

从炭载体废催化剂回收铂钯

刘时杰

(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: Pd/C、Pt/C 是非常重要的化工催化剂。最简单的从废催化剂中回收钯或铂的方法是焚烧法。介绍了工艺过程及防止焚烧时飞扬损失的各种技术措施, 列举了应用实例。探讨了超临界水氧化法(SCWO)的原理, 工艺过程及处理炭载体废催化剂的应用前景。

关键词: 冶金技术; 炭载体废催化剂; 钯; 铂; 二次资源; 再生回收

中图分类号: TF833, TF836 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)01-0084-06

Recovery of Palladium and Platinum from Carbon Supported Waste Catalysts

LIU Shijie

(State Key Lab of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650105, China)

Abstract: The carbon supported catalysts, Pd/C and Pt/C, are the very important chemical catalysts. The incineration technology is the most simple method for the recovery of platinum or palladium from the waste catalysts. The processes and technologies to prevent the loss of flying-ash during burning were introduced and some examples were listed. The principle of supercritical water oxidation (SCWO) and its technical processes were discussed, and its application prospect was reviewed.

Key words: metallurgical technology; carbon supported waste catalysts; palladium; platinum; the secondary resources; regeneration and recovery

炭载贵金属催化剂主要使用 Pt、Pd 两种金属, 形成 Pt/C、Pd/C 两个系列。广泛用于精细化工、制药及石化工业, 如生产芳香醛、 β -内酯衍生物、溴代联苯、烷基芳香烃、丙酮醛等化合物, 香兰素、呋喃酮、麝香酮、紫罗兰酮等香料, 各种抗生素、可的松、非那雄胺、达非等重要药物方面, 都必须使用炭载钯、铂催化剂。废催化剂仅含 Pd 或 Pt 一种金属, 其富集、分离、精炼在铂族金属冶金中属最简单的体系^[1]。中国每年约需回收废催化剂 1000 吨及数百吨吸附了贵金属的擦拭纸和抹布垃圾^[2]。

由于炭粒强度低易碎、炭比重小(堆比重 380~400 g/L)、吸附有大量有机物(烘干失重达 26%)、Pt 和 Pd 主要渗透在炭粒内部孔隙中等原因, 直接用

王水、HCl/Cl₂ 煮沸浸出 Pt、Pd 时, 炭在溶液中漂浮, 同时炭本身的还原性及吸附性强, 导致浸溶率很低。

目前研究和使用的�方法主要有焚烧法和超临界水氧化法。本文结合近期的研究进展, 专题介绍这些方法。

1 焚烧法

载体活性炭易燃, 点燃后可自燃至完全灰化, 焚烧是最简单的处理工艺。过程包括焚烧炭、含贵金属的烧灰还原、溶解贵金属、溶液净化、精炼等环节。上述过程所需设备简单, 很易产业化。

1.1 工艺步骤

1.1.1 焚烧

炭粒含贵金属价值高、疏松易粉化、比重小易飞扬,因此焚烧过程必须在封闭的焚烧炉中进行。为使炭粒完全烧尽灰化,必须充足地供给空气,但因焚烧炉封闭及焚烧的炭层不能太厚,使得焚烧速度慢效率低。因此如何加快焚烧速度并防止物理飞扬损失是该过程的两个重要问题。

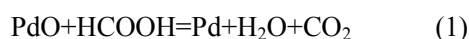
向焚烧炉中鼓风可加快焚烧速度,但增加物理损失^[3]。如以 $60\sim 40\text{ m}^3/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ 空气流量鼓风焚烧,钯的物理飞扬损失可达4%。若通入工业纯氧焚烧,虽可加快速度,但会造成烧渣与焚烧炉体粘结,钯回收率更低。为解决这个矛盾,可在焚烧炉的排气口连接喷水装置回收飞扬的炭粉和贵金属^[4]。

加快焚烧速度和减少物理损失的措施还有:将废催化剂与纸浆和有机粘合剂混合制粒,或用石灰乳浆化制粒后焚烧,与直接焚烧炭粉相比因增加了孔隙率,时间可从16 h缩短为6 h,飞扬损失从2%降低为0.5%^[5]。

1.1.2 烧灰还原

焚烧时温度不高、焚烧前期存在大量炭,气氛多为还原性,烧灰中的钯保持易溶金属状态。

但多数情况下希望提高温度加快焚烧速度,焚烧后期不可避免地发生Pd氧化为化学惰性的PdO。改善烧灰中钯溶解活性的简单方法是用水合肼、甲醛或甲酸溶液浸泡还原,甲醛还原^[6]按反应:



使PdO还原为Pd。

也可控制空气量,即控制较低的温度和焚烧速度,或在焚烧后期降温时向焚烧炉中通入氮气保护,可防止钯的氧化。如焚烧温度 $\leq 590^\circ\text{C}$ 时,直接用 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ 浸出烧渣,Pd浸出率可达95%~98%^[7]。

1.1.3 溶解钯

还原处理后的烧灰用王水、 $\text{HCl} + \text{Cl}_2$ 、 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HCl} + \text{NaClO}_3$ 皆能有效溶解。因溶解时氮氧化物污染环境,尽量少用王水溶解。

1.1.4 钯溶液净化

钯溶液中常含Al、Si、Cu、Fe、Ca、Mg、Pb等微量杂质元素,多用阳离子树脂交换分离^[8-9]。也可用钯的特效萃取剂萃取提纯^[1]。

1.1.5 精炼

纯钯溶液可直接浓缩结晶出氯化钯^[10],也可氨水络合后用水合肼还原出海绵钯,或在电解槽中电积出金属钯。前两个方法简单、快速,生产中多用。

1.2 应用实例

针对不同应用领域产生的废催化剂,近几年来对处理条件进行了很多研究,发表的论文或申报的专利中报道的工艺大同小异,回收率指标没有明显的优劣,相应内容都在铂族金属冶金基本知识范畴内,没有技术难点。因此本节仅做简要介绍,点出某些细节上的差别。

1.2.1 从含间三硝基甲苯的废Pd/C催化剂回收Pd

废催化剂含Pd 0.15%、Fe 0.15%,间三硝基甲苯5%。 400°C 焚烧,烧灰产率为0.6%,王水溶解赶硝后中和至 $\text{pH}=6$ 水解除铁,溶液中的钯浓度 $7\sim 8\text{ g/L}$,还含少量的Cu、Fe、Al等杂质,经氨络合法精炼,钯纯度 $>99.95\%$,钯回收率95%~98%。王水溶解残渣一般含 $\text{Pd}<0.2\%$ ^[11-12]。

Pd/C废催化剂 600°C 焚烧→烧灰加入稀硫酸和甲酸还原浸煮→盐酸中加入氯酸钠氯化溶解→732型阳离子交换树脂吸附分离贱金属,用 $\text{pH}=8\sim 9$ 的氢氧化钠和氯化铵混合溶液洗脱贱金属→钯溶液氨络合→水合肼还原→获得纯度99.95%的海绵钯,钯回收率 $>99.5\%$ ^[13]。

钯溶液中的Al、Si、Cu、Fe、Ca、Mg、Pb等微量杂质元素,用阳离子树脂交换或氨络合精炼皆可有效分离。若钯产品中的C、S含量超标(分别大于0.03%和0.02%)^[14],可采取提高焚烧温度,钯溶液络合精炼时加厚过滤膜防止超细碳粉穿滤,海绵钯用去离子水洗净 Cl^- 后 600°C 煅烧氢还原等措施,使C、S的含量皆降至小于0.005%。

含Pd 0.33%的废催化剂^[15]: 600°C 焚烧,烧灰用甲酸在 70°C 下还原3 h,按烧灰:盐酸:次氯酸钠:水质量比 $=1.5:5:5:3$,加温至 75°C 溶解4 h,阳离子交换除杂后氨络合精炼出纯钯,回收率为99.1%。

1.2.2 从Pd-Cu/C废催化剂回收Pd

氧化乙烯($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$)生产乙醛(CH_3CHO)的一步法工艺使用Pd-Cu/C催化剂,该废催化剂含Pd 0.4%~0.6%。在 $300\sim 500^\circ\text{C}$ 焚烧8~10 h,烧渣含Pd 9.6%、Cu $>60\%$ 、Fe 25%。王水溶解并赶硝,混合溶液加入氨水,在 $\text{pH}=8.5\sim 9$ 及 $70\sim 75^\circ\text{C}$ 下搅拌络合,沉降后过滤出 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。含 $\text{Fe}<0.01\text{ g/L}$ 的Pd、Cu混合溶液加HCl调整 $\text{pH}=1\sim 2$,沉淀出黄色 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 再精炼为纯钯,Pd的直收率 $>90\%$ ^[16]。从沉钯滤液中回收 CuCl_2 。

1.2.3 TDI氢化Pd/C废催化剂中回收Pd

在 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 焙烧后用甲酸溶液按固液比 $=1:(5\sim 8)$ 于 $60\sim 90^\circ\text{C}$ 还原20~40 min,稀王水溶解后

赶硝并控制 pH=1.5~3.5, 通过 DOO1X7 型阳离子交换树脂除贱金属, 氨水络合后用水合肼还原出海绵钯产品。钯回收率 >99%^[17]。

1.2.4 纸浆制粒焚烧

含 Pd 1.2%、Al 2.3%、Fe 1.0% 的 Pd/C 废催化剂, 与纸浆和有机粘合剂混合制粒焚烧后, 烧灰用 HCl+NaClO₃ 于 80℃ 下浸出 4 h, 浸出率 >99%。多元(Au、Pd、Pt)/C 废料与纸浆制成 50~80 mm 小球, 风干后入焚烧炉, 灰渣疏松多孔, 贵金属易溶^[18]。

1.2.5 石灰乳浆化制粒焚烧

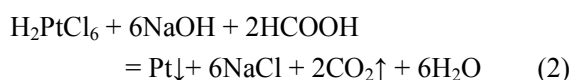
含 Pd 0.75%、Fe 1.89%、Al 0.71% 的废 Pd/C 催化剂, 拌入石灰乳(氢氧化钙水溶液)浆化制粒, 750℃ 焚烧, 烧灰用 HCl 溶解 CaO, 溶渣拌入 KHSO₄ 于 550℃ 焙烧, 烧渣溶入 HCl 溶液, 溶液中 Pd 回收率为 99.2%。含钯溶液在电积槽中控制槽电压 1.13~1.19 V 电积, 阴极析出纯度 99.9% 的金属钯, 电积回收率 98.5%, 总回收率 97.6%^[19-20]。

1.2.6 Pd/C 废催化剂回收实践

贵研资源(易门)公司建立了年回收 5 t 钯粉的生产线^[21], 2011 年处理 Pd/C 废催化剂 60 t, 产出纯钯粉 1.3 t, 进而生产 1.8 t 纯 PdCl₂。处理工艺有 3 个特点: ① 在焚烧炉中自燃焚烧过程烧炭不尽会影响后续钯精炼过程, 因此烧灰需置于电阻炉中 700℃ 焙烧 10 h, 烧尽残留的有机物和炭, 然后用水合肼煮沸还原; ② 烧灰王水溶解后直接加氯化铵沉淀出 (NH₄)₂PdCl₆, 离心过滤分离贱金属, 然后氨络合精炼, 水合肼还原产出纯度达 99.95% 的海绵钯粉; ③ 加入 H-10 催化剂, 在 HCl/Cl₂ 微正压(0.5~1.5 MPa)条件下溶解钯粉, 钯溶液减压浓缩、烘干产出含 Pd 59.8%~60% 的 PdCl₂ 产品。每批处理约 40 kg 烧灰, 10 批次的钯平均直收率达 99.2%, 平均总收率 99.94%。

1.2.7 从 Pt-C 废催化剂中回收 Pt

针对含 Pt≈5.6%、Fe、Cu、Zn 等杂质约为 1.4%、其余为 C (93%) 的废催化剂焚烧, 烧灰含 Pt 提高至 87.2%, Fe、Cu 为 12.8%。烧灰用王水(或 HCl+NaClO₃) 溶解, 蒸发赶硝, 铂溶液可直接用氯铂酸铵沉淀法精炼为纯铂, 也可用阳离子交换树脂分离贱金属后用甲酸直接从溶液中还原产出海绵铂^[22-23]。



甲酸还原时需用碱液调整并保持溶液 pH=3~4, 直至还原完全。再重新溶解还原一次即获得金属铂产品(纯度 99.9%), 全过程回收率为 98.6%。

2 超临界水氧化法(SCWO)

焚烧法处理 Pd/C、Pt/C 废催化剂有一些缺点, 如贵金属的物理飞扬损失不可避免, 焚烧周期长, 有机毒物挥发、燃烧污染环境等。为克服这些缺点, 正在研究发展超临界水氧化法(SCWO)。

2.1 SCWO 的原理和使用的设备

物质随温度、压力的变化, 可呈固、液和气 3 种物相状态。汽-液平衡体系升温升压时, 会使汽液两相界面消失而成为一均相体系, 这时的温度和压力值称为临界温度和临界压力。当温度、压力分别高于临界温度和临界压力时就处于超临界状态。此状态下的流体成为与气、液流体不同的第 3 种超临界流体状态。这种流体具有很多特殊性质, 如: 分子的扩散系数比一般液体高 10~100 倍, 极易传质和传热; 流体密度的变化可改变对其它物质的溶解性能。

水的化学性质稳定, 且无毒、无嗅、无色、无腐蚀性, 不同温度及压力下呈蒸汽、液态和冰 3 种状态存在(见图 1)。当处于临界点(647.3k, 22.06 MPa)的高温高压状态时被称为超临界水(Super-critical Water, 简称 SCW)。SCW 的密度仅为 0.3 g/cm³, 其介电常数、粘度、扩散系数、电导率和溶剂化性能, 具有不同于普通水的许多独特性质。如传质、传热性质很好; 烃类等非极性有机物与极性有机物皆可完全与超临界水互溶; 氧气、氮气、一氧化碳、二氧化碳等气体都能以任意比例溶于超临界水中。这些特性使得超临界水成为一种具有高扩散能力、高溶解性的理想反应介质。

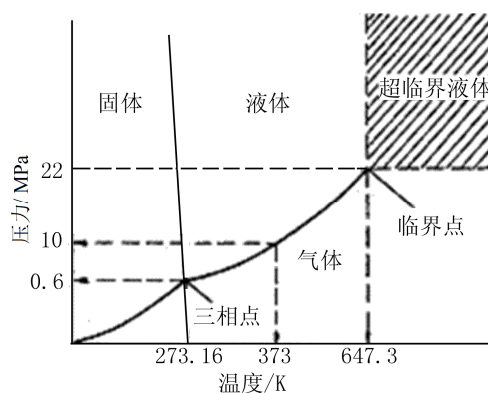


图 1 水的三相图

Fig.1 The three phase diagram of water

超临界水氧化 (Supercritical Water Oxidation, 简称 SCWO) 技术是以超临界水为介质, 利用超临界条件下不存在气液界面传质阻力来提高反应速率, 并与纯氧在均相条件下使有机物彻底氧化的一种新技术。同焚烧、湿式催化氧化相比, SCWO 的优点是: ① 在超临界水中进行的氧化反应速率快, 水中几乎所有的有机物在几秒至几分钟内完成氧化、分解, 有机毒物转化成无害的 CO_2 、 H_2O 、 N_2 等; ② 金属或无机物以固体形式被分离和回收; ③ 被处理物料中的有机物浓度在 3% 以上时, 氧化放热可使反应连续进行, 不需外加热; ④ 氧化反应在密闭容器中进行, 不造成二次污染。

化工、石油、石化、冶金、炼焦、染料、印染、制革、制药、造纸等工业中, 产生大量含高浓度苯酚、苯胺、聚苯乙烯泡沫(PS)、三氯乙烷、六氯环己烷、甲基乙基酮、苯、邻二甲苯、二硝基甲苯、DDT、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 等有毒物的污水, 2005 年全国此类污水的排放总量达 524.5 亿吨。SCWO 正在发展为处理此类污水的重要技术。其原则流程及设备配置见图 2。

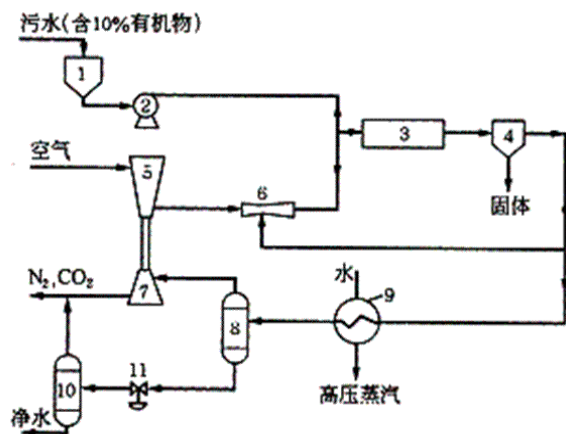


图 2 超临界水氧化处理污水流程

(1-污水槽; 2-污水泵; 3-氧化反应器; 4-固体分离器; 5-空气压缩机;
6-循环喷射泵; 7-膨胀透平机; 8-高压气液分离器; 9-蒸汽发生器;
10-低压气液分离器; 11-减压器)

Fig.2 The treatment process of polluted water by the supercritical water oxidation technology

首先用污水泵(2)将污水压入氧化反应器(3)中并加热, 然后用压缩机(5)将空气增压, 用喷射泵(6)把反应物喷入氧化反应器(3)。有机毒物与氧在超临界水相中迅速发生氧化反应, 氧化放热足以将反应器内的所有物料加热至超临界状态, 连续进行氧化

反应。反应产物进入固体分离器(4), 将反应生成的无机盐等固体物料从流体相中沉淀析出。离开固体分离器的超临界水, 一部分通过循环喷射泵(6)进入氧化反应器(3), 另一部分作为高温高压流体进入蒸汽锅炉(9)产生高压蒸汽, 再通过高压气液分离器(8)使气体进入膨胀透平机(7), 为空气压缩机(5)提供动力。高压气液分离器(8)分离出的液体经减压器(11)减压, 进入低压气液分离器(10), 分离出的气体排放, 液体(纯净水)补充入水槽循环利用。

有毒组分(包括难降解有机物)在上述条件下能被完全氧化为 CO_2 、 H_2O 、 N_2 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等无机组分, 分解率 > 99%。

SCWO 技术在高温高压条件下进行, 强氧化性介质对设备的耐压及耐腐蚀性能有很高的要求。卢建树^[24]研究了 1Cr18Ni9Ti、316、U₂、Sanicro28 不锈钢, Ni825 镍基合金, 工业纯钛等 6 种金属材料的耐腐蚀性能和腐蚀规律。在分解苯酚的 SCWO 介质中, 所有试验材料的均匀腐蚀速率都小于 0.1 mm/a。国内在设备配套及工程设计方面已积累了丰富的经验。高清环保科技有限公司^[25]认为镍基高温合金是用于 SCWO 的较好材料, 并设计了 SCWO 工艺的全套设备和配置。高压泵、进气系统、液氧储罐、高压反应釜、预热系统、启动锅炉、阀门系统、管道、自动化系统等各种装备全部国产, 具有超压报警、超压停机、超压自动泄压性能, 可确保安全运行及全自动化生产。

2.2 SCWO 技术处理炭载催化剂回收 Pd、Pt、Rh

SCWO 技术处理炭载体废催化剂回收 Pd、Pt、Rh 方面已有应用实例, Johnson Matthey 公司与瑞典的 Chematur-Engineering 公司共同开发的超临界水氧化法, 命名为 Aquacat 法^[26-27]。使用管式压力反应器的设备配置如图 3 所示。

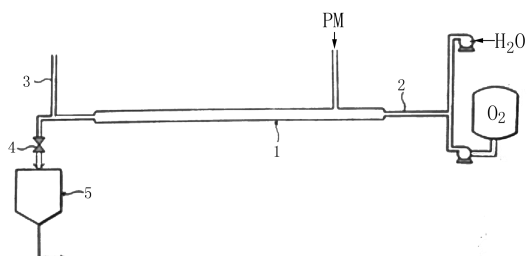


图 3 超临界水氧化炭载体废催化剂设备连接

(1. 反应管; 2. 通氧管; 3. 氧传感器; 4. 减压阀; 5. 气液分离器)

Fig.3 The reactor for the oxydation of carbon supported waste catalysts by supercritical water

(1. Reaction tube; 2. Oxygen tube; 3. Oxygen sensor;
4. Pressure reducing valve; 5. Knockout drum)

在水的超临界温度 647 K 及压力 22.06 MPa 条件下, 通过管(2)向反应管中泵入水和氧气, 含贵金属的废催化剂用水浆化后从 PM 口泵入反应管。使载体炭及其中含有的有机毒物在反应管(1)中迅速发生氧化反应, 产生的热量使氧化反应自热连续进行。在反应器出口安装有氧传感器(3), 按出口气体中含氧 10%~15%反馈调节送入的氧量。反应物由减压阀(4)控制排入气液分离罐(5)中。主要成分为二氧化碳和氮气的高温气体, 导入换热器使原料加热后通入蒸汽锅炉利用余热, 无害废气排放。气液分离罐(5)中积存的粒状贵金属氧化物过滤回收并精炼为纯金属。

该方法的优点是: 设备配置简单, 反应速度快, 生产效率高, 自热维持氧化反应连续进行, 能耗低; 贵金属没有物理飞扬损失, 回收率高; 碳及吸附的有机物完全氧化为二氧化碳, 不产生一氧化碳、呋喃或氮氧化物(NO_x)等有毒物, 有利于环境保护。

3 结语

处理 Pd/C、Pt/C 废催化剂的焚烧-烧灰还原-溶解-精炼工艺所需设备简单, 易产业化。但焚烧速度慢、生产效率较低, 且焚烧过程中贵金属的物理飞扬损失很难避免, 必须增加其它降低飞扬损失的措施才能获得高回收率, 过程相应较复杂。

SCWO 技术在炭载体废催化剂处理方面体现了技术进步, 比其它工业处理有毒污水的规模小, 设备配置简单, 国产设备及配套技术已具备一定基础。建议跟进发展该技术。

参考文献:

- [1] 刘时杰. 铂族金属冶金学[M]. 长沙, 中南大学出版社, 2013.
- [2] 刘辉杰. 含贵金属废料的热处理及回收[C]. 长沙: 2009 中国贵金属再生国际论坛, 2009: 18-27.
- [3] 朱水清, 顾佳明, 龚伟勇. 从废钯炭催化剂中回收钯的焚烧过程研究[J]. 有色金属, 2002, 54(B7): 160-163.
Zhu S, Gu J, Gong W. Burning process of spent Pd/C catalyst for palladium recovery[J]. Nonferrous Metals, 2002, 54(B7): 160-163.
- [4] 张军. 废钯/碳催化剂回收装置的技术改进[J]. 中国资源综合利用, 2000(4): 14-16.
- [5] 康俊峰. 从失效 Pd/C 中回收钯[J]. 有色矿冶, 2003, 19(4): 32-33.
- [6] 邓德贤. 从废 Pd/C 废催化剂中回收钯的研究[J]. 稀有金属, 1999, 23(2): 104-107.
- [7] 谭柯. 选择性沉淀法从废催化剂中回收金属钯的研究[J]. 湖南冶金, 2002(3): 17-20.
- [8] 张方宇, 王秋萍, 荆小旦, 等. 从失效的 C-Pd 催化剂中回收钯[J]. 贵金属, 1993, 14(2): 43-44.
Zhang F, Wang Q, Jing X, et al. Recovery of palladium carbon-palladium catalyst scrap[J]. Precious Metals, 1993, 14(2): 43-44.
- [9] 张方宇, 贾哲嗣, 赵正湘, 等. 从废钯碳催化剂中回收钯的方法: 中国, 1040665C[P]. 1998-11-11.
- [10] 曹善文. 从废钯-炭催化剂中回收氯化钯[J]. 现代化工, 1994(9): 27-28.
- [11] 拉克什·维尔·贾斯拉, 普什皮托·库马尔, 高希, 等. 从用过的催化剂中回收钯的方法: 中国, 1846004A[P]. 2006-10-11.
- [12] 吴冠民, 周正根. 从废钯碳催化剂回收钯的方法及焚烧炉系统: 中国, ZL91104385[P]. 1994-04-25.
- [13] 陈坤. 从废钯催化剂中回收钯的绿色工艺研究[J]. 无机盐工业, 2006, 38(8): 26-28.
Chen K. The study on the green Pd-recovery process from waste Pd catalysts[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2006, 38(8): 26-28.
- [14] 谭文进, 刘文, 柴湖军, 等. 失效 Pd/C 催化剂中回收钯产品质量问题剖析[J]. 贵金属, 2007, 28(S1): 40-43.
Tan W, Liu W, Chai H, et al. The quantity's analysis of palladium recovered from spent Pd-C catalyst[J]. Precious Metals, 2007, 28(S1): 40-43.
- [15] 李玉杰, 孙盛凯, 黄伟, 等. 一种从废钯碳催化剂中回收贵金属钯的方法: 中国, 101186971A[P]. 2008-05-28.
- [16] 杨春吉, 迟克彬, 韩燕. 从废炭-钯催化剂中提取钯[J]. 贵金属, 2001, 22(4): 28-30.
Yang C, Chi K, Han Y. Extraction of palladium from waste C-Pd catalysts[J]. Precious Metals, 2001, 22(4): 28-30.
- [17] 平海军, 蔡文生, 王世杰, 等. TDI 氢化废钯碳催化剂

- 中回收钯的工艺方法: 中国, 1492062A[P]. 2004-04-28.
- [18] 郑若锋, 刘川. 从工艺废炭中提取金铂钯[J]. 湿法冶金, 2002, 23(4): 6-8.
- Zheng R, Liu C. Extraction of gold, platinum and palladium from waste carbon[J]. Hydrometallurgy of China, 2002, 21(3): 147-149.
- [19] 杨春吉, 赵锡武, 孟锐, 等. 一种从废 Pd/C 催化剂中回收钯的方法: 中国, 1690234A[P]. 2005-11-02.
- [20] 李永军, 武浚, 辛冰, 等. 从废钯碳催化剂中回收钯的方法: 中国, 101286363A[P]. 2008-10-08.
- [21] 贺小塘, 吴喜龙, 韩守礼, 等. 从 Pd/C 废料中回收钯及制备试剂 PdCl_2 的新工艺[J]. 贵金属, 2012, 33(4): 9-13.
- He X, Wu X, Han S, et al. Recovery of palladium from spent Pd/C catalysts and preparation of PdCl_2 [J]. Precious Metals, 2012, 33(4): 9-13.
- [22] 赵桂良, 高超, 史建公, 等. 含铂废催化剂综合利用技术进展[J]. 中外能源, 2010, 15(3): 65-71.
- Zhao G, Gao C, Shi J, et al. Advances in technology for re-utilizing spent platinum catalysts[J]. Sino-Global Energy, 2010, 15(3): 65-71.
- [23] 冯才旺, 俞继华. 从含铂废催化剂中回收铂[J]. 贵金属, 1997, 18(3): 32-33.
- Feng C, Yu J. Recovery platinum from waste catalysts[J]. Precious Metals, 1997, 18(3): 32-33.
- [24] 卢建树. 超临界水氧化系统中合金腐蚀研究[C]//中国环境科学学会. 超临界水氧化(SCWO)工业化设备研究及进展: 中国环境科学学会学术年会优秀论文集: 上卷. 北京, 2007.
- [25] 河北高清环保科技有限公司. 产品介绍[EB/OL]. [2013-04-15]. <http://www.scwo.com.cn/chp1.htm>.
- [26] 科拉尔德 S, 吉德纳 A. 用超临界水反应剂从有机贵金属组合物回收贵金属: 中国, 1426485A[P]. 2003-06-25.
- [27] Kolard S. The aquacat process for precious metals recovery[C]. Orlando FL: Presented at the 7th International Symposium on Supercritical Fluids, 2005.

(上接第 83 页)

- [15] 金创石, 张廷安. 难处理金精矿的加压氧化-氯化浸出实验[J]. 东北大学学报, 2011, 32(6): 826-830.
- Jin C, Zhang T. Experiment on pressure oxidation for refractory gold concentrate with chlorination leaching[J]. Journal of Northeastern University, 2011, 32(6): 826-830.
- [16] 王力军, 刘春谦. 难处理金矿石预处理技术综述[J]. 黄金, 2002, 21(1): 40-44.
- Wang L, Liu C. Summary of refractory gold ore pretreatment technology[J]. Gold, 2002, 21(1): 40-44.
- [17] 杨洪英, 杨立. 细菌冶金学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 67-76.
- Yang Hongying, Yang Li. Bacterial Metallurgy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 67-76.
- [18] Brierley J A, Brierley C L. Bacterial oxidation of refractory sulfide ores for gold recovery[J]. Hydrometallurgy, 2001, 59(2): 233-239.
- [19] 朱长亮, 杨洪英等. 含砷难处理金矿的细菌氧化预处理研究现状[J]. 贵金属, 2010, 31(1): 48-52.
- Zhu C, Yang H. Current status of studies on bacterial Pre-oxidation and leaching of refractory gold ores with As[J]. Precious Metals, 2010, 31(1): 48-52.
- [20] 陈景. 火法冶金中贱金属及铋捕集贵金属原理的讨论[J]. 中国工程科学, 2007, 9(5): 12-16.
- Chen Jing. Discussion on the micro-mechanism of precious metals trapped in pyro-metallurgical processes by base metals and matte phase[J]. Engineering Science, 2007, 9(5): 12-16.
- [21] 徐盛明. 水口山含金硫精矿的处理方案浅析[J]. 黄金, 1993(7): 24-27.
- Xun S. An elementary view on the treatment program of gold-bearing sulphide concentrate of sui-kou-shan mineral bureau[J]. Gold, 1993(7): 24-27.
- [22] 何从行. 一种黄铁矿包裹型金矿富集金的方法: 中国, 102051491A[P]. 2011-05-11.
- Heng C. Method for enriching gold from pyrite-packaged gold ores: CN, 102051491A[P]. 2011-05-11.