

铂族金属循环利用(专题)

引文格式:吴超男,杨文,谢娟,等.焙烧-浸出工艺分离废催化剂中铝镁试验研究[J].中国有色冶金,2026,55(3):1-8.

WU Chaonan, YANG Wen, XIE Juan, et al. Separation of aluminum and magnesium from spent catalysts by roasting-leaching process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(3): 1-8.

焙烧-浸出工艺分离废催化剂中铝镁试验研究

吴超男, 杨文, 谢娟, 田勇攀, 张福元, 赵卓

(安徽工业大学 冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243002)

[摘要] 目前废汽车催化剂(SACs)中贵金属(PGMs)的成熟回收工艺为金属捕集法,其中堇青石催化剂含有40%~50%的 Al_2O_3 和约10%的 MgO ,提高了后续高温捕集贵金属及铂族金属的熔炼温度。本研究提出一种焙烧-浸出联合工艺,通过高温焙烧调控物相结构,采用碱浸提铝、酸溶降镁的方式实现废催化剂中的有价金属的回收及Pd等铂族金属的富集。焙烧试验结果表明,原料(不添加熔剂)在 $1\,200^\circ\text{C}$ 下烧结60 min时出现了无定形相,当N/A摩尔比 $1.0\sim 1.35$ 、C/S摩尔比 $2.0\sim 2.16$,烧结温度控制在 $900\sim 1\,100^\circ\text{C}$ 时,此条件下熟料主要生成 $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}\cdot\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 MgO 等利于后续浸出的物相;碱浸试验最佳工艺参数为浸出温度 80°C 、 NaOH 浓度 10 g/L 、液固比 $10:1(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$ 、浸出时间30 min,该条件下熟料中 Al_2O_3 浸出率可达95%以上;酸浸试验最佳工艺参数为盐酸浓度 1 mol/L 、浸出温度 $50\sim 70^\circ\text{C}$ 、液固比 $33:1(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$ 、浸出时间40 min,此条件下碱浸渣中 MgO 质量分数降至0.478%,且钯实现近10倍富集。本研究方法实现了铝的高效回收与钯的有效富集,且降低了后续捕集贵金属的温度,研究结果为改进废汽车催化剂金属捕集工艺提供了理论参考和技术支撑。

[关键词] 废汽车催化剂;金属捕集;焙烧;碱浸;酸浸;相变机理;钯富集;铝回收

[中图分类号] TF83; TF803.2*5 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2026)03-0001-08

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.03.001

0 引言

汽车催化剂主要用于去除排放废气中的一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO_x)和碳氢化合物(CH_x),其中的铂族金属(PGMs, Pt, Pd, Rh)具有优异的催化性能、较强的耐腐蚀性和良好的电热稳定性,是汽车尾气催化剂中的主要活性成分^[1]。废汽车催化剂(SACs)中铂族金属数量极其丰富,含量远高于铂

矿,是铂族金属最重要的二次资源来源。然而铂族金属矿产资源分布不均,2023年PGMs的探明总储量约为 $7\times 10^4\text{ t}$,98%以上分布在南非、俄罗斯、北美洲、津巴布韦等国家和地区。作为PGMs消费大国,我国对PGMs的年消费量超过全球总消费量的30%,但矿产资源储量仅占全球的0.13%,市场面临严重的供需失衡风险^[2,3]。SACs是一种极为重要的铂族金属二次资源,提高对SACs的资源循环利用不仅能改善铂族金属的供需关系,还会减少矿山开采造成的污染。

汽车催化剂主要由载体、涂层、助剂和活性组分构成,使用堇青石作为载体的催化剂是目前汽车尾气处理中应用最广泛的类型,具有耐高温性能优异、热膨胀系数低、重量轻及成本低等优点。堇青

[收稿日期] 2025-11-02 **[修订日期]** 2025-12-04

[录用日期] 2025-12-09 **[出版日期]** 2026-06-01

[第一作者] 吴超男(2001—),女,安徽六安人,硕士研究生,主要从事有色金属冶炼方面的研究。

[通信作者] 田勇攀(1989—),男,河南濮阳人,博士,副教授,主要研究方向为锂、镓、铟、锗二次资源综合利用、战略金属高选择性吸附材料的设计及制备。

石是一种镁铝硅酸盐陶瓷,主要成分为 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$,表面涂覆细微粒($50 \sim 200 \mu\text{m}$)抗氧化 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,并掺杂稀土(CeO_2 、 La_2O_3)及过渡金属(ZrO_2 、 Fe_2O_3 、 CoO 等)氧化物,以减少贵金属用量、增加催化活性^[4,5]。Pt、Pd、Rh活性成分主要以 H_2PtCl_4 、 PdCl_2 、 RhCl_3 形式浸渍附着在载体表面,协同催化净化^[6]。

从SACs中回收PGMs的路线主要包括预处理、富集和精制三个步骤,其中富集和精制属于关键步骤。目前从废汽车催化剂中富集PGMs的方法主要有两种:湿法工艺和火法工艺。湿法工艺根据浸出目标和处理方式的不同主要可分为载体溶解法、活性成分溶解法、全溶法和加压氰化法^[7],该工艺需要在最佳浸出条件下使用一定浸出试剂,选择性溶解活性组分或载体,以实现PGMs的富集,其浸出效率与原料物相结构、浸出体系参数调控密切相关^[8-10]。其实质是将金属键破坏,使PGMs以离子形式进入溶液。由于湿法工艺投资成本低且回收周期短,目前我国大部分中小型企业采用该工艺回收PGMs,但也存在许多问题,如耗酸量大、废液难处理、产生有毒物质等^[11-13],给实际生产带来较高风险,因此湿法工艺还有很大优化空间。火法工艺主要分为高温氯化挥发法和金属捕集法,其中金属捕集法回收PGMs是当前工业化应用程度最高、经济性好的一种方法^[14]。其原理和当前矿物资源冶炼方式基本相同,即在高温熔炼过程中加入助熔剂和捕集剂,在高温过程中发生一系列物理化学反应,最终生成金属相和熔渣相^[15]。火法过程工艺成熟,设备通用性强,处理量大,适合大规模回收;但投资较大、周期长、能耗较高,最后还需转入溶液进行各金属之间的分离提纯,过程较为繁冗,且堇青石催化剂含有40%~50%的 Al_2O_3 和约10%的 MgO ,在传统火法回收工艺中显著提高了后续高温捕集贵金属及铂族金属的熔炼温度。

本研究提出一种焙烧-浸出联合工艺,该工艺通过高温焙烧调控物相结构,随后采用碱浸提铝、酸溶降镁的方式,实现废催化剂中的有价金属铝的回收,并使Pd等铂族金属富集在酸溶渣中,可降低后续熔炼回收PGMs的熔炼温度。

1 试验介绍

1.1 原料及试剂

试验原料主要为堇青石型废汽车催化剂,主要成

分为铝硅镁氧化物,其化学组成见表1。本试验中所用 Na_2CO_3 、 CaCO_3 、 NaOH 和 HCl 等试剂均为分析纯。

1.2 试验设备

试验中用到的主要设备有SX2-12-16型高温箱式电阻炉、DF-101S型集热式恒温磁力搅拌水浴锅、SHB-III型循环水式多用真空泵、D8ADVANCE型X射线衍射仪、AXIOS MAX型X射线荧光光谱仪、FW-100型高速万能粉碎机、FA2004型电子分析天平。

表1 汽车废催化剂原料(SACs)的主要化合物成分(质量分数)

成分	Al_2O_3	SiO_2	MgO	CaO	TiO_2	ZrO_2	PdO
含量	44.36	33.46	7.87	0.790	0.640	1.98	0.0434

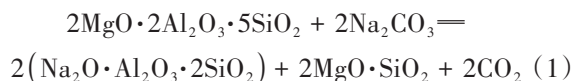
1.3 方法与原理

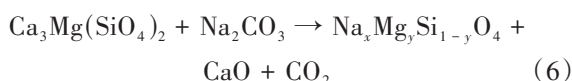
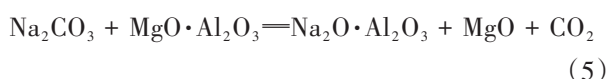
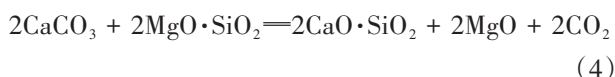
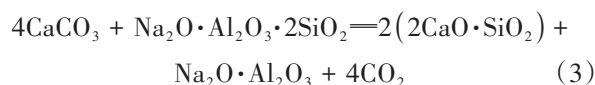
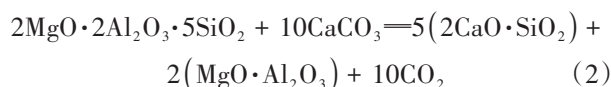
本研究的试验流程如图1所示。

1)焙烧试验。以分析纯试剂 Na_2CO_3 、 CaCO_3 和堇青石废催化剂(SACs)作为原料。按N/A摩尔比(Na_2CO_3 与 Al_2O_3)0~1.35、C/S摩尔比(CaCO_3 与 SiO_2)0~2.7的配比,将粉碎后的SACs与 Na_2CO_3 、 CaCO_3 充分混合,混合物料经研磨后置于高温箱式电阻炉中,在900℃、1100℃及1200℃三个温度条件下进行恒温烧结,考察温度和物料配比对烧结反应和矿相演化的影响。

2)浸出试验。该实验的目的是浸出烧结熟料中的铝和镁。铝浸出试验以烧结熟料为原料,在恒温磁力搅拌水浴锅进行:在80℃恒温条件下,使用浓度为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液对熟料进行浸出处理,浸出时间为30 min,液固比为10:1 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。碱浸渣经洗涤、干燥后备用,分别检测两相中Al、Pd等元素含量和铝的浸出率。镁浸出试验以碱浸渣为原料进一步酸浸,采用浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl ,在50℃和70℃两个温度条件下恒温浸出40 min,液固比分别设为4:1、10:1和33:1 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$,考察温度和液固比对酸浸试验的影响。浸出后通过真空过滤分离固液,分别收集滤液与滤渣以用于后续成分分析及钯富集效果评估。

烧结过程中发生的主要化学反应见式(1)~(6)。





1.4 分析及计算方法

将产物经粉碎并筛分至粒径小于 $100 \mu\text{m}$, 采用 X 射线衍射仪 ($\text{Cu-K}\alpha_1$ 靶材, $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$, 操作电压 40 kV , 电流 40 mA) 分析熟料矿物组成, 扫描步长为 0.02° 。采用 X 射线荧光光谱仪对物料中元素含量进行分析。

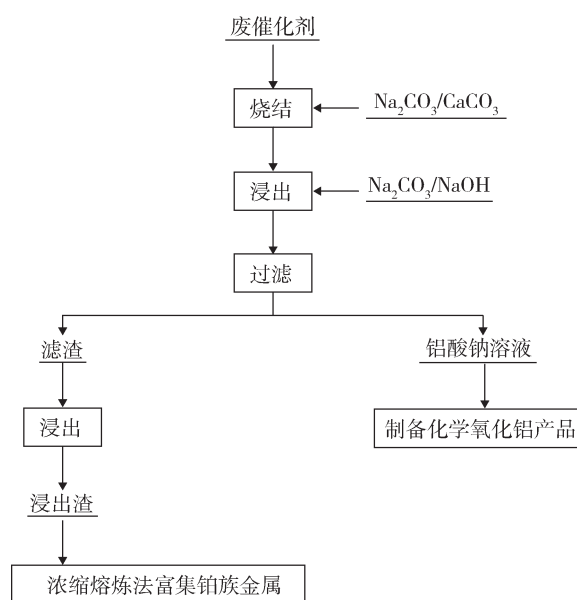


图1 汽车废催化剂中铝和镁分离流程图

Fig. 1 Separation flow chart of aluminum and magnesium from automobile waste catalyst

铝的浸出率通过熟料和残渣中 Al_2O_3 和 SiO_2 的质量比计算, 见式(7)。其中 $(A/S)_{\text{熟}}$ 和 $(A/S)_{\text{渣}}$ 分别表示熟料和残渣中 Al_2O_3 与 SiO_2 的质量比。 Na_2CO_3 和 CaCO_3 的加入量采用 Na_2CO_3 与 Al_2O_3 的摩尔比 (N/A) 和 CaCO_3 与 SiO_2 的摩尔比 (C/S) 来表示。

$$\eta_{\text{AO}} = \frac{(A/S)_{\text{熟}} - (A/S)_{\text{渣}}}{(A/S)_{\text{熟}}} \quad (7)$$

2 结果与讨论

2.1 烧结试验

2.1.1 相形成机制

原料中的无定形相存在活性高、衍射信号弱的特点, 干扰焙烧过程中物相演变的准确识别, 影响相变机理分析, 因此试验通过高温晶化确定无定形相组成, 保证焙烧机理分析的准确性。试验所用原料为未添加 Na_2CO_3 和 CaCO_3 的原始催化剂, 在高温条件下保温 60 min 进行辅助高温烧结试验, 结果发现, 900°C 为碳酸盐分解及固相反应初始阶段, 当温度升至 1200°C 时, 无定形相完全晶化并析出。同时, 研究发现过高温度容易导致晶粒长大及难溶相 (如 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 生成, 不利于后续浸出过程, 因此未进一步提高焙烧温度。

原料以及在 1200°C 下直接烧结 60 min 的熟料相组成如图2所示。由图可知, 原材料的主要物相为 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, 烧结熟料中出现了 ZrO_2 和 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, 因此可以推断其为原材料的无定形相。

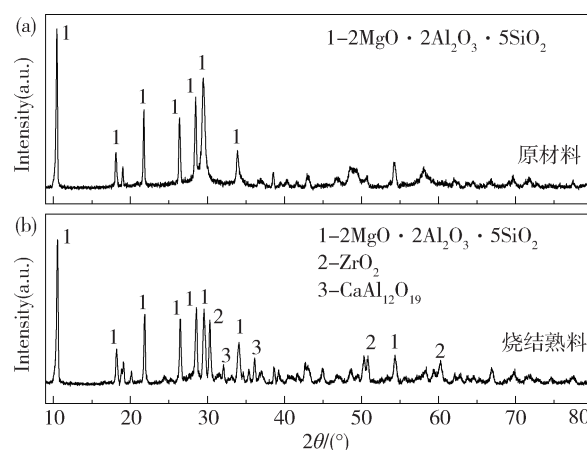


图2 XRD分析图谱(a)废催化剂原材料;
(b) 1200°C 烧结 60 min 的熟料

Fig. 2 XRD analysis patterns. (a) raw materials of spent catalyst; (b) clinker sintered at 1200°C for 60 min

2.1.2 温度对烧结物相组成的影响

图3是 900°C 和 1100°C 下烧结熟料的 XRD 分析结果。

将温度设为 900°C , 改变 N/A 和 C/S 。当 C/S 比为 2.00 且 N/A 比为 0 时, 烧结熟料仅包含 CaCO_3 、 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 和少量的 SiO_2 ; 当 N/A 比为 1.20

且C/S比为0时,烧结熟料主要包括 $\text{Na}_3\text{MgAlSi}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Na}_{1.65}\text{Al}_{1.65}\text{Si}_{0.35}\text{O}_4$ 、 $(\text{Na}_2\text{O})_{0.33}\text{NaAlSiO}_4$ 和少量的 MgSiO_3 、 SiO_2 等物相。在N/A=1.2和C/S=2.0的条件下,生成的产物主要是 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 、 MgO 和中间相 NaAlSiO_4 、 $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 。此时 Na_2CO_3 已开始与原料中的铝硅酸盐发生反应,生成钠铝硅酸盐类物相;而 CaCO_3 尚未完全分解,仅部分生成 CaO 参与反应,因此体系整体反

应程度较低,仍保留一定量中间过渡相。

在N/A=1.2和C/S=2.0的条件下,将温度升高至 1100°C 。此时 $\text{Na}_{1.95}\text{Al}_{1.95}\text{Si}_{0.05}\text{O}_4$ 的含量明显增加,说明 $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 转变为在盐酸中更易浸出的 $\text{Na}_{1.8}\text{Mg}_{0.9}\text{Si}_{1.1}\text{O}_4$ 。综上所述, 900°C 处于反应初始阶段,有利于分析中间相的生成过程; 1100°C 可促进固相反应充分进行并形成有利于浸出的目标物相,是较为适宜的焙烧温度条件。

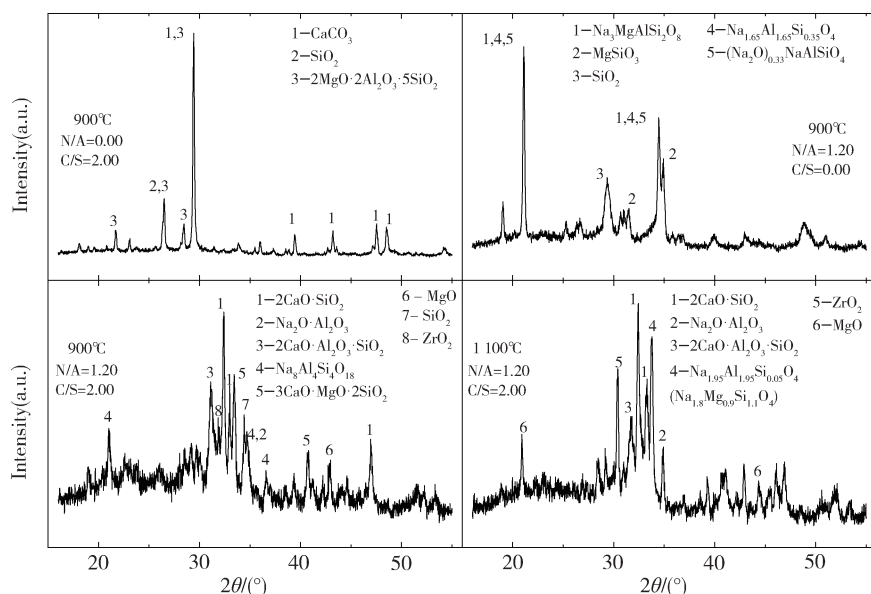


图3 900°C和1100°C烧结样品的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of samples sintered at 900°C and 1100°C

2.1.3 配碱量(N/A)与配钙量(C/S)对烧结物相组成的影响

本试验在 1100°C 下恒温烧结60 min,对不同配比条件下制备的烧结熟料进行了XRD分析,结果如图4和图5所示。所有烧结样品中普遍存在的主要物相包括 $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}\cdot\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 MgO ,此外检测到少量 $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 以及 $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot2\text{SiO}_2$ 等物相,反映出烧结过程中多组分之间复杂的相互作用。

由图4可知,随着N/A比的增加, $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 的衍射峰强度明显增大。 $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 属于高温稳定相,仅在 675°C 以上条件下稳定存在, Na^+ 的掺杂可有效阻止其转变为热力学稳定性较高但结构疏松的 γ 相,在烧结过程中抑制相变行为,促进 β 相的形成与稳定。

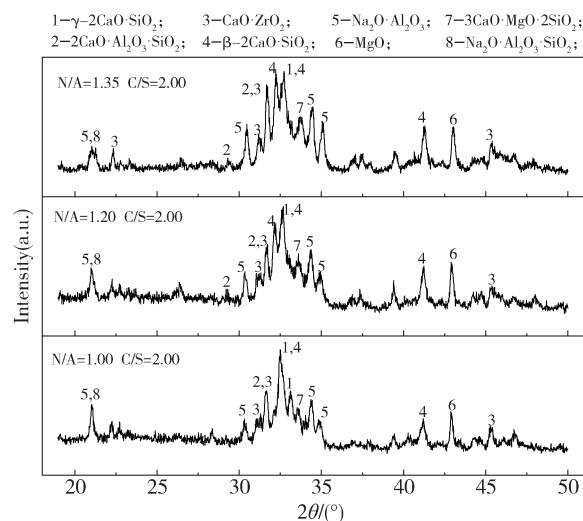


图4 不同N/A比烧结的熟料XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of sintered clinker with different alkali content

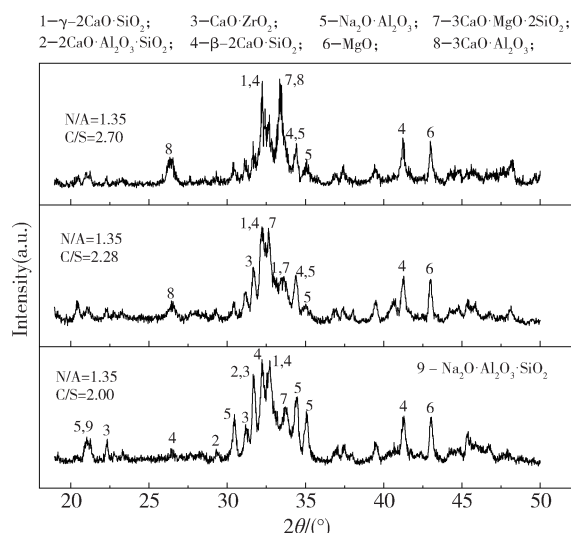


图5 不同C/S比烧结的熟料样品的XRD图谱

Fig. 5 XRD patterns of sintered clinker with different calcium content

图5展示了C/S比变化对熟料物相组成的影响。随着C/S比增大, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 的特征峰逐渐消失, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 和 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的特征峰明显减弱。当C/S比为2.00时, 不存在 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 相; 随着C/S比的增大, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的特征峰开始出现并不断增强, 表明过量 Ca^{2+} 会促进铝相向稳定但难以浸出的 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 转化, 降低后续碱浸过程中 Al_2O_3 的浸出效率。

综上所述, N/A 和 C/S 会显著影响烧结产物的物相组成。提高 N/A 有利于 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的生成, 而减小 C/S 可抑制 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的形成, 有利于后续铝的浸出。

2.1.4 热力学分析

烧结过程中主要产物的吉布斯自由能(ΔG)如图6和图7所示。由图6可以看出, 在温度低于 700°C 时, 式(1)的 ΔG 低于式(2), 这表明 Na_2CO_3 优先与原料反应。随着烧结温度的升高, CaCO_3 分解反应生成高反应性 CaO , 与 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 反应生成硅酸二钙。从图7可以看出, 当烧结温度高于 600°C 时, 式(3)和(4)的 ΔG 更负, 此时更容易生成碱溶性高的 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。因此将烧结温度控制在 $600 \sim 700^\circ\text{C}$ 之间时更有利于后续铝的浸出。

2.2 浸出试验

2.2.1 NaOH 浸铝

将熟料在 80°C 下用 NaOH 溶液浸出 30 min, 过

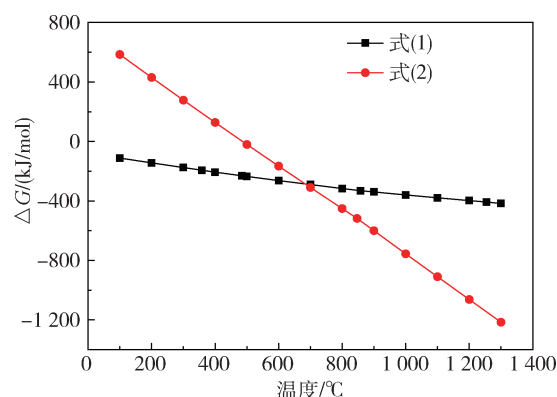


图6 反应(1)和(2)的吉布斯自由能

Fig. 6 Gibbs free energy of reactions (1) and 2)

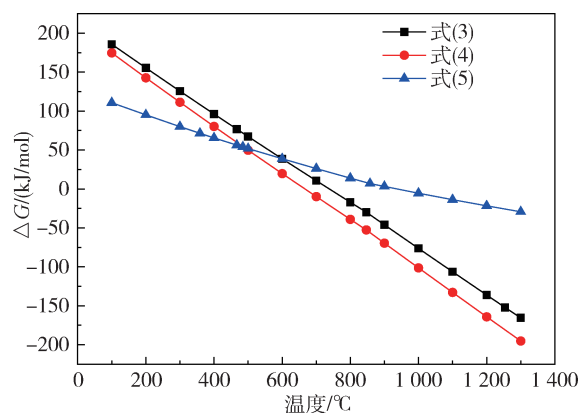


图7 反应(3)-(5)的吉布斯自由能

Fig. 7 Gibbs free energy of reactions (3)-(5)

滤液通过真空吸滤法与滤渣分离, 浸出渣的 XRF 分析结果和 Al_2O_3 的浸出率见表2。当 N/A 比为 1.0 ~ 1.2, C/S 比为 2.00 时, Al_2O_3 的浸出率超过 90%, 浸出渣中剩余的铝含量约为 2%; 当 C/S 比增大到 2.16 时, Al_2O_3 浸出率进一步提高至 95.85%。浸出渣的 XRD 图谱如图8所示, 主要物相包括 $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 CaZrO_3 、 MgO 和少量的 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, 未检测到 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 等常见难溶铝相, 表明烧结产物中铝主要以易于溶出的形式存在。由此可见, 适当提高 N/A 比和 C/S 比有助于优化矿相组成, 使铝更多以可浸出的相形态存在, 从而提高浸出效率。

2.2.2 盐酸浸镁

为进一步降低浸出残渣中 MgO 的含量, 对碱浸后残渣进行盐酸浸出, 考察不同液固比和温度对镁的去除效果。试验选用碱浸残渣样品, 对应熟料条件为 N/A=1.2、C/S=2.0, 碱浸温度和时间分别为

表2 碱性浸出渣的XRF分析结果

Table 2 Alkali leach residue XRF analysis results

N/A	C/S	成分(质量分数)/%					Al ₂ O ₃ 浸出率/%
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO	PdO	
1.00	2.00	2.80	27.07	11.34	49.09	0.046 6	92.23
1.20	2.00	2.55	25.71	10.84	50.89	0.072 0	92.53
1.00	2.16	1.50	27.25	11.29	49.19	0.088 9	95.85

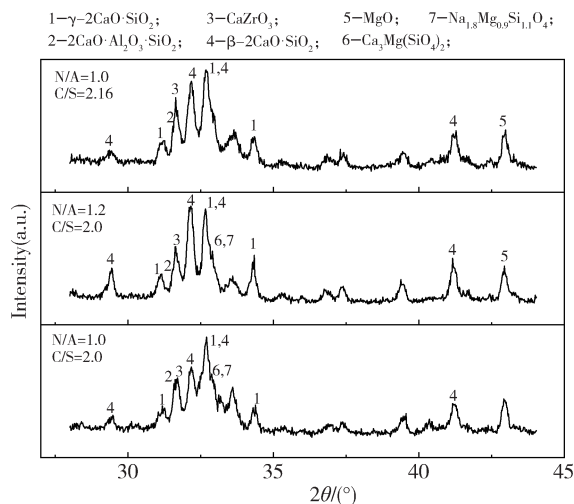


图8 碱性浸出渣的XRD图谱

Fig. 8 XRD patterns of alkali leaching residue

80℃和30 min。盐酸浓度固定为1 mol·L⁻¹,浸出时间为40 min。

试验结果见表3,当浸出温度分别为50℃和70℃时,浸出渣的质量损失随着液固比的增加而增加。将液固比设置为10,浸出温度为70℃时的质量损失略高于50℃时的样品,表明更高的液固比和温度有利于提高浸出效率。样品1#和4#的XRF分析结果如表4所示,当液固比为33时,酸浸可以显著降低MgO的含量;当液固比为4时,MgO的质量小幅度降低。样品1#和4#的酸浸液中Pd的浓度分别为

表3 盐酸浸出试验条件和结果

Table 3 Hydrochloric acid leaching test conditions and results

样品 编号	温度/℃	液固比/ (mL·g ⁻¹)	浸出前 质量/g	浸出后 质量/g	质量损 失率/%
1#	70	33	3	0.255	91.51
2#	50	10	10	7.575	24.25
3#	70	10	5	3.674	26.52
4#	50	4	5	4.276	14.48

0.569 mg/L和0.711 mg/L,酸浸过程几乎没有损失,且Pd的浓度得到有效富集将近10倍。

图9和图10分别为样品1#与样品4#浸出残渣的

表4 盐酸浸出残渣的XRF分析结果

Table 4 XRF analysis results of hydrochloric acid leaching residue

样品编号	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO	PdO
1#	1.19	43.22	0.478	17.54	0.314
4#	1.86	27.18	9.13	50.22	0.099 7

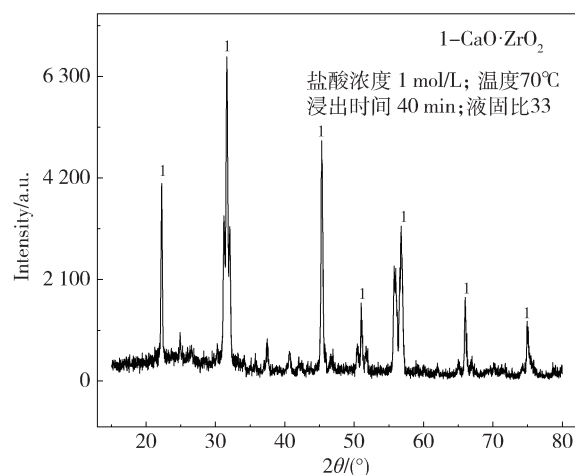


图9 盐酸处理后残渣的晶相分析结果(质量损失率91.51%)

Fig. 9 Crystal phase analysis results of residues after hydrochloric acid treatment(loss rate 91.51%)

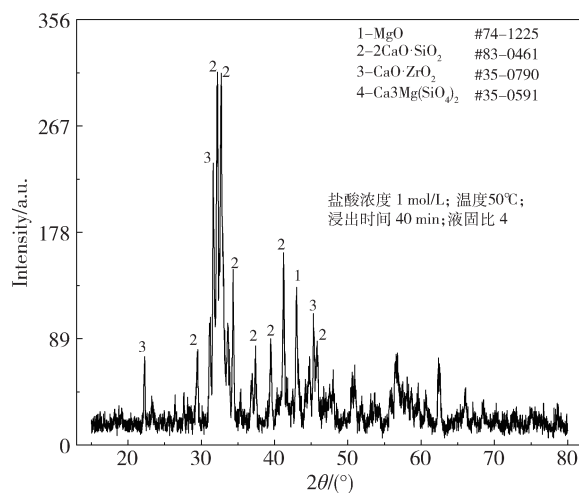


图10 盐酸处理后残渣的相分析结果(质量损失率14.48%)

Fig. 10 Crystal phase analysis results of residues after hydrochloric acid treatment (loss rate 14.48%)

XRD图谱。由图9可以看出,样品1#的主要相为 $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$,样品4#的主要相为 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$ 、 MgO 和 $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 。 $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$ 能在酸浸过程中稳定存在,表明其在盐酸中的溶解度很低,而随着盐酸浓度增大,含镁物质(MgO 、 $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$)逐渐溶解。

3 结论

针对废催化剂熔炼法捕集贵金属温度过高的问题,本研究采用焙烧-浸出工艺处理汽车废催化剂,通过单因素试验考察了工艺的最优参数,实现了铝镁的分离与钼的有效富集,可有效降低后续捕集贵金属的熔炼温度,得出以下主要结论。

1)汽车废催化剂中主要物相为 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 。为了探究原料中的无定形相,将原料在 1200°C 下烧结60 min,烧结熟料中主要物相出现 ZrO_2 和 CaAl_2O_6 ,可确定其为无定形相,为后续物相机理分析提供了基础。

2)烧结过程中, Na_2CO_3 优先与堇青石反应,反应产物主要为钠铝硅酸盐、镁硅酸盐以及含铝、镁和硅的固溶体。 Na^+ 可抑制 $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 转化为 $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$,促进 β 相的稳定,抑制Al和Si生成难溶稳定相;过量 Ca^{2+} 会生成难以浸出的 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$,导致后续碱浸过程中 Al_2O_3 浸出率下降。

3)焙烧实验结果表明,当N/A摩尔比 $1.0 \sim 1.35$ 、C/S摩尔比 $2.0 \sim 2.16$,烧结温度控制在 $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ 时,此条件下熟料主要生成 $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 MgO 等利于后续浸出的物相。

4)碱浸试验设置浸出温度为 80°C ,以苛碱 NaOH 10 g/L为浸出剂,液固比 $10:1(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$,恒温浸出30 min,该条件下熟料中 Al_2O_3 浸出率可达95%以上,可实现铝的高效选择性浸出。

5)酸浸工艺中以1 mol/L盐酸为浸出剂,在浸出温度 $50 \sim 70^\circ\text{C}$ 、液固比 $33:1$ 的条件下恒温浸出40 min,可显著脱除碱浸渣中的 MgO ,其质量分数从11.29%降至0.478%,且钼几乎无损失,在酸浸渣中PdO质量分数由0.0434%提升至0.314%,实现近10倍富集。

[参考文献]

[1] 乔晋玺,张磊,郭学益,等. 废汽车尾气催化剂中铂族金属回收研究进展[J]. 黄金, 2025, 46(3): 1-8.

QIAO Jinxi, ZHANG Lei, GUO Xueyi, et al. Progress of platinum group metal recovery from spent automobile exhaust catalysts[J]. Gold, 2025, 46(3): 1-8.

[2] 叶琼. 废弃汽车催化剂机械化学预处理强化铂族金属电化学浸出研究[D]. 上海:上海第二工业大学, 2024.

YE Qiong. Study on enhanced electrochemical leaching of platinum group metals by mechanochemical pretreatment of waste automobile catalysts[D]. Shanghai: Shanghai Second University of Technology, 2024.

[3] 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 Yunji, ZHANG Shengen. Current status and research progress of platinum group metal recovery from spent catalysts[J]. Journal of Engineering Science, 2020, 42(3): 257-269.

[4] BATTI N R, MANDRE N R. Nickel and aluminium recovery from spent reforming catalyst through selective leaching, crystallization and precipitation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022, 32(1): 345-353.

[5] LYU Z, LI J, XUE D, et al. Facile molybdenum and aluminum recovery from spent hydrogenation catalyst[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2024, 69: 72-78.

[6] 史秉寅,钱国余,王志,等. 废汽车尾气催化剂特性解析及其对稀贵金属回收的影响[J]. 矿冶, 2024, 33(2): 240-250, 263.

SHI Bingyin, QIAN Guoyu, WANG Zhi, et al. Characterization of exhaust gas catalysts and their effects on the recovery of rare precious metals[J]. Mining and Metallurgy, 2024, 33(2): 240-250, 263.

[7] TANINOUCHE Y K, OKABE T H. Trends of technological development of platinum group metal recycling: Solubilization and physical concentration processes[J]. Materials Transactions, 2023, 64(3): 627.

[8] PRASETYO E, ANDERSON C. Platinum group elements recovery from used catalytic converters by acidic fusion and leaching[J]. Metals, 2020, 10(4): 485.

[9] CHEN S, SHEN S B, CHENG Y, et al. Effect of O_2 , H_2 and CO pretreatments on leaching Rh from spent autocatalysts with acidic sodium chlorate solution[J]. Hydrometallurgy, 2014, 144: 69-76.

[10] HORIKE C, MORITA K, OKABE T H. Effective dissolution of platinum by using chloride salts in recovery process[J]. Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science, 2012, 43(6): 1300-1307.

[11] HUANG H J, SHAO Z D. Study on process and mechanism of cordierite recovery by flotation from spent automobile catalysts[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2024, 134: 574-582.

[12] 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.
- DING Long, YANG Jianguang, YAN Wanpeng, et al. Experimental study on enrichment of platinum group metals from cordierite-type failed automobile exhaust catalysts [J]. Hydrometallurgy, 2018, 37(5): 376–383.
- [13] 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.
- [14] KIM B S, LEE J C, SEO S P, et al. A process for extracting precious metals from spent printed circuit boards and automobile catalysts [J]. Jom, 2004, 56(12): 55–58.
- [15] 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. A preliminary study of platinum group metal enrichment process by plasma melting technology [J]. Precious Metals, 2016, 37(1): 1–5.

Separation of aluminum and magnesium from spent catalysts by roasting-leaching process

WU Chaonan, YANG Wen, XIE Juan, TIAN Yongpan, ZHANG Fuyuan, ZHAO Zhuo

(School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China)

Abstract: This study proposes a novel high-temperature sintering-hydrometallurgical leaching process for the separation and recovery of aluminum (Al) and palladium (Pd) from spent automotive catalysts. In this process, sodium carbonate (Na_2CO_3) and calcium carbonate (CaCO_3) are mixed with the raw material for sintering, and the crystalline phase formation mechanism during the sintering process is systematically investigated. Na_2CO_3 preferentially reacts with cordierite to form sodium aluminosilicates and other products; Na^+ ions can inhibit the phase transformation of $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ to the γ phase and enhance its stability, while excessive Ca^{2+} ions tend to form refractory $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ with low leachability. The optimal roasting parameters are determined as N/A 1.0–1.35 and C/S 2.0 ~ 2.16, and the main crystalline phases of the sintered clinker are $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{ZrO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, and MgO. Alkali leaching at 80°C with 10 g/L caustic lye for 30 minutes results in an Al leaching efficiency of over 95%. Subsequent acid leaching with 1 mol/L hydrochloric acid (HCl) at 50 ~ 70°C for 40 minutes can effectively remove magnesium (Mg) with negligible Pd loss; the mass fraction of PdO in the acid leaching residue is upgraded from 0.043 4% to 0.314%, achieving nearly tenfold Pd enrichment. The proposed process not only enables efficient recovery of Al from spent catalysts but also effectively reduces the Mg content, thereby lowering the smelting temperature required for the subsequent pyrometallurgical recovery of Pd, which provides a new technical approach for the resource recycling and valorization of spent automotive catalysts.

Key words: spent automotive catalysts; metal capture; roasting; acid leaching; alkali leaching; phase transformation mechanism; palladium enrichment; aluminum recovery