

废 Pd/Al₂O₃ 催化剂中钯的湿法回收工艺研究进展

胡 龙¹, 李 骞^{1*}, 董海刚^{1,2}, 饶雪飞¹, 邹 强¹, 杜安睿¹

(1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083;

2. 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: 介绍了铂族金属中钯的二次资源利用现状; 分析了废 Pd/Al₂O₃ 催化剂的来源、特点及性质; 详述了目前从该催化剂中回收钯的主流湿法工艺技术; 从实际生产出发, 对工艺存在的问题及今后的研究方向进行了展望。

关键词: 有色金属冶金; 钯/氧化铝催化剂; 钯; 回收; 湿法工艺

中图分类号: TF836 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)S1-0110-05

Research on Hydrometallurgical Processes for Recovery of Palladium from Spent Pd/Al₂O₃ Catalysts

HU Long¹, LI Qian^{1*}, DONG Haigang^{1,2}, RAO Xuefei¹, ZOU Qiang¹, DU Anrui¹

(1. School of Mineral Processing & Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: The secondary resource utilization of palladium was introduced. The sources, characters and properties of spent Pd/Al₂O₃ catalysts were analyzed. The mainstream hydrometallurgical processes for recovery of palladium from spent Pd/Al₂O₃ catalysts were summarized. According to the practical situations in production, the problems existing in the processes and the research orientation in the future were discussed.

Key words: nonferrous metallurgy; Pd/Al₂O₃ catalyst; palladium; recovery; hydrometallurgical process

铂族金属广泛用于航空航天、石化工业、精细化工、信息传感、医药及医疗器械等领域, 被誉为“工业维他命”, 数量虽少, 但不可或缺。由于铂族金属性能的独特性和资源的稀缺性, 在世界上被作为“战略储备金属”, 在高技术产业发展中, 被誉为“第一高技术金属”^[1]。

铂族金属在地壳中的储量稀少, 目前世界铂族金属储量和储量基础分别为 71000 t 和 80000 t, 南非铂族金属储量居世界首位, 其次有俄罗斯、美国和加拿大, 4 国储量合计占世界总储量的 99%。2008 年我国探明铂族金属矿产地 36 处, 铂族金属资源储量合计 324.13 吨, 其中资源量 309.51 吨, 是铂族金

属资源匮乏的国家^[2-3]。随着经济和工业高速发展, 中国已成为铂族金属最主要的流通国和消费国^[4]。我国矿产铂族金属供给远不能满足国内需求, 除进口外, 二次资源回收已成为铂族金属的重要来源。

钯是铂族金属之一, 也是重要的战略资源, 在催化剂工业中具有广泛应用。钯催化剂在使用过程中, 会因中毒、积炭、载体结构变化、金属晶粒聚集或流失等原因而失去活性, 需要定期更换^[5]。更换下来的废催化剂中钯含量一般为千分之几至万分之几, 但仍远远高于一般原生矿石中的钯含量, 具有极高的回收价值, 成为钯回收的重要的二次资源。

从废钯催化剂中回收钯不仅可以直接获得一定

收稿日期: 2016-08-31

基金项目: 云南省校科技合作项目(No.2013IB020)、国家自然科学基金(No.51574284)、国家青年自然科学基金(No.51504293)、中南大学贵重仪器设备开放共享基金(CSUZC201606)。

第一作者: 胡 龙, 男, 硕士, 研究方向: 贵金属湿法冶金。E-mail: hulong957@163.com

*通讯作者: 李 骞, 男, 博士, 副教授, 研究方向: 湿法冶金及矿产资源综合利用。E-mail: csuliqian@126.com

的经济效益, 更可以提高资源的利用率, 避免催化剂带来的环境问题, 实现可持续发展。因此, 本文将简要介绍废 Pd/Al₂O₃ 催化剂的来源、特点及性质; 重点阐述目前从该类型催化剂中回收钯的主流湿法工艺技术; 并结合实际生产, 对工艺存在的问题及今后的研究方向进行了展望。

1 废 Pd/Al₂O₃ 催化剂的二次资源现状

废钯催化剂是再生回收和综合利用铂族金属及其氧化物的重要二次资源。一般钯催化剂的载体有氧化铝、堇青石、硅胶、活性炭等^[6]。

目前, 我国汽车工业、化学化工及石化产业等

快速发展, 需要使用大量的铂族金属催化剂。据统计, 汽车工业每年因催化剂失效或汽车的报废而更换或废弃的催化剂, 其中含铂族金属高达 25~40 t; 化工行业中, 更换催化剂积压了数百吨铂族金属, 其中, 石油化工行业中重整、加氢裂化、异构化催化剂中共含铂族金属的量为 10 吨左右^[1]。

1.1 Pd/Al₂O₃ 催化剂的来源

废 Pd/Al₂O₃ 催化剂因其具有效率高、用量少、选择性高等优点, 广泛应用于偶联反应、汽车尾气净化、石油化工精炼等领域。该类型催化剂的应用领域、载体组成、活性组分、贵金属的含量、使用寿命等详细情况见表 1。

表 1 Pd/Al₂O₃ 催化剂详细应用情况^[1, 7]

Tab.1 The details of the applications of Pd/Al₂O₃ catalysts

| 应用领域 | 载体 | 活性组分 | 贵金属含量/% | 使用寿命/a |
|--------------|--|------------------|---------|--------|
| 异构化反应 | Al ₂ O ₃ 、沸石 | Pt、Pt/Pd | 0.02~1 | 1~12 |
| 加氢裂化反应 | Al ₂ O ₃ 、SiO ₂ 、沸石 | Pd、Pt | 0.02~1 | 1~12 |
| 液体天然气发动机燃料技术 | Al ₂ O ₃ 、SiO ₂ 、TiO ₂ | Co+(Pd、Pt、Ru、Re) | 0.02~1 | 1~12 |
| 双氧水 | Al ₂ O ₃ | Pd | 0.3 | 1 |
| VAM(醋酸乙烯)工业 | Al ₂ O ₃ 、SiO ₂ | Pd/Au、Pd/Cd | 1~2 | 4 |

1.2 废 Pd/Al₂O₃ 催化剂的特点

Pd/Al₂O₃ 催化剂在使用过程中, 伴随着高温等苛刻条件, 一方面, Al₂O₃ 载体基的晶体结构可能发生变化, 由可溶于酸、碱的 γ -Al₂O₃ 转变成性质稳定, 不溶于酸、碱的 α -Al₂O₃, 原 γ -Al₂O₃ 周围的钯金属微粒被包裹在难溶的 α -Al₂O₃ 中间, 给钯的高效提取带来很大的难题; 另一方面, 钯在此过程中有可能发生局部氧化, 生成性质稳定的 PdO, 丧失催化活性, 也给钯的回收造成困难。此外, 污染物(如有机碳质、硫化物等)积聚在催化剂活性表面, 阻止钯与反应界面的接触, 或堵塞催化剂孔道, 从而活性降低以致报废^[8-10]。

尽管催化剂在使用过程中某些组分的形态、结构和数量会发生变化, 但废催化剂中仍然会含有相当数量的, 远高于贫矿中相应组分含量的钯, 从中高效提取金属钯是二次资源的有效利用方式。

2 废 Pd/Al₂O₃ 催化剂中钯的湿法回收技术

目前, 从废催化剂中回收提取铂族金属或贵金属的主流工艺主要有火法工艺、湿法工艺、湿-火联

合工艺^[11]。其中, 火法工艺又可分为熔炼富集法、高温氯化法或挥发法、焚烧法等, 工艺相对简单, 操作可行, 但却有原料适应性差, 环境污染较为严重, 操作制度严苛等缺点。因此, 受制于技术水平、设备材质, 产业规模, 火法工艺在国内没有得到大规模的产业化应用。湿-火联合工艺主要为湿法溶解-熔炼富集或矿相重构等长流程, 对原料的适应性较强, 但是流程和操作复杂, 难以稳定控制反应条件, 一般在工业上鲜有实际应用的案例。

根据 Al₂O₃ 载体废催化剂的特性, 从催化剂中富集回收钯的处理方法以湿法工艺为主, 较传统的处理方法有选择性溶解载体法、溶解铂族金属法和全溶解法等。

2.1 选择性溶解载体法

溶解载体法指利用 Al₂O₃ 载体的可溶性使之溶解进入溶液, 而钯在不溶渣中得到富集的方法。对于 Al₂O₃ 这样的两性氧化物, 又可采用酸溶法或碱溶法。

2.1.1 酸溶法

周俊等^[12]用浓硫酸拌催化剂进行硫酸化焙烧, 使载体中的 Al₂O₃ 转化为可溶性的 Al₂(SO₄)₃; 用水

浸出焙烧渣, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 进入溶液, 钯则在浸出渣中得到富集。富钯溶液用铝粉置换法回收, 钯的回收率在 95% 以上, 浸出液净化后生产 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 废催化剂得到了综合利用。

刘公召等^[13]用 15% 的硫酸溶液浸取经过预处理后的失活催化剂, 浸取温度 100℃, 浸取时间 12 h, 液固比 10, 浸取后, 废催化剂中 Al_2O_3 转化成 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 进入液相, 钯不溶于硫酸留在渣中。再用王水溶解精钯渣, 在最优条件下, 钯的回收率达到 97% 以上。

2.1.2 碱溶法

黄昆等^[14-15]研究了加压碱浸预处理废催化剂, 再加压氰化浸出铂族金属的新工艺。在 NaOH 用量为 10%, 反应温度 160℃, 恒温 2 h, 恒定体系总压 2.0 MPa, 初始氧分压 1.0 MPa 条件下, 使 Al_2O_3 载体以 NaAlO_2 进入溶液, 消除包裹, 使氰化试剂与铂族金属有效接触, 钯的浸出率达到了 98%。新工艺比美国国家矿物局的氰化法更有效, 比现行氧化酸浸法更优, 具有良好的工业应用前景。

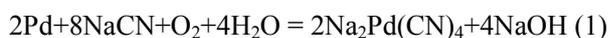
选择性溶解载体法的优点是金属回收率高, 成本低, 副产品硫酸铝得到综合利用。但载体溶解法只适用于处理载体为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的催化剂。若载体是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 时, 酸溶和碱溶的溶解率都不高, 载体溶解效率也不高。此外, 碱溶法需耐压设备及高压蒸汽或特殊加热方式, 生成的偏铝酸钠溶液粘度大, 固液分离比较困难; 酸溶法则有可能导致铂族金属的分散, 并产生大量成分复杂的难处理废液。

2.2 溶解铂族金属法

溶解铂族金属法就是用溶剂溶解废催化剂中的铂族金属组分, 使其转入溶液, 再从溶液中提取铂族金属的方法。

2.2.1 氰化浸出法

O_2 作氧化剂参与的浸钯化学反应为^[16]:



根据不同文献报道的 $\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$ 的配离子稳定常数, 计算所得 $\varphi^0(\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}/\text{Pd})$ 电对电势值和 ΔG_{298}^0 值, 均有 $\varphi^0(\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}/\text{Pd}) > 0.2\text{V}$, $\Delta G_{298}^0 < 0$ 。说明在标准状态下, 该反应都是自发进行的, 而且反应非常完全, 但是实际上该反应在标准状态下较难进行, 说明氰化反应是受动力学控制的, 因此, 一般采用加压氰化法来强化浸出的条件。

Chen^[11, 17]等将失效催化剂研细后用 1% NaCN 溶液在高压釜 160℃ 氰化, 钯的浸出率可达 97%; 固液分离后, 氰化液重新加入高压釜升温至 250℃

处理 1 h, 溶液中钯的还原率可达 99.8%, 获得品位高于 70% 的精矿。高温高压下溶液中的氰化物被转化为无毒的碳酸盐, 残余浓度低于 $0.2 \times 10^{-4}\%$, 可无害排放。废催化剂先经过预处理, 消除表面积碳及污染物, 在 120~180℃ 条件下, 用 NaCN 加压二段浸出废催化剂中的钯, 其回收率可达 97%~98%。

黄昆等^[14-15](见 2.1.2 节)系统研究了汽车尾气失效催化剂加压氰化浸出前预处理的方案, 表明预处理后经调整氰化浸出条件, 可使铂族金属的浸出率相对较高。

氰化法铂族金属回收率较高, 对物料适应性强, 无有害废渣和废气排放, 废液易处理。但氰化物属剧毒物, 控制严格, 管理困难, 设备投资大, 渣中通常含有一定量的贵金属, 不能废弃。

2.2.2 氯化浸出法

铂族金属的原子结构中电子层有空位, 因而有较强的配位能力, 能生成多种价态及不同配位的可溶性配合物(也称络合物), 因此, 氯化浸出法一般是在盐酸体系下, 添加 Cl_2 、 NaClO 、 NaClO_3 、 H_2O_2 及 HNO_3 等氧化剂溶解废催化剂中的铂族金属组分, 使其以 PtCl_6^{2-} 、 PdCl_4^{2-} 、 RhCl_6^- 等氯配离子形式转入溶液, 再从溶液中提取的方法^[11]。

刘春奇等^[18]对钯含量为 0.04% 的低品位 Al_2O_3 基催化剂, 采用盐酸加少量氧化剂的渗滤浸出法, 浸出后用黄药沉钯, 钯的浸出率仅在 90% 左右。康俊峰等^[19]在室温下, 对钯含量为 0.02% 的低品位球状 Al_2O_3 为载体的钯催化剂进行静态浸泡浸出, 最佳条件 HCl 4.2 mol/L, NaClO_3 0.05 mol/L, 时间 4 h, 液固比 1 时, 钯的浸出率能达到 92%。以上工艺简单, 但对于低品位的催化剂中钯的回收率不高。

张文明等^[20]对载体基主要为 SiO_2 和 Al_2O_3 的拜尔-2 型废催化剂, 采取在室温下用 HCl-Cl_2 流态化强化浸出的回收方案。在流态化浸出反应釜内, 加入 2 mol/L HCl , 并通入 Cl_2 , 用量为 0.02 kg/kg, 反应 1 h 后, 钯的浸出率一般在 95% 以上, 最高可达 98%。

杨志平等^[21]对载体为圆柱状 Al_2O_3 , 钯以分散的金属微晶存在, 含量为 0.19% 的石油化工催化剂, 提出了不需焙烧、无需加热、无需搅拌的常温柱浸法新工艺。将物料装填于塑料柱中进行常温浸出, 采用 $\text{HCl} + \text{NaClO}_3 + \text{NaCl}$ 的混合溶液作浸出剂, HCl 浓度 4 mol/L、 NaClO_3 用量 2%、液固比 3、浸出时间 16 h, 钯的浸出率可以稳定在 96% 左右。

杨永斌等^[22]对载体为小球状的 Al_2O_3 , 钯含量

为 0.21% 的石化废催化剂, 采用水合肼(N₂H₄H₂O) 先将氧化钯还原成单质钯, 然后在 HCl+NaClO₃ 的体系下浸出钯, 在盐酸浓度 5 mol/L, NaClO₃ 用量 2.5 g/L, 反应温度 95℃ 等条件下, 钯的浸出率可达 98.5% 以上。

李权等^[23]对以 Al₂O₃ 为载体基, 含有铂族金属及其它有价金属的汽车尾气净化催化剂, 提出了常规湿法浸出-预处理-再次湿法浸出的“双湿法”工艺, 综合回收多种汽车失效催化剂中的铂族金属及有价金属钨、铈和锆。其中, 预处理的对象是湿法浸出渣而不是废催化剂, 处理规模、试剂消耗量、能耗、生产成本都显著降低。该工艺与同样试验条件下的常规湿法浸出相比, 钯、铂及铑的浸出率分别提高了 2%、7%~30% 及 18%~21%。并可同时回收钨、铈、锆。

溶解铂族金属法有技术可行, 工艺简单, 试剂消耗小, 处理成本低等优点。但如果在前段不采取有效的预处理方法, 很难得到较高的浸出指标或者稳定地浸出铂族金属。针对这一方法, 研究人员在此基础上改良, 得到了不少简单高效的新工艺。

2.3 全溶解法

全溶解法就是控制较强的浸出条件与氧化气氛, 使铂族金属催化剂的载体和活性组分(铂族金属)同时溶解转入溶液, 然后再从溶液中提取出铂族金属的处理方法^[11]。

张方宇等^[24]、李耀威^[25]等用硫酸、盐酸的混合酸, 后期配加氧化剂, 使废催化剂全部溶解, 再用离子交换、溶剂萃取等新技术从溶液中提取铂族金属, 在最佳条件下, 钯、铂的回收率均在 97% 以上。

全溶解法载体和铂族金属一起溶解, 技术简单, 铂族金属回收率高; 但是溶液离子浓度高、粘性大, 硅酸盐可能分解产生硅胶使过滤困难, 溶解后的溶液成分复杂, 相互干扰, 回收难度大。因此, 该法限于处理可溶性好的氧化铝载体催化剂。另外, 对于废 Pd/Al₂O₃ 催化剂采用全溶解法来处理的, 文献中鲜有报道。

3 总结与展望

经过多年的技术发展, 对于废 Pd/Al₂O₃ 催化剂中钯的湿法回收, 已经有了相对成熟可靠的工艺。对于不同特点和性质的该类型催化剂, 基本都可以从这 3 类方法中开发或改进回收提取的工艺。

笔者结合团队近期的研究, 对选择性溶解载体

法这一传统工艺进行了一些颇有成效的改进, 将简要介绍。

3.1 溶解载体法工艺的改进探讨

选择性溶解载体法的优势和缺点在 2.1 节前文已有详细阐述, 针对所提到的原料适应性不强、载体溶解率不高的问题, 是因为现有工艺并没有解决两个核心问题: 1) 目前的废 Pd/Al₂O₃ 催化剂中, 由于变性失活, 几乎不可能有 α -Al₂O₃ 或 γ -Al₂O₃ 这样单一晶型的载体基存在; 2) 不考虑 Al₂O₃ 的其它晶型, 单论这两种性质差异最大的载体, 在溶液体系里, 酸溶或碱溶都无法将载体基完全溶解。

因此, 该工艺如果不进一步改进, 仍很难完全实现铂族金属和载体基的综合利用。笔者通过研究提出了两条思路: 1) 将废 Pd/Al₂O₃ 催化剂高温焙烧, 使 Al₂O₃ 全部转化成 α -Al₂O₃, 不溶于酸和碱, 再采用溶解铂族金属法来回收贵金属。一方面, 全部转化成 α -Al₂O₃ 的条件苛刻, 需要 1500℃ 保温 8 h, 对材质、设备、操作水平要求很高; 另一方面, 高温熔融状态下, 钯被氧化、被烟气带走、被烧结包裹, 反而难以回收。2) 在溶液中, 碱性体系难以完全溶解 Al₂O₃ 载体; 改进之后, 用 NaOH 等钠化剂与催化剂混匀后进行钠化焙烧, 再水浸溶出 Al₂O₃ 载体, 钯在不溶渣中富集, 实现两者综合回收。

目前, 笔者团队对第 2) 条思路进行了研究, 进行了热力学的理论计算。综合经济效益考虑, 从 NaOH、NaCO₃、NaC₂O₄(草酸钠) 等筛选出了合适的钠化剂; 开展了单因子试验, 确定了钠化焙烧的最佳参数; 针对钠化焙烧时, 钠化剂可能与钯结合生成复杂化合物而溶出, 导致钯回收率下降的问题, 提出了解决方案; 针对水浸溶出载体时反应不完全的问题, 也采取了强化措施, 以上相关创新已申请了 2 项发明专利。该思路有望发展成有应用前景新技术之一。

3.2 展望

结合以上综述和探讨, 如果仅立足于回收铂族金属还远远不够, 需要重视该类二次资源的综合利用, 载体基的重新利用, 或者生产新的有价产品; 需要关注流程工艺中的环境影响, 力争无污染排放, 努力开发出清洁高效的新技术。

从实际生产的角度考虑, 在已有的成熟工艺基础之上, 降低设备的成本、减少药剂的用量、缩短反应的时间, 削减流程的步骤等, 在保证回收率的前提下, 能降低能耗和生产成本, 依然是今后提升和改进技术的努力方向。

参考文献:

- [1] 贺小塘, 郭俊梅, 王欢, 等. 中国的铂族金属二次资源及其回收产业化实践[J]. 贵金属, 2013, 34(2): 84-86.
- [2] 陈喜峰, 彭润民. 中国铂族金属资源形势分析及可持续发展对策探讨[J]. 矿产综合利用, 2007(2):27-30.
- [3] 贺小塘. 从石油化工废催化剂中回收铂族金属的研究进展[J]. 贵金属, 2013, 34(S1): 35-42.
- [4] 汪云华, 吴晓峰, 童伟锋. 铂族金属催化剂回收技术及发展动态[J]. 贵金属, 2011, 32(1): 76-81.
- [5] 周国平, 王锐利, 吴任超, 等. 工业废催化剂回收贵金属工艺及前处理技术研究[J]. 中国资源综合利用, 2011, 29(8): 26-30.
- [6] 李孝国, 费亚南, 隋芝宇, 等. 废钯贵金属催化剂中钯回收工艺研究进展[J]. 工业催化, 2008(16): 72-76.
- [7] CHRISTIAN HAGELUKEN. Precious metals process catalysts materials flows and recycling[J]. *Chimica oggi-chemistry today*, 2006, 24(2): 14-17.
- [8] 姚洪, 林桂燕. 从废催化剂 Pd-Al₂O₃ 中提取钯[J]. 贵金属, 1997, 18(1): 25-27.
- [9] 李骞, 胡龙, 饶雪飞, 等. 氯化法回收废钯-氧化铝催化剂中的钯[J]. 贵金属, 2015, 36(S1): 1-5.
- [10] 王德义, 于江龙, 谭业花. 工业废催化剂的回收利用与环境保护[J]. 再生资源研究, 2006, 4: 27-31.
- [11] 于泳, 彭胜, 严加才, 等. 铂族金属催化剂的回收技术进展[J]. 河北化工, 2011, 34(2): 50-55.
- [12] 周俊, 任鸿九. 从粒状汽车废催化剂中回收铂族金属[J]. 有色金属(冶炼部分), 1996(2): 31-35.
- [13] 刘公召, 霍巍. 失活催化剂中提取钯的研究[J]. 矿产综合利用, 2006, 27(1): 47-49.
- [14] 黄昆, 陈景. 从失效汽车催化剂中加压氰化浸出铂族金属[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(6): 1559-1564.
- [15] 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): 363-369.
- [16] 颜莉, 赵吉寿. 金属铂、钯氰化溶解的热力学问题研究[C]. 新疆乌鲁木齐, 中国化学会 2008 年中西部地区无机化学、化工学术交流会会议论文集, 2008: 233-235.
- [17] CHEN J, HUANG K, A new technique for extraction of platinum group metals by pressure cyanidation[J]. *Hydrometallurgy*, 2006, 82(3/4): 164-171.
- [18] 刘春奇, 杨惠林, 李大树. 从废钯催化剂中回收钯-渗滤浸出法处理低品位废钯催化剂[J]. 有色矿冶, 1996(4): 34-39.
- [19] 康俊峰, 金慧华, 武军. 低含量钯催化剂的回收[J]. 有色矿冶, 1998, 5: 56-57.
- [20] 张文明. 常温氯化法从拜耳废催化剂中回收金钯[J]. 贵金属, 2001, 22(3): 26-29.
- [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.
- [22] YANG YONGBIN, HU LONG, LI QIAN, et.al. Recovery of Palladium from Spent Pd/Al₂O₃ Catalyst by Hydrochloric Acid Leaching[C]. *Characterization of Minerals, Metals and Materials 2016*, 311-318.
- [23] 李权, 余建民, 沙娇, 等. “双湿法”从汽车失效催化剂中回收铂族金属及有价金属[J]. 贵金属, 2015, 36(3): 1-8.
- [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] 李耀威. 溶剂萃取法分离铂、钯、铑及其在二次资源回收中的应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2005.