

引文格式:潘昊,朱小平,张丽丽,等.失效汽车催化剂与铁尾矿协同熔炼回收铂族金属工艺研究[J].中国有色冶金,2026,55(3):9-18.

PAN Hao, ZHU Xiaoping, ZHANG Lili, et al. Recovery of platinum group metals via co-smelting of spent automotive catalysts and iron ore tailings[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(3): 9-18.

失效汽车催化剂与铁尾矿协同熔炼回收铂族金属 工艺研究

潘昊¹, 朱小平¹, 张丽丽¹, 任贝¹, 赵锦荣¹, 王卫星², 刘川³

(1.沈阳工业大学 化工装备学院, 辽宁 辽阳 110870; 2.辽宁清新环境科技有限公司, 辽宁 辽阳 110870;

3.西北工业大学 航空学院, 陕西 西安 710072)

[摘 要] 失效汽车催化剂是铂族金属的重要二次资源,现行铁捕集火法工艺需要额外添加铁捕集剂和大量造渣辅料,导致工艺成本较高。为实现工艺降本和固废协同利用,本研究提出以富含 SiO_2 、 CaO 和 Fe_2O_3 的铁尾矿协同熔炼失效汽车催化剂,使其兼具铂族金属火法捕集的捕集剂和助熔剂的双重功能。研究通过热力学分析及单因素试验,考察了工艺参数对铂族金属回收率的影响,并进行了验证试验及表征分析。热力学分析表明,在 $1\ 500^\circ\text{C}$ 下,铂族金属氧化物可与还原剂碳粉、铁及其氧化物还原成单质形态,且 $\Delta G < 0$;温度超过 $1\ 550^\circ\text{C}$ 时, SiO_2 易被还原生成单质 Si ,并进一步与体系中铁生成耐腐蚀、耐高温的 Fe-Si 合金,影响后续分离;在 $1\ 500^\circ\text{C}$ 时,四元渣系 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (5%)的液相区生成范围较广,易于完全熔融,具有良好的流动性和稳定性。单因素试验结果表明,在熔炼温度 $1\ 500^\circ\text{C}$ 、二元碱度为0.7、铁尾矿添加量30%、还原剂添加量1.2%的最优工艺条件下, Pt 、 Pd 、 Rh 的回收率分别为98.45%、98.23%、96.7%。XRD与SEM-EDS结果表明,PGMs在 Fe 基合金相中呈高度均匀的分散状态,与金属铁形成了稳定的固溶体,实现了铂族金属的高效富集;终渣呈玻璃态结构,可实现有害组分的稳定固化。该技术为失效汽车催化剂和铁尾矿两种大宗固废的资源化与无害化协同处理提供了高效、低成本、绿色的解决方案,对推动铂族金属二次资源的循环利用与冶金固废的污染治理具有良好的工业化应用前景。

[关键词] 失效汽车催化剂;铁尾矿;协同熔炼;铁捕集; $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (5%)渣系;贵金属回收;固废利用

[中图分类号] TF83; X758 [文献标识码] A [文章编号] 1672-6103(2026)03-0009-10

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.03.002

0 引言

铂族金属(Platinum group metals, PGMs)凭借其

优异的化学稳定性、耐热性和强大催化活性,成为汽车、石油化工、电子电器、航空航天及环保等高新技术产业的核心关键材料^[1]。然而这类金属的全球储量极为有限,且分布高度集中,主要赋存于南非、俄罗斯等少数国家,加之开采难度大、成本高昂,导致其供应长期处于紧张状态,因此开展铂族金属的二次资源回收利用研究具有重要的现实意义。

从失效汽车催化剂中提取PGMs需依次经历预处理、富集和精炼三个关键阶段^[2-4],其中富集阶段作为回收PGMs的核心环节,现有工艺方法主要分为湿法与火法两大类。湿法工艺包括载体溶解法、活性组分溶解法及全溶解法等^[5],该类工艺虽操作

[收稿日期] 2025-12-17 [修订日期] 2026-01-30

[录用日期] 2026-01-31 [出版日期] 2026-06-01

[第一作者] 潘昊(2000—),男,江苏淮安人,硕士,主要从事固废资源化方面的研究。

[通信作者] 刘川(1993—),男,海南海口人,副研究员,主要研究方向为二次资源高值化、无害化利用。

[基金项目] 辽宁省科技计划联合计划(2023-MSLH-256);中国博士后科学基金第75批面上资助(2024M754220);重庆市自然科学基金面上项目资助(2024 NSCQ-MSX0309);辽宁省教育厅基本科研项目(LJ212510142009);辽宁省科技计划联合计划(2025-BSLH-319)。

流程相对简便,但在实际工业化应用中存在浸出率波动大、废水排放量大、工艺流程冗长、部分浸出试剂具有生物毒性,且铂族金属富集程度偏低等缺陷^[6,7]。火法工艺包括铁、铜、铅及铁钨捕集等^[8]。其中,铁捕集工艺的铂族金属捕集效率优异,对铂(Pt)、钯(Pd)的捕集率可达99%以上^[9],其技术可行性已得到大量验证,Johnson-Matthey、Tanaka及Safina等国际典型贵金属回收企业均采用等离子体熔炼-铁捕集工艺。然而,传统铁捕集法仍存在熔炼温度高(>1 600℃)、能耗大、易生成Fe-Si合金的问题^[10]。为此,研究者提出多种改进方案,李勇等^[11]通过优化铁氧化物捕集剂与熔炼条件,实现了废汽车催化剂中铂、钯、铑的高效回收,综合回收率超过97%。Ding等^[12]通过优化渣型,在1 300~1400℃实现PGMs高效铁捕集(回收率>99%)并有效抑制Fe-Si合金生成。尽管该技术优化取得了一定进展,但仍面临对额外化学试剂依赖性强、渣系调控过程复杂等技术难点。另外,将铁捕集技术拓展至跨行业固废协同处置与资源化利用的相关研究报道在国内也较为匮乏。

铁尾矿作为冶金工业产生的大宗固体废弃物,其巨量堆存已引发严峻的环境与安全风险。无论是由暴雨、地震等自然力触发,还是因维护缺失、结构问题或超量堆放等人为失误导致的尾矿库溃坝,均会对生态环境造成严重破坏,同时危及周边民众的生命与财产安全^[13]。我国作为钢铁生产大国,铁尾矿堆存量巨大且持续增长,尾矿库安全与环境风险管控压力日益严峻,寻求大规模、可持续的铁尾矿消纳与资源化途径已成为迫在眉睫的行业挑战和重大社会需求。

针对上述问题,本研究提出一种基于铁尾矿协同熔炼回收废催化剂中PGMs的工艺。该工艺以富含SiO₂、CaO及Fe₂O₃的铁尾矿作为熔炼原料,其中的SiO₂和CaO可直接作为造渣组分,Fe₂O₃则可在高温熔炼过程中被还原为金属铁,充当铂族金属的捕集相。工艺调控方面,可通过调节铁尾矿添加量控制捕集相投加量并降低渣系氧化铝比例,通过适量添加CaO、SiO₂调控熔渣碱度以改善熔渣黏度,依据铁尾矿中Fe₂O₃含量匹配还原剂用量,从而确保铁相生成与铂族金属捕集效率的稳定。此工艺不仅可高效回收PGMs,还可以消纳铁尾矿,实现固废协同资源化,减轻环境负荷,降低溃坝等安全风险,具有

显著的环境和社会效益。

本研究以失效汽车催化剂与铁尾矿为共熔对象,系统考察铁尾矿/催化剂质量比、渣系二元碱度及还原剂添加量等关键工艺参数对PGMs回收率的影响规律。研究旨在为两类典型固废的协同资源化和无害化处理提供理论支撑,为开发可规模化、连续稳定运行的PGMs冶金回收技术提供关键数据基础,推动该工艺的工业化应用。

1 试验介绍

1.1 主要设备及试剂

试验用到的主要设备包括:真空气氛井式炉,MY-JK-6-17型,洛阳美优实验设备有限公司;高度电子分析天平,FA124TC,上海良平仪器仪表有限公司;X射线衍射仪,D8ADVANCE型,德国布鲁克AXS有限公司;X射线荧光光谱仪测试,Panalytical Axios FAST,荷兰帕纳科;电感耦合等离子体发射光谱仪,5 110,安捷伦;场发射扫描电子显微镜,Apreo 2,美国赛默飞世尔科技公司;石墨坩埚φ50 mm×150 mm。

试验用到的主要试剂包括CaO、碳粉和SiO₂,均为分析纯。

1.2 原料

本研究中所用失效汽车催化剂取自徐州某贵金属回收企业;铁尾矿选取辽宁鞍山地区铁尾矿样品,该样品成分稳定,具有北方地区铁尾矿的典型物质组成特征。采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)测定样品中铂族金属的含量,XRF测定铁尾矿成分,结果分别见表1和表2。

经破碎的失效汽车催化剂主要包含堇青石(2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂)及PGMs,其中PGMs总含量约为2738 g/t。铁尾矿中的Fe₂O₃以细粒或共生化合物形式均匀分布,在熔炼过程中可与失效汽车催化剂中的铂族金属充分接触,实现高效捕集。

1.3 试验方法

本研究失效汽车催化剂的固定添加量为20%,运用单因素试验法,系统探究铁尾矿的加入量、二元碱度、还原剂加入量等关键参数对PGMs回收率的影响。具体试验流程如下:将研磨好的失效汽车催化剂和铁尾矿、氧化硅、氧化钙、碳粉等按照比例均匀混合,将混合物料装入石墨坩埚后置于井

表1 失效汽车催化剂成分(质量分数)

Table 1 Composition content of spent automotive catalysts(mass fraction)

%

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	ZrO ₂	CeO ₂	CaO	MgO	Pt/(g·t ⁻¹)	Pd/(g·t ⁻¹)	Rh/(g·t ⁻¹)
含量	21.35	42.21	11.47	6.98	6.39	0.69	5.01	189	2308	241

表2 铁尾矿化学成分(质量分数)

Table 2 Chemical composition of iron tailings(mass fraction)

%

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	其它
含量	58.87	16.95	0.69	4.97	10.28	7.25

式炉中,在1 500℃的温度条件下熔炼并保温1 h,熔炼结束后让坩埚随炉自然冷却,待物料完全冷却后实现炉渣与铁合金的分离。对分离后的样品进行取样分析,依据式(1)计算铂族金属的回收率。

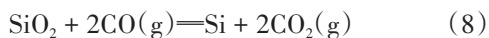
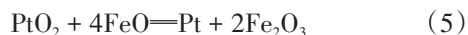
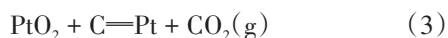
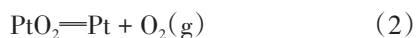
$$R = (1 - \frac{m_1 \times c_1}{m_0 \times c_0}) \times 100\% \quad (1)$$

式中: R 为PGMs的回收率,%; m_0 、 m_1 分别为混合废弃物中失效汽车催化剂质量、熔渣质量,g; c_0 、 c_1 分别为废催化剂中PGMs、熔渣中PGMs的质量分数,g/t。

2 结果与讨论

2.1 热力学分析

根据铁尾矿与失效汽车催化剂的组成成分,铂族金属氧化物可能发生如下反应,以PtO₂为例,见式(2)~(8)。



使用HSC Chemistry6软件计算上述反应的热力学,标准吉布斯自由能(ΔG)与温度的关系,结果如图1所示。

图1(a)展示了PGMs氧化物分解的 ΔG ,当 $\Delta G < 0$ 时表明反应可以自发进行。计算结果表明,PtO₂在约500℃是开始分解,PdO在800~840℃、Rh₂O₃在约600℃开始分解。当协同熔炼温度达到900℃时所有PGMs氧化物均可自发分解为单质形态。这与Trinh等^[14]研究的结果一致。图1(b)呈现了PGMs氧化物

与碳反应的 ΔG 随温度变化的趋势,随着温度升高,三种PGMs氧化物与碳反应的 ΔG 变得越来越小,这表明碳可在一定温度下自发还原PGMs氧化物。且在1 500℃时这三组反应中 ΔG 最小,说明反应释放的自由能多,该系统趋向于稳定。图1(c,d)展示PGMs氧化物可以被铁及其氧化物还原成单质形态。在计算的温度下其 $\Delta G < 0$,这表明铁及其氧化物在所计算的温度下可自发还原PGMs氧化物,在熔炼期间,PGMs氧化物被还原为单质态,有利于PGMs富集于熔融铁相。由图1(e)可以看出当超过1 550℃时SiO₂易被还原生成单质Si并进一步和还原的铁生成Fe-Si合金,影响后续分离,故温度控制在1 600℃以下。

结合铁尾矿和失效汽车催化剂的主要化学组成,采用SiO₂-CaO-Al₂O₃-MgO(5%)四元渣系,相图如图2所示。该相图用于指导试验体系的设计,是渣系优化的理论基础,可用于分析铁尾矿添加量变化对体系中Al₂O₃、SiO₂和CaO等主要氧化物组成的影响趋势。通过相图可直观掌握各组分含量的相对变化关系,为后续试验中渣系碱度与氧化铝比例的优化提供了定性依据。由图可见,1 500℃时体系的液相区生成的范围较广,说明该温度下渣系易于完全熔融,具有良好的流动性和稳定性。且二元碱度(CaO/SiO₂)可在较宽范围内调节以适应不同原料组成。此外在1 500℃下,体系中添加2%~12%MgO可有效扩大液相区,降低渣系熔点^[1]。本研究综合考虑反应效率与能耗控制,最终确定协同熔炼的最佳温度为1 500℃。

2.2 铁尾矿加入量对PGMs回收率的影响

因失效汽车催化剂中Al₂O₃含量较高(42.21%),而铁尾矿中物相以SiO₂为主,Al₂O₃含量较低。为降低混合物料中Al₂O₃的比例,同时探究体系中铁捕集剂(Fe₂O₃)的最佳投加量,以实现铂族金属的最优捕集效果,将混合物料Al₂O₃含量控制在12.5%左右;在此Al₂O₃含量下,碳/渣润湿性足够高,且渣的液相比例适宜,能够有效填充焦炭空隙^[15]。

在熔炼温度1 500℃、保温时间1 h、 $w(\text{CaO})/w$

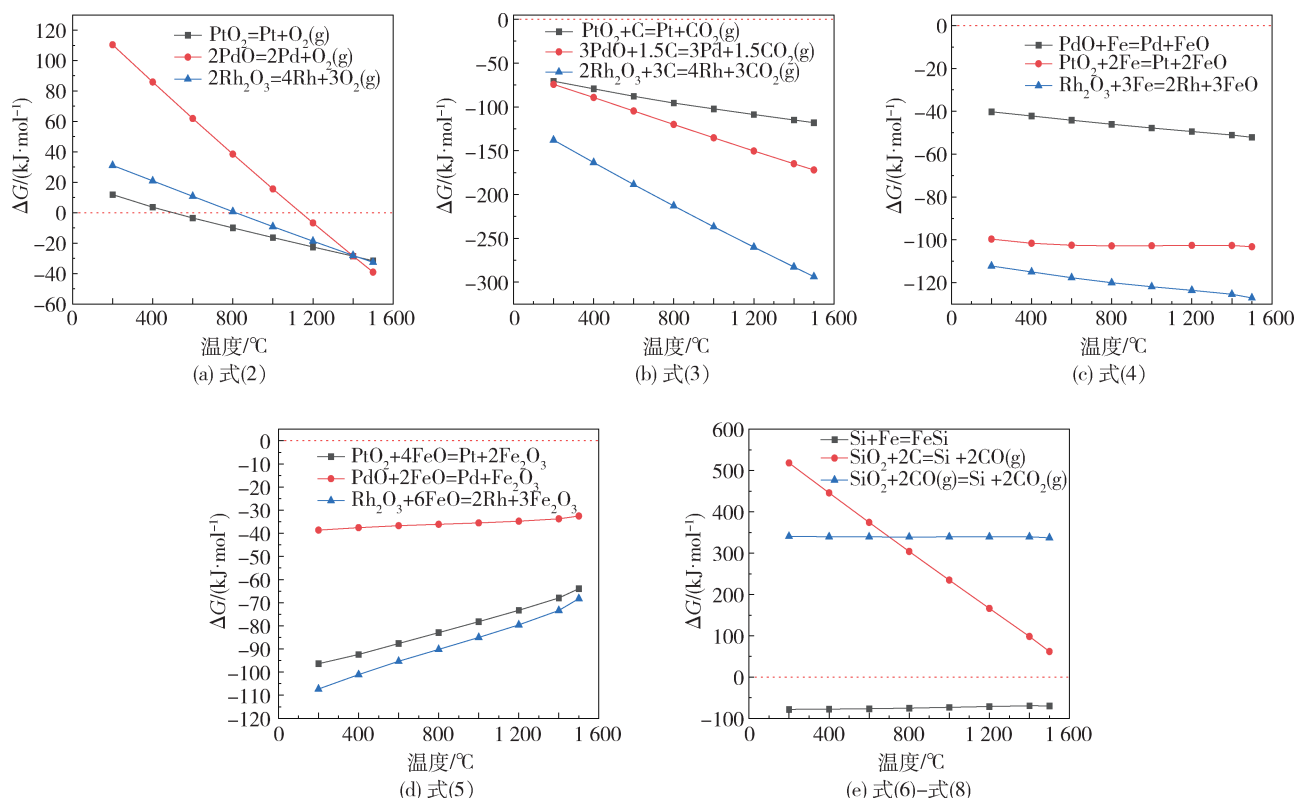


图1 协同熔炼过程中可能发生反应的吉布斯自由能与温度关系图

Fig. 1 Relationship between Gibbs Free Energy and temperature for possible reactions during co-smelting

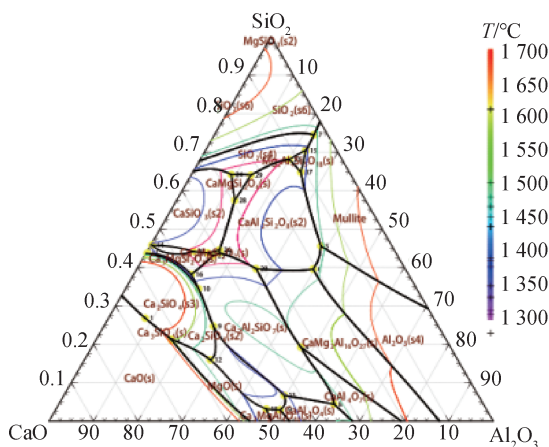


图2 SiO_2 - CaO - Al_2O_3 - MgO (5%)四元渣系相图

Fig. 2 Phase diagram of the SiO_2 - CaO - Al_2O_3 - MgO (5%) quaternary slag system

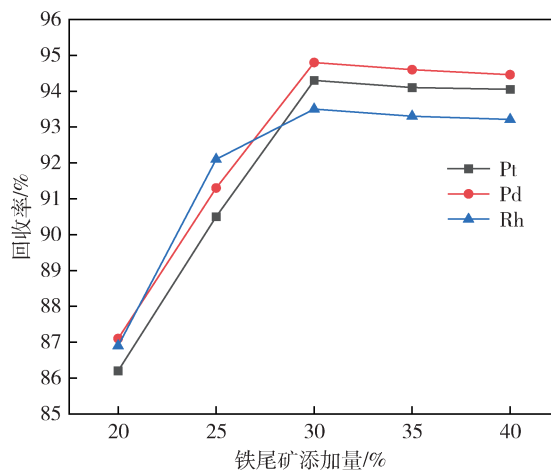


图3 铁尾矿添加量对PGMs回收率的影响

Fig. 3 Effect of Iron tailings dosage on PGMs recovery

(SiO_2)=0.7、还原剂加入量0.7%的固定条件下,铁尾矿加入量分别设置为20%、25%、30%、35%、40%五个梯度,考察不同铁尾矿添加量对铂族金属回收率的影响,并分析 Fe_2O_3 的还原行为对铂族金属回收过程的作用机制。试验结果如图3所示。

图3数据表明,通过铁尾矿和失效汽车催化剂

协同熔炼,可有效回收失效汽车催化剂中的Pt、Pd、Rh。当铁尾矿添加量从20%增加到30%时,Pt回收率从83.2%增加到94.3%,Pd回收率从84.1%增加到94.8%,Rh回收率从84.9%增加到93.5%。分析原因,铁尾矿添加量的增加使体系中 Fe_2O_3 的含量提升,使得还原生成的金属铁液滴数量相应增加,进

而渣相中铂族金属与金属铁液滴的接触概率显著提高,从而实现回收率的提升。该结论与施善林^[16]的研究结果Fe粉的添加量与PGMs的回收率之间呈显著正相关关系相符合。同时,PGMs氧化物和铁还原后生成FeO(图1(c)),FeO含量的上升降低了炉渣黏度^[17],导致回收率进一步增加。然而当铁尾矿加入量超过30%时,回收率并没有一直上升反而出现了下降,原因是铁尾矿加入量的增加使得熔渣体积增大,导致PGMs在渣相中的局部浓度降低,依据Fick扩散定律(式(9))^[18],PGMs向金属液滴的迁移速率减小,因此回收率下降。

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (9)$$

式中: J 为扩散通量, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$;负号“-”表示扩散方向为浓度降低的方向; D 为扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $\frac{\partial C}{\partial x}$ 为浓度梯度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-4}$ 。

此外,铁尾矿化学组成的差异会改变熔炼体系的还原气氛及渣-金分离条件,从而影响铂族金属在熔融铁相中的迁移与富集行为。当铁尾矿添加量超过30%时,体系中 Fe_2O_3 含量增加、 SiO_2 比例上升,使得炉渣碱度下降、黏度升高,液滴聚并与分相速率减缓,不利于PGMs向铁相的充分扩散与捕集。铁尾矿成分及其引起的炉渣碱度、黏度变化会共同影响PGMs的富集效果,因此需通过合理调控尾矿配比与渣系组成,以在还原性与流动性之间实现平衡。

本研究体系中,选择铁尾矿的最佳添加量为30%,该添加量既能为铂族金属捕集提供充足的铁相,又能维持体系适宜的液滴停留与传质条件,实现铂族金属的高效回收。

2.3 二元碱度对PGMs回收率的影响

碱度显著影响熔渣的熔化温度与黏度。失效汽车催化剂富含堇青石和 Al_2O_3 等酸性氧化物,铁尾矿中也含一定量 Al_2O_3 ,因此需添加 CaO 、 SiO_2 调节碱度,以降低渣的熔点和黏度。在熔炼温度 1500°C 、保温时间1 h、铁尾矿加入量30%、还原剂添加量0.7%的条件下,分别设置 $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$ 为0.5、0.6、0.7、0.8、0.9五个梯度,考察不同二元碱度条件对PGMs回收率及炉渣黏度的影响。使用FactSage 8.0的黏度模块计算不同二元碱度下的熔渣黏度及PGMs回收率,结果如图4和表3所示。

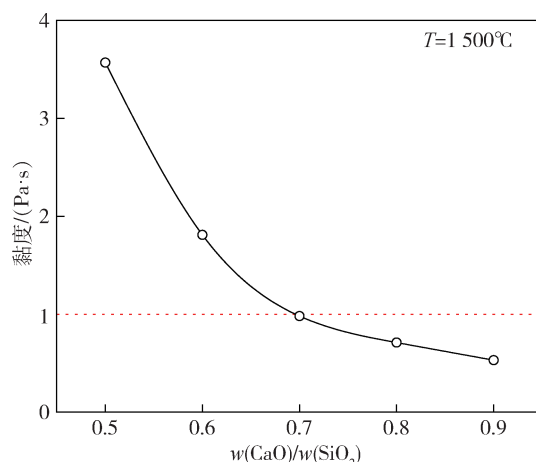


图4 二元碱度对体系熔渣黏度的影响(1500°C)

Fig. 4 Effect of binary basicity on the viscosity of the molten slag system (1500°C)

表3 不同二元碱度下Pt、Pd、Rh的回收率

二元碱度	R_{Pt}	R_{Pd}	R_{Rh}
0.5	85.41	86.25	85.34
0.6	87.72	88.61	87
0.7	96.4	97.63	96.18
0.8	94.25	95.6	94.87
0.9	93.14	93.72	93.45

图4为 1500°C 时二元碱度对体系熔渣黏度的影响规律,结果表明,熔渣黏度随二元碱度的升高呈降低趋势,这是因为硅酸盐网络结构中的复杂硅氧阴离子基团是炉渣中的主要黏性单元。较高的碱度提供了更多的游离氧(O^{2-}),可以与 O^0 反应生成非桥接氧(O^-),促进配位化合物的解聚从而提高炉渣流动性^[19]。在 $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$ 为0.7时黏度降到 $0.98 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

表3为 1500°C 时不同二元碱度条件下体系中Pt、Pd、Rh的回收率,结合图4可以看出,熔渣在二元碱度为0.7时Pt、Pd、Rh回收率达到最大,分别为96.4%、97.63%、96.18%,且黏度降到了 $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下。低黏度的熔渣体系使 Fe_2O_3 熔融形成的铁液滴更易扩散,显著增加了铁液滴与铂族金属微粒的接触概率,促进还原与合金化。Stokes公式(式(10))^[20]可以解释合金沉降速度与熔渣黏度的关系。

$$v = \frac{(\rho_m - \rho_s)gd^2}{18\mu KF} \quad (10)$$

式中: ν 为合金沉降速度, m/s ; g 为重力加速度, m/s^2 ; d 为合金颗粒直径, m ; ρ_m 、 ρ_s 分别为熔渣和金属液滴的密度, kg/m^3 ; μ 为熔渣的黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$; K 为容器边界修正因子; F 为液滴刚性修正因子。

式(10)表明,黏度 μ 减小直接提升铁合金液滴的沉降速度,加速渣-金分离,减少PGMs在渣中的滞留。同时,适宜的熔渣黏度可保障铁液滴在渣中有足够的停留时间,使铁液滴与铂族金属颗粒充分接触、碰撞并发生合金化反应,提升捕集效率。当二元碱度继续增加到0.8时,熔渣黏度进一步降低至0.71 $\text{Pa}\cdot\text{s}$,但铂族金属的回收率未随之提升反而出现下降。过低黏度使铁液滴沉降速度太快,缩短了其在熔渣中的滞留时间,而铂族金属微粒的还原与合金化反应需要一定反应时间,铁液滴的快速沉降打破了传质平衡,导致铂族金属捕集效率降低。从渣-金分离过程动力学的角度来看,炉渣黏度是影响金属液滴沉降速率和金属-渣界面反应时间的关键参数。当炉渣黏度较高时,金属液滴的迁移受阻,界面接触频率降低,PGMs难以充分进入铁相;而黏度过低则液滴迅速沉降,界面反应时间缩短,导致捕集不完全,Fe-PGMs合金中铂族金属品位下降。综合以上分析,确定协同熔炼的最佳二元碱度为0.7比较适宜。

2.4 还原剂加入量对PGMs回收率的影响

在熔炼温度1500℃、保温时间1h、铁尾矿加入量为30%、 $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)=0.7$ 时,考察还原剂(碳粉)加入量对回收率的影响,结果如图5所示。

图5数据表明,当碳粉添加量从0.8%增加到

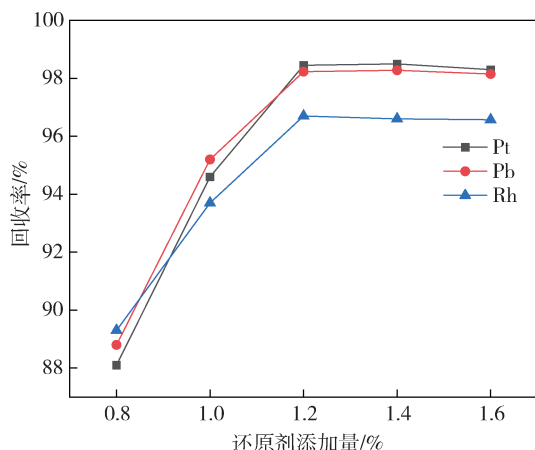


图5 还原剂添加量对PGMs回收率的影响

Fig. 5 Effect of reductant dosage on PGMs recovery

1.2%时,Pt、Pd、Rh的回收率随还原剂添加量增加而升高。Pt回收率从约88.1%提升至98.45%,Pd回收率从约89.3%提升至98.23%,Rh回收率从约88.8%提升至96.7%。分析原因,还原剂添加量的增加使体系的还原气氛增强,铁尾矿中 Fe_2O_3 的还原效率显著提升,生成的金属铁相比比例相应增加,渣相中分散的铂族金属颗粒与铁相的接触频率和界面面积大幅增大,从而促进铂族金属向铁相中的聚集与富集。该结论与Yan等^[21]提出的还原剂(C)添加量增加可提升金属铁生成量的研究结果一致。当碳粉添加量超过1.2%后继续增加,PGMs回收率增速放缓,逐渐趋于稳定。当碳粉过量后,会过度还原渣中氧化物,导致渣黏度升高流动性变差,且过量的还原剂可能会导致生成Si-Fe合金,使得PGMs回收率增速放缓甚至下降。因此,选择碳粉最佳添加量为1.2%,该条件下Pt、Pd、Rh的回收率分别达到98.45%、98.23%、96.7%,可以实现铂族金属的高效回收。

2.5 验证试验

为明确最优工艺条件下熔炼合金的物相组成与熔渣的微观结构,在熔炼温度1500℃、保温时间1h、铁尾矿添加量30%、 $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)=0.7$ 、碳粉加入量1.2%的条件下进行协同熔炼验证试验,对所得熔炼合金与终渣进行XRD分析表征,结果如图6所示。

XRD分析结果显示,熔炼合金以金属铁为主,铁的特征衍射峰强且尖锐,表明金属铁为合金的主相;在常规XRD检测条件下,未见明确的Fe-Pt、Fe-Pd或Fe-Rh金属间化合物衍射峰。需要指出的是,本试样中PGMs总含量<1%(质量分数级别),接近或低于常规实验室XRD的检出限,图中也未发现硅铁合金相的衍射信号,表明在该工艺条件下未发生明显的Si-Fe合金化反应;由图1(e)的热力学分析可知,Si与Fe之间具有强烈的热力学亲和力,二者极易发生合金化反应生成稳定的Si-Fe合金。因此,将熔炼温度精准控制在1500℃,可以有效抑制 SiO_2 被还原为单质硅,从热力学源头上规避了FeSi合金的生成。另外,选用CaO作为助溶剂可以降低渣系熔点,从而避免 SiO_2 被还原为Si或SiC的可能。

图6(b)熔渣分析结果表明,在20~40°之间,熔渣呈典型的非晶“馒头峰”,由此可知,熔渣为玻璃

态渣^[22],实现了有害物质的稳定固化。

利用SEM-EDS对合金进行面扫描,以精确判定

铂族金属在铁基体中的分布规律与化学组成,结果如图7所示。

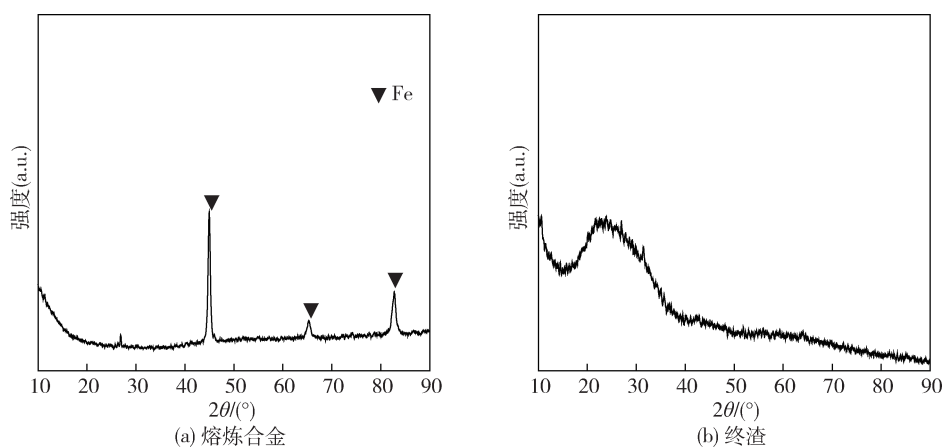


图6 熔炼合金和终渣的XRD图

Fig. 6 XRD patterns of the smelting alloy and final slag

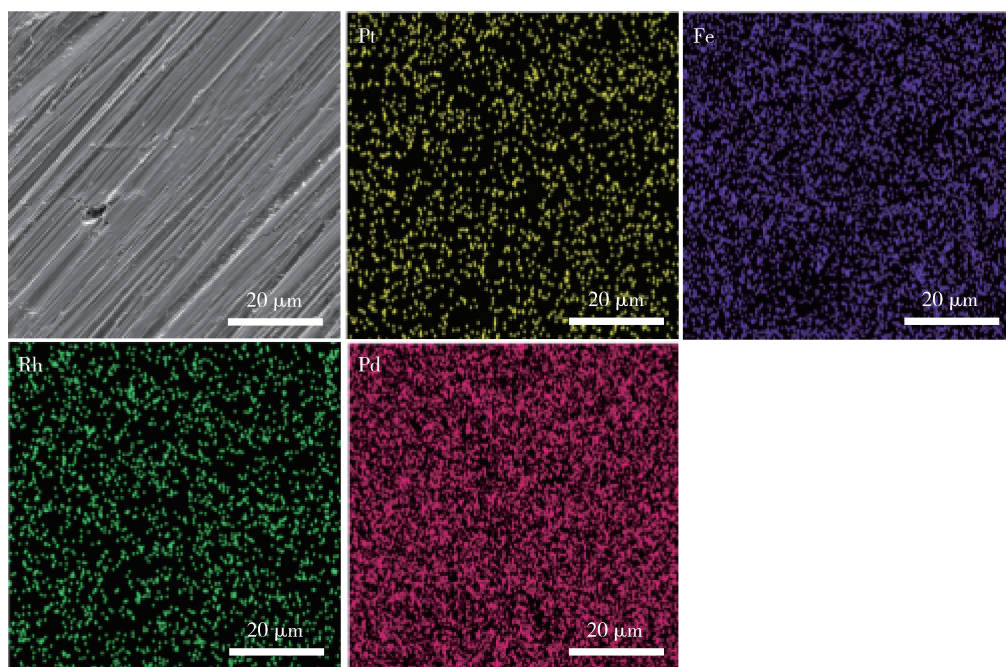


图7 Fe-PGMs合金的微观形貌及分布图

Fig. 7 Microstructure and elemental distribution mapping of the Fe-PGMs alloy

图7结果表明,Pt、Pd和Rh三种铂族金属在铁基体中呈高度分散状态,说明在熔炼过程中PGMs与Fe形成了良好的合金化结合。Fe合金相内部及其周边区域均检测到Pt、Pd、Rh元素信号,且分布较为均匀,未观察到独立的PGMs富集相或化合物析出形貌。这表明铂族金属并非以单独金属颗粒的形式存在于合金中,而是与金属铁形成了固溶体。根据Hume-Rothery固溶体形成规则,Fe与Pt、Pd、

Rh具有相近的原子半径且晶体结构相同,因此在高温熔炼过程中易形成连续固溶体,这与Ding等^[12]的研究结果一致。冷却过程中,由于速率较快,部分PGMs原子被“冻结”在 α -Fe晶格中,形成过饱和置换固溶体。根据EDS分析,Fe、Pd是该合金的两种主要组分,其质量分数分别为83.11%、14.63%。Pt、Rh为0.17%、0.27%,这与原料中Pt、Pd、Rh的相对含量较低相一致。铂族金属可与金属铁形成连

续固溶体或金属间化合物,这是熔融铁能作为铂族金属理想捕集载体的重要热力学原因。从热力学角度看,熔渣中被还原的自由金属原子汇聚成大型金属液滴后,其中各元素会通过重新排列与分布,相互取代或嵌入彼此晶胞,使金属体系自由能趋于最小化。通过失效汽车催化剂与铁尾矿协同熔炼,Pt、Pd、Rh的总富集度有显著提升,证明了该工艺的可行性。

3 结论

基于铁尾矿中富含 SiO_2 、 CaO 和 Fe_2O_3 等成分,本研究提出了一种利用铁尾矿协同熔炼回收失效汽车催化剂中铂族金属(PGMs)的新工艺,并在热力学分析基础上进行了单因素试验,考察了工艺参数对PGMs回收率的影响,最后进行了验证试验及表征分析,得到以下主要结论。

1)热力学分析表明,在 $1\,500^\circ\text{C}$ 下,铂族金属氧化物可与还原剂碳粉、铁及其氧化物还原成单质形态,且 $\Delta G < 0$;温度超过 $1\,550^\circ\text{C}$ 时, SiO_2 易被还原生成单质Si,并进一步与体系中铁生成耐腐蚀、耐高温的Fe-Si合金,影响后续分离。 $1\,500^\circ\text{C}$ 时,四元渣系 SiO_2 - CaO - Al_2O_3 - MgO (5%)的液相区生成范围较广,易于完全熔融,具有良好的流动性和稳定性。

2)协同熔炼的最优工艺条件为铁尾矿加入量30%、熔炼温度 $1\,500^\circ\text{C}$ 、保温时间1 h、 $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)=0.7$ 、还原剂添加量1.2%,该条件下,Pt、Pd、Rh的回收率分别达到98.45%、98.23%、96.7%。

3)该工艺通过添加CaO来调控二元碱度,实现了熔渣黏度的精准调控,利于构建低黏度熔渣体系,显著提升了Fe-PGMs合金的沉降分离,促进了渣-金分离。

4)对验证试验的产物进行XRD与SEM-EDS表征,结果表明,PGMs在Fe基合金相中呈高度均匀的分散状态,与金属铁形成了稳定的固溶体,实现了铂族金属的高效富集;终渣呈玻璃态结构,可实现有害组分的稳定固化。该技术为失效汽车催化剂和铁尾矿两种大宗固废的资源化与无害化协同处理提供了高效、低成本、绿色的解决方案,对推动铂族金属二次资源的循环利用与冶金固废的污染治理具有良好的工业化应用前景。

[参考文献]

- [1] 郭梁希,孙树臣,肖发新,等. 火法铁捕集汽车失效催化剂中铂、钯、铑的研究[J]. 贵金属, 2025, 46(1): 41-47.
- GUO Liangxi, SUN Shuchen, XIAO Faxin, et al. Research on the capture of Pt, Pd, and Rh in spent automotive catalysts by pyrometallurgical iron [J]. Precious Metals, 2025, 46 (1): 41-47.
- [2] ZHANG F Y, LU S J. Research progress on recovery of platinum group metals from spent automotive catalysts supported on cordierite [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50 (9): 3388-3398.
- [3] XIA J S, GHAREMAN A. Platinum group metals recycling from spent automotive catalysts: metallurgical extraction and recovery technologies [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 311: 123357.
- [4] LIU C, SUN S C, ZHU X P, et al. Metals smelting-collection method for recycling of platinum group metals from waste catalysts: A mini review [J]. Waste Management & Research, 2021, 39(1): 43-52.
- [5] QIAO J X, CHEN A, GUO X Y, et al. Recovery of platinum group metals from spent automobile exhaust catalysts [J]. Journal of Operations Management, 2024, 76(2): 750-758.
- [6] CHIDUNCHI I, KULIKOV M, SAFAROV R, et al. Extraction of platinum group metals from catalytic converters [J]. Heliyon, 2024, 10(3): e25283.
- [7] MVOKWE S A, OYEDEJI O O, AGORO M A, et al. A critical review of the hydrometallurgy and pyrometallurgical recovery processes of platinum group metals from end-of-life fuel cells [J]. Membranes, 2025, 15(1): 13.
- [8] 黄红军,邵志东. 废汽车催化剂各组分回收技术研究进展 [J]. 中国有色金属学报, 2025, 35(6): 2069-2084.
- HUANG Hongjun, SHAO Zhidong. Research progress of recovery technologies for each component of spent automotive catalysts [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2025, 35(6): 2069-2084.
- [9] 张深根,何学峰,史志胜,等. 铂族金属循环利用技术开发现状及展望 [J]. 中国工程科学, 2024, 26(3): 120-130.
- ZHANG Shengen, HE Xuefeng, SHI Zhisheng, et al. Recycling of platinum group metals: development status and prospect [J]. Strategic Study of CAE, 2024, 26(3): 120-130.
- [10] 张金池,张邦胜,张帆,等. 废汽车尾气净化催化剂火法回收工艺研究现状 [J]. 中国资源综合利用, 2022, 40(7): 97-103.
- ZHANG Jinchi, ZHANG Bangsheng, ZHANG Fan, et al. Research status on pyrometallurgical recovery process of waste automotive exhaust gas purification catalysts [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2022, 40(7): 97-103.
- [11] 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.
- LI Yong, HE Xiaotang, XIONG Qingfeng, et al. Enrichment

- and recovery of platinum, palladium and rhodium from spent automotive exhaust catalysts by smelting process [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2017(8): 40–43.
- [12] 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.
- [13] SARATHCHANDRA S S, RENGEL Z, SOLAIMAN Z M. A review on remediation of iron ore mine tailings via organic amendments coupled with phytoremediation [J]. *Plants*, 2023, 12(9): 1871.
- [14] TRINH H B, LEE J-C, SRIVASTAVA R R, et al. Eco-threat minimization in HCl leaching of PGMs from spent automobile catalysts by formic acid prereduction [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(8): 7302–7309.
- [15] WU S L, HUANG W, KOU M Y, et al. Influence of Al_2O_3 content on liquid phase proportion and fluidity of primary slag and final slag in blast furnace [J]. *Steel Research International*, 2015, 86(5): 550–556.
- [16] 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.
- [17] CHANG W T, LIN C M, SU Y L, et al. Effect of FeO content on foaming and viscosity properties in $\text{FeO-CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ slag system [J]. *Metals*, 2021, 11(2): 289.
- [18] LI D C, YAN B, GAO T Y, et al. PINn model of diffusion coefficient identification problem in fick's laws [J]. *ACS Omega*, 2024, 9(3): 3846–3857.
- [19] ZHENG R L, LYU J, LI B, et al. Co-treatment of spent automotive catalyst and copper-bearing electroplating sludge to alloy platinum group metals with base metal matrices [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110823.
- [20] ZHOU S W, WEI Y G, SHI Y, et al. Characterization and recovery of copper from converter copper slag via smelting separation [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2018, 49(5): 2458–2468.
- [21] YAN J S, ZHANG L, MAO S D, et al. The recovery of PGMs from spent automotive exhaust catalysts by lead slag [J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*, 2025, 40(3): 871–879.
- [22] EROL M, KÜÇÜKBAYRAK S, ERSOY-MERICBOYU A. Comparison of the properties of glass, glass-ceramic and ceramic materials produced from coal fly ash [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153(1–2): 418–425.

Recovery of platinum group metals via co-smelting of spent automotive catalysts and iron ore tailings

PAN Hao¹, ZHU Xiaoping¹, ZHANG Lili¹, REN Bei¹, ZHAO Jinrong¹, WANG Weixing², LIU Chuan³

(1. School of Chemical Equipment, Shenyang University of Technology, Liaoyang 110870, China;

2. Liaoning Qingxin Environment Technology Co., Ltd., Liaoyang 110870, China;

3. School of Aeronautics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Spent automotive catalysts are an important secondary resource of platinum group metals (PGMs). Conventional iron-collection pyrometallurgical processes require the addition of extra iron collectors and large amounts of slag-forming fluxes, resulting in high processing costs. To reduce costs and promote the synergistic utilization of solid wastes, this study proposes a co-smelting process using iron tailings rich in SiO_2 , CaO , and Fe_2O_3 together with spent automotive catalysts. In this process, iron tailings serve simultaneously as both a collector for pyrometallurgical recovery of PGMs and a fluxing agent. Thermodynamic analyses and single-factor experiments were conducted to investigate the effects of key process parameters on the recovery of PGMs, followed by validation experiments and characterization analyses. Thermodynamic calculations indicated that at 1 500°C, platinum group metal oxides could be reduced to their metallic states by carbon, iron, and iron oxides, with Gibbs free energy changes (ΔG) below zero. When the temperature exceeded 1 550°C, SiO_2 was readily reduced to elemental silicon, which subsequently reacted with iron to form Fe-Si alloys, thereby hindering the subsequent separation process. Furthermore, at 1 500°C, the $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (5%) quaternary slag system exhibited a broad liquid-phase region, ensuring complete melting, favorable fluidity, and good stability. The experimental

results showed that under the optimal conditions of a smelting temperature of 1 500℃, binary basicity (CaO/SiO_2) of 0.7, iron tailings addition of 30%, and reductant addition of 1.2%, the recovery rates of Pt, Pd, and Rh reached 98.45%, 98.23%, and 96.7%, respectively. XRD and SEM-EDS analyses revealed that PGMs were highly and uniformly dispersed within the Fe-based alloy phase, forming stable solid solutions with metallic iron and achieving efficient enrichment of PGMs. The final slag exhibited a glassy structure, enabling the stable immobilization of hazardous components. This technology provides an efficient, low-cost, and environmentally friendly solution for the synergistic resource utilization and harmless treatment of spent automotive catalysts and iron tailings. It also demonstrates significant industrial application potential for promoting the recycling of secondary platinum group metal resources and the sustainable management of metallurgical solid wastes.

Key words: spent automotive catalyst; iron ore tailings; co-smelting; iron capture; $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (5%) slag system; precious metal recovery; solid waste utilization

云铝股份主导制定的《绿色铝企业评价规范》发布实施

近日,云铝股份主导制定的《绿色铝企业评价规范》团体标准经云南省质量管理学会批准,正式发布并自6月1日起实施。这标志着该公司在以标准化手段赋能行业绿色低碳转型方面迈出坚实一步,进一步彰显了“绿色铝在云铝”的品牌引领力。

作为我国绿色铝产业的先行者与践行者,云铝股份依托云南丰富的清洁能源优势,始终致力于全产业链的绿色低碳发展。该标准由云铝股份牵头,协同云铝润鑫、云铝文山,联合云南省质量管理学会、昆明理工大学质量发展研究院、昆明冶金研究院有限公司等产学研单位共同起草,系统总结云南省打造“中国绿色铝谷”的实践经验,聚焦绿色铝企业全生命周期管理需求,首次系统性构建起绿色铝企业评价体系,填补了现有标准在绿色铝企业综合评价方面的空白。

《绿色铝企业评价规范》明确规定了绿色铝企业的评价原则、程序、准则、评价指标与等级、评价报告以及监督与再评价要求,为铝产业链上下游企业科学识别绿色铝企业提供了权威、统一的“标尺”。

该标准的发布实施,将有效解决当前绿色铝企业评价缺乏统一标准、与国际认证体系衔接不足等突出问题,为云南省乃至全国绿色铝企业提供规范化的评价依据。它将助力铝企业突破国际贸易壁垒、提升绿色产品溢价能力,推动铝产业向高端化、智能化、绿色化方向转型,为全国有色金属行业碳达峰提供可复制、可推广的“云南经验”。

下一步,云铝股份将以此标准发布为契机,将企业绿色制造先进经验转化为行业通用标准,极大提升了企业在绿色铝领域的行业话语权和品牌影响力,引领铝产业走出一条绿色低碳、高质量发展的新路径。

(资料来源:中国有色金属报)