

贵金属二次资源回收技术现状及展望

付光强, 范兴祥*, 董海刚, 吴跃东, 刘 杨, 闫君禹, 行卫东, 左 川
(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 贵金属二次资源可以有效的弥补我国贵金属资源不足。贵金属回收技术主要分为富集和提取两个方面。针对贵金属二次资源, 介绍了富集和提取技术及其优缺点, 并对贵金属二次资源回收技术今后的发展做了展望。

关键词: 冶金技术; 贵金属; 二次资源; 富集技术

中图分类号: TF83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)03-0075-07

Recovery Technique and Prospect on Secondary Resources of Precious Metals

FU Guangqiang, FAN Xingxiang*, DONG Haigang, WU Yuedong,
LIU Yang, YAN Junyu, XING Weidong, ZUO Chuan
(State key Laboratory of Advanced Technology of Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Secondary resources of precious metals can make up for the lack of resources of precious metals. Recovering technique on secondary resources of precious metals can be divided into two aspects: enrichment and extraction. The advantages and disadvantages of enrichment and extraction were introduced. And also, the future direction on the development of the recovery technology of precious metal secondary resources is prospected in present.

Key words: metallurgical technology; precious metals; secondary resources; enrichment technique;

贵金属资源不足和技术落后已经成为制约我国贵金属产业可持续发展的瓶颈^[1-2]。在目前探明的贵金属储量中, 主要集中在南非、美国、加拿大、俄罗斯、澳大利亚等国, 尤其是铂族金属矿, 其储量约占世界储量的 99%。我国贵金属储量稀少, 随着一次贵金属矿产资源不断开发利用, 资源严重匮乏。贵金属二次资源种类繁多, 品位较高, 为弥补一次资源的不足创造了条件。

贵金属二次资源^[3]泛指原生资源以外的各种可供利用的资源, 所涉及的领域广泛, 可将贵金属二次资源废料划分为固体废料和液体废料两类。主要回收途径可以分为催化剂废料回收、工业废料回收、电子废料回收、金银首饰及其废料回收等。

贵金属的再生技术与一次矿产资源的提取冶金技术有共性, 如需要先富集, 再溶解, 从溶液中分离和精炼, 最终获得贵金属纯产品^[4-7]。与一次贵金属资源的开发利用相比, 贵金属二次资源由于比较分散、来源广、种类繁多、品位和性质差异大, 现有技术成熟的选矿、火法冶金、湿法冶金等富集方法不能够有效地处理贵金属二次资源, 因此开展贵金属二次资源综合利用的技术研发对缓解我国贵金属资源不足问题有着重要意义。贵金属回收主要包括富集和提取两个方面。本文针对贵金属二次资源, 介绍富集和提取技术及其优缺点, 并指出贵金属二次资源回收技术今后的发展方向。

收稿日期: 2012-07-17

基金项目: 国家重点基础研究发展(973)计划项目(2012CB724201)资助。

第一作者: 付光强, 男, 硕士研究生, 研究方向: 稀贵金属高效富集技术研究。E-mail: fgq19880313@126.com

*通讯作者: 范兴祥, 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 有色冶金新技术研究。E-mail: fanxingxiang@tom.com

1 富集技术

1.1 火法富集技术

火法富集技术是在贵金属二次资源物料中添加一定的捕集剂进行高温熔炼,使贵金属被捕集在贱金属中,再用传统方法加以回收。对固体废料,直接将物料与捕集剂和造渣剂混合熔炼;针对液体废料,可将捕集剂与废液粘结造球,烘干后进行熔炼。火法富集对物料适用范围广,特别适于处理难溶载体和载铂族金属含量非常少的废催化剂。火法富集技术多以铁、铜、铅、镍、铈作捕集剂^[8-12]。

1.1.1 铅捕集

铅是金、银及铂、钯的良好捕集剂,但对于稀有铂族金属捕集则不完全^[3]。用铅作捕集剂,设备为鼓风炉或电炉。在还原气氛中,铅化合物被还原为粗铅,在此过程中捕集贵金属,经过造渣处理,实现粗铅与渣分离。获得的粗铅在灰吹炉或转炉中选择性氧化使贵金属富集;或将熔炼获得的粗铅经电溶,分别得到铅锭或阳极泥,实现贵金属的富集。用铅富集贵金属,处理周期较长,且易形成氧化物挥发,对操作人员和周边环境的危害很大。此外,铅与铈不互溶,需要依靠铂钯协同铅捕集铈,铈的回收率偏低。

1.1.2 铜捕集

用铜作捕集剂捕集铂族金属一般在电弧炉中进行。将废料、铜或者其铜的氧化物和还原剂在高温下进行还原熔炼,得到含贵金属的铜合金,与渣分离。山田耕司等^[13]采用铜捕集法,将待处理的含铂族元素原料、含氧化铜的材料、熔剂组分及还原剂一起装入封闭电炉中,使之熔化,实现渣与金属分离,从炉体的排渣口放出熔炼渣,渣中铂、钯和铈的含量分别为 0.7、0.1、0.1 g/t。铜捕集铂族金属熔炼温度相对于铁而言较低,分离效果好,渣中铂族金属损失小,并且金属铜可以循环使用,但存在周期长和试剂消耗过大、损失大、成本高等问题。

1.1.3 铁捕集

用铁作捕集剂的理论依据在于铂、钯、铈、钌、钼、铑等元素的亲铁性:在自然界中铂族金属常与铁共生;在高温下,铁与贵金属元素易形成连续共溶体。因此铁作为捕集剂具有原料易得,捕集效率高等特点。铁捕集通常采用等离子法进行熔炼富集。

等离子熔炼法是利用等离子电弧提供的高温热源,在立式等离子熔炼炉内,于 1500℃ 以上温度,对喷射入炉的粉状物料高温熔炼,促使炉料成分熔

化、造渣等反应加速,仅需几分钟即可完成难处理物料的熔炼过程。此法具有熔炼温度高,传热、传质快,反应气氛强烈的特点。在等离子炉内进行熔炼富集,产出铁与铂族金属的合金化捕集物,而后采用酸溶解铁,进一步富集贵金属。昆明贵金属研究所陈景等人^[14]提出一种处理陶瓷型载体等离子熔炼新工艺,其 Pt 和 Pd 回收率达到 99% 以上, Rh 的回收率达到 98%。Texasgulf 公司建成了 3 MW 的等离子熔炼炉,用于从汽车尾气废催化剂中回收铂族金属,年铂族金属生产能力超过 2 t。利用等离子枪发射出高温的等离子焰将物料加热熔化,熔体温度为 1500℃~1650℃,铂族金属被富集到熔融的铁中,与渣分离,铁水经水淬制粒后用硫酸和盐酸溶解铁,最终使汽车催化剂中 1~2 kg/t 的铂族金属富集,捕集物料中的品位提高到 5%~7%,回收率达到 90% 以上,最终炉渣中的铂族金属品位 < 5 g/t。

等离子熔炼生产效率高,无废水、废气污染,发展潜力大。但其熔炼温度高,对设备要求特殊;熔炼渣粘度大,富集了稀贵金属的铁合金较难与渣分离;在 1600℃ 熔炼温度下,部分 SiO₂ 被还原,生成的高硅铁具有极强的抗酸、碱性质,后续处理困难;此外,等离子熔炼法目前还存在等离子枪使用寿命短,高温对耐火材料侵蚀严重等问题,尚需要进一步解决。

1.1.4 铈捕集

重有色金属硫化物与贵金属具有相似晶格结构和相近晶格半径,它们也可以在广泛成分范围形成连续固溶体合金硫^[15]。造铈熔炼捕集是在电炉内完成的,富集比较高、收率高。缺点是熔炼过程中产生含二氧化硫的烟气,治理较困难;产出的合金物料采用常压或加压酸浸出,产生的硫化氢气体较难治理;或采用电熔或氧化浸出,但流程较长。

1.1.5 氯化气相挥发法

氯化气相挥发法可以分为气相挥发铂族金属和气相挥发载体 2 种。其理论根据是铂族金属或载体能够选择性氯化形成易挥发的氯化物,经过低温冷凝处理达到与载体分离的目的,实现贵金属的富集。

氯化气相挥发铂族金属是把载有铂族金属的废催化剂与氯化盐混合,通入氯气加热,铂族金属氯化后挥发,再用溶液或吸附剂吸附。氯化气相挥发载体一般用来处理载体为氧化铝的物料,把废催化剂与碳混合,Al₂O₃ 转化成 AlCl₃ 挥发,载体残留物由重力过程富集回收^[16]。氯化挥发法回收法具有工艺较简单,试剂费用低,载体可复用等优点。但由

于其腐蚀性强, 对设备要求高, 并需处理有毒的氯气等缺点, 从而限制了该项技术的发展。

1.1.6 还原-磨选法

还原-磨选法是一种结合火法与选矿为一体的一种高效富集贵金属的方法, 利用磁性物质对贵金属进行捕集, 然后磁选富集, 从而得到贵金属富集物。贵研铂业范兴祥等^[17]公开了一种从低品位贵金属物料中富集贵金属的方法, 将低品位贵金属烟尘与捕集剂、还原剂和添加剂按一定比例混合后加入粘结剂制球, 球团进行还原, 还原产物进行磨选, 获得含贵金属合金, 而后采用稀酸选择性浸出合金中贱金属, 获得贵金属富集物, 最终弃渣中含贵金属小于1.2 g/t, 贵金属直收率大于99.2%。还原-磨选法是一种共性的处理技术, 能够处理种类繁多、品位和性质差异大的二次资源物料, 但其还原过程需与空气隔绝防止氧化, 增加了富集过程的复杂性。

1.2 湿法富集技术

湿法富集技术是采用酸浸、碱浸或其他方法处理贵金属二次资源物料, 使贵、贱金属以离子形式进入溶液, 达到分离贱金属和富集贵金属的目的。

1.2.1 载体溶解法

载体溶解法是利用贱金属与活性组分对某种试剂反应活性的差异, 将载体选择性溶解使之进入溶液, 贵金属留在残渣中, 包括酸溶或碱溶解载体。

De Sá Pinheiro A A 等人^[18]提出利用含氟离子与载体结合形成配合物的原理, 在添加双氧水和无机酸溶液的条件下溶解废催化剂载体, 用此方法处理 Pt/Al₂O₃ 和 PtSn/Al₂O₃ 废催化剂, 载体的浸出率达到 99% 以上, Pt 富集在残渣中。Eugenia G 等^[19]在专利中提出用硫酸处理 Pt/Al₂O₃ 废催化剂, 将载体 Al₂O₃ 溶解, 而后在通入氯气的前提下, 用浓盐酸溶铂, 从而富集铂。

载体溶解法可以分为酸法和碱法。酸法是应用比较广泛的方法, 具有铂族金属回收率高, 处理费用比较低等特点。采用碱法溶解载体, 一般需加压处理, 对设备要求高, 且固液分离比较困难, 因此在工业中应用不多。

1.2.2 活性组分溶解法

活性组分溶解法利用溶剂溶解二次资源中的贵金属组分, 使其转入溶液, 再从溶液中提取贵金属。

在 Pt 网催化氨氧化过程中, 部分 Pt 进入粉尘中。Barakat M A^[20]利用王水处理含 Pt 粉尘, 将 Pt 溶解在王水中, 然后利用氯化铵沉淀法或者三辛胺萃取的方法处理含铂溶液, 得到的固体沉淀物, 经

焙烧后得到纯度为 97.5% 铂粉。杨志平等^[21]尝试对含钯物料不焙烧而直接进行浸出, 试验流程为: 用 90℃ 左右的王水, HCl+NaClO₃ 溶液进行浸出, 浸出率可达 97%, 其后, 用 HCl+NaClO₃+NaCl 混合溶液作浸出剂, 在常温不搅拌情况下浸出钯, 浸出 24 h 后, 钯浸出率大于 96%。黄焜等^[22]采用加氧压碱浸预处理, 氰化浸出贵金属, 加氧压的碱浸预处理以去除废催化剂表面积碳、油污等有害物, 消除了废催化剂载体对铂族金属的包裹, 有利于其后续氰化浸出。经加压碱浸预处理后, 铂族金属氰化浸出率分别可达到: Pt 96%、Pd 98%、Rh 92%。

活性组分溶解法浸出贵金属时, 由于贵金属能够吸附在载体上, 影响了其回收率, 若不能合理回收, 将造成很大的浪费, 此外还存在铂族金属提取率不稳定、铑的回收率不高等问题。

1.2.3 全溶解法

全溶解法是将载体和活性组分在较强的浸出条件和氧化气氛下一并溶解, 然后从溶液中提取贵金属的方法。

催化剂中的铂族金属活性组分在有氧化剂和一定浓度的 Cl⁻ 溶液中, 容易被氧化形成可溶性的氯络酸。李耀威等^[23]采用湿法浸出废汽车催化剂中的铂族金属, 考察了 HCl-H₂SO₄-NaClO₃ 体系浸出过程中几个因素对铂族金属浸出率的影响。实验结果表明, 废催化剂液固比 5:1, HCl 4 mol/L, H₂SO₄ 6 mol/L, NaClO₃ 0.13 mol/L, 在 95℃ 条件下反应 2 h, 铂族金属浸出率分别可达到: Pd 99%、Pt 97%、Rh 85%。该方法也适合用于回收其他废催化剂中的铂族金属。张方宇^[24]以硫酸为介质, 在氯化气氛中, 溶解载体和铂族金属, 而后采用离子交换法吸附铂, 此工艺处理 1 kg 级多批实验, 铂的一段浸出率大于 98%, 铂交换率为 99.95%。

全溶解法可保证铂族金属的高回收率, 但酸耗大, 处理成本高。对于汽车催化剂, 只适合于处理载体为 γ-Al₂O₃ 的催化剂, 且尾液的后续处理复杂。

2 提取技术

2.1 置换、还原沉淀法

置换、沉淀法是指利用还原剂(锌粉、铝粉、铁粉等)或沉淀剂(硫化钠、硫氢化钠等)从溶液中置换或沉积贵金属。

金慧华等^[25]提出将含钯废料首先经氧化焙烧去掉有机物, 焙烧后的含钯物料经 1:2 的盐酸溶解,

后经置换或用丁基黄药沉淀即可得到钯,经沉钯后,其回收率可达99%以上。杨志平等^[21]采用置换法提取钯,在常温浸出得到的浸出液中,钯质量浓度约为500 mg/L,酸度约为2.5 mol/L,采用铁板置换法回收溶液中的钯,经过16 h的常温置换,母液中钯质量浓度降为1~2 mg/L,钯回收率达99.6%,置换物中钯质量分数约为70%~80%。张正红^[26]将废催化剂经高温处理,加入还原剂还原,得到金属钯,然后用王水溶钯,钯的浸出率达到99%以上,液固分离后,往滤液中加入沉淀剂沉淀出粗钯,钯的回收率不小于95%。

置换和还原沉淀法是应用比较早的技术,但其操作过程繁琐,在目前贵金属提取过程中应用越来越少。

2.2 溶剂萃取法

溶剂萃取法基于贵金属与萃取剂可以结合生成易溶于有机溶剂的螯合物,利用其在有机溶剂和水相中溶解度的差异从而从溶液中提取贵金属。萃取法具有选择性好、回收率高、设备简单、操作简便快速、易于实现自动化等特点。常见的贵金属萃取剂有含硫萃取剂、胺类萃取剂、含磷萃取剂等。

含硫萃取剂主要是来自石油的硫醚和亚砷,两者萃取机理有所差别,硫醚主要是通过硫原子配对贵金属进行萃取,而亚砷是通过氧原子配对实现的。文献^[27]研究了亚砷MSO的萃取分离铂钯性能,结果表明亚砷MSO的萃钯能力很强,萃取易达到平衡,当 $[H^+] > 2.0$ mol/L时,钯的萃取率90%。亚砷MSO只有在高酸度、MSO浓度较高条件下对铂的萃取率才较大,控制料液的酸度和MSO浓度,可有效地分离钯与铂。陈剑波等^[28]介绍了一种新型萃取剂-丁基苯并噻唑硫醚(简称SN)对钯、铂的萃取性能:以 CCl_4 作稀释剂, $\phi(SN)=12\%$ 、 $c(HCl)=3$ mol/L,萃取时间为10 min,相比O/W=1:1,可以有效地分离钯和铂,且钯的一次萃取率可高达99%,铂的萃取率仅为1.4%。

胺类萃取剂可以分为伯胺、仲胺、叔胺和季胺盐等。Kolkar S S等^[29]利用N-n-辛基苯胺二甲苯溶液萃取Ir(III),当溶液pH达到8.5时,铱萃取率达到98%以上,实现了Ir的高效回收。

含磷类萃取剂主要有磷酸三丁酯(TBP)、三烷基氧化磷和三苯基氧化磷等,陈淑群等^[30]用苯基硫脲一磷酸三丁酯体系对Pd(I)、Pt(IV)、Rh(III)进行连续萃取分离,在盐酸介质中,控制不同的萃取条件将Pd(I)、Pt(IV)、Rh(III)按顺序定量分离,最终回

收率达到98%以上。

溶剂萃取法具有高效分离效果好、能够快速连续操作等优点,但存在萃取容量和萃取剂循环使用等问题,限制了该法在贵金属回收工业中的应用。

2.3 离子交换法

离子交换法是利用离子交换树脂中离子交换基团与溶液中的贵金属离子接触,贵金属离子与交换基团中的离子发生交换,从而提取贵金属的方法。离子交换树脂是一种在交联聚合物结构中含有离子交换基团的功能高分子材料,目前用于贵金属提取的树脂主要有阳离子交换树脂、阴离子交换树脂和螯合树脂。

闰英桃等^[31]研究了D001型大孔强酸性阳离子交换树脂从 H_2SO_4 -Tu(硫脲)溶液中,回收Au(I)、Ag(I)的性能。结果表明在 $pH \approx 2.0$ 时,树脂对 $Au(Tu)^{2+}$ 、 $Ag(Tu)^{2+}$ 有良好的吸附性能,Au和Ag的交换容量分别为61.18 mg/g-R和99.11 mg/g-R。甘树才等^[32]研究了DT-1016型阴离子交换树脂对超痕量Au、Pt、Pd的吸附性能及条件。在0.025 mol/L的HCl介质中,流出速度为0.5~1.0 mL/min时,Au、Pt和Pd的回收效果最佳,吸附率分别为99.72%、99.60%和97.95%。鲍长利等^[33]采用对磺基苯偶氮变色酸(SPCA)作为螯合剂制备具有相应的螯合基团形成树脂,研究了SPCA螯合形成树脂的分析特性及其各种条件对分离回收和测定的影响,实验结果表明:SPCA螯合形成树脂能在 $PH < 5$ 的盐酸溶液中稳定存在,并在pH为1.0时SPCA树脂将微量铂和钯的氯络阴离子进行交换并与常见的金属离子分离,采用酸性硫脲溶液定量洗脱,铂、钯的回收率大于94%。

离子交换法具有选择性好、分离效率高、设备与操作简单等优点,且离子交换树脂吸附选择性好,物理化学稳定性高,易再生,可重复使用等特点。但其对吸附环境pH值要求高,不易洗脱。随着对离子交换树脂的不断研究,改进性能,离子交换树脂回收贵金属的技术将得到更广泛的应用。

2.4 吸附分离法

吸附分离法是利用活性炭或螯合树脂等有选择性的吸附流体中的一个或几个组分,从而使组分从混合物中分离的方法。常用吸附分离的吸附剂主要有活性炭、螯合树脂和微生物吸附剂3种类型。

目前全球金产量的约50%采用活性炭吸附工艺生产。活性炭多孔、比表面积大、吸附效率高,但是选择性差,且不能重复使用^[34]。郭淑仙等^[35]通过

对活性碳表面官能团改性来吸附 Pt 和 Pd, 用 Dim116 炭(氨水活化)和 TU60 炭(氢氧化钠活化)吸附 Pt 和 Pd, 对 Pt 和 Pd 的吸附率约达 94%。活性碳纤维具有优越的氧化还原吸附特性, 曾戎等^[36]通过利用剑麻基活性炭纤维与硝酸银溶液反应, 将银引入纤维中, 此外用其它基体的活性炭纤维也可以吸附贵金属离子。

螯合树脂可分为硫脲型螯合树脂、壳聚糖型螯合树脂、苯乙烯-二乙烯基苯聚合物型螯合树脂等。螯合树脂具有选择性好、吸附容量大、能重复使用的优点, 但是制备较复杂, 成本较高^[34]。Atia AA^[37]利用环硫氯丙烷和甲醛与硫脲及其衍生物反应合成了高分子主链上含硫脲结构的树脂 BS-HCHO, 其对 Ag(I)、Au(III)的吸附量可以达到 8.25、3.63 mmol/g。Fujiwara K^[38]首次将氨基酸作为交联剂合成了壳聚糖交联 L2 赖氨酸树脂(LMCCR), 该树脂对 Pt(IV), Pd(II)和 Au(III)的饱和吸附容量分别为 129.26、109.47、70.34 mg/g。

微生物吸附贵金属具有很好前景, 可以降低能耗, 且不污染环境, 但微生物对环境要求高, 易失活, 其浸取速率也较低。

2.5 液膜法

液膜法是始于20世纪60年代的一项分离技术, 它吸取了溶剂萃取的优点, 但又与溶剂萃取法不同, 是属于非平衡态动力传质过程, 液膜法实现萃取与反萃取的“内耦合”, 并可以逆浓度梯度迁移溶质, 特别适宜于贵金属的提取。液膜类型有乳状型液膜、支撑型液膜和大块型液膜, 以及我国自己提出的静电式准液膜^[39]。

支撑型液膜是由固体高分子多孔物质和含有萃取剂的溶液组成, 由于液膜溶液的良好选择性, 这类液膜多用作分离金属离子。何鼎胜^[40]研究了转速、pH、三正辛胺浓度、正辛醇、表面活性剂和Cl⁻浓度对TOA(三正辛胺)作载体的支撑液膜提取钯的影响, 结果表明该支持液膜体系能有效的回收钯。乳状液型液膜具有传质表面积大, 且膜的厚度较薄, 处理物料量大, 传质速率快等特点。金美芳等^[41]提出自动分散乳化液膜连续逆流分离提金工艺, 该工艺流程能有效地将含金 1~3 mg/L 的氰化浸出贵液的金浓缩 50 倍, 同时使排放液中的游离氰根离子浓度低于 0.5 mg/L, 且膜相可以循环使用近 40 次, 其提取率几乎不受影响, 此法不仅可以高效回收贵液中的金, 还能有效降低生产成本。

液膜法具有传质动力大、所需分离级数少、试

剂消耗量小和选择性好等特点, 但目前仍然存在液膜溶胀、膜稳定性和破乳技术等问题, 阻碍了液膜法在工业化生产中的应用。

3 展望

贵金属在工业催化剂、功能材料、电子产品中得到广泛使用, 需求量不断增加, 而随着贵金属一次资源不断开发, 出现了资源不足等问题。贵金属二次资源种类繁多, 贵金属含量差异大, 且在处理过程中会产生环境污染问题, 对贵金属二次资源富集技术提出了更高的要求, 预计未来高效回收技术研究会趋向于以下几个方面:

(1) 高效清洁富集技术。既能够高效利用二次资源, 又不增加对环境的负担, 火法富集法是最常用且较为成熟的方法。

(2) 高效产业化回收技术。目前针对贵金属二次资源高效回收技术报道的文献较多, 但产业化实现不多。从贵金属二次资源的特殊性着手, 加大对二次资源回收技术研究的投入, 逐步建立完善的贵金属高效回收体系。

(3) 物料的综合利用。二次资源废料中除贵金属外, 还有许多有价金属, 目前针对其它有价金属综合利用的研究较少。在提升贵金属回收率的同时, 实现其他有价资源的同步回收和综合利用。

参考文献:

- [1] Lam Y L, Yang D, Chan C Y, et al. Use of water-compatible polystyrene-polyglycidol resins for the separation and recovery of dissolved precious metal salts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(10): 4975-4979.
- [2] Kanai Y, Oshima T, Baba Y. Synthesis of highly porous chitosan microspheres anchored with 1, 2-ethylene-disulfide moiety for the recovery of precious metal ions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(9): 3114-3120.
- [3] 王永录, 刘正华. 金银及铂族金属再生利用[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005.
- [4] Bratskaya S Y, Volk A S, Ivanov V V, et al. A new approach to precious metals recovery from brown coals: Correlation of recovery efficacy with the mechanism of metal-humic interactions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(11): 3301-3310.

- [5] Chand R, Watari T, Inoue K, et al. Selective adsorption of precious metals from hydrochloric acid solutions using porous carbon prepared from barley straw and rice husk[J]. *Minerals Engineering*, 2009, 22(15): 1277-1282.
- [6] Parajuli D, Hirota K, Inoue K. Trimethylamine-modified lignophenol for the recovery of precious metals[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(23): 10163-10168.
- [7] Park Y J, Fray D J. Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2): 1152-1158.
- [8] Dawson R J, Kelsall G H. Recovery of platinum group metals from secondary materials I. Palladium dissolution in iodide solutions[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2007, 37(1): 3-14.
- [9] Parga J R, Valenzuela J L, Francisco C T. Pressure cyanide leaching for precious metals recovery[J]. *JOM*, 2007, 59(10): 43-47.
- [10] 吴晓峰, 汪云华, 童伟峰. 湿-火联合法从汽车尾气失效催化剂中提取铂族金属新技术研究[J]. *贵金属*, 2010, 31(4): 24-28.
- Wu Xiaofeng, Wang Yunhua, Tong Weifeng. A novel extraction process of PGM from spent automobile catalyst converters by wet-fire metallurgical technique combined method[J]. *Precious Metals*, 2010, 31(4): 24-28.
- [11] 吴晓峰, 汪云华, 范兴祥, 等. 贵金属提取冶金技术现状及发展趋势[J]. *贵金属*, 2007, 28(4): 63-68.
- Wu Xiaofeng, Wang Yunhua, Fan Xingxiang, et al. Present research status and development in extractive metallurgy of precious metals[J]. *Precious Metals*, 2007, 28(4): 63-68.
- [12] Xiong Y, Adhikari C R, Kawakita H, et al. Selective recovery of precious metals by persimmon waste chemically modified with dimethylamine[J]. *Bioresource technology*, 2009, 100(18): 4083-4089.
- [13] 山田耕司, 狄野正彦, 江泽信泰, 等. 回收铂族元素的方法和装置: 中国, CN1675385A[P]. 2005-09-28.
- [14] Chen Jing, Xie Mingjing. Recovering platinum-group metals from collector material obtained by plasma fusion[C]// Den Deguo. *Proceeding of the 4th East-Asia Resources Recycling Technologies Conference*. Kunming: Yunnan Sci & Tech Publisher, 1997: 662-665.
- [15] 刘时杰. 铂族金属矿冶学[M]. 北京:冶金工业出版社, 2001:167.
- [16] 黄焜, 陈景. 从失效汽车尾气净化催化转化器中回收铂族金属的研究进展[J]. *有色金属*, 2004, 56(1): 70-77.
- Huang Kun, Chen Jing. Progress in PGM recovery from spent automobile catalytic converters[J]. *Nonferrous Metals*, 2004, 56(1): 70-77.
- [17] 范兴祥, 吴跃东, 董海刚, 等. 一种从低品位贵金属物料中富集贵金属的方法: 中国, CN102534244A[P]. 2012-07-04.
- [18] de Sá Pinheiro A A, de Lima T S, Campos P C, et al. Recovery of platinum from spent catalysts in a fluoride-containing medium[J]. *Hydrometallurgy*, 2004, 74(1): 77-84.
- [19] Eugenia G, Dumitru G, Gabriel N, et al. Recovery of platinum and other constituents from the spent catalysts of platinum: Romanian, RO79013B[P]. 1982-06-30.
- [20] Barakat M A, Mahmoud M H H. Recovery of platinum from spent catalyst[J]. *Hydrometallurgy*, 2004, 72(3): 179-184.
- [21] 杨志平, 唐宝彬, 陈亮. 常温柱浸法从废催化剂中回收钯[J]. *湿法冶金*, 2006, 25(1): 36-38.
- Yang Zhiping, Tang Baobin, Chen Liang. Recovery of palladium from spent catalyst by leaching in column at normal temperature[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2006, 25(1): 36-38.
- [22] 黄昆, 陈景, 陈奕然, 等. 加压碱浸处理氰化浸出法回收汽车废催化剂中的贵金属[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(2): 363-368.
- Huang Kun, Chen Jing, Chen Yiran, et al. Recovery of precious metals from spent auto-catalysts by method of pressure alkaline treatment-cyanide leaching[J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(2): 363-368.
- [23] 李耀威, 戚锡堆. 废汽车催化剂中铂族金属的浸出研究[J]. *华南师范大学学报*, 2008, 53(2): 84-87.
- Li Yaowei, Qi Xidui. Study on leaching of platinum-group metals from spent auto-catalysts[J]. *Journal of South China Normal University*, 2008, 53(2): 84-87.
- [24] 张方宇, 李庸华. 从废催化剂中回收铂的工艺研究[J]. *中国物资再生*, 1993(6): 13-15.
- [25] 金慧华, 王艳红. 从废催化剂中回收钯. *有色矿冶*[J]. 1997(3): 52-53.
- [26] 张正红. 废催化剂中钯的分离与提纯[J]. *矿冶*, 2002, 11(3): 60-62.
- Zhang Zhenghong. Separation and purification of palladium from used catalyst[J]. *Mining and Metallurgy*, 2002, 11(3): 60-62.
- [27] 潘路, 古国榜. 合成亚砷 MSO 萃取分离钯与铂的性能

- [J]. 湿法冶金, 2004, 23(3): 144-146.
- Pan Lu, Gu Guobang. Properties for extraction and separation of palladium from platinum with synthetic sulfoxide MSO[J]. Hydrometallurgy of China, 2004, 23(3): 144-146.
- [28] 陈剑波. 新型硫醚萃取剂萃取分离钯、铂的性能[J]. 矿冶工程, 2006, 26(1): 61-64.
- Chen Jianbo. Property of novel sulfide extractant in extraction of palladium and platinum[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2006, 26(1): 61-64.
- [29] Kolkar S S, Anuse M A. Solvent extraction separation of iridium(III) from rhodium(III) by Nn-octylaniline[J]. J Anal Chem, 2002, 57(12): 10-71.
- [30] 陈淑群, 郑小萍, 容庆新. 用苯基硫脲-磷酸三丁酯体系连续萃取分离钯(II)、铂(IV)、铑(III)[J]. 分析化学, 1997, 25(6): 667-670.
- Chen Shuqun, Zheng Xiaoping, Rong Qingxin. Continuous extractive separation of palladium(II), platinum(IV) and rhodium(III) with phenylthiourea-tributylphosphate system[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1997, 25(6): 667-670.
- [31] 闫英桃, 刘建, 谢华. D001 树脂对酸性硫脲溶液中金银的交换性能研究[J]. 离子交换与吸附, 1998, 14(1): 53-58.
- Yan Yingtao, Liu Jian, Xie Hua. Study on the exchange properties of gold and silver in acidic thiourea medium by D001 resin[J]. Ion Exchange and Adsorption, 1998, 14(1): 53-58.
- [32] 甘树才, 来雅文, 段太成, 等. DT-1016 型阴离子交换树脂分离富集金铂钯[J]. 岩矿测试, 2002, 21(2): 113-116.
- Gan Shucai, Lai Yawen, Duan Taicheng, et al. Separation and preconcentration of gold, platinum and palladium in geological samples with DT-1016 anion exchange resin[J]. Rock and Mineral Analysis, 2002, 21(2): 113-116.
- [33] 鲍长利, 赵淑杰, 刘广民, 等. 对磺基苯偶氮变色酸螯合形成树脂分离富集微量铂和钯[J]. 分析化学, 2002, 30(2): 198-201.
- Bao Changli, Zhao Shujie, Liu Guangmin, et al. Separation and preconcentration of trace platinum and palladium with *p*-sulphophenylazo chromotropic acid chelate forming resin[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2002, 30(2): 198-201.
- [34] 李飞, 鲍长利, 张建业. 贵金属吸附预富集的新进展[J]. 冶金分析, 2008, 28(10): 43-48.
- Li Fei, Bao Changli, Zhang Jianhui. New advance in adsorption preconcentration for the determination of precious metals[J]. Metallurgical Analysis, 2008, 28(10): 43-48.
- [35] 郭淑仙, 胡汉, 朱云. 改性活性炭吸附铂和钯的研究[J]. 贵金属, 2002, 23(2): 11-15.
- Guo Shuxian, Hu Han, Zhu Yun. A research on adsorption of platinum and palladium by modified active carbon[J]. Precious Metals, 2002, 23(2): 11-15.
- [36] 曾戎, 岳中仁, 曾汉民. 活性碳纤维对贵金属的吸附[J]. 材料研究学报, 1998, 12(2): 203-206.
- Zeng Rong, Yue Zhongren, Zeng Hanmin. Adsorption for noble metals of activated carbon fibre[J]. Chinese Journal of Materials Research, 1998, 12(2): 203-206.
- [37] Atia A A. Adsorption of silver(I) and gold(III) on resins derived from bithiourea and application to retrieval of silver ions from processed photo films[J]. Hydro-metallurgy, 2005, 80(1): 98-106.
- [38] Fujiwara K, Ramesh A, Maki T, et al. Adsorption of platinum(IV), palladium(II) and gold(III) from aqueous solutions onto L-lysine modified crosslinked chitosan resin[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146(1): 39-50.
- [39] 莫启武. 液膜法在贵金属分离富集中的应用[J]. 贵金属, 1996, 17(2): 46-49.
- Mo Qiwu. Liquid membrane application on the concentration and separation of precious metals[J]. Precious Metals, 1996, 17(2): 46-49.
- [40] 何鼎胜. 支撑液膜提取钯[J]. 膜科学与技术, 1989, 9(4): 44-47.
- He Dingsheng. Transport and concentration of Pd(II) with supported liquid membrane[J]. Membrane Science and Technology, 1989, 9(4): 44-47.
- [41] 金美芳, 温铁军, 林立, 等. 乳化液膜提金的研究[J]. 水处理技术, 1992, 18(6): 374-382.
- Jin Meifang, Wen Tiejun, Lin Li, et al. Study on extraction gold ions from cyanide solution by liquid membrane[J]. Technology of Water Treatment, 1992, 18(6): 374-382.