

**М. Куликов<sup>1</sup>, Э. Копишев**ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан  
(E-mail: max25.1999@gmail.com<sup>1</sup>)

Автор для корреспонденции: eldar\_kopishev@mail.ru

## Обзор: Извлечение металлов платиновой группы из каталитических конвертеров

**Аннотация.** Металлы платиновой группы (PGM) широко используются в каталитической промышленности благодаря своим выдающимся физико-химическим свойствам (высокотемпературная стабильность, высокая каталитическая активность). Они используются в медицине, электронике, нефтепереработке, производстве аммиака, топливных элементов, автомобилестроении и т.д. Каталитические отходы являются важным вторичным источником металлов, поскольку переработка отходов является более экономичным и экологичным способом получения металлов по сравнению с добычей из руд. Отработанный автомобильный катализатор является богатым источником металлов платиновой группы [PGM: платина (Pt), палладий (Pd) и родий (Rh)], которые содержат более высокие концентрации PGM, чем в природных рудах. В данной статье представлен критический обзор состояния методов извлечения металлов платиновой группы из утилизированных катализаторов, их преимуществ и недостатков. В результате были проанализированы все методы и выделены наиболее перспективные (наиболее экологичные и экономичные).

**Ключевые слова:** металлы платиновой группы (PGM), автокатализатор, каталитические отходы, переработка, пиро/гидрометаллургия, магнитное разделение.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2023-142-1-37-71>

### Введение

Металлы платиновой группы (PGM), такие как платина и палладий, представляли интерес с древних времен. После открытия испанцами в XVIII веке и обнаружения в XIX-XX веках многочисленных месторождений на территориях нынешних Российской Федерации, США, Канады и Южной Африки, платина заняла своё важное место в мировой промышленности [1]. Спрос на добычу платины возрастал с течением времени вследствие её активного применения в различных отраслях, начиная от открытия возможности использования платины в ювелирном деле ещё в XVIII веке и заканчивая активным применением в качестве катализатора последние 2 века [2].

С 70-х годов XX века металлы платиновой группы активно используются в автомобильной промышленности в качестве катализаторов для переработки выхлопных газов [3]. Разработка и усовершенствование различных экологических стандартов, таких как Евро, привели к ещё большему увеличению потребности в PGM катализаторах.

Обогащение руд и извлечение PGM из этих руд являются трудоемкими процессами, вследствие чего в последние десятилетия возник спрос на разработку более экологичных, лёгких и быстрых методов получения каталитических систем, коими является переработка каталитических отходов. В том числе переработка автокатализаторов после утилизации

автомобилей. Вследствие всего вышесказанного, данная статья концентрируется на обзоре успехов в разработке и применении методов переработки утилизированных автокатализаторов для получения каталитических систем.

Металлы платиновой группы занимают важное место в химии и химической технологии. PGM включают в себя такие металлы как платина (Pt), палладий (Pd), родий (Rh), рутений (Ru), осмий (Os), иридий (Ir) [1]. Их химическая стабильность при высоких температурах и в различных условиях придают им статус выдающихся материалов для широкого диапазона отраслей производств (Рисунок 1). В том числе, возможно, самым важным применением является использование их в качестве катализаторов для ускорения химических реакций и, когда несколько реакций происходят одновременно, селективного ускорения наиболее нужных реакций [4–12]. В качестве катализаторов они находят применение в производстве аммиака и нитрата аммония [13–16], автокатализаторов [1,10,17,18], водородных топливных элементов [19–22] и т.д.

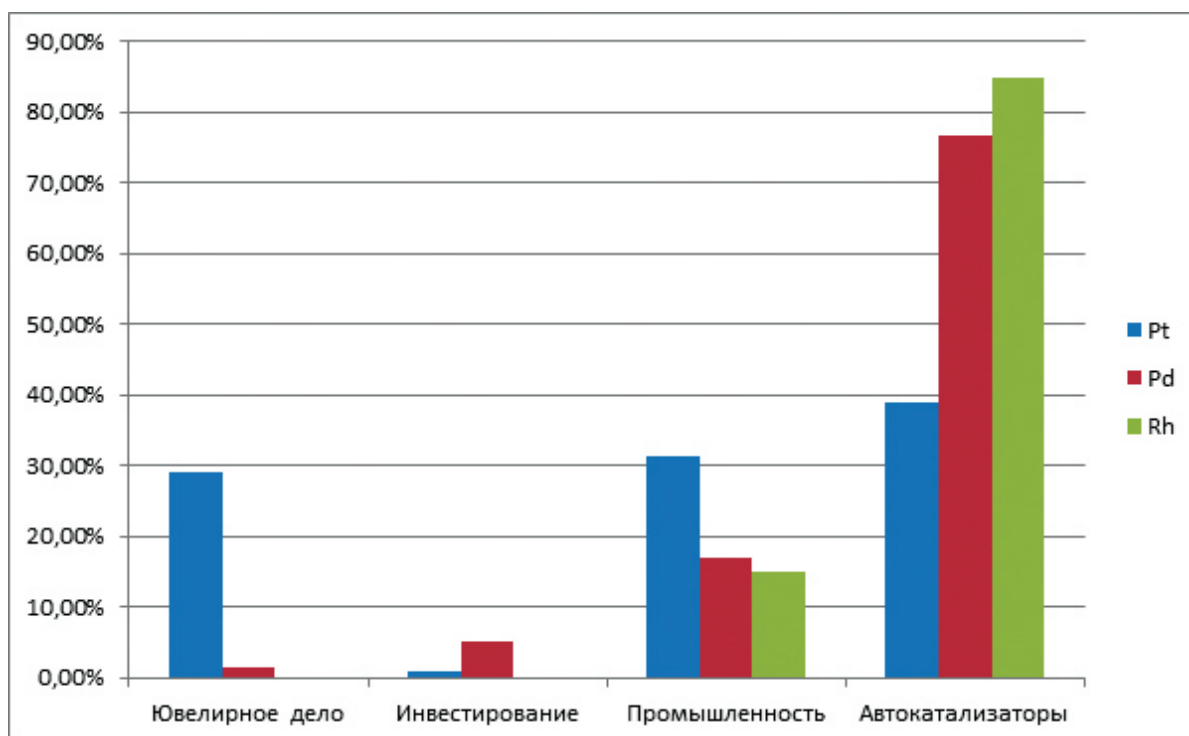


Рисунок 1 – Чистый спрос на Pt (196 тонн), Pd (249,4 тонн) и Rh (24,3 тонны) для различных отраслей за 2022 год [23]

PGM катализаторы это новый тип смешанных оксидных катализаторов, чья химическую поверхность и катализ могут рассматриваться при одинаковых условиях как рабочие оксидные катализаторы [6]. В PGM катализаторах родий используется как восстановительный катализатор, палладий как окислительный, а платина как окислительно-восстановительный катализатор [24]. Координация кислорода вокруг их поверхностей в большей степени зависит от каталитической активности металлов платиновой группы. PGM синтезируются при помощи различных методов и чаще всего представлены в виде микроструктур/наноструктур с интересными формами, такими как сферическая, пирамидальная, кубическая и гантелевидная [25]. Платиновые катализаторы привлекли к себе большой интерес из-за высокой активности окисления CO.

Платина, палладий и родий имеют большой спрос на индустриальном рынке (Рисунок 2) [1].

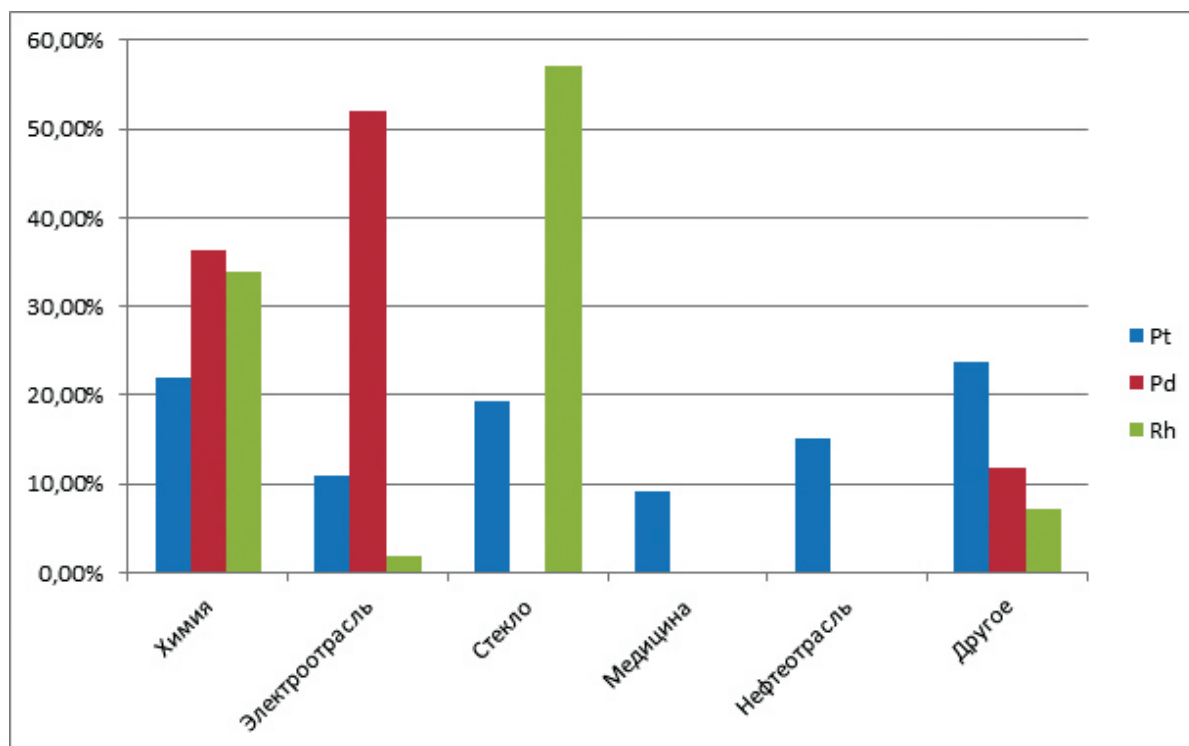


Рисунок 2 – Спрос на PGM для промышленного сектора

PGM катализаторы имеют широкий спектр применений в промышленном секторе (Таблица 1).

Таблица 1 – Применение PGM катализаторов

Катализатор	Реакция	Литература
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	Диспропорционирование толуола в бензол	[26]
Pd/H-Υ-Цеолит	Получение топлива путем крекинга вакуумных дистиллятов	[27]
Pt/Цеолит	Изомеризация ксилола	[28]
Pt/Pd/Rh	Промышленные выбросы	[29–31]
Pt, Pd/оксид-носители	Удаление летучих органических соединений	[32–34]
Pt	Обессеривание	[35]
Pt/Цеолит	Реформинг нефти	[36]
Pd	Капролактамы	[37,38]
Pd/ оксид-носители	Теломеризация	[39]
Pd	Производство толуилендиизоцианата	[40]
Pd суспензия	Производство of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[37]
Pd	Гидрирование биомасел	[41,42]
Pt/Pd/Rh	Окисление аммиака	[43]
Pt, Pd	Кетоны/альдегиды в спирты	[44]
Pt/Pd/Rh	Производство азотной кислоты	[37]
Rh, Pd/SiO <sub>2</sub>	Производство уксусной кислоты	[37]

Rh	Производство цитронеллы	
Pd(II)Cl <sub>2</sub>	Производство ацетальдегида	[37]
Pd	Амидокарбонилирование 2,5-дихлорпиридина	[45]
Pt	Гидрирование	[42,46]
PdCl <sub>2</sub>	Карбонилирование замещенного спирта	[47]
Pd	Аминирование альдегидов и кетонов	[48]
Pd	Производство октена	[49]

В области химических продуктов тонкого органического синтеза существует ряд применений, требующих высокой селективности и имеющих лишь небольшой тоннаж продукта. Более 50% производства в этой области приходится на фармацевтику, 25% - на сельское хозяйство, а остальные 25% примерно поровну распределяются между ароматизаторами, красителями и пигментами и пищевыми добавками [42]. Реакции гидрирования используются для получения 10-20% продуктов, включая гидрирование нитросоединений, асимметричный катализ и селективную гидрогенизацию двойных связей, причем большинство этих реакций проводят на Pd-катализаторах, хотя могут также использоваться и другие катализаторы. Одной из важных реакций гидрирования является восстановление нитробензола, используемого в анилиновых красителях, взрывчатых веществах и производстве лекарств. Другой важной асимметричной реакцией является получение ментола, которое осуществляется на Rh-катализаторе.

В нефтепереработке дистилляция различных фракций сырой нефти является ключевым промышленным процессом, включая производство нефти (жидкого дистиллята). Перегонка дистиллятов, полученных из сырой нефти, и риформинг нефти являются двумя наиболее важными процессами в современном промышленном катализе, особенно для производства топлива [50]. Pd на цеолитном мордените является одним из катализаторов, который используется для перегонки. Изомеризация важна для повышения октанового числа путем получения разветвленных продуктов из линейных алканов. Pt на подкисленном мордените или смесях оксида алюминия и кремнезема используется в реакциях изомеризации для увеличения количества параксилола в смеси орто-, мета- и пара-ксилола, который впоследствии используется в качестве предшественника полиэтилентерефталата (ПЭТ).

В исследовании [51] было определено, что катализатор, содержащий всего один процент родия, который наносится на смешанный оксид церия-циркония (1% Rh/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>), обладает высокой активностью в течение длительного времени, не загрязняется и позволяет получить топливный газ с необходимыми характеристиками в диапазоне низких температур (300-400 °C). Одна из ключевых особенностей родиевых катализаторов – генерирование этана в небольших количествах, которого достаточно для регулирования топливных характеристик получаемого газа. Родий в данном исследовании рассматривается в качестве альтернативы никелю за счёт своей более высокой активности и стабильности, также родиевые катализаторы можно использовать без предварительной обработки в восстановительной среде.

### Структурные свойства катализаторов

Поверхностная структура платиновых оксидных катализаторов по своей природе является объемно-кристаллической. Оксидная кристаллическая структура показана на рисунке 3.

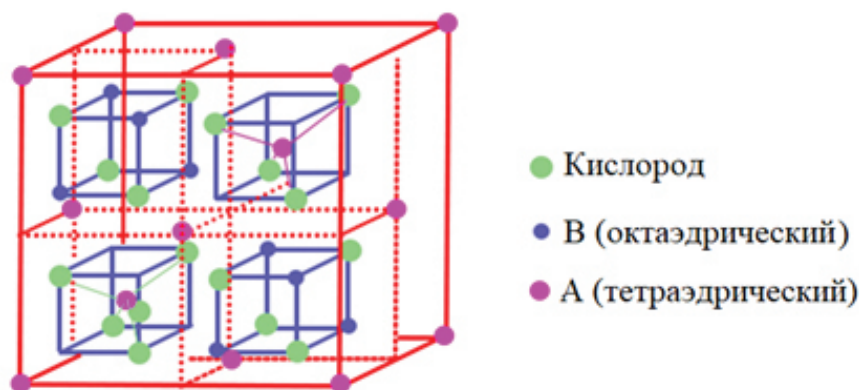


Рисунок 3 – Позиция кислорода в платиновом оксидном катализаторе [6]

Каталитические свойства платиновых оксидных катализаторов в основном зависят от их способности предоставлять поверхностный кислород в качестве реагента [6]. Кислородные вакансии около катализаторных поверхностей являются основной причиной физического и химического поведения систем, помимо последствий для каталитической реакционной способности (Рисунок 4).

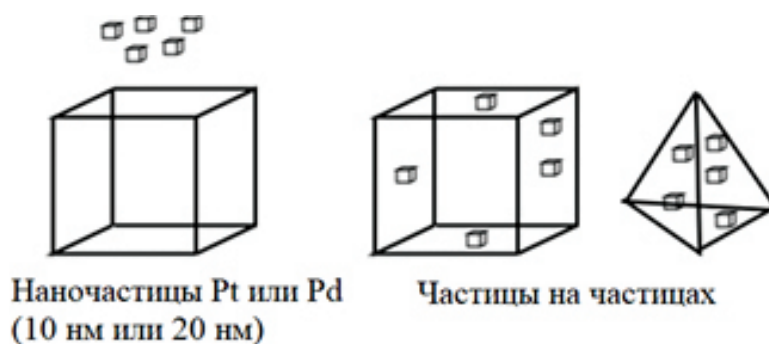


Рисунок 4 – Молекулярная структура платиновых оксидных катализаторов. Pt, платина; Pd, палладий [6]

Большинство платиновых оксидных катализаторов имеют определенную структуру. Она возникает при заполнении полуоктаэдрических позиций катионами гексагонально плотноупакованными анионами кислорода [6]. Связь между кислородом и металлом сильно зависит от расположения катионов металла и анионами кислорода.

Таблица 2. – Свойства платиновых, палладиевых и родиевых катализаторов

Свойство	Платина	Палладий	Родий
Точка плавления	1768,3 °С	1554 °С	1963 °С
Точка кипения	3825 °С	3213 °С	3727 °С
Атомный номер	78	46	45
Относительная атомная масса	195	107	103
Плотность	21,5 г/см <sup>3</sup>	12,02 г/см <sup>3</sup>	12,41 г/см <sup>3</sup>

PGM катализаторы, представленные в автокатализаторах (Рисунок 5) содержат Pt, Pd и Rh. Самые распространенные автокатализаторы представляют собой кордиеритовую оболочку ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) в виде сот с плотностью 60-120 ячеек/см<sup>2</sup> и стенами между ячеек толщиной около 150 мкм [52–56].



Рисунок 5 – Утилизированный автокатализатор Toyota Mark II, проработавший на бензиновом топливе 28 лет

На кордиеритовые стены нанесено гладкоповерхностное покрытие, которое составляет около 20-30% от общего веса катализатора. Главными свойствами необходимыми для покрытия это способность расположения благородных металлов и проявление химической инерции по отношению к реакционной среде. Данным требованиям соответствуют гамма-оксид алюминия ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) (Рисунок 6), щелочноземельные металлы, а также такие оксиды как  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{WO}_3$  и др. [55].

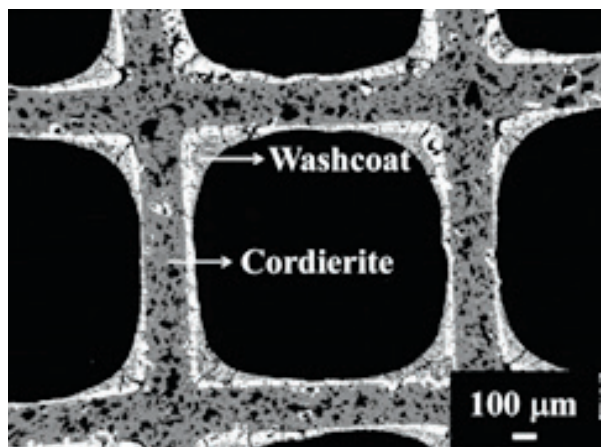


Рисунок 6 – Кордиеритовая оболочка автокатализатора с нанесенным  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [53]

Металлы платиновой группы располагаются на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  путём пропиткой растворами гексохлороплатиновой кислоты ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), хлоридом палладия ( $\text{PdCl}_2$ ) и хлоридом родия ( $\text{RhCl}_3$ ). Далее они восстанавливаются до своих металлических форм [57].

Сырьем для производства катализаторов являются руды, которые обогащаются определенными методами и из концентратов которых извлекаются непосредственно PGM.

### Обогащение руд металлов платиновой группы

Руды металлов платиновой группы обрабатываются различными методами предварительного обогащения в соответствии с их текстурными и минералогическими характеристиками. Руды PGM

обрабатывались с использованием технологии, включающей механическое обогащение, высокотемпературное плавление, первичную обработку и гидрометаллургическую переработку [58,59].

Имеется очень мало опубликованной литературы, касающейся обогащения руд металлов платиновой группы по сравнению с другими металлами [60]. Тем не менее, некоторые исследователи внесли значительный вклад в изучение обогащения PGM-содержащих руд [61–66].

Методы обогащения для извлечения минералов PGM из руд зависят от многих факторов, таких как минералогия, тип минерализации и характеристики вмещающей породы. Различные типы методов обогащения, которые используются для предварительного обогащения PGM-содержащих минералов, описаны в таблице 3.

Таблица 3 – Методы обогащения PGM руд

Руда/месторождение	Метод обогащения	Определяемые минералы	Литература
Хромитовая руда (PGM-содержащая)	Гидросепарация	Руарсит, эрликманит	[67]
Руда аляскинского или дунитового типа	Магнетическая сепарация, отсадка, пэннинг	Сперрилит, Осмистый иридий, платина–иридиевый, куперит, и т.д.	[61,68,69]
Раглановская руда	Гравитационное обогащение	Сперрилит, мончеит	[60,70]
Феррохромит (PGM-содержащий)	Гравитационная и магнетическая сепарация	Браггит, судбурит, лаурит	[60,71]
Сульфидные руды (PGM-содержащие)	Измельчение, скоростная флотация, пенная флотация	Куперит, браггит и т.д.	[60,61,72,73]
Cu-Ni сульфидная руда	Гидросепарация, гравитационное обогащение	Тетраферроплатина, куперит, сперрилит	[74]
PGM минералы сопутствующи Fe	Гравитационная и магнетическая сепарация	Никельферроплатина, ферроплатина, туламинит	[75]
Руда содержащая хромит (PGM-содержащая)	Измельчение, скоростная флотация, пенная флотация	Куперит, маланит, лаурит, браггит и т.д.	[60,61,73,76]
Cu-Ni сульфидное месторождение в Норильске	Флотация	Изоферроплатина, куперит и т.д.	[60,61,77]
Руда, содержащая сульфид основного металла (PGM-содержащая)	Измельчение, флотация, микрофлотация	Палладий, сперрилит, изоферроплатина и т.д..	[78,79]

Руда аляскинского типа	Измельчение, магнетическая сепарация, гидросепарация	Платиноиридиевый сплав изоферроплатина, лаурит и т.д.	[73,80,81]
Феррохромитовое месторождение	Измельчение, гравитационная сепарация	Брагит, судбурит, лаурит	[62]
Мелкодисперсные PGM Минералы, содержащие сульфиды	Измельчение, флотация	Мончеит, брагит, высокоцит и т.д.	[60,82]
Низкосортное россыпное месторождение	Флотация	Изоферроплатина, сперрилит	[83–85]
Cu–Ni сульфидное месторождение в Юньнани	Флотация, выщелачивание		[86]

Как правило, обработка размельчением-гравитационная разделением-флотацией применяется по отношению к рудам металлов платиновой группы. Для достижения максимального извлечения требуется получить желаемую степень высвобождения минералов PGM. Следовательно, выбор процесса измельчения и его стадий основан на минералогических характеристиках руды. Сульфидные минералы металлов платиновой группы, обладающие хорошей степенью высвобождения, обогащаются с использованием методов гравитации и флотации. Связанные с хромшпинелидами руды PGM в некоторых случаях могут быть обработаны с помощью магнитного разделения, в противном случае для предварительной обогащения может быть использован метод гравитационного разделения. Однако для очень низкосортных руд металлов платиновой группы, имеющих очень маленький размер зерна и с плохой степенью высвобождения перед флотацией используются усовершенствованные методы гравитационного разделения [58]. Поскольку минералы PGM мелкодисперсны, обычное гравитационное разделение может быть неэффективно по отношению к ним, поэтому многие исследователи проводили работу над усовершенствованными гравитационными разделителями для обработки таких мелких частиц [62,70]. Флотационные концентраты подвергаются пирометаллургической обработке с получением PGM, содержащих штейн PGM-Ni-Cu. Основные и благородные металлы отделяются от штейна при помощи гидрометаллургических процессов. Наконец, индивидуальные благородные металлы извлекаются в их чистом виде путем очистки концентратов PGM [87]. Также проводилось несколько исследований в различных средах измельчения для выделения минералов PGM и разработки реагентов для повышения извлечения при флотации [65,88,89]. В исследовании [65] исследования проводились при различных измельчающих средах и наибольшее извлечение металлов платиновой группы было получено путем флотации, в которой используются измельченные продукты из керамических сред. В

исследовании [89] обнаружено, что добавление извести во время измельчения приводит к хорошему извлечению при флотации.

В результате обогащения руд появляется возможность непосредственного извлечения PGM.

### Извлечение металлов платиновой группы из концентратов

Металлы платиновой группы находятся среди редчайших элементов в периодической таблице, что подтверждается данными из таблицы 4.



Таблица 4 – Распространенность PGM

Металл	Атомный номер	Распространенность (Атомов/10 <sup>6</sup> атомов Si)	Распространенность в верхней континентальной коре (млрд <sup>-1</sup> )	Мировые ресурсы (тонн)
Fe	28	600000	5,2%	110*10 <sup>9</sup>
Ru	44	1,49	0,03	5000
Rh	45	0,214	0,018	3090
Pd	46	0,675	0,526	24302
Os	76	1	0,05	580
Ir	77	0,821	0,022	1074
Pt	78	1,625	0,599	32896
Ce	58	2,26	65	299*10 <sup>6</sup>

Железо приведено для сравнения, церий включен, так как является важным вспомогательным металлом в производстве автокатализаторов, отрасли с наибольшим потреблением Pt и Pd [1,23,90].

PGM в основном находятся либо в сидерофильном состоянии в виде чистых металлов или сплавов, либо в халькофильном состоянии в виде руд. Крупнейшие рудные месторождения, содержащие PGM, это ультрамафические и мафические магматические породы, которые в основном находятся в таких странах как Канада, РФ, ЮАР, США и Зимбабве [91–93]. По расчётам исследования [1] «продолжительность жизни» металлов платиновой группы составляет около 200 лет (кроме палладия, у которого 100 лет).

#### Экстракция PGM из сульфидных руд

Практически все металлы платиновой группы производятся из сульфидных руд [94]. Небольшое количество добывается из россыпных месторождений металлической платины в России, однако большая часть руд находится в месторождениях ЮАР [95]. Южноафриканские руды обычно содержат 3-4 г элементов платиновой группы на тонну руды.

Таблица 5 – Минералы содержащие PGM

Сульфиды	Браггит (Pt,Pd)S, куперит PtS, лаурит Ru,[Os,Ir]S <sub>2</sub> и unnamed Pt, Rh, Cu, S минералы
Pt-Fe	Изоферроплатина Pt <sub>3</sub> Fe, тетраферроплатина PtFe
Арсениды	Сперрилит PtAs <sub>2</sub>
Теллуриды	Мончеит PtTe <sub>2</sub>

Добыча элементов платиновой группы очень затратна. Поэтому извлечение этих элементов в концентрат должно быть настолько высоким, насколько возможно.

PGM находятся в основном в сульфидных минералах в рудном месторождении. Они растворяются в пентландите [(Ni,Fe)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>] или представлены в виде отдельных минеральных зёрен, к примеру, браггит [(Pt,Pd)S]. Минералы содержащие металлы платиновой группы чаще всего перекрыты зёрнами пентландита, пирротина [Fe<sub>8</sub>S<sub>9</sub>] или халькопирита [CuFeS<sub>2</sub>] [72,96]. PGM извлекаются посредством следующих шагов:

- Дробление и измельчение руды;
- Получение сульфидного концентрата богатого платиной, преимущественно путём пенной флотации;
- Плавление и превращение концентрата в штейн;

- Очистка металлов платиновой группы из штейна при помощи гидрометаллургических техник.

Штейн, полученный после плавления и превращения концентрата, содержит около 0,3% от общего количества PGM. Данный штейн выщелачивается в серной кислоте с кислородом для получения нерастворимого твердого остатка содержащего около 60% от общего количества PGM.

Первый шаг в очистке металлов платиновой группы - это растворение полученного ранее твердого остатка в соляной кислоте используя хлор как окислитель. Это растворяет все драгоценные металлы кроме серебра. Осмий образует  $OsO_4$ , который летуч и захватывается в газовой фазе.

Элементы платиновой группы отделяются и очищаются на различные металлы следующим образом:

- Последовательное удаление каждого элемента из выщелаченного раствора процессами осаждения, ионного обмена и испарения;
- Очистка каждого элемента в растворе с помощью аналогичного набора процессов;
- Образование металла прокаливанием или восстановлением.

Чистота готового продукта обычно в районе 99,9-99,99%.

#### *Гравитационное разделение [94,95]*

Платиносодержащие минералы намного плотнее, чем вмещающая порода и железо. К примеру, плотности изоферроплатины  $Pt_3Fe$ , тетраферроплатины  $PtFe$  равняются 18 и 16 соответственно. Плотности же пентландита  $(Ni,Fe)_9S_8$ , хромита  $(Fe,Mg)Cr_2O_4$ , пироксена  $(Mg,Fe)_2Si_2O_6$  и кварца  $SiO_2$  равняются 5, 5, 4 и 3 соответственно. Разница в плотностях используется для получения гравитационного концентрата содержащего около 20% PGM. Остатки руды подвергаются дальнейшему процессу флотации.

Металлы платиновой группы используются в различных отраслях промышленности. Содержание PGM в промышленных отходах, таких как автокатализаторы, выше, чем в природных рудах [97,98]. Вследствие этого и большой ценности данных металлов, существует интерес к переработке автокатализаторов при помощи экологических и незатратных методов [99-105].

## Переработка автокатализаторов

### *Отравление автокатализаторов*

Современные системы контроля выбросов внутри каждого автомобиля основаны на трёхкомпонентных автокатализаторах, которые уменьшают выброс  $NO_x$  и окисляют все неиспользованные углеводороды и монооксид углерода.

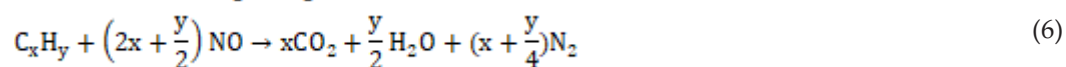
Основные реакции, которые имеют место быть в трёхкомпонентных автокатализаторах [106]:

#### *Реакции окисления*



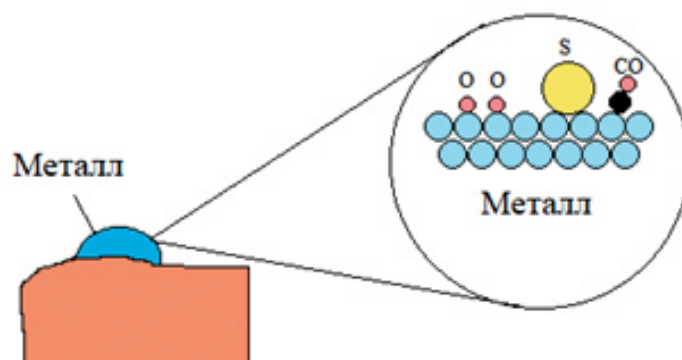
#### *Паровой риформинг*



Уменьшение выбросов  $NO_x$ Конверсия водяного газа

Широко известно, что каталитическая активность постепенно снижается в ходе эксплуатации автомобиля. По мере старения автокатализатора различные соединения серы, содержащиеся в дизельном топливе, могут откладываться на его поверхности и снижать его активность. Высокие температуры эксплуатации также могут снижать каталитическую активность, т.к. наночастицы платины соединяются и их агрегированная площадь снижается (агломерация). При потере площади драгоценных металлов, реагирующих с выхлопными газами, снизится и конверсия.

Как бензиновое, так и дизельное топливо может содержать значительные объёмы соединений органической серы, которые сгорают в двигателе с образованием различных сернистых газов [106]. Они быстро отравляют каталитическую активность платиновых и палладиевых катализаторов (Рисунок 7).



**Рисунок 7 – Механизм отравления платинового катализатора органической серой**

В высокотемпературной среде бензинового двигателя избавление от серы часто происходит спонтанно: сульфаты, сформировавшиеся на каталитических поверхностях, десорбируются при высоких температурах и каталитическая активность в значительной степени восстанавливается [107]. К сожалению, в условиях более низкотемпературных дизелей такая десорбция происходит редко и катализаторы на основе палладия страдают от дезактивации из-за отравления серой.

Использование катализаторов на основе сплавов Pt-Pd значительно улучшают сопротивление к окислению и отравления серой, что увеличивает продолжительность жизни автокатализатора и его активность [108].

Элементы серы могут быть представлены в формах  $SO_2$  и  $SO_3$  [109]. Когда выхлоп проходит через автокатализатор,  $SO_2$  адсорбируется на катализаторе и уменьшает скорость протекания химических реакций. Пока концентрация кислорода высока, адсорбированный  $SO_2$  может окислиться до  $SO_3$  и выделиться в виде газа.  $SO_2$ , который адсорбируется на активном центре катализатора, может разложиться на  $SO$ .

Эффективность конверсии  $C_3H_6$ , CO и  $NO_x$  была изучена в районе температур от 450÷950 К при различных значениях адсорбированного  $SO_2$  (Рисунок 8).

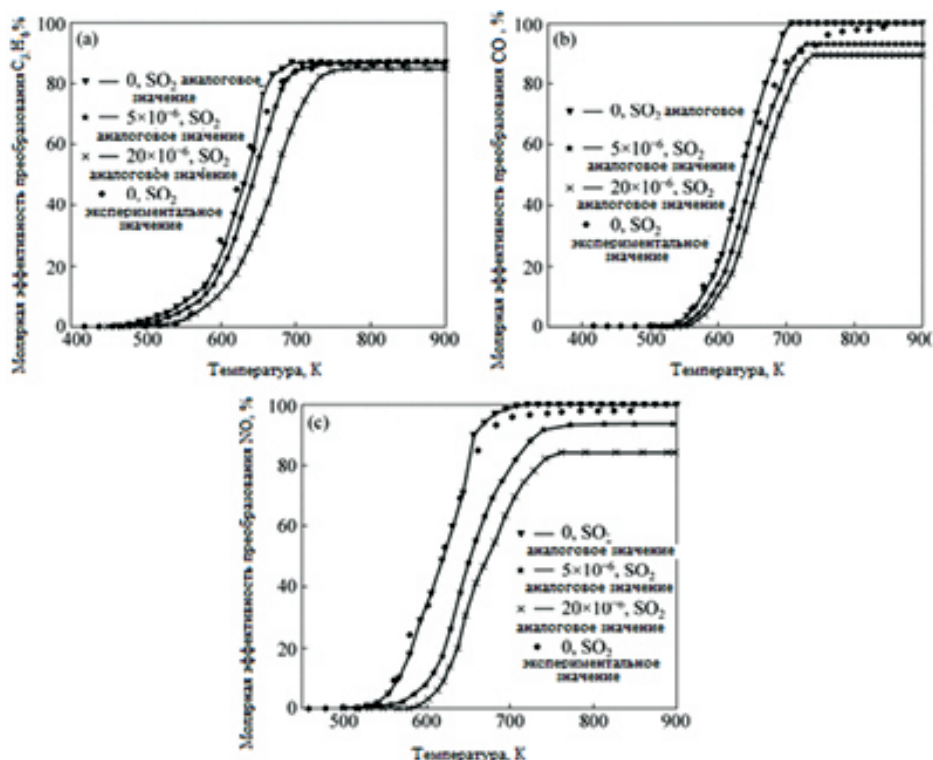


Рисунок 8 – Кривые эффективности преобразования  $C_3H_6$  (a), CO (b) и  $NO_x$  (c) при различном содержании  $SO_2$  [110]

Как видно из экспериментальных данных, при увеличении значения адсорбированного  $SO_2$  эффективность конверсии значительно уменьшается, а температура достижения 50% значения конверсии увеличивается.

#### Состояние автотранспорта в Республике Казахстан

В 2022 году министром внутренних дел РК Маратом Ахметжановым было отмечено, что с 2019 года по сегодняшний день количество автотранспорта возросло с 3,9 миллиона до 5 миллионов единиц [111]. Однако также министр отметил большую степень изношенности.

Бюро Национальной статистики РК в 2022 г. опубликовало данные о том, что в автопарке легковых авто преобладают автомобили, выпущенные 20 лет назад и старше, – 50,3%, доля автотранспортных средств, возраст которых составляет от 10 до 20 лет, равен 21,1%, от 7 до 10 лет – 14,5%, от 3 до 7 лет – 6,4%, и лишь 7,6% машин имеют срок эксплуатации менее 3 лет (Рисунок 9) [112]. Доля автомобилей, выпущенных более 20 лет назад, среди грузовых авто занимает 60,8%, автобусов – 42,2%.

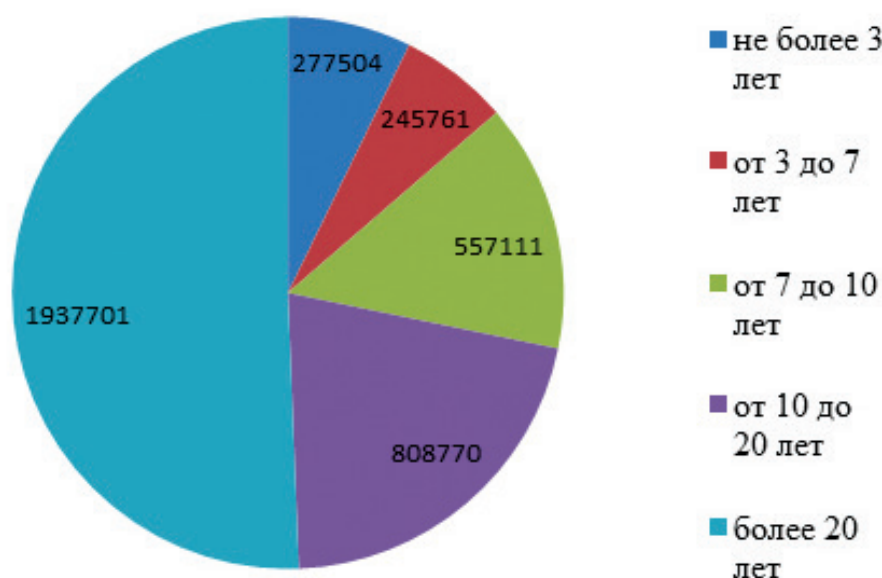


Рисунок 9 – Количество легковых автотранспортных средств по году выпуска

Также имеются данные о том, что в 2021 году казахстанцы сдали рекордное количество старой транспортной техники на утилизацию [113]. За период с января по ноябрь уходящего года у населения принято 50 005 транспортных средств, в числе которых: 37 495 легковых автомобилей, 5271 автобусов и 7 239 грузовиков. Зная, что на 1 кг автокатализатора в среднем приходится 1,5 г

платины, 1,3-1,4 г палладия и 0,15 г родия, потенциальная переработка автокатализаторов из данных утилизированных автомобилей могла бы принести около 75 кг платины, 70 кг палладия и 7,5 кг родия с общей рыночной стоимостью приблизительно 8,5 млн \$.

#### Извлечение PGM

Методы извлечения PGM разнообразны [105]: пиро/гидрометаллургические с последующим извлечением элементов [53,97,101,114–118], биологические [119,120], методы выщелачивания [100,121–124] и применяются для эффективной и экологичной переработки металлов платиновой группы из автокатализаторов. Выбор метода зависит во многом от концентраций PGM и наличия других веществ. Впрочем, методы гидрометаллургии и пирометаллургии являются преобладающими. Эти методы широко применяются для эффективного отделения и выделения металлов платиновой группы различными корпорациями и производствами, такими как Umicore, Johnson Matthey, Hecaus, и Nippon [125]. Катализаторные отходы отделяются, высушиваются, размельчаются и подвергаются обработке методами гидрометаллургии и пирометаллургии. Британская компания Johnson Matthey применяет плавление, выщелачивание и очистку для восстановления металлов платиновой группы и других попутных металлов [97]. Бельгийская компания Umicore плавит катализаторные смешанные отходы с электронными отходами в высокотемпературной печи для получения концентрата, содержащего платину, палладий, медь и другие металлы, которые далее подвергаются обработке гидрометаллургическим методом [126].

### Гидрометаллургический метод

В гидрометаллургическом процессе (Рисунок 10) необходимо провести предварительную обработку каталитических отходов для удаления органических остатков.

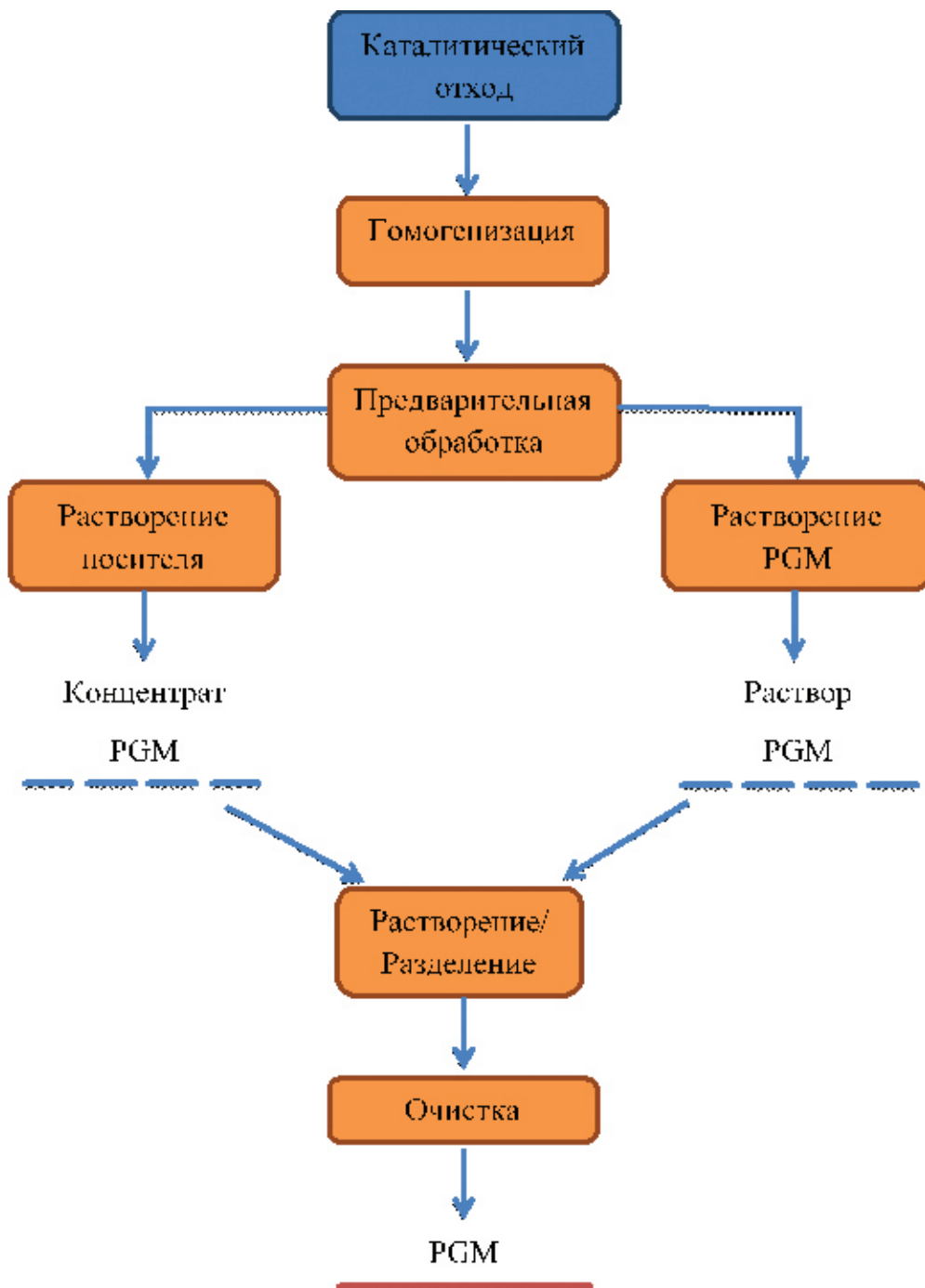
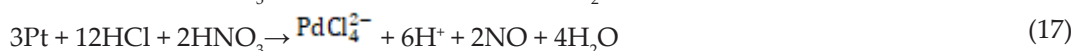
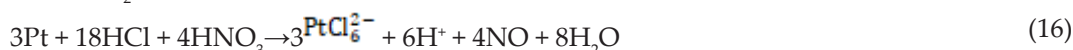


Рисунок 10 – Схема переработки PGM методом гидрометаллургии

Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Sn/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы могут быть обработаны посредством растворения в кислоте или щелочи благодаря амфотерным свойствам Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Мелкоизмельченный катализатор растворяется в серной кислоте, таким образом, Pt и Pd

концентрируются в выщелоченном остатке. Некоторое количество из растворенных PGM может быть восстановлено процессом цементации используя алюминиевый порошок в качестве восстанавливающего реагента [127]. В исследовании [128] утилизированный автокатализатор был автоклавно выщелочен серной кислотой. Растворение щелочью происходит по методу Байера,  $Al_2O_3$  растворяется в NaOH или KOH. Однако данный метод имеет минус в виду того, что он является очень энергозатратным и требует сложной аппаратуры (для проведения выщелачивания  $\gamma-Al_2O_3$  требуются большие температуры и давление).

Также PGM в утилизированных катализаторах выщелачиваются в соляной кислоте окислителями ( $HNO_3$ ,  $Cl_2$ ,  $NaClO$ ,  $NaClO_3$ ,  $H_2O_2$ ) [129–131]. В выщелоченной системе образующийся хлор предоставляет большой окислительный потенциал и большую концентрацию хлорид ионов. Как в результате, PGM, в основном, в виде хлорокомплексов ( $[PtCl_6]^{2-}$ ,  $[PdCl_4]^{2-}$ ,  $[RhCl_6]^{3-}$ ):



В процессе будет наблюдаться низкий выход PGM. Поэтому предварительная обработка (тонкое измельчение, обжиг, восстановление, выщелачивание под давлением) необходима. Во многих исследованиях [53,132] отмечались различные методы предварительной обработки (окислительный обжиг, восстановительный обжиг, предварительное выщелачивание и т.д.) для выведения органических соединений с поверхности катализатора.

Также металлы платиновой группы выщелачиваются подходящей в данных условиях кислотой или раствором щелочи, такими как царская водка, серная кислота, хлорат натрия, гидроксид натрия и др. [99,101,104,122,133–135]. После выщелачивания металлы концентрируются методами осаждения или жидкостной экстракцией с последующим их очищением.

Метод гидрометаллургии нашёл широкое применение. Тем не менее, низкий процент экстракции (в особенности родия), высокая стоимость реагентов, большое количество токсичных отходов и долгое время выполнения ограничивают дальнейшее его развитие. Что более важно, затруднена переработка металлов платиновой группы при их низком содержании в автокатализаторе [53,99,136].

### Пирометаллургический метод

Пирометаллургические процессы являются одними из главных методов переработки металлов платиновой группы из катализаторных отходов (Рисунок 11) [97,136–139].

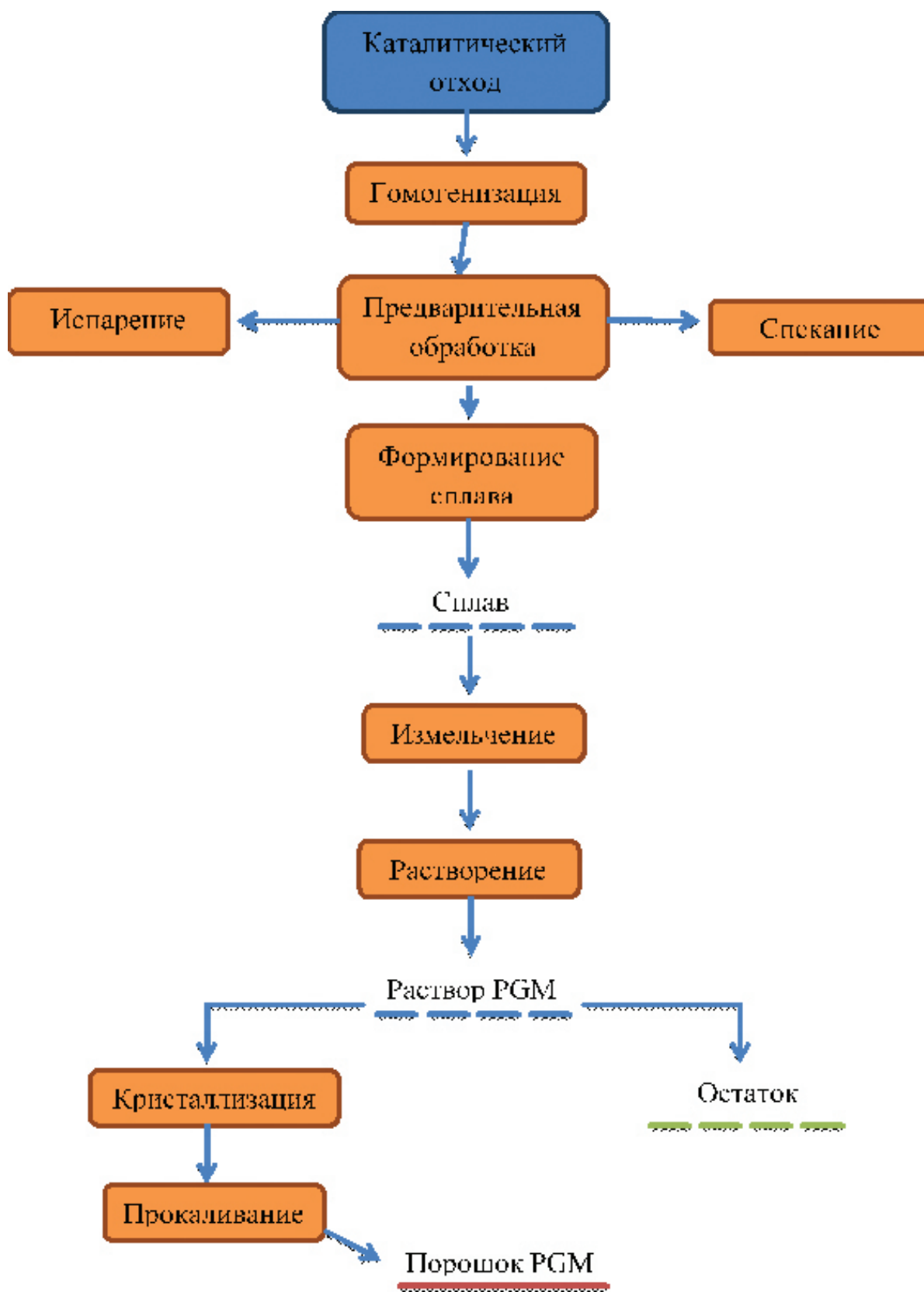


Рисунок 11 – Схема переработки PGM методом пирометаллургии



Они включают в себя процессы плавления и хлорирования. В процессе концентрирования путём плавления катализатор, смешанный с флюсом, вспомогательным металлом и восстановителем, плавится, вследствие чего образуется сплав вспомогательный металл-PGM, далее идёт стадия очистки металлов платиновой группы [140]. При выборе вспомогательного металла взаимная растворимость, точка плавления и химические свойства между вспомогательным металлом и PGM должны быть приняты к сведению. В общем, никель, медь, свинец и железо являются хорошими вспомогательными металлами. Пирометаллургический процесс, включающий в себя дробление, гранулирование, плавку, разделение, является традиционным методом для восстановления PGM из утилизированных катализаторов [138,140].

Метод сбора металлическим свинцом является одним из старейших методов [18]. Он имеет преимущество в виде простоты выполнения, низкой температуры плавления, просто процесса очистки. Однако недостатком является низкий выход родия (70-80%) и выделение вредного для персонала и окружающей среды оксида свинца.

Метод сбора металлической медью [141] подходит для обработки катализатора в электродуговой печи с добавлением флюсов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ), коллектора ( $\text{CuCO}_3$  или  $\text{CuO}$ ) и восстановителя. PGM собираются при низкой температуре и слабой восстановительной атмосфере. Сербский Институт Горного Дела и Metallургии [105] использовал данный метод для восстановления металлов платиновой группы. Процесс совмещал в себе пирометаллургическую обработку и электролитический аффинаж и состоял из дробления, измельчения, гомогенизации, гранулирования, сушки, плавления, электролиза и рафинирования. Предварительно просушенные гранулы были погружены в предварительно расплавленный медный раствор, PGM были собраны в медной металлической фазе, и металлическая медь была переработана в анодную пластинку. Анодная пластинка подвергалась электролитическому процессу, окончательный анодный остаток содержал 20-25% металлов платиновой группы.

Хотя с помощью процесса плавки можно эффективно переработать металлы платиновой группы, применение метода пирометаллургии всё равно остаётся ограниченным. Это происходит вследствие того, что процесс испарения увеличивает стоимость из-за коррозии оборудования. В то же время, использование опасных газов монооксида углерода и хлора может привести к загрязнению атмосферы и даже навредить здоровью персонала [100,102,136].

### *Иные методы переработки катализаторов*

В настоящее время разработаны более экономичные и экологичные методы переработки металлов платиновой группы [102,103,142–144].

В одном из таких методов [54] было установлено, что платина растворяется в водных растворах без токсичных химикатов (Рисунок 12).

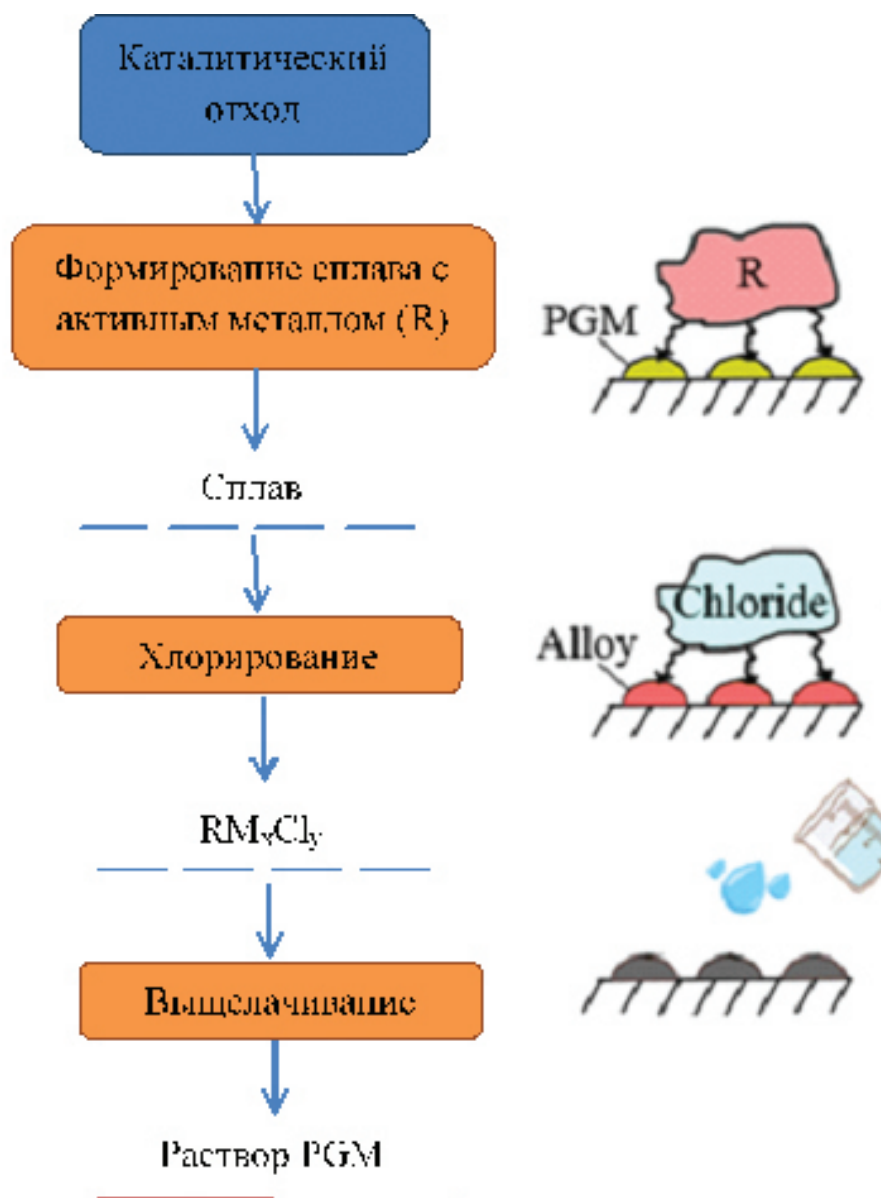


Рисунок 12 – Схема переработки PGM методом [54]

Процесс включает в себя реакцию между металлами платиновой группы и парами Mg с последующим образованием сплавов PGM-Mg. Далее данный сплав подвергается хлорированию при помощи хлоридов металлов (к примеру, хлорида меди). Соединения, содержащие платину, могут быть растворены в растворе HCl без каких-либо окислителей.

Ещё один процесс для переработки PGM [103] включает в себя магнетическое концентрирование металлов платиновой группы прямо из автокатализаторных отходов (Рисунок 13).

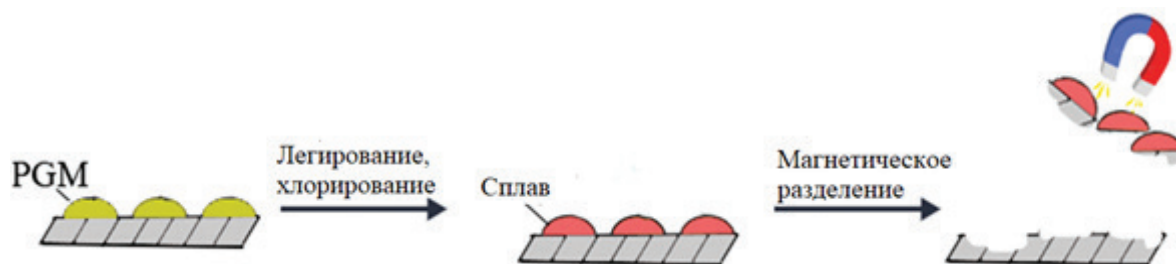


Рисунок 13 – Схема отделения PGM методом магнетического концентрирования

В этом процессе ферромагнитное железо осаждается на PGM частицах при помощи обработки парами хлорида железа через реакцию диспропорционирования:



Таким образом, PGM намагничиваются и далее отделяются от немагнитных материалов, таких как керамическая оболочка автокатализатора [143]. Концентрированные металлы платиновой группы представляют собой большую ценность и имеют намного меньший объём, чем необработанные отходы. Данные процессы могут быть проведены на небольших установках с маленьким затрачиванием энергии и без выделения вредных токсичных веществ [102,103,142,144,145].

Для установления структуры и физико-химических свойств полученных каталитических систем с целью дальнейшего их применения необходимо провести исследование физико-химическими методами.

### 1.1 Физико-химические методы описания катализаторов

Понятие описания характеристик катализаторов, в основном, подразумевает под собой определение их физических и химических свойств, которые отвечают за их эффективность в каталитических процессах с точки зрения их активности и селективности. Существуют различные аналитические методы, при помощи которых определяются свойства твёрдых катализаторов [146–150].

#### Рентгенофазовый анализ (РФА)

Рентгенофазовый (XRD) анализ является очень эффективным и важным методом определения кристаллической структуры образцов, в котором когерентно рассеянные рентгеновские лучи интерферируют между собой, при этом дифракционной решеткой для рентгеновского излучения служит кристаллическая решетка, поскольку межплоскостные расстояния в кристалле сравнимы с длиной волны излучения. Он также используется для характеристики объёмных кристаллических структур и фазового состава. Идентификация фаз в неизвестном образце является основным применением классической рентгеновской порошковой дифрактометрии. Материалы могут быть разделены на 2 фазы: кристаллическая фаза и аморфная фаза. Кристаллические структуры состоят из атомов, расположенных в правильной упорядоченной трехмерной структуре, которая называется кристаллической структурой. РФА активно используется в химической, биохимической, физической, материальной и минералогической отраслях [151–153].

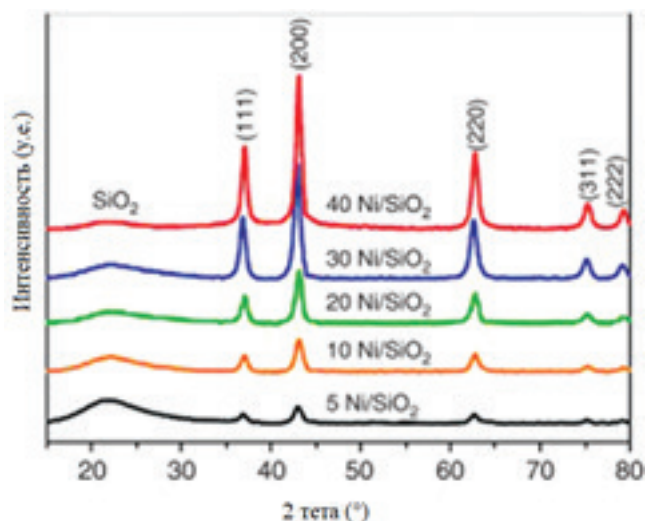


Рисунок 14 – Дифрактограмма Ni/SiO<sub>2</sub> катализатора [154]

В исследовании [155] при помощи физико-химических методов был исследован автокатализатор следующего состава: кордиеритовая оболочка, смешанный оксид Ce-Zr, наночастицы Pd.

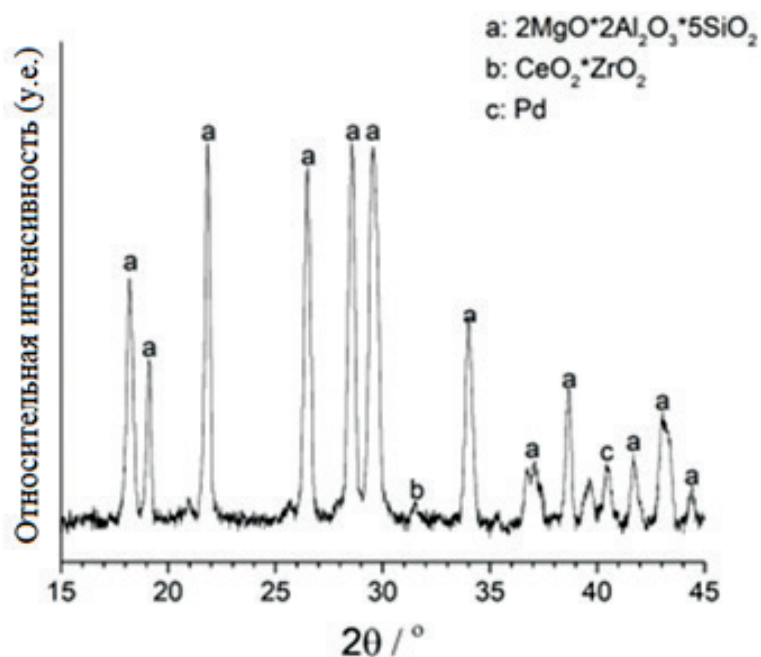


Рисунок 15 – Дифрактограмма утилизированного автокатализатора [155]

Наночастицы можно идентифицировать по их межплоскостному расстоянию, которое зависит от конкретного элемента. Например, расстояние между двумя кристаллографическими плоскостями (111) Pd составляет 2,23 Å, в то время как для (111) Pt оно составляет 2,26 Å. В исследовании наблюдались наночастицы Pd диаметром более 10 нм, в то время как наночастицы Pt неизменно оказывались меньше 5 нм. Отсутствие Pt на дифрактограмме (Рисунок 15) можно объяснить меньшим размером (5 нм против 15 нм) и более низкой концентрацией (0,014% против 0,046%). Хорошо известно, что агломерация наночастиц ускоряется выше их температуры Таммана, которая может быть приближена

к половине точки плавления по шкале абсолютных температур [156]. Температура Тамманна Pt составляет 750 °С, что на 110 °С, чем Pd (640 °С). Автокатализаторы могут достигать 700 °С, что может объяснить больший размер наночастиц Pd.

В исследовании [157] был исследован автокатализатор из ЮАР.

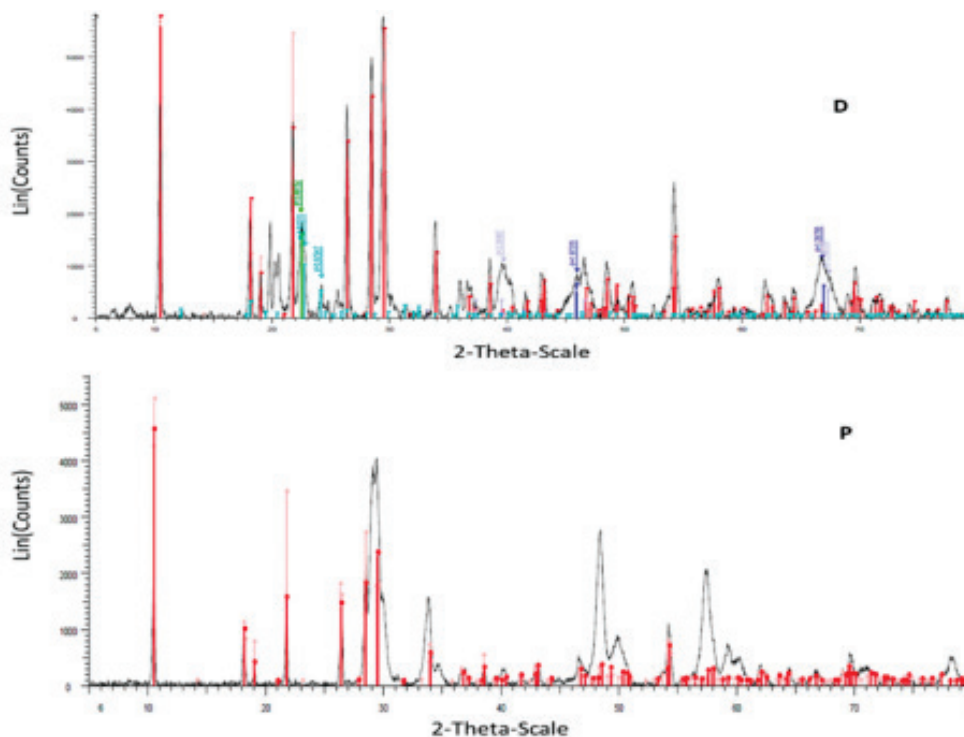


Рисунок 16 – Дифрактограммы утилизированных дизелевого (D) бензинового (P) автокатализаторов, подтверждающие наличие кордиерита [157]

РФА анализ (Рисунок 16) бензинового образца показал 100% характерных отражений кордиерита с орторомбической фазой  $Mg_2(Al_4Si_5O_{18})$ . Дизельный образец показал наличие кордиеритовой фазы в качестве основного компонента (красный), но с незначительным наличием фаз гидрат фосфата алюминия (бирюзовый), оксида алюминия (синий), гамма-оксида алюминия (светло-голубой), силиката алюминия (зеленый). Фазы PGM были бы слишком малы, чтобы их можно было определить с помощью РФА, так как кордиерит является доминирующей фазой, которая перекрывает бы их.

#### *Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)*

Морфологический анализ при помощи сканирующей электронной микроскопии предоставляет информацию о физических взаимосвязях размера, кристалличности и наложения фаз, представленных в образцах. СЭМ – эффективный метод изучения морфологии роста кристаллов. В данном методе происходит сканирование поверхности сфокусированным пучком электронов, вследствие чего происходит получение изображения поверхности высокого разрешения при помощи электронного пучка. Вдобавок, контраст изображений позволяет получить информацию о составе поверхности образца, поскольку разные элементы в образце испускают разное количество характерных электронов [146,158,159].

Оптическая система просвечивающего электронного микроскопа аналогична обычному просвечивающему световому микроскопу. Основная информация, которую

можно получить при помощи ПЭМ, это текстура поверхности и морфологические свойства, такие как форма и размер частиц. Для порошковых образцов, таких как катализаторы, размер порошка уменьшается путем измельчения до очень мелкого размера, пока толщина частиц не станет достаточно малой, чтобы обеспечить пропускание электронов. Затем эти мелкие частицы суспендируют в летучем растворителе, таком как изопропанол. Каплю этой суспензии частиц помещают на тонкую углеродную фольгу, поддерживаемую сеткой микроскопа. После испарения растворителей частицы порошка готовы для измерения их размера [146,160,161].

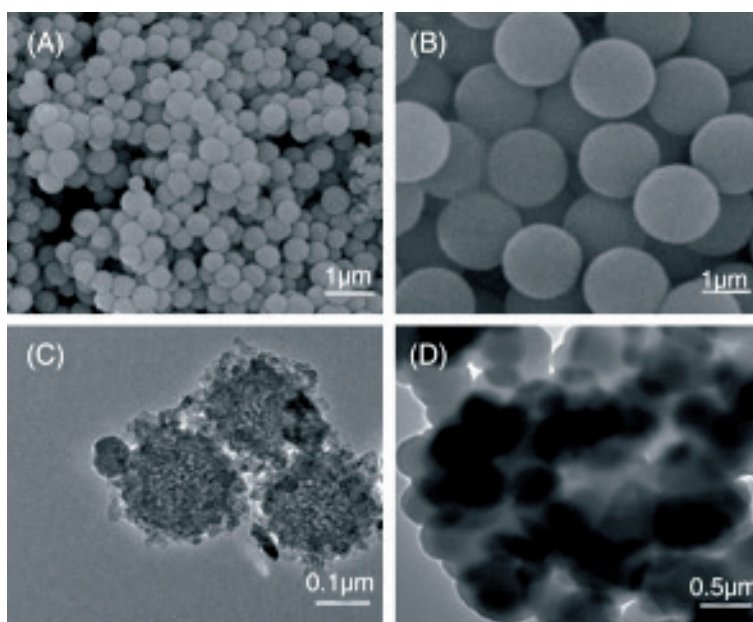


Рисунок 17 – СЭМ и ПЭМ изображения  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (A,C) и  $\text{SiO}_2$  (B,D) [162]

В исследовании [155] рисунок показывает морфологию автокатализатора. Темно-черные сферические частицы нанесены на кордиерит, присутствующий в виде светлого материала (Рисунок 18А). ПЭМ исследование указывает на то, что присутствует 2 различных типа наночастиц (Рисунок 18В и 18С).

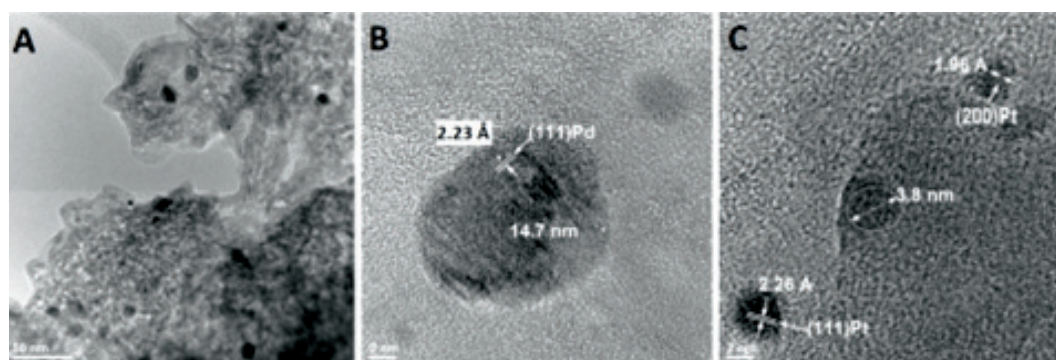


Рисунок 18 – Микроснимки ПЭМ утилизированного автокатализатора [155]

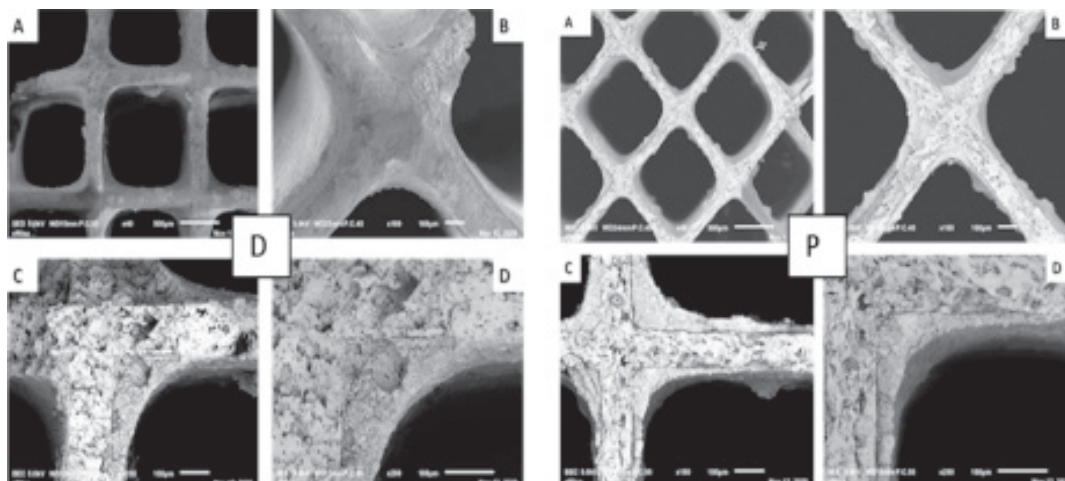


Рисунок 19 – Микроснимки СЭМ утилизированных дизельного (D) и бензинового (P) автокатализаторов при различном увеличении [157]

В исследовании [157] методом СЭМ была изучена морфология обоих автокатализаторов (Рисунок 19). При помощи СЭМ было подтверждено наличие PGM с сотообразной кордиеритовой оболочкой типа  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ . Морфология указывает на единое тело, обладающее множественными параллельными каналами, с каталитически активным материалом, осажденным вдоль стенок каналов [157,163].

#### Метод Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) (теория полимолекулярной адсорбции)

БЭТ – важный аналитический метод, который объясняет физическую адсорбцию молекул газа на твердой поверхности и измеряет площадь поверхности и распределение пор по размерам материала. Теория БЭТ применима к системам многослойной адсорбции и обычно использует газы, которые химически не реагируют с поверхностями материалов, в качестве адсорбатов для количественного определения удельной площади поверхности, тогда как стандартный анализ БЭТ чаще всего проводится при температуре кипения  $\text{N}_2$  (77 К). Определение площади поверхности и распределения пор катализаторов важно для понимания возможной степени рассеивания активных металлов [146,164].

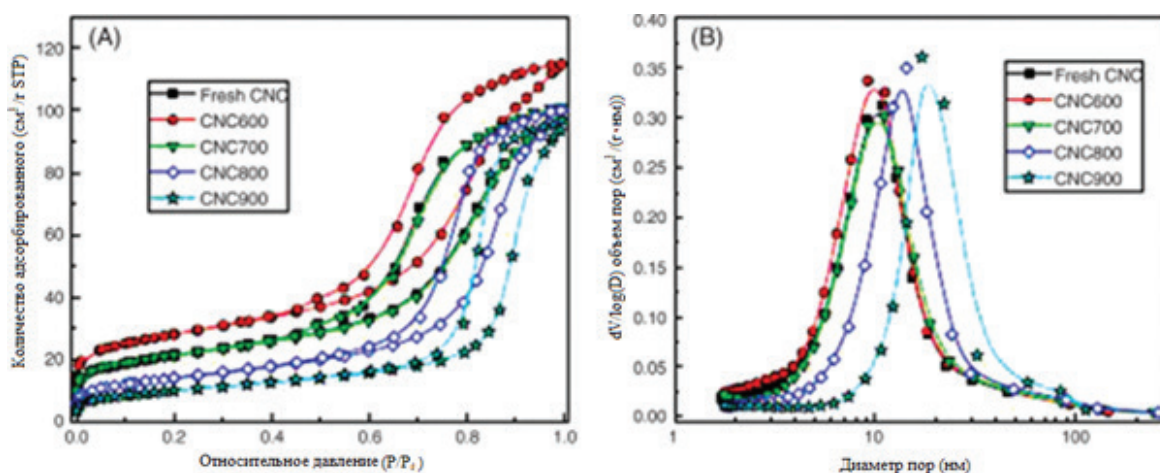


Рисунок 20 – Изотермическая кривая адсорбции-десорбции  $\text{N}_2$  (A) и диаграмма распределения пор по размерам (B) катализатора на основе Ni [165]

### Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS) является одним из основных методов для определения характеристик поверхности, а также используется для понимания химического состава поверхности материала. При помощи РФЭС можно определить элементный состав, эмпирическую формулу, химическое состояние и электронное состояние элементов в материале. Основной механизм, лежащий в основе прибора РФЭС, заключается в том, что фотоны определенной энергии используются для возбуждения электронных состояний атомов на поверхности образца. РФЭС способен обнаруживать разницу в химическом состоянии между образцами [146,166].

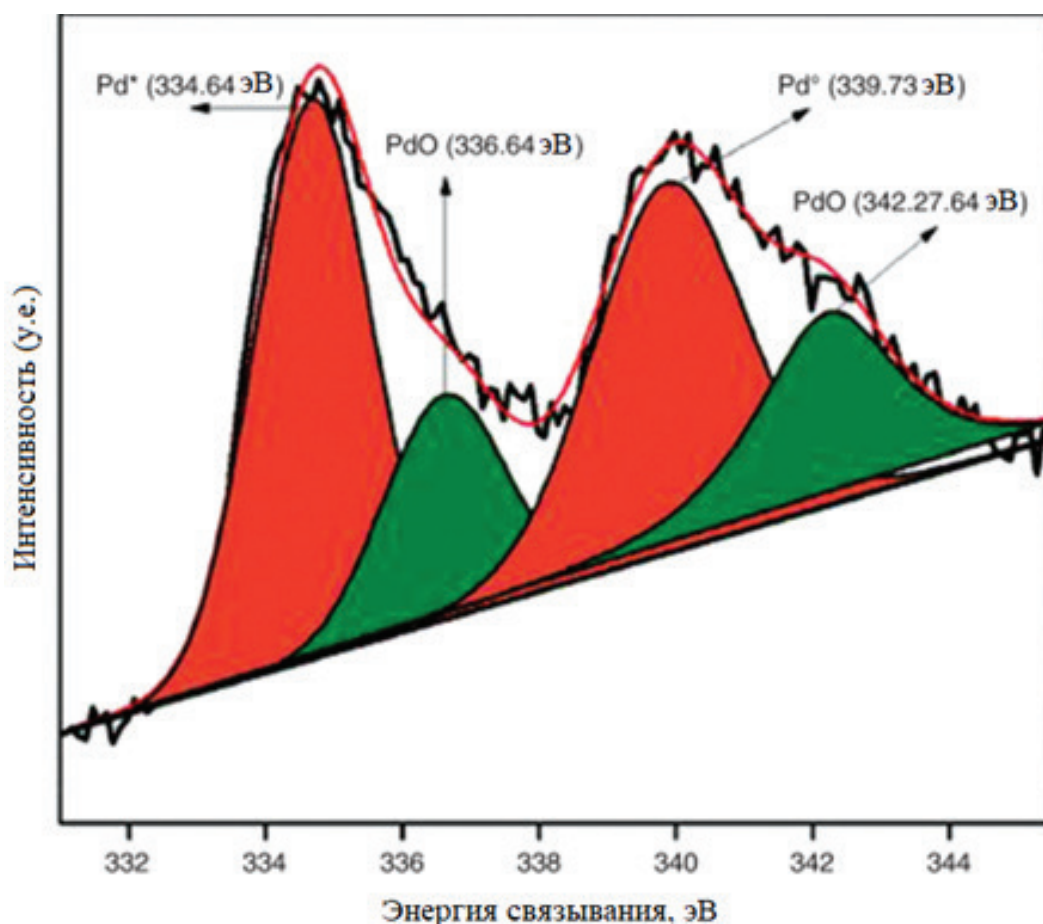


Рисунок 21 – РФЭС спектр Pd/f-SiO<sub>2</sub> катализатора [167]

### ИК-Фурье спектроскопия

ИК-Фурье спектры образцов могут быть записаны в условиях окружающей среды с использованием метода KBr или порошкового метода с разрешением 4 см<sup>-1</sup> в диапазоне 4000-400 см<sup>-1</sup>, усредненный по 100/200 сканирований. ИК-Фурье спектроскопия - это колебательная спектроскопия, и она основана на явлении поглощения инфракрасного излучения молекулярными колебаниями, которые определяют молекулярную структуру образцов. Могут быть проанализированы как неорганические, так и органические материалы. Область гетерогенного катализа имеет огромное применение в ИК-спектроскопии, например, для идентификации функциональных групп, изучения молекулярной структуры катализаторов [146,168].



## Вывод

В результате изучения материала был сделан ряд выводов. Выяснено, что металлы платиновой группы представляют интерес для различных отраслей промышленности.

Обогащение руд PGM и извлечение из них металлов являются трудоемкими процессами, поэтому существует спрос на разработку и усовершенствование методов получения каталитических систем посредством переработки каталитических отходов, в том числе автокатализаторов.

Существует множество методов переработки автокатализаторов. Самые известные из них - гидрометаллургические и пирометаллургические.

В гидрометаллургическом процессе сначала необходимо провести предварительную обработку каталитических отходов для удаления органических остатков. Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы могут быть обработаны посредством растворения в кислоте или щелочи благодаря амфотерным свойствам Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Мелкоизмельченный катализатор растворяется в серной кислоте, таким образом, Pt и Pd концентрируются в выщелоченном остатке. Некоторое количество из растворенных PGM может быть восстановлено процессом цементации используя алюминиевый порошок в качестве восстанавливающего реагента. Метод гидрометаллургии нашёл широкое применение. Тем не менее, низкий процент экстракции (в особенности родия), высокая стоимость реагентов, большое количество токсичных отходов и долгое время выполнения ограничивают дальнейшее его развитие.

Пирометаллургические методы включают в себя процессы плавления и хлорирования. В процессе концентрирования путём плавления катализатор, смешанный с флюсом, вспомогательным металлом и восстановителем, плавится, вследствие чего образуется сплав вспомогательный металл-PGM, далее идёт стадия очистки металлов платиновой группы. Хотя с помощью процесса плавки можно эффективно переработать металлы платиновой группы, применение метода пирометаллургии всё равно остаётся ограниченным. Это происходит вследствие того, что процесс испарения увеличивает стоимость из-за коррозии оборудования. В то же время, использование опасных газов монооксида углерода и хлора может приводить к загрязнению.

Вследствие всего вышесказанного разрабатываются и совершенствуются более универсальные, экологичные и менее энергозатратные методы.

Одним из таких методов является магнетическое концентрирование металлов платиновой группы прямо из автокатализаторных отходов. В этом процессе ферромагнитное железо осаждается на PGM частицах при помощи обработки парами хлорида железа (II). Таким образом, PGM намагничиваются и далее отделяются от немагнитных материалов. Метод является эффективным и перспективным, так как он может быть проведен на небольшой установке с маленьким затрачиванием энергии и без выделения вредных токсичных веществ.

Полученные каталитические системы возможно применить в различных отраслях промышленности, в том числе химической промышленности, энергоотрасли, нефтеотрасли, ювелирном деле и медицине.

## Список литературы

- 1 Hughes A.E., Haque N., Northey S.A., Giddey S. Platinum group metals: A review of resources, production and usage with a focus on catalysts // Resources. - 2021. - Vol. 10. № 9. - P. 1–40. <https://doi.org/10.3390/resources10090093>.
- 2 Gervilla F., García-Guinea J., Capitán-Vallvey L.F. Platina in the 18th century: Mineralogy of the crude concentrate used in the first modern attempts at refining platinum // Mineralogical Magazine. - 2020. - Vol. 84. № 2. - P. 289–299. <https://doi.org/10.1180/mgm.2020.3>.
- 3 Обзор рынка металлов платиновой группы. Евразийский Банк Развития, - 2019. - 28 p.

4 Somorjai G.A., Davis S.M. Surface Science Studies of Catalysed Reactions on Platinum Surfaces. // *Platinum Metals Review*. - 1983. - Vol. 27. № 2. - P. 54–65.

5 Rahman M.M., Inaba K., Batnyagt G., Saikawa M., Kato Y., Awata R., Delgertsetsega B., Kaneta Y., Higashi K., Uruga T., Iwasawa Y., Ui K., Takeguchi T. Synthesis of catalysts with fine platinum particles supported by high-surface-area activated carbons and optimization of their catalytic activities for polymer electrolyte fuel cells // *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry, - 2021. - Vol. 11. № 33. - P. 20601–20611. <https://doi.org/10.1039/d1ra02156g>.

6 Dey S., Dhal G.C. Property and structure of various platinum catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidations // *MATERIALS TODAY CHEMISTRY*. - 2020. - Vol. 16. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.100228>.

7 Vershinin N.N., Bakaev V.A., Berestenko V.I., Efimov O.N., Kurkin E.N., Kabachkov E.N. Synthesis and properties of a platinum catalyst supported on plasma chemical silicon carbide // *High Energy Chemistry*. - 2017. - Vol. 51. № 1. - P. 46–50. <https://doi.org/10.1134/S0018143916060199>.

8 Palma V., Ruocco C., Cortese M., Renda S., Meloni E., Festa G., Martino M. Platinum based catalysts in the water gas shift reaction: Recent advances // *Metals*. - 2020. - Vol. 10. № 7. - P. 1–74. <https://doi.org/10.3390/met10070866>.

9 Zhang C., Shen X., Pan Y., Peng Z. A review of Pt-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction // *Frontiers in Energy*. - 2017. - Vol. 11. № 3. - P. 268–285. <https://doi.org/10.1007/s11708-017-0466-6>.

10 ElGuindy M. Platinum Group Metals: Alloying, Properties, and Applications // *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. - 2001. - P. 7117–7121. <https://doi.org/10.1016/b0-08-043152-6/01260-2>.

11 Palacios M.A., Gómez M.M., Moldovan M., Morrison G., Rauch S., McLeod C., Ma R., Laserna J., Lucena P., Caroli S., Alimonti A., Petrucci F., Bocca B., Schramel P., Lustig S., Zischka M., Wass U., Stenbom B., Luna M., Saenz J.C., Santamaría J., Torrens J.M. Platinum-group elements: Quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces // *Science of the Total Environment*. - 2000. - Vol. 257. № 1. - P. 1–15. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00464-2](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00464-2).

12 Golunski S., Rajaram R., Hodge N., Hutchings G.J., Kiely C.J. Low-temperature redox activity in co-precipitated catalysts: A comparison between gold and platinum-group metals // *Catalysis Today*. - 2002. - Vol. 72. № 1–2. - P. 107–113. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00484-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00484-9).

13 Patil B.S., Cherkasov N., Srinath N.V., Lang J., Ibhaddon A.O., Wang Q., Hessel V. The role of heterogeneous catalysts in the plasma-catalytic ammonia synthesis // *Catalysis Today*. Elsevier, - 2021. - Vol. 362, № November 2019. - P. 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.074>.

14 Li Z.F., Wang Y., Botte G.G. Revisiting the electrochemical oxidation of ammonia on carbon-supported metal nanoparticle catalysts // *Electrochimica Acta*. Elsevier Ltd, - 2017. - Vol. 228. - P. 351–360. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.020>.

15 Kobayashi K., Atsumi R., Manaka Y., Matsumoto H., Nanba T. Effect of the TiO<sub>2</sub> crystal structure on the activity of TiO<sub>2</sub>-supported platinum catalysts for ammonia synthesis: Via the NO-CO-H<sub>2</sub>O reaction // *Catalysis Science and Technology*. Royal Society of Chemistry, - 2019. - Vol. 9. № 11. - P. 2898–2905. <https://doi.org/10.1039/c9cy00061e>.

16 Slavinskaya E.M., Kibis L.S., Stonkus O.A., Svintsitskiy D.A., Stadnichenko A.I., Fedorova E.A., Romanenko A. V., Marchuk V., Doronkin D.E., Boronin A.I. The Effects of Platinum Dispersion and Pt State on Catalytic Properties of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in NH<sub>3</sub> Oxidation // *ChemCatChem*. - 2021. - Vol. 13. № 1. - P. 313–327. <https://doi.org/10.1002/cctc.202001320>.

17 Karim S., Ting Y.P. Recycling pathways for platinum group metals from spent automotive catalyst: A review on conventional approaches and bio-processes // *Resources, Conservation and Recycling*. Elsevier B.V., - 2021. - Vol. 170. № April. - P. 105588. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105588>.

18 Benson M., Bennett C.R., Harry J.E., Patel M.K., Cross M. The recovery mechanism of platinum group metals from catalytic converters in spent automotive exhaust systems // *Resources, Conservation and Recycling*. - 2000. - Vol. 31. № 1. - P. 1–7. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(00\)00062-8](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(00)00062-8).

19 Stephen A.J., Rees N. V., Mikheenko I., Macaskie L.E. Platinum and palladium bio-synthesized nanoparticles as sustainable fuel cell catalysts // *Frontiers in Energy Research*. - 2019. - Vol. 7. № JUL. - P. 1–13. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00066>.

20 Parrondo J., Han T., Niangar E., Wang C., Dale N., Adjemian K., Ramani V. Platinum supported on titanium-ruthenium oxide is a remarkably stable electrocatalyst for hydrogen fuel cell vehicles // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. - 2014. - Vol. 111. № 1. - P. 45–50. <https://doi.org/10.1073/pnas.1319663111>.

21 Xue Y., Shi L., Liu X., Fang J., Wang X., Setzler B.P., Zhu W., Yan Y., Zhuang Z. A highly-active, stable and low-cost platinum-free anode catalyst based on RuNi for hydroxide exchange membrane fuel

cells // *Nature Communications*. Springer US, - 2020. - Vol. 11. № 1. - P. 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19413-5>.

22 Daş E., Alkan Gürsel S., Bayrakçeken Yurtcan A. Pt-alloy decorated graphene as an efficient electrocatalyst for PEM fuel cell reactions // *Journal of Supercritical Fluids*. - 2020. - Vol. 165. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104962>.

23 Matthey J. PGM market report // PGM market report May 2022. - 2022. № May. - P. 1–48.

24 Schubert M.M., Kahlich M.J., Feldmeyer G., Hüttner M., Hackenberg S., Gasteiger H.A., Behm R.J. Bimetallic PtSn catalyst for selective CO oxidation in H<sub>2</sub>-rich gases at low temperatures // *Physical Chemistry Chemical Physics*. - 2001. - Vol. 3, № 6. - P. 1123–1131. <https://doi.org/10.1039/b008062o>.

25 Son I.H., Lane A.M., Johnson D.T. The study of the deactivation of water-pretreated Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for low-temperature selective CO oxidation in hydrogen // *Journal of Power Sources*. - 2003. - Vol. 124. № 2. - P. 415–419. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00807-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00807-3).

26 Kareem A., Chand S., Mishra I.M. Disproportionation of Toluene to Produce Benzene and p-Xylene - A Review // *Journal of Scientific and Industrial Research*. - 2001. - Vol. 60. № 4. - P. 319–327.

27 Pujadó P.R., Rabó J.A., Antos G.J., Gembicki S.A. Industrial catalytic applications of molecular sieves // *Catalysis Today*. - 1992. - Vol. 13. № 1. - P. 113–141. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(92\)80191-O](https://doi.org/10.1016/0920-5861(92)80191-O).

28 Guisnet M., Gnep N.S., Morin S. Mechanisms of xylene isomerization over acidic solid catalysts // *Microporous and Mesoporous Materials*. - 2000. - Vol. 35–36. - P. 47–59. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00207-3](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00207-3).

29 Janssen F.J. Environmental Catalysis - Stationary Sources // *Environmental Catalysis*. - 2008. - P. 119–179. <https://doi.org/10.1002/9783527619412.ch2>.

30 Asakura H., Kirihara M., Fujita K., Hosokawa S., Kikkawa S., Teramura K., Tanaka T. Fe-Modified CuNi Alloy Catalyst as a Nonprecious Metal Catalyst for Three-Way Catalysis // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. - 2020. - Vol. 59. № 45. - P. 19907–19917. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03389>.

31 Hirakawa T., Shimokawa Y., Tokuzumi W., Sato T., Tsushida M., Yoshida H., Ohyama J., Machida M. Multicomponent 3d Transition-Metal Nanoparticles as Catalysts Free of Pd, Pt, or Rh for Automotive Three-Way Catalytic Converters // *ACS Applied Nano Materials*. - 2020. - Vol. 3. № 9. - P. 9097–9107. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c01769>.

32 Waclawek S., Padil V.V.T., Černík M. Major Advances and Challenges in Heterogeneous Catalysis for Environmental Applications: A Review // *Ecological Chemistry and Engineering S*. - 2018. - Vol. 25. № 1. - P. 9–34. <https://doi.org/10.1515/eces-2018-0001>.

33 Gelles T., Krishnamurthy A., Adebayo B., Rownaghi A., Rezaei F. Abatement of gaseous volatile organic compounds: A material perspective // *Catalysis Today*. Elsevier, - 2020. - Vol. 350. № March. - P. 3–18. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.017>.

34 He C., Cheng J., Zhang X., Douthwaite M., Pattison S., Hao Z. Recent Advances in the Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review Based on Pollutant Sorts and Sources: review-article // *Chemical Reviews*. American Chemical Society, - 2019. - Vol. 119. № 7. - P. 4471–4568. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00408>.

35 Chen S., Chen J., Gieleciak R., Fairbridge C. Reactivity characteristics of Pt-encapsulated zeolite catalysts for hydrogenation and hydrodesulfurization // *Applied Catalysis A: General*. Elsevier B.V., - 2012. - Vol. 415–416. - P. 70–79. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.12.005>.

36 Ahmedzeki N.S., Al-Tabbakh B.A. Catalytic Reforming of Iraqi Naphtha over Pt-Ti / HY Zeolite Catalyst // *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*. - 2016. - Vol. 17. № 3. - P. 45–56.

37 Böck R. Use and demand of palladium for the industry // *Palladium Emissions in the Environment: Analytical Methods, Environmental Assessment and Health Effects*. - 2006. № Gaida 1996. - P. 39–51. [https://doi.org/10.1007/3-540-29220-9\\_3](https://doi.org/10.1007/3-540-29220-9_3).

38 Ichihashi H., Sato H. The development of new heterogeneous catalytic processes for the production of ε-caprolactam // *Applied Catalysis A: General*. - 2001. - Vol. 221. № 1–2. - P. 359–366. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00887-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00887-0).

39 Monflier E., Bourdauducq P., Couturier J.L., Kervennal J., Mortreux A. Palladium catalyzed telomerization of butadiene with water in a two phase system: drastic effect of the amine structure on the rate and selectivity // *Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical*. - 1995. - Vol. 97. № 1. - P. 29–33. [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(94\)00072-7](https://doi.org/10.1016/1381-1169(94)00072-7).

40 Neri G., Musolino M.G., Milone C., Pietropaolo D., Galvagno S. Particle size effect in the catalytic hydrogenation of 2,4-dinitrotoluene over Pd/C catalysts // *Applied Catalysis A: General*. - 2001. - Vol. 208. № 1–2. - P. 307–316. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00717-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00717-1).

- 41 Thompson S.T., Papageorgopoulos D. Platinum group metal-free catalysts boost cost competitiveness of fuel cell vehicles // *Nature Catalysis*. Springer US, - 2019. - Vol. 2, № 7. - P. 558–561. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0291-x>.
- 42 Hagen J., Santen V. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*. 3rd ed. WILEY-VCH, - 2015. - 628 p.
- 43 Hung C. Catalytic wet oxidation of ammonia solution with platinum-palladium-rhodium composite oxide catalyst CATALYTIC WET OXIDATION OF AMMONIA SOLUTION WITH PLATINUM-PALLADIUM-RHODIUM COMPOSITE OXIDE CATALYST // *J. Environ. Eng. Manage.* - 2008. - Vol. 18, № 2. - P. 85–91.
- 44 Ohkuma T., Ooka H., Ikariya T., Noyori R. Preferential Hydrogenation of Aldehydes and Ketones // *Journal of the American Chemical Society*. - 1995. - Vol. 117, № 41. - P. 10417–10418. <https://doi.org/10.1021/ja00146a041>.
- 45 Hofer R. In Kaisten, syngenta operates the world's largest plant in which an enantioselective catalytic hydrogenation is performed. How did this come about? // *Chimia*. - 2005. - Vol. 59, № 1–2. - P. 10–12. <https://doi.org/10.2533/000942905777677000>.
- 46 Lakshmi Kantam M., Kishore R., Yadav J., Bhargava S.K., Jones L.A., Venugopal A. Hydrogenation for Fine Chemical Synthesis: Status and Future Perspectives // *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*. Elsevier Inc., - 2016. - 427–462 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801457-8.00010-0>.
- 47 Cowley A., Woodward B. A healthy future: Platinum in medical applications platinum group metals enhance the quality of life of the global population // *Platinum Metals Review*. - 2011. - Vol. 55, № 2. - P. 98–107. <https://doi.org/10.1595/147106711X566816>.
- 48 Rudawska A. Epoxy adhesives // *Handbook of Adhesive Technology, Third Edition*. - 2017. - P. 415–442. <https://doi.org/10.1201/9781315120942>.
- 49 Van Leeuwen P.W.N.M., Clément N.D., Tschan M.J.L. New processes for the selective production of 1-octene // *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V., - 2011. - Vol. 255, № 13–14. - P. 1499–1517. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.10.009>.
- 50 Antos G.J., Aitani A.M. *Catalytic Naphtha Reforming*. 1st ed. Marcel Dekker, - 2004. - 595 p.
- 51 Urlukov A.S., Uskov S.I., Sobyenin V.A., Snytnikov P.V., Potemkin D.I. Ethane formation via catalytic low-temperature steam reforming of C<sub>3</sub>-alkanes // *Chemical Engineering Journal*. - 2022. - Vol. 446. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136993>.
- 52 Vasile E., Ciocanea A., Ionescu V., Lepadatu I., Diac C., Stamatin S.N. Making precious metals cheap: A sonoelectrochemical – Hydrodynamic cavitation method to recycle platinum group metals from spent automotive catalysts // *Ultrasonics Sonochemistry*. Elsevier B.V., - 2021. - Vol. 72. - P. 105404. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105404>.
- 53 Jimenez De Aberasturi D., Pinedo R., Ruiz De Larramendi I., Ruiz De Larramendi J.I., Rojo T. Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters // *Minerals Engineering*. Elsevier Ltd, - 2011. - Vol. 24, № 6. - P. 505–513. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.12.009>.
- 54 Horike C., Morita K., Okabe T.H. Effective dissolution of platinum by using chloride salts in recovery process // *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. - 2012. - Vol. 43, № 6. - P. 1300–1307. <https://doi.org/10.1007/s11663-012-9746-z>.
- 55 Cuif J.P., Blanchard G., Touret O., Seigneurin A., Marczl M., Quéméré E. (Ce, Zr)O<sub>2</sub> solid solutions for three-way catalysts // *SAE Technical Papers*. - 1997. - Vol. 970463, № 412. <https://doi.org/10.4271/970463>.
- 56 Lucena P., Vadillo J.M., Laserna J.J. Mapping of platinum group metals in automotive exhaust three-way catalysts using laser-induced breakdown spectrometry // *Analytical Chemistry*. - 1999. - Vol. 71, № 19. - P. 4385–4391. <https://doi.org/10.1021/ac9902998>.
- 57 Moldovan M., Gómez M.M., Palacios M.A. Determination of platinum, rhodium and palladium in car exhaust fumes // *Journal of analytical atomic spectrometry*. - 1999. - Vol. 14, № 8. - P. 1163–1169. <https://doi.org/10.1039/a901516g>.
- 58 Sahu P., Jena M.S., Mandre N.R., Venugopal R. Platinum Group Elements Mineralogy, Beneficiation, and Extraction Practices—An Overview // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. Taylor & Francis, - 2021. - Vol. 42, № 8. - P. 521–534. <https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1795848>.
- 59 Tatarnikov A. V., Sokolskaya I., Shneerson Y.M., Lapin A.Y., Goncharov P.M. Treatment of platinum flotation products // *Platinum Metals Review*. - 2004. - Vol. 48, № 3. - P. 125–132. <https://doi.org/10.1595/147106704X1667>.
- 60 Xiao Z., Laplante A.R. Characterizing and recovering the platinum group minerals - A review // *Minerals Engineering*. - 2004. - Vol. 17, № 9–10. - P. 961–979. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.04.001>.
- 61 Bulatovic S.M. Flotation of Platinum Group Metal Ores // *Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice*. - 2010. - P. 19–45. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-53082-0.00018-4>.

- 62 Jena M.S., Mohanty J.K., Sahu P., Venugopal R., Mandre N.R. Characterization and Pre-concentration of Low Grade PGE Ores of Boula Area, Odisha using Gravity Concentration Methods // Transactions of the Indian Institute of Metals. Springer India, - 2017. - Vol. 70, № 2. - P. 287–302. <https://doi.org/10.1007/s12666-016-0998-1>.
- 63 Maksimainen T., Luukkanen S., Mörsky P., Kalapudas R. The effect of grinding environment on flotation of sulphide poor PGE ores // Minerals Engineering. Elsevier Ltd, - 2010. - Vol. 23, № 11–13. - P. 908–914. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.03.001>.
- 64 Moimane T.M., Corin K.C., Wiese J.G. Investigation of the interactive effects of the reagent suite in froth flotation of a Merensky ore // Minerals Engineering. Elsevier Ltd, - 2016. - Vol. 96–97. - P. 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.03.008>.
- 65 Song Z.G., Corin K.C., Wiese J.G., O'Connor C.T. Effect of different grinding media composition on the flotation of a PGM ore // Minerals Engineering. - 2018. - Vol. 124, № May. - P. 74–76. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.05.014>.
- 66 Wiese J., Harris P., Bradshaw D. The effect of the reagent suite on froth stability in laboratory scale batch flotation tests // Minerals Engineering. Elsevier Ltd, - 2011. - Vol. 24, № 9. - P. 995–1003. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.04.011>.
- 67 Grammatikopoulos T.A., Kapsiotis A., Zaccarini F., Tsikouras B., Hatzipanagiotou K., Garuti G. Investigation of platinum-group minerals (PGM) from Pindos chromitites (Greece) using hydroseparation concentrates // Minerals Engineering. - 2007. - Vol. 20, № 12. - P. 1170–1178.
- 68 Cabri L.J., Consulting C. Relationship of mineralogy to the recovery of platinum-group elements from ores. - 1981. - Vol. 23, № January. - P. 233–252.
- 69 Haldar S.K. Mineral exploration principles and applications: Mineral processing // Elsevier. - 2013. - P. 223–250. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-416005-7.00001-5>.
- 70 Xiao Z., Laplante A.R., Finch J.A. Quantifying the content of gravity recoverable platinum group minerals in ore samples // Minerals Engineering. Elsevier Ltd, - 2009. - Vol. 22, № 3. - P. 304–310. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.08.009>.
- 71 Zhou Z., Zhang D. Heavy mineral separation for platinum group minerals in platinum-bearing chromite deposits // Acta Geologica Sinica. - 1975. - Vol. 2. - P. 187–193.
- 72 Vermaak C.F., Hendriks L.P. A review of the mineralogy of the Merensky Reef, with specific reference to new data on the precious metal mineralogy // Economic Geology. - 1976. - Vol. 71, № 7. - P. 1244–1269. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.71.7.1244>.
- 73 Cole S., Ferron C.J. A review of the beneficiation and extractive metallurgy of the platinum-group elements, highlighting recent process innovations. - 2002. - Vol. 54, № 4. - P. 811–844.
- 74 Knauf V. V., Kozyrev S.M. Knelson's concentrator: Extraction evaluation [Electronic resource]. - 2002.
- 75 Kozlov A.P., Chanturiya V.A. Technology opportunities to develop large-volume platinum ore deposits in dunite of zoned mafic-ultramafic complexes // International Journal of Mineral Processing. Elsevier B.V., - 2014. - Vol. 126. - P. 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.11.015>.
- 76 Nel E., Theron J., Martin C., Raabe H. PGM Ore Processing at Impala's UG-2 Concentrator in Rustenburg, South Africa. // Sgs Minerals Services. - 2004. - P. 1–11.
- 77 Kozyrev S.M., Komarova M.Z., Emelina L.N., Olesnkevich O.I., Yakovleva O.A., Lyalinov D. V., Maximov V.I. The mineralogy and behaviour of PGM during processing of the Noril'sk-Talnakh PGE–Cu–Ni ores. - 2002. - Vol. 54. - P. 757–773.
- 78 Shackleton N.J., Malysiak V., O'Connor C.T. Surface characteristics and flotation behaviour of platinum and palladium arsenides // International Journal of Mineral Processing. - 2007. - Vol. 85, № 1–3. - P. 25–40. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2007.08.002>.
- 79 Humphries G., Rule C., Wolmarans E. The Development of a Process Flowsheet for the New Anglo Platinum, Pprust North Concentrator, Incorporating HPGR Technology // Autogenous and Semi-autogenous Grinding Technology Conference. - 2006. - P. 94–109.
- 80 Razin L. V. Geologic and genetic features of forsterite dunites and their platinum-group mineralization // Economic Geology. - 1976. - Vol. 71, № 7. - P. 1371–1376. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.71.7.1371>.
- 81 Begizov V.D., Borisenko L. V., Uskov Y.D. Sulfides and natural solid solutions of platinum metals from the ultra basites of the Gusevogorskiy Pluton // Doklady Akademii nauk SSSR. - 1975. - Vol. 225. - P. 1408–1411.
- 82 Martin C.J., McKay N.A. The role of mineralogical studies in optimizing mineral processing at North American Palladium's Lac Des Iles Mil. - 2003.

- 83 Williamson J.E., Savage J.A. The determination of osmiridium in witwatersrand ores // *Journal of South African Institute of Mining and Metallurgy*. - 1965. № January. - P. 343–356.
- 84 Feather C.E. Mineralogy of platinum-group minerals in the Witwatersrand, South Africa // *Economic Geology*. - 1976. - Vol. 71, № 7. - P. 1399–1428. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.71.7.1399>.
- 85 Reimer T.O. Platinoids in auriferous proterozoic conglomerates of South Africa, evaluation of existing data // *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*. - 2004. - Vol. 135. - P. 287–314.
- 86 Tang M., Zhang W.B. A study on the recovery of Pt-Pd and MgO from Yunnan Cu-Ni ore in China // *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. - 2011. - Vol. 120, № 2. - P. 125–131. <https://doi.org/10.1179/037195510X12772935654783>.
- 87 Jones R. An overview of Southern African PGM smelting // *Nickel and Cobalt 2005: Challenges in Extraction and Production, 44th Annual Conference of Metallurgists, Calgary, Alberta, Canada*. - 2005. № 21-24 August. - P. 147–178.
- 88 Chapman N.A., Shackleton N.J., Malysiak V., O'Connor C.T. The effect of using different comminution procedures on the flotation of Platinum-Group Minerals // *Minerals Engineering*. Elsevier Ltd, - 2011. - Vol. 24, № 8. - P. 731–736. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.01.001>.
- 89 Liu J., Long H., Corin K.C., O'Connor C.T. A study of the effect of grinding environment on the flotation of two copper sulphide ores // *Minerals Engineering*. - 2018. - Vol. 122, № March. - P. 339–345. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.03.031>.
- 90 Zheng Z., Greedan J.E. Rare Earth Elements and Materials // *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. - 2003. - Vol. 57. - P. 1–22. <https://doi.org/10.1016/b0-12-227410-5/00653-0>.
- 91 USGS. Platinum Group Metals in August 2022 [Electronic resource] // *Mineral Industry Surveys*. - 2022.
- 92 Mudd G.M., Jowitt S.M., Werner T.T. Global platinum group element resources, reserves and mining – A critical assessment // *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., - 2018. - Vol. 622–623. - P. 614–625. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.350>.
- 93 Hagelüken C. Markets for the catalyst metals platinum, palladium and rhodium // *Metall*. - 2006. - Vol. 60, № 1–2. - P. 31–42.
- 94 Crundwell F.K., Moats M.S., Robinson T.G., Davenport W.G. Extractive metallurgy of copper, nickel, and cobalt // *Journal of the Franklin Institute*. - 2011. - Vol. 272, № 1. - P. 73–74. [https://doi.org/10.1016/0016-0032\(61\)90684-6](https://doi.org/10.1016/0016-0032(61)90684-6).
- 95 Cramer L.A. The extractive metallurgy of South Africa's platinum ores // *Jom*. - 2001. - Vol. 53, № 10. - P. 14–18. <https://doi.org/10.1007/s11837-001-0048-1>.
- 96 Penberthy C.J., Oosthuizen E.J., Merkle R.K.W. The recovery of platinum-group elements from the UG-2 chromitite, Bushveld Complex - A mineralogical perspective // *Mineralogy and Petrology*. - 2000. - Vol. 68, № 1–3. - P. 213–222. <https://doi.org/10.1007/s007100050010>.
- 97 Jha M.K., Lee J.C., Kim M.S., Jeong J., Kim B.S., Kumar V. Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: A review // *Hydrometallurgy*. Elsevier B.V., - 2013. - Vol. 133. - P. 23–32. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.11.012>.
- 98 Kirk-Othmer. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 5th ed. / ed. Seymour R.K., O'Farrelly J.I. - 2006. - 890 p.
- 99 Angelidis T.N., Skouraki E. Preliminary studies of platinum dissolution from a spent industrial catalyst // *Applied Catalysis A: General*. - 1996. - Vol. 142, № 2. - P. 387–395. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00088-9](https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00088-9).
- 100 Nowotny C., Halwachs W., Schügerl K. Recovery of platinum, palladium and rhodium from industrial process leaching solutions by reactive extraction // *Separation and Purification Technology*. - 1997. - Vol. 12, № 2. - P. 135–144. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(97\)00041-5](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(97)00041-5).
- 101 Baghalha M., Khosravian Gh. H., Mortaheb H.R. Kinetics of platinum extraction from spent reforming catalysts in aqua-regia solutions // *Hydrometallurgy*. Elsevier B.V., - 2009. - Vol. 95, № 3–4. - P. 247–253. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.06.003>.
- 102 Taninouchi Y.-K., Okabe T.H. Recovery of Platinum Group Metals from Spent Catalysts Using Iron Chloride Vapor Treatment // *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. - 2018. - Vol. 49, № 4. - P. 1781–1793. <https://doi.org/10.1007/s11663-018-1269-9>.
- 103 Taninouchi Y.-K., Watanabe T., Okabe T.H. Magnetic Concentration of Platinum Group Metals from Catalyst Scraps Using Iron Deposition Pretreatment // *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. - 2017. - Vol. 48, № 4. - P. 2027–2036. <https://doi.org/10.1007/s11663-017-0999-4>.

- 104 Suzuki S., Ogino M., Matsumoto T. Recovery of Platinum Group Metals at Nippon PGM Co., Ltd. // *Journal of MMIJ*. - 2007. - Vol. 123, № 4. - P. 734–736. <https://doi.org/10.2473/journalofmmij.123.734>.
- 105 Liu C., Sun S., Zhu X., Tu G. Metals smelting-collection method for recycling of platinum group metals from waste catalysts: A mini review // *Waste Management and Research*. - 2021. - Vol. 39, № 1. - P. 43–52. <https://doi.org/10.1177/0734242X20969795>.
- 106 Palacios M.A., Moldovan M., Gómez M.M. The automobile catalyst as an important source of PGE in the environment // *Anthropogenic Platinum-Group Element Emissions*. - 2000. - P. 3–14. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-59678-0\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-59678-0_1).
- 107 Fridell E., Amberntsson A., Olsson L., Grant A.W., Skoglundh M. Platinum oxidation and sulphur deactivation in NO<sub>x</sub> storage catalysts // *Topics in Catalysis*. - 2004. - Vol. 30–31, № x. - P. 143–146. <https://doi.org/10.1023/b:toca.0000029742.53316.3c>.
- 108 Cai H., Liu Y.-F., Gong J.-K., E J.-Q., Geng Y.-H., Yu L.-P. Sulfur poisoning mechanism of three way catalytic converter and its grey relational analysis // *Journal of Central South University*. - 2014. - Vol. 21, № 11. - P. 4091–4096. <https://doi.org/10.1007/s11771-014-2402-9>.
- 109 Streber R., Papp C., Lorenz M.P.A., Höfert O., Darlatt E., Bayer A., Denecke R., Steinrück H.-P. SO<sub>2</sub> adsorption and thermal evolution on clean and oxygen precovered Pt(1 1 1) // *Chemical Physics Letters*. - 2010. - Vol. 494, № 4–6. - P. 188–192. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.06.007>.
- 110 Cai H., Liu Y. fei, Gong J. ke, E J. qiang, Geng Y. he, Yu L. ping. Sulfur poisoning mechanism of three way catalytic converter and its grey relational analysis // *Journal of Central South University*. - 2014. - Vol. 21, № 11. - P. 4091–4096. <https://doi.org/10.1007/s11771-014-2402-9>.
- 111 Дарибай А. Названо количество автомобилей в Казахстане // *TengriNews*. - 2022. - P. 1.
- 112 Бюро Нацстатистики: половина автопарка Казахстана - старше 20 лет [Electronic resource] // *Forbes*. - 2022. - P. 1.
- 113 Сколько денег получили казахстанцы от утильбора в 2021 году // *Forbes*. - 2021. - P. 1.
- 114 Zhang L., Song Q., Liu Y., Xu Z. Novel approach for recovery of palladium in spent catalyst from automobile by a capture technology of eutectic copper // *Journal of Cleaner Production*. Elsevier Ltd, - 2019. - Vol. 239. - P. 118093. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118093>.
- 115 Lee J.Y., Rajesh Kumar J., Kim J.S., Park H.K., Yoon H.S. Liquid-liquid extraction/separation of platinum(IV) and rhodium(III) from acidic chloride solutions using tri-iso-octylamine // *Journal of Hazardous Materials*. - 2009. - Vol. 168, № 1. - P. 424–429. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.056>.
- 116 Leopold K., Denzel A., Gruber A., Malle L. Mobility of traffic-related Pd and Pt species in soils evaluated by sequential extraction // *Environmental Pollution*. Elsevier Ltd, - 2018. - Vol. 242. - P. 1119–1127. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.130>.
- 117 Yamada M., Rajiv Gandhi M., Shibayama A. Rapid and selective recovery of palladium from platinum group metals and base metals using a thioamide-modified calix[4]arene extractant in environmentally friendly hydrocarbon fluids // *Scientific Reports*. - 2018. - Vol. 8, № 1. - P. 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-35026-x>.
- 118 Rajiv Gandhi M., Yamada M., Kondo Y., Shibayama A., Hamada F. Selective extraction of Pd(II) ions from automotive catalyst residue in Cl<sup>-</sup> media by O-thiocarbamoyl-functionalized thiacalix[n] arenes // *Hydrometallurgy*. Elsevier B.V., - 2015. - Vol. 151. - P. 133–140. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.11.017>.
- 119 Shin D., Park J., Jeong J., Kim B.S. A biological cyanide production and accumulation system and the recovery of platinum-group metals from spent automotive catalysts by biogenic cyanide // *Hydrometallurgy*. The Authors, - 2015. - Vol. 158. - P. 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.09.021>.
- 120 Karim S., Ting Y.P. Ultrasound-assisted nitric acid pretreatment for enhanced biorecovery of platinum group metals from spent automotive catalyst // *Journal of Cleaner Production*. Elsevier Ltd, - 2020. - Vol. 255. - P. 120199. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120199>.
- 121 Jafarifar D., Daryanavard M.R., Sheibani S. Ultra fast microwave-assisted leaching for recovery of platinum from spent catalyst // *Hydrometallurgy*. - 2005. - Vol. 78, № 3–4. - P. 166–171. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.02.006>.
- 122 Barakat M.A., Mahmoud M.H.H. Recovery of platinum from spent catalyst // *Hydrometallurgy*. - 2004. - Vol. 72, № 3–4. - P. 179–184. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00141-5](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00141-5).
- 123 Matjie R.H., Scurrall M.S., Bunt J. The selective dissolution of alumina, cobalt and platinum from a calcined spent catalyst using different lixiviants // *Minerals Engineering*. - 2005. - Vol. 18, № 8. - P. 801–810. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.01.030>.

124 Schreier G., Edtmaier C. Separation of Ir, Pd and Rh from secondary Pt scrap by precipitation and calcination // *Hydrometallurgy*. - 2003. - Vol. 68, № 1–3. - P. 69–75. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00194-9](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00194-9).

125 Chen S., Shen S., Cheng Y., Wang H., Lv B., Wang F. Effect of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and CO pretreatments on leaching Rh from spent auto-catalysts with acidic sodium chlorate solution // *Hydrometallurgy*. Elsevier B.V., - 2014. - Vol. 144–145. - P. 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.01.018>.

126 Hagelüken C. Recycling of electronic scrap at umicore's integrated metals smelter and refinery // *World of Metallurgy - ERZMETALL*. - 2006. - Vol. 59, № 3. - P. 152–161.

127 Kim M.S., Kim E.Y., Jeong J., Lee J.C., Kim W. Recovery of platinum and palladium from the spent petroleum catalysts by substrate dissolution in sulfuric acid // *Materials Transactions*. - 2010. - Vol. 51, № 10. - P. 1927–1933. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2010218>.

128 Mishra R.K. PGM RECOVERIES BY ATMOSPHERIC AND AUTOCLAVE LEACHING OF ALUMINA BEAD CATALYST. - 1987. - P. 177–195.

129 Marinho R.S., Silva C.N. da, Afonso J.C., Cunha J.W.S.D. da. Recovery of platinum, tin and indium from spent catalysts in chloride medium using strong basic anion exchange resins // *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier B.V., - 2011. - Vol. 192, № 3. - P. 1155–1160. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.021>.

130 Sun P.P., Lee M.S. Separation of Pt from hydrochloric acid leaching solution of spent catalysts by solvent extraction and ion exchange // *Hydrometallurgy*. Elsevier B.V., - 2011. - Vol. 110, № 1–4. - P. 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.09.002>.

131 De Sá Pinheiro A.A., De Lima T.S., Campos P.C., Afonso J.C. Recovery of platinum from spent catalysts in a fluoride-containing medium // *Hydrometallurgy*. - 2004. - Vol. 74, № 1–2. - P. 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.01.001>.

132 Fornalczyk A., Saternus M. Removal of platinum group metals from the used auto catalytic converter // *Metallurgija*. - 2009. - Vol. 48, № 2. - P. 133–136.

133 Lee J.Y., Raju B., Kumar B.N., Kumar J.R., Park H.K., Reddy B.R. Solvent extraction separation and recovery of palladium and platinum from chloride leach liquors of spent automobile catalyst // *Separation and Purification Technology*. Elsevier B.V., - 2010. - Vol. 73, № 2. - P. 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.04.003>.

134 Kirichenko A.S., Seregin A.N., Volkov A.I. Developing a technology for recycling automotive exhaust-gas catalysts // *Metallurgist*. - 2014. - Vol. 58, № 3–4. - P. 250–255. <https://doi.org/10.1007/s11015-014-9897-z>.

135 Marinho R.S., Afonso J.C., da Cunha J.W.S.D. Recovery of platinum from spent catalysts by liquid-liquid extraction in chloride medium // *Journal of Hazardous Materials*. - 2010. - Vol. 179, № 1–3. - P. 488–494. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.029>.

136 Dong H., Zhao J., Chen J., Wu Y., Li B. Recovery of platinum group metals from spent catalysts: A review // *International Journal of Mineral Processing*. Elsevier B.V., - 2015. - Vol. 145. - P. 108–113. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.06.009>.

137 Peng Z., Li Z., Lin X., Tang H., Ye L., Ma Y., Rao M., Zhang Y., Li G., Jiang T. Pyrometallurgical Recovery of Platinum Group Metals from Spent Catalysts // *Jom*. Springer US, - 2017. - Vol. 69, № 9. - P. 1553–1562. <https://doi.org/10.1007/s11837-017-2450-3>.

138 Fornalczyk A., Saternus M. Vapour treatment method against other pyro- and hydrometallurgical processes applied to recover platinum from used auto catalytic converters // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. - 2013. - Vol. 26, № 3. - P. 247–256. <https://doi.org/10.1007/s40195-012-0125-1>.

139 Willner J., Fornalczyk A., Cebulski J., Janiszewski K. Preliminary studies on simultaneous recovery of precious metals from different waste materials by pyrometallurgical method // *Archives of Metallurgy and Materials*. - 2014. - Vol. 59, № 2. - P. 801–804. <https://doi.org/10.2478/amm-2014-0136>.

140 Liu G., Tokumaru A., Owada S. Concentration of PGMs from automobile catalyst by combining surface grinding and quenching // *European Metallurgical Conference, EMC 2013*. - 2013. - P. 235–254.

141 Hoffmann J.E. RECOVERING PLATINUM-GROUP METALS FROM AUTO CATALYSTS. // *Journal of Metals*. - 1988. - Vol. 40, № 6. - P. 40–44.

142 Taninouchi Y.-K., Okabe T.H. Enhanced Dissolution of Platinum Group Metals Using Electroless Iron Deposition Pretreatment // *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. - 2017. - Vol. 48, № 6. - P. 2866–2872. <https://doi.org/10.1007/s11663-017-1087-5>.

143 Taninouchi Y.-K., Watanabe T., Okabe T.H. Recovery of platinum group metals from spent catalysts using electroless nickel plating and magnetic separation // *Materials Transactions*. - 2017. - Vol. 58, № 3. - P. 410–419. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M-M2017801>.

144 Taninouchi Y.-K., Okabe T.H. Effective alloying treatment for platinum using iron chloride vapor // *Materials Transactions*. - 2018. - Vol. 59, № 1. - P. 88–97. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M-M2017844>.



- 145 Ho P.H., Shao J., Yao D., Ilmasani R.F., Salam M.A., Creaser D., Olsson L. The effect of Pt/Pd ratio on the oxidation activity and resistance to sulfur poisoning for Pt-Pd/BEA diesel oxidation catalysts with high siliceous content // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. - 2022. - Vol. 10, № 4. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108217>.
- 146 Dumbre D., Choudhary V.R. Properties of functional solid catalysts and their characterization using various analytical techniques // *Advanced Functional Solid Catalysts for Biomass Valorization*. Elsevier Inc., - 2020. - 77–88 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820236-4.00003-9>.
- 147 Peterson E.J. X-Ray Characterization of Platinum Group Metal Catalysts. - 1978. - P. 156.
- 148 Puderbach H., Pulm H., Kintrup L. Analytical methods for the development and monitoring of catalysts // *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*. - 1989. - Vol. 333, № 7. - P. 768. <https://doi.org/10.1007/BF00476626>.
- 149 Landsberg P.T. Surface analysis methods in materials science // *Materials Research Bulletin*. - 1992. - Vol. 27, № 10. - P. 1264. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(92\)90236-s](https://doi.org/10.1016/0025-5408(92)90236-s).
- 150 Leofanti G., Tozzola G., Padovan M., Petrini G., Bordiga S., Zecchina A. Catalyst characterization: Characterization techniques // *Catalysis Today*. - 1997. - Vol. 34, № 3–4. - P. 307–327. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00056-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00056-9).
- 151 Raval N., Maheshwari R., Kalyane D., Youngren-Ortiz S.R., Chougule M.B., Tekade R.K. Importance of physicochemical characterization of nanoparticles in pharmaceutical product development // *Basic Fundamentals of Drug Delivery*. Elsevier Inc., - 2018. - 369–400 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817909-3.00010-8>.
- 152 Rey C., Combes C., Drouet C., Grossin D., Bertrand G., Soulié J. Bioactive calcium phosphate compounds: Physical chemistry // *Comprehensive Biomaterials II*. - 2017. - Vol. 1. - 244–290 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10171-7>.
- 153 Aldea N., Gluhoi A., Marginean P., Cosma C., Yaning X. Extended X-ray absorption fine structure and X-ray diffraction studies on supported nickel catalysts // *Spectrochimica acta, Part B: Atomic spectroscopy*. - 2000. - Vol. 55, № 7. - P. 997–1008. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(00\)00211-1](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(00)00211-1).
- 154 Malleham B., Sudarsanam P., Venkata Shiva Reddy B., Govinda Rao B., Reddy B.M. Nanostructured Nickel/Silica Catalysts for Continuous Flow Conversion of Levulinic Acid to  $\gamma$ -Valerolactone: research-article // *ACS Omega*. American Chemical Society, - 2018. - Vol. 3, № 12. - P. 16839–16849. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02008>.
- 155 Diac C., Maxim F.I., Tirca R., Ciocanea A., Filip V., Vasile E., Stamatin S.N. Electrochemical recycling of platinum group metals from spent catalytic converters // *Metals*. - 2020. - Vol. 10, № 6. - P. 1–11. <https://doi.org/10.3390/met10060822>.
- 156 Satterfield C.N. Heterogeneous catalysis in practice. 2nd ed. Malabar: Krieger Publishing, - 1996. - Vol. 27, № 2. - 77001 p. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aic.690270223>.
- 157 Moleko-Boyce P., Makelane H., Tshentu Z.R. Recovery of Platinum Group Metals from Leach Solutions of Spent Catalytic Converters Using Custom-Made Resins // *Minerals*. - 2022. - Vol. 12, № 3. <https://doi.org/10.3390/min12030361>.
- 158 Pearce R.B. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis // *Geological Magazine*. Cambridge University Press, - 2003. - Vol. 140, № 6. - P. 728–729. <https://doi.org/10.1017/S0016756803238838>.
- 159 Del Angel P., Hernández-Pichardo M.L., González-Huerta R.G., Palacios-González E., Montoya J.A. Selective deposition of gold onto Pt sites in Pt/C catalysts: Electron microscopy and electrochemical characterization // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2013. - Vol. 38, № 28. - P. 12689–12694. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.10.096>.
- 160 Egerton R.F. Physical principles of electron microscopy // *Materials Today*. Springer New York, NY, - 2005. - Vol. 8, № 12. - 49 p. [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(05\)71290-6](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(05)71290-6).
- 161 Peng D., Wang Y., Lv L., Zhou Z., Wang Y., Lv A., Lin T.W., Xin Z., Zhang B., Qian X. Insight into degradation mechanism of Pd nanoparticles on NCNTs catalyst for ethanol electrooxidation: A combined identical-location transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy study // *Chemical Physics*. Elsevier B.V., - 2021. - Vol. 548, № March. - P. 111244. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2021.111244>.
- 162 Ke P., Zeng D., Wu J., Cui J., Li X., Wang G. Preparation and Characterization of Sulfonated Magnetic SiO<sub>2</sub> Microspheres as the Solid Acid Catalysts for Esterification // *ACS Omega*. - 2019. - Vol. 4, № 26. - P. 22119–22125. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03262>.
- 163 Yakoumis I., Moschovi A., Panou M., Paniais D. Single-Step Hydrometallurgical Method for the Platinum Group Metals Leaching from Commercial Spent Automotive Catalysts // *Journal of Sustainable Metallurgy*. - 2020. - Vol. 6, № 2. - P. 259–268. <https://doi.org/10.1007/s40831-020-00272-9>.

164 Taniike T., Chammingkwan P., Thang V.Q., Funako T., Terano M. Validation of BET specific surface area for heterogeneous Ziegler-Natta catalysts based on  $\alpha$  s-plot // *Applied Catalysis A: General*. Elsevier B.V., - 2012. - Vol. 437–438. - P. 24–27. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.06.006>.

165 Fu P., Zhang A., Luo S., Yi W., Hu S., Zhang Y. Catalytic Steam Reforming of Biomass-Derived Acetic Acid over Two Supported Ni Catalysts for Hydrogen-Rich Syngas Production // *ACS Omega*. - 2019. - Vol. 4, № 8. - P. 13585–13593. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01985>.

166 Siegbahn K. Electron spectroscopy for atoms, molecules and condensed matter - an overview // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. - 1985. - Vol. 36, № 2. - P. 113–129. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(85\)80013-X](https://doi.org/10.1016/0368-2048(85)80013-X).

167 Date N.S., Kondawar S.E., Chikate R.C., Rode C. V. Single-Pot Reductive Rearrangement of Furfural to Cyclopentanone over Silica-Supported Pd Catalysts // *ACS Omega*. - 2018. - Vol. 3, № 8. - P. 9860–9871. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00980>.

168 Bernal H.G., Galletti A.M.R., Garbarino G., Busca G., Finocchio E. NbP catalyst for furfural production: FT IR studies of surface properties // *Applied Catalysis A: General*. Elsevier B.V., - 2015. - Vol. 502. - P. 388–398. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.06.031>.

**M. Kulikov<sup>1</sup>, E. Kopishev\***

*L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan*

### **Review: Extraction of platinum group metals from catalytic converters**

**Abstract.** Platinum group metals (PGM) are widely used in catalytic industry due to their outstanding physical and chemical properties (high-temperature stability, high catalyst activity, high heat resistance, high corrosion resistances). They are used in medical fields, electronics, oil refining, production of ammonia, fuel cells, automotive industry. Catalytic wastes are an important secondary source of metals because recycling of wastes is more economical and ecological way of metals obtaining compared to mining from ores. Spent automotive catalyst is a rich source of platinum group metals [PGM: platinum (Pt), palladium (Pd), and rhodium (Rh)] which contains higher concentrations of PGM than found in natural ores. This review presents the analysis of the recovery methods of platinum group metals from spent catalysts and their advantages and disadvantages. As a result, all methods were analyzed and the most promising (most environmentally friendly and economical) was pointed out.

**Keywords:** platinum group metal (PGM), catalytic converter, spent catalysts, recovery, pyro/hydrometallurgy, magnetic separation.

**М. Куликов, Э. Копишев**

*Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ, Астана, Қазақстан*

### **Шолу: Каталиттік түрлендіргіштерден платина тобындағы металдарды бөліп алу**

**Аңдатпа.** Платина тобындағы металдар (ПТМ) өздерінің тамаша физикалық және химиялық қасиеттеріне (жоғары температура тұрақтылығы, жоғары каталиттік белсенділік, жоғары температураға төзімділік, жоғары коррозияға төзімділік) байланысты каталитикалық өнеркәсіпте кеңінен қолданылады. Олар медицинада, электроникада, мұнай өңдеуде, аммиак өндірісінде, отын элементтерінде, автомобиль өнеркәсібінде қолданылады. Каталиттік қалдықтар металдардың маңызды қайталама көзі болып табылады, өйткені қалдықтарды өңдеу кендерден өндірумен салыстырғанда металдарды алудың үнемді және экологиялық таза тәсілі болып табылады. Қолданылған автомобиль каталитаторы табиғи кендерге қарағанда ПТМ-ның концентрациясы жоғарырақ болатын платина тобындағы металдардың [ПТМ: платина (Pt), палладий (Pd) және родий (Rh)] бай көзі болып табылады. Шолуда пайдаланылған каталитаторлардан платина тобындағы металдарды алу әдістерінің талдауы, олардың артықшылықтары мен кемшіліктері берілген. Нәтижесінде барлық әдістер талданып, ең перспективалылары (ең экологиялық таза және үнемді) анықталды.

**Түйін сөздер:** платина тобының металы (ПТМ), каталиттік түрлендіргіш, пайдаланылған каталитаторлар, бөліп алу, пиро/гидрометаллургия, магниттік сепарация.

**Сведения об авторах:**

*Kulikov M.* – Master Student, Department of Chemistry, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2, Satpayev Str., Astana, Kazakhstan

*Kopishev E.* – PhD in chemistry, Head of Department of Chemistry, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2, Satpayev Str., Astana, Kazakhstan

*Куликов М.* – магистр, кафедра химии, ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, ул. Сатпаева, 2, Астана, Казахстан

*Копишев Э.* – PhD, зав. кафедрой химии, ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, ул. Сатпаева, 2, Астана, Казахстан