] 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.
AN Feng, YE Xuehai. Research on recycling platinum group metals from waste metal-based automobile catalyst[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2015, 47(5): 58-60.
- [6] 王永录. 废汽车催化剂中铂族金属的回收利用[J]. 贵金属,

- 2010, 31(4): 55–63.
- WANG Yonglu. Recovery and utilization of platinum group metals from waste auto catalysts[J]. Precious Metals, 2010, 31(4): 55–63.
- [7] 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 Xiaotang, LI Yong, WU Xilong, et al. Study on the process of enrichment platinum group metals by plasma melting technology[J]. Precious Metals, 2016, 37(1): 1–5.
- [8] 刘力刚, 朱立光, 王杏娟, 等. 保护渣表面张力与粘度的关系研究[J]. 华北理工大学学报(自然科学版), 2018, 40(3): 31–38.
- LIU Ligang, ZHU Liguang, WANG Xingjuan, et al. Study on relationship between surface tension and viscosity for mold powder[J]. Journal of North China University of Science and Technology, 2018, 40(3): 31–38.
- [9] 信建疆, 干磊, 焦丽娜. $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--MgO}$ 四元熔渣体系密度简易计算模型[J]. 过程工程学报, 2017, 17(2): 395–399.
- XIN Jianjiang, GAN Lei, JIAO Lina. A simple density model for $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--MgO}$ molten slags[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2017, 17(2): 395–399.
- [10] XIAO Faxin, LUO Xuwei, ZHANG Longhan, et al. Assessment of Palladium recovery from spent Pd– Al_2O_3 catalyst: comparative analysis using copper and iron metal smelting methods[J]. JOM, 2024, 76(10): 5981–5990.
- [11] 卫国强, 郭汉杰, 郭靖. 基于熔渣离子分子共存理论的 $\text{CaO--MgO--SiO}_2\text{--FeO--Al}_2\text{O}_3$ 熔渣黏度预测模型[J]. 江西冶金, 2023, 43(1): 1–7, 45.
- WEI Guoqiang, GUO Hanjie, GUO Jing. Viscosity prediction model of $\text{CaO--MgO--SiO}_2\text{--FeO--Al}_2\text{O}_3$ slag based on ion and molecule coexistence theory[J]. Jiangxi Metallurgy, 2023, 43(1): 1–7, 45.
- [12] 肖睿, 孟宪慧. 用湿式弱磁选选矿方法回收钢渣中铁的试验研究[J]. 广东化工, 2011, 38(11): 40–41.
- XIAO Rui, MENG Xianhui. Experimental research on recovery of steel slag using wet low intensity magnetic separation[J]. Guangdong Chemical Industry, 2011, 38(11): 40–41.
- [13] 张波, 杜力, 李双佳, 等. 高梯度磁选中非磁性颗粒的机械夹杂行为[J]. 有色金属工程, 2024, 14(1): 74–82.
- ZHANG Bo, DU Li, LI Shuangjia, et al. Mechanical inclusion behavior of non-magnetic particles in high-gradient magnetic separation[J]. Nonferrous Metals Engineering 2024, 14(1): 74–82.

Deep recovery of platinum group metals from spent automotive catalysts by iron trapping smelting-slag magnetic separation method

SHI Shanlin¹, LU Wen¹, ZHANG Yuehong², XIAO Faxin³, DI Yuezhong³

(1. Shenyang Research Institute of Nonferrous Metals Co., Ltd., Shenyang 110141, China;

2. Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110141, China;

3. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: In this study, a combined iron capture and smelting-magnetic separation process was developed for the efficient recovery of platinum group metals (PGMs) from three-way catalysts (SACs) for waste vehicles. The optimized process parameters were determined by kilogram-level intermediate frequency furnace test: calcium oxide dosage of 40%, iron powder 14%, melting temperature of 1 480 °C, reaction time of 45 min, the content of PGMs in the slag decreased to <30 g/t, and the capture recovery rate reached 98.55%. For the remaining $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{Si}$ encapsulated PGMs particles in the slag, wet ball milling (particle size $-0.1\text{ mm} \geq 85\%$) combined with 0.14 T magnetic field strength magnetic separation was used to obtain a concentrate yield of 1.3%, a PGMs content of <0.6 g/t and a magnetic separation recovery rate of 97.7%. The total recovery rate of PGMs in the whole process exceeded 99.9%, and the magnetic enrichment of Fe_3O_4 and Fe_3Si particles was the core mechanism to achieve the deep recovery of PGMs. This process significantly improves the recovery efficiency of dispersed PGMs by iron capture and smelting technology, and provides a reliable technical solution for the large-scale regeneration of SAC secondary resources.

Key words: spent automotive catalyst; deep recovery of platinum group metals; iron trapping smelting; melting slag analysis; magnetic separation