

从失效汽车尾气催化剂中回收铂族金属研究进展

薛 虎, 董海刚*, 赵家春, 童伟锋, 吴跃东

(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: 失效汽车尾气催化剂是铂族金属重要的二次资源。介绍了汽车尾气净化催化剂的发展历程和资源状况, 重点综述了从失效汽车尾气催化剂中回收铂族金属的富集技术。这些技术包括火法技术的金属捕集法及氯化气相挥发法, 湿法技术的活性组分溶解法、载体溶解法、全溶法及加压高温氰化法等, 对这些技术的优势和不足进行了分析。提出优化工艺、资源综合利用的发展方向。

关键词: 冶金技术; 失效汽车尾气催化剂; 铂族金属; 富集技术

中图分类号: TF83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)03-0076-08

Research Progress in Recovery of Platinum Group Metals from Spent Automotive Exhaust Catalysts

XUE Hu, DONG Haigang*, ZHAO Jiachun, TONG Weifeng, WU Yuedong

(State key Laboratory of Advanced Technology of Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: The spent automotive exhaust catalysts are an important secondary resource of platinum group metals. The development history and resource status of automobile exhaust gas purification catalyst were introduced, and some enrichment techniques of recovering platinum group metals from spent automotive exhaust catalysts were reviewed. These technologies include metal capture and chlorination gas phase volatilization method of fire methods, and active component dissolution method, carrier dissolution method, total dissolution method and pressurized high temperature cyanidation method of wet methods. The advantages and disadvantages of these technologies were analyzed. The development direction of optimization process and comprehensive utilization of resources was proposed.

Key words: metallurgical technology; spent automotive exhaust catalysts; platinum group metals; enrichment technology

20 世纪 70 年代, 一些发达国家逐渐重视环境保护, 开始限制汽车尾气中如 CO、HC(碳氢化合物)及 NO_x(氮氧化合物)等有害物质的排放, 汽车尾气催化剂应运而生^[1]。我国改革开放以来, 生活水平逐步提高, 汽车开始走入家家户户。随着大量汽车更新和报废, 产生越来越多的失效尾气催化剂, 失效汽车尾气催化剂开始成为铂族金属二次资源最大的目标市场。而汽车的生产、销售逐年上升, 对铂族金属的需求越来越大。因此, 从失效汽车尾气催

化剂中回收铂族金属已刻不容缓。

本文对目前研究及应用较多的从失效汽车尾气催化剂中回收铂族金属的富集技术进行综述介绍, 分析相关的技术优缺点, 探讨今后的发展方向, 为回收产业发展和技术研究提供参考。

1 汽车尾气催化剂简况

1.1 发展历程

收稿日期: 2019-06-12

基金项目: 云南省科技计划项目(2017FA030, 2018ZE001)

第一作者: 薛 虎, 男, 硕士研究生, 研究方向: 稀贵金属高效富集技术。E-mail: 1083235350@qq.com

*通讯作者: 董海刚, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 稀贵金属综合利用。E-mail: donghaigang0404@126.com

汽车尾气催化剂自 20 世纪 70 年代开始使用以来, 大约经历了 4 个发展阶段, 如表 1^[2]所列。

表 1 汽车尾气催化剂的发展阶段

Tab.1 The development stage of automobile exhaust catalyst

阶段	时间	催化剂类型	催化性能
第一阶段	20 世纪 70 年代	铂、钯氧化型催化剂	只具有催化 CO、HC 的作用
第二阶段	20 世纪 70 年代末期 ~80 年代中期	铂、铑三效双金属催化剂	将 NO _x 还原成 NH ₃ , 但还原后的 NH ₃ 可能会被重新氧化, 未实质应用
第三阶段	20 世纪 80 年代中期~ 90 年代初	Pt-Pd-Rh 三元催化剂系统 (TWC)	能同时对 CO、HC、NO _x 进行高效的催化净化
第四阶段	20 世纪 90 年代初开始	单金属钯三效催化剂	减少铂和铑的使用, 仍在研究

1.2 主要组成

汽车尾气催化剂主要由载体、涂层及活性组分 3 部分组成。汽车尾气催化剂根据载体形态的不同, 可分为颗粒状和整体式。早期以颗粒状载体的汽车尾气催化剂为主, 因其耐热性差、强度低以及易破碎等缺点, 在 80 年代后被整体式汽车尾气催化剂代替。现在, 整体式汽车尾气催化剂的载体主要有堇青石(圆柱形蜂窝状)和金属(长矩形卷成圆柱状)两种, 以堇青石作为载体的居多。堇青石的主要成分为 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 或 $2\text{FeO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, 属陶瓷性质, 后者多为 Fe-Cr-Al 等组成的合金。在催化剂的制作中, 为增大载体的比表面积, 会在载体表面涂敷一层高比表面积涂层(多选用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), 同时会在涂层中加入如 ZrO_2 、 CeO_2 等助剂, 以增强催化剂的性能。催化剂中的活性成分铂、钯、铑以原子或原子簇的形式高度分散在涂层中^[3]。

1.3 资源及回收状况

汽车尾气催化剂的有效成分为铂族金属, 随着汽车生产的增多, 每年全球有超过 60% 的铂、钯和铑用于生产汽车尾气催化剂^[4]。庄信万丰公司的数据显示^[5], 2013 年, 全球生产汽车尾气催化剂中铂、钯和铑的用量分别达 97.2、216.8 和 24.9 t, 从失效汽车尾气催化剂中回收的铂、钯和铑分别为 39.66、57.85 和 8.74 t。因此失效汽车尾气催化剂是铂族金属二次资源最大的目标市场, 从失效汽车尾气催化剂中回收铂族金属能缓解我国对铂族金属的需求。

汽车尾气催化剂中的铂族金属以高活性、微粒状分布在载体表面, 回收失效汽车尾气催化剂中铂族金属的重点是如何将铂族金属与载体分离, 即如何有效的富集失效汽车尾气催化剂中的铂族金属, 而后续对铂族金属的提纯都有较成熟的工艺^[6-10]。从失效汽车尾气催化剂中回收铂族金属的原则流程如图 1 所示。

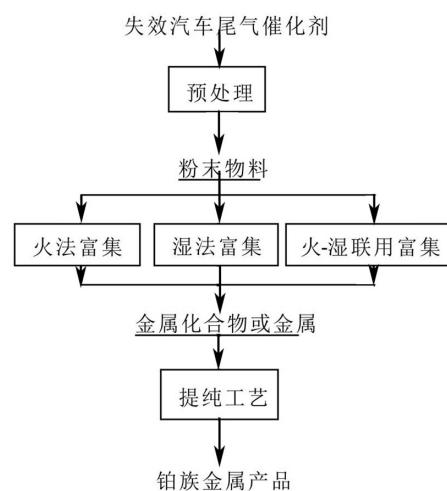


图 1 回收失效汽车尾气催化剂中铂族金属的原则流程

Fig.1 Flow chart of recovery of platinum group metals from spent automotive exhaust catalysts

2 火法富集技术

火法富集技术即向失效汽车尾气催化剂中加入其它熔剂进行高温处理, 使催化剂中的绝大部分铂族金属与载体分离, 从而得到铂族金属含量较高的富集物, 以便接下来的提纯工艺顺利进行。

2.1 金属捕集法

金属捕集法大致可分为铅捕集、铁捕集、铜捕集以及铑捕集。

2.1.1 铅捕集

铅捕集是最古老的捕集方法, 许多发达的西方国家在 20 世纪 80 年代之前就开始用铅捕集法处理各种二次资源物料^[11]。铅捕集法常在电弧炉或鼓风炉中进行, 将失效汽车尾气催化剂与捕集剂 PbO 、还原剂焦炭以及各种熔剂一起进行熔炼, 得到富集铂族金属的粗铅, 然后将此粗铅置于转炉或灰吹炉

中进行选择性氧化铅使铂族金属得到富集,或者在真空炉中对粗铅进行真空蒸馏,使铅挥发,从而使铂族金属富集在蒸馏残渣中^[1]。

铅捕集的操作简单且投资少,但在生产过程中挥发的氧化铅会严重危害工人健康和环境保护,铅捕集的方法目前已基本被淘汰。

2.1.2 铁捕集

铁价格较低,且与铂族金属亲和力强,可以使用铁粉或铁的氧化物作为捕集剂来富集失效汽车尾气催化剂中的铂族金属,在铁捕集法中,效果比较好且较特殊的是等离子熔炼法。等离子熔炼法主要用于处理堇青石基的失效汽车尾气催化剂,其富集过程在等离子电弧炉中进行,具有熔炼过程迅速、铂族金属回收率高及对环境友好等特点^[12]。

最先实现等离子熔炼法从二次资源中回收贵金属工业化的是美国 Texasgulf 公司,其在 1980 年代就率先建成 3 MW 的等离子电弧熔炼炉^[13]。经过 30 多年的发展,诸如德国巴斯夫公司、美国 Multimetco 公司、捷克 Safina 公司及迪斯曼公司等世界知名贵金属公司都实现了等离子熔炼的工业化应用^[14-15]。而我国在这方面的研究较晚,在近十年内,才有公司进行工业应用。贵研资源(易门)有限公司于 2012 年引进了等离子熔炼炉,进行了等离子熔炼富集失效汽车尾气催化剂的研究^[15],铂、钯和铑的回收率分别为 99.14%、99.31%和 97.22%。

等离子熔炼法优势很多,但也存在一些问题,设备投资大,高熔炼温度导致喷枪和炉衬寿命短,熔炼中产生的高黏渣与合金分离困难,且熔炼中会产生高硅铁进入合金导致后续合金的处理困难。

2.1.3 铜捕集

铜捕集常在电炉中进行,向磨细的失效汽车尾气催化剂中加入铜或铜的氧化物作为捕集剂,并配入还原剂及合适配比的造渣剂 SiO_2 、 CaO 、 FeO 等,然后在电弧炉中进行高温熔炼,得到富集了铂族金属的铜合金^[16]。铜捕集法在西方的许多二次资源回收厂都得到了工业应用^[17-18],但我国报道较少,处于研究阶段。

对于铜捕集法的代表是日本田中贵金属公司的专利^[19-20]。将磨碎的堇青石载体失效汽车尾气催化剂与作为捕集剂的 CuO 、还原剂焦炭和一定配比的造渣剂(CaO 、 Fe_2O_3 、 SiO_2)混合,置于密闭且内为负压的电弧炉中,在 1350°C 下熔炼 5 h 后,得到富集了铂族金属的铜合金,并将其转移到氧化炉中进行富氧吹炼,经过多次的氧化、除去氧化铜层,直

到金属铜中含 Pt 33%、Pd 12%、Rh 3.2%,然后吹炼得到的铜合金进入下一步富集精炼步骤,而吹炼得到的氧化铜水淬成氧化铜粒,其中 $\text{Pt}<1\text{ g/t}$ 、 $\text{Pd}<0.2\text{ g/t}$ 、 $\text{Rh}<0.1\text{ g/t}$,返回熔炼阶段进行配料。

铜捕集法工艺简单,捕集效果好,对环境友好且捕集剂铜可循环利用,但铜捕集也存在生产周期较长且物料消耗较大的问题。

2.1.4 铈捕集

铈是各种重有色金属硫化物形成的共熔体。铈捕集法有铜铈捕集法及镍铈捕集法等。镍铈捕集法即是失效汽车尾气催化剂和它的炉料在电弧炉中熔炼,使铂族金属富集在镍铈($\text{FeS-Ni}_3\text{S}_2\text{-Cu}_2\text{S}$ 的共熔体)中,而催化剂的载体造渣被放出,富集了铂族金属的镍铈通过吹炼等步骤得到合金,然后通过常规方法从合金中回收铂族金属^[21]。铜铈捕集和镍铈捕集类似^[22]。

铈捕集法的收率较高,可以直接和生产铜镍等冶炼设备相结合,所以易产业化实践,但铈捕集主要适用于规模较大的生产铜镍等冶炼企业,整个生产流程长且复杂,因此对小企业不太适用。

2.2 氯化气相挥发法

在 $600\sim 1200^\circ\text{C}$ 的高温下,铂族金属能被氯气氯化成可溶性氯化物或气态氯化物。根据这一性质,可以使用氯化气相挥发法从一些失效汽车尾气催化剂中富集铂族金属。有日本专利^[23]使用此方法,首先向粉碎的失效汽车尾气催化剂中配入 NaCl 、 KCl 、 CaCl_2 或 NaF 、 CaF_2 等氯化剂中的一种,然后将其放入 $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ 的密闭氯化炉中,并向炉中通入 Cl_2 或 CCl_4 等气态氯化剂进行高温氯化,将挥发的铂族金属氯化物导入水或氯化铵溶液中进行吸收。此外,向气态氯化剂中加入 N_2 、 NO_2 、 CO 、 CO_2 等气体可降低铂族金属氯化温度以提高挥发率^[24]。

除了将失效汽车尾气催化剂中的铂族金属氯化而回收外,还可以将一些失效汽车尾气催化剂的载体氯化挥发除去,从而富集铂族金属。有报道^[25]称,在 800°C 下,将氧化铝载体的失效汽车尾气催化剂与碳粉混合进行氯化反应,其中氧化铝被氯化成容易挥发的三氯化铝,从剩下的残留物能回收超过 99% 的铂族金属。

氯化气相挥发法具有工艺简单、消耗试剂少、耗能低等优点,但生产过程中高温氯化对设备的腐蚀性强,导致对设备的要求较高,此外生产中也要注意对氯气的处理,防止其对人体和环境的危害。

3 湿法富集技术

使用酸碱浸出或其它方法处理失效尾气催化剂,使其中的铂族金属或贱金属选择性溶解,从而使铂族金属与贱金属分离,达到富集铂族金属的目的,这就是湿法富集技术^[26]。

3.1 预处理

汽车尾气催化剂在使用过程中会发生一些物理化学变化^[27],如:高温下,铂族金属微粒周围的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,冷却后,部分铂族金属会被难溶的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 包裹;涂层中的铂族金属会通过热扩散向内层渗透,进入堇青石载体;铂族金属会发生氧化、硫化、磷化作用转变为惰性或形成特殊的合金或化合物;催化剂有时会吸附有机物并带入其它杂质等。这些情况会使汽车尾气催化剂失效,给铂族金属的回收带来困难,为提高铂族金属浸出回收率,需要对催化剂采用一些预处理措施来强化浸出过程,如细磨^[28]、焙烧、溶浸打开包裹、试剂还原^[29-30]等。

文献[31]在300~800℃下将失效汽车尾气催化剂焙烧1~5 h以破坏物料中的有机物及硫、磷化物,然后用盐酸加氧化剂浸出。文献[32]介绍了一种工艺,将失效汽车尾气催化剂高温煅烧,转变 Al_2O_3 的结构后,先酸溶部分载体打开包裹,使铂族金属微粒的反应表面增加,再用盐酸加氧化剂浸出。针对堇青石基失效汽车尾气催化剂, Kim等^[33]采用了一种物理形式的磨损洗涤方法将堇青石基体与含有铂族金属的催化剂层分离,随着磨损得到的颗粒尺寸减小,催化剂层含量增加,堇青石含量减少,同时增加处理时间,能使铂族金属的回收率增加,这些研究表明,磨损洗涤方法能有效使催化剂层脱离基体。

3.2 浸出

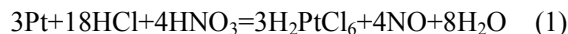
浸出是湿法富集的核心,常用的方法有活性组分溶解法、载体溶解法、全溶法及加压高温氰化法。

3.2.1 活性组分溶解法

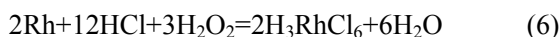
所谓活性组分溶解法即是使用含有强氧化剂的溶液将失效汽车尾气催化剂中的铂族金属溶解到溶液中,而载体不溶解,然后再从溶液中回收铂族金属的方法。一般来说,该方法主要适用于蜂窝状堇青石载体失效汽车尾气催化剂。首先用含有一种或者几种氧化剂(NaClO_3 、 HNO_3 、 Cl_2 、 H_2O_2 等)的 HCl 溶液将失效汽车催化剂中的铂族金属转变为

PtCl_6^{2-} 、 PdCl_4^{2-} 、 RhCl_6^{3-} 等氯配离子的形式,然后再从溶液中回收铂族金属^[34]。

用王水处理失效汽车催化剂,铂族金属能被完全溶解^[35],反应如下:



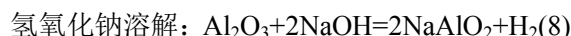
双氧水具有强氧化性,文献[36]研究了在浸出失效汽车催化剂时添加双氧水对浸出过程的影响。研究发现,在不添加双氧水的条件下,整个溶解过程需要2~4 h,而添加双氧水则可将溶解时间缩短到1 h以内,反应如下:



活性组分溶解法的工艺流程简单,且铂族金属的浸出率较高,但溶解过程中用酸量大,并且由于在催化剂使用过程中催化剂载体包裹部分铂族金属,导致铑的回收率较低。

3.2.2 载体溶解法

将失效汽车尾气催化剂中的载体溶解而将铂族金属富集在不溶渣中的方法即为载体溶解法。此方法主要适用于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的粒状及压制的失效汽车尾气催化剂。因氧化铝有着两性氧化物的性质,故可以使用硫酸或氢氧化钠来溶解氧化铝载体^[34]。浸出过程中发生的反应如下:



研究人员在载体溶解方面探究出了一些改进工艺。如周俊等^[37]使用硫酸盐化焙烧-水浸法处理失效汽车尾气催化剂,首先通过硫酸盐化焙烧将失效汽车尾气催化剂中的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转化为可溶的硫酸铝,然后用水将硫酸铝溶解使大部分的铂族金属留在渣中,渣中的铂族金属回收率为Pt 95%、Pd 96%、Rh 91%。同时,向硫酸铝溶液中加入一些铝粉,在70℃的条件下置换1 h,以回收硫酸铝溶液中的少量铂族金属,回收率为Pt 50%~87%、Pd 95%、Rh 95%。整个工艺的回收率为Pt 97%~99%、Pd 99%、Rh 96%。

在载体溶解法中,硫酸溶解工艺的成本较低,产生的副产品明矾有一定经济作用,但生产明矾的工艺复杂,且整个工艺的经济效益也与明矾的销售有关。氢氧化钠溶解一般需要加压,对设备要求高,且工艺成本较高,副产品铝酸钠的价值不大。

3.2.3 全溶法

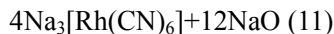
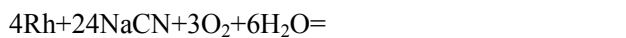
全溶法是活性组分溶解法和载体溶解法的结合,在强浸出剂中同时加入强氧化剂,使失效汽车尾气催化剂中活性组分和载体同时溶解,然后从溶液中提取铂族金属。以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体的球状失效汽车尾气催化剂常用全溶法进行处理^[34]。

全溶法得到的溶液可以通过离子交换将其中的铂族金属进行分离富集,也可以使用 IBC 公司^[38]研制的超分子材料直接将溶液中的铂族金属进行分离富集,此方法对不同铂族金属的选择性强,回收率高,能缩短后续的精炼环节。但此需向国外公司支付高额技术使用费。

全溶法的技术可行,铂族金属的回收率较高。但溶解过程中耗酸量大,且载体溶解使溶液的过滤变得困难,此外产生的大量废液会带来环境污染。

3.2.4 加压高温氰化法

使用氰化物在高温加压条件下直接从失效汽车尾气催化剂中选择性浸出铂族金属的方法被称为加压高温氰化法。氰化过程发生的反应如下^[39]:



最先使用加压高温氰化法^[40-41]的是美国国家矿务局,分别对新整体式催化剂,失效整体式催化剂以及失效球形催化剂进行了实验小试和工厂中试研究。在 2000 g 的实验小试中,新整体式催化剂中铂族金属的浸出率达到 95%以上,失效整体式催化剂的铂族金属浸出率为 85%以上,失效球形催化剂的铂族金属浸出率为 90%以上。在 1600 kg 的工厂中试中,失效整体式催化剂的浸出率为 Pt 84%、Pd 81%、Rh 66%,失效球形催化剂的浸出率为 Pt 96%、Pd 95%、Rh 73%。陈景等^[42]也对加压氰化法回收蜂窝陶瓷催化剂中铂族金属做了相关研究,通过工艺条件的优化,铂族金属的浸出率达到 Pt 96.0%、Pd 97.8%、Rh 92.0%。

加压氰化法的铂族金属回收率较高,对物料的适应性强,流程简短且成本较低。但在生产中会使用大量剧毒的氰化钠,给操作过程带来风险。

4 火法-湿法联用富集技术

针对湿法回收失效汽车尾气催化剂浸出率不高的问题,近些年来出现了火法和湿法工艺相结合来

处理失效汽车尾气催化剂的方法。一般来说,这种火法-湿法联用的方法主要用来处理化学成分及载体结构较为复杂的失效汽车尾气催化剂。

Okabe 等^[43-45]研究发现,铂族金属在被镁、钙等金属蒸气处理后能更快地在王水等溶液中溶解。其后,Kayanuma 等^[46]在单金属回收研究的基础上,采用类似的工艺从失效汽车尾气催化剂中回收铂族金属。首先使用镁或钙蒸气处理磨碎的催化剂,并在高温的空气中进行氧化,然后将得到的样品磨碎后在 50~60℃用王水浸出。实验结果显示,经过金属蒸气处理的铂族金属的浸出率有所提高,原因在于金属蒸气与催化剂上铂族金属反应生成如 $\text{Mg}_{44}\text{Rh}_7$ 等金属间化合物或 MgRh_2O_4 、 Ca_4PtO_6 等复杂氧化物,这些物质更加容易被王水等溶解浸出。

吴晓峰等^[47]先将失效汽车尾气催化剂置于含氧化剂的盐酸溶液中进行选择性浸出,然后将浸出渣进行熔炼,使用铁来捕集铂族金属,在 1400℃及熔炼时间 30 min 的最佳工艺条件下,Pt、Pd 和 Rh 回收率相较于活性组分溶解法分别提高了 23.53%、2.8%和 18.81%。

5 讨论

上述各种工艺如金属捕集法、氯化气相挥发法、活性组分溶解法及加压高温氰化法等均有较为成熟的工业应用,但它们主要针对堇青石载体失效汽车尾气催化剂,并不适用于一些金属载体失效汽车尾气催化剂。处理金属载体失效汽车尾气催化剂,可以用酸溶去贱金属,得到富集了大量铂族金属的渣,也可以用氢氧化钠、硫化硫酸钠和联氨的溶液将催化剂的氧化铝层溶解,再进一步回收铂族金属^[16]。安峰等^[48]针对金属载体失效汽车尾气催化剂,研究了一种新工艺对其进行回收。首先将催化剂破碎和超声分离,使金属载体与含铂族金属的有效部分分离,得到的有效部分经高温焙烧及粉碎后用盐酸和氯气浸出,浸出液通过萃取法分离出铂、钯、铑。

从失效汽车尾气催化剂中富集铂族金属的火法、湿法及火法-湿法联用工艺各有优缺点。总的来说,火法工艺铂族金属回收率高、处理量大,但存在投资大、周期长等问题。湿法工艺技术简单、成本低,但存在回收率不稳定、废水及废渣污染等问题。火法-湿法联用工艺能处理成分结构复杂的失效汽车尾气催化剂,但存在工艺复杂的问题。在生产实践中,需综合考虑,选择合适的工艺。

6 结语

汽车产业的快速发展, 使汽车尾气催化剂的使用量及报废量快速增长, 铂族金属作为汽车尾气催化剂中的活性成分, 其需求量也日益增长, 而因为铂族资源的有限性, 实现铂族金属的循环利用是必须的。失效汽车尾气催化剂作为铂族金属二次资源的最主要来源, 从其中回收铂族金属是非常必要的。

目前从失效汽车尾气催化剂中回收铂族金属的火法及湿法工艺的研究及技术路线多种多样, 但总的来说各种方法都有着不同的优缺点, 此外也研究了一些火法-湿法联用工艺, 但其较复杂, 难以得到工业应用。为了更好的回收铂族金属, 应该改进和完善现有的火法和湿法工艺, 并探索较为简洁的火法-湿法联用工艺。此外, 也需要触类旁通, 积极探索新工艺, 进一步提高铂族金属回收率, 降低回收成本, 且为了应对日益提高的环保要求, 需提高流程中各物质的综合利用, 尽量减少有害废水、废气及废渣的产生。

参考文献:

- [1] 王永录. 废汽车催化剂中铂族金属的回收利用[J]. 贵金属, 2010, 31(4): 55-63.
WANG Y L. Recovery and utilization of platinum group metals from waste auto catalysts[J]. Precious metals, 2010, 31(4): 55-63.
- [2] 康新婷, 汤慧萍, 张健, 等. 汽车尾气净化用贵金属催化剂研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2006(S2): 442-447.
KANG X T, TANG H P, ZHANG J, et al. Research progress of noble metal catalysts for purifying vehicle exhaust gas[J]. Rare metal materials and engineering, 2006(S2): 442-447.
- [3] 朱保伟, 陈宏德, 田群. 汽车尾气催化剂的发展[J]. 中国环保产业, 2003(7): 32-35.
ZHU B W, CHEN H D, TIAN Q. The development of automotive exhaust catalyst[J]. China environmental protection industry, 2003(7): 32-35.
- [4] BERNARDIS F L, GRANT R A, SHERRINGTON D C. A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes[J]. Reactive and functional polymers, 2005, 65(3): 205-217.
- [5] JOHNSON MATTHEY PRECIOUS METALS MANAGEMENT. Market data tables [EB/OL]. <http://www.platinum.matthey.com/services/market-research/market-data-Tables>, 2013.
- [6] 张正红. 废催化剂中钯的分离与提纯[J]. 矿冶, 2002, 11(3): 60-62.
ZHANG Z H. Separation and purification of palladium from used catalyst[J]. Mining and metallurgy, 2002, 11(3): 60-62.
- [7] KOLEKAR S S, ANUSE M A. Solvent extraction separation of iridium(III) from rhodium(III) by n-octylamine[J]. Journal of analytical chemistry, 2002, 57(12): 1071-1075.
- [8] 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 S C, LAI Y W, DUAN T C, 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.
- [9] 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.
- [10] 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 Q W. Liquid membrane application on the concentration and separation of precious metals[J]. Precious metals, 1996, 17(2): 46-49.
- [11] 韩守礼, 吴喜龙, 王欢, 等. 从汽车尾气废催化剂中回收铂族金属研究进展[J]. 矿冶, 2010, 19(2): 80-83.
HAN S L, WU X L, WANG H, et al. Research progress on platinum group metals recovery from spent automobile catalyst[J]. Mining & metallurgy, 2010, 19(2): 80-83.
- [12] BENSON M, BENNETT C R, HARRY J E, et al. The recovery mechanism of platinum group metals from catalytic converters in spent automotive systems[J]. Resources, conservation and recycling, 200, 31: 1-7.
- [13] SAVILLE J. Recovery of PGM's by plasma arc smelting[C]//IPMI 9th International Precious Metals Conference, USA, 1985, 157-167.
- [14] BOUSA M, KURILLA P, VESELY F. PGM catalysts treatment in plasma heated reactors[C]//IPMI 32nd International Precious Metals Conference, USA: 2008.
- [15] 贺小塘, 李勇, 吴喜龙, 等. 等离子熔炼技术富集铂族金属工艺初探[J]. 贵金属, 2016, 37(1): 1-5.

- HE X T, LI Y, WU X L, et al. Study on the process of enrichment platinum group metals by plasma melting technology[J]. *Precious metals*, 2016, 37(1): 1-5.
- [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 K, CHEN J. Progress in PGM recovery from spent automobile catalytic converters[J]. *Nonferrous metals*, 2004, 56(1): 70-77.
- [17] RAJCCVIC H P, OPIC W R. Development of electric furnace slag cleaning at a secondary copper smelter[J]. *Journal of Metals*, 1982(3): 54-56.
- [18] REDDY R G, MISHRA R K. Recovery of precious metals by pyrometallurgical processing of electronic scrap[C]. *Proc precious metals* 1987: 135-146.
- [19] 山田耕司, 狄野正彦, 江泽信泰, 等. 回收铂族金属的方法和装置: CN1675385A[P]. 2005-09-28.
- YAMADA G, MASAHIKO D, JIANG Z, et al. Method and apparatus for recovering platinum group metals: CN1675385A[P]. 2005-09-28.
- [20] 山田耕司, 田山键一, 江泽信泰, 等. 回收铂族元素的方法: CN1759194A[P]. 2006-04-12.
- YAMADA G, TIANSHAN K O, JIANG Z, et al. Method for recycling platinum group elements: CN1759194A[P]. 2006-04-12.
- [21] BOLD J R, QUENEAU P. The winning of nickel[M]. Toronto: Longmans Canada Ltd, 1967.
- [22] HILL J, DAY J G. Recovery of platinum group metals from scrap and residue: US 4451290[P]. 1984-05-29.
- [23] SHOJI TORU. Method for recovering platinum group metal: JPH01234532[P]. 1989-09-19.
- [24] BOND G R. Treatment of platinum containing catalyst: GB795629[P]. 1958-05-28.
- [25] SHOJI TORU. Recovering method of Rh: JP62280338[P]. 1987-12-05.
- [26] 付光强, 范兴祥, 董海刚, 等. 贵金属二次资源回收技术现状及展望[J]. *贵金属*, 2013, 34(3): 75-81.
- FU G Q, FAN X X, DONG H G, et al. Recovery technique and prospect on secondary resources of precious metals[J]. *Precious metals*, 2013, 34(3): 75-81.
- [27] D'ANIELLO M J. Noble metal recovery from automotive catalyst SP-508, International congress and exposition[R]. Report No.820187, Detroit, MI, 1982.
- [28] BONUCCI J A, PARKER P D. Recovery of PGM from automotive catalytic converter[C]//KUDRYK V. *Proceedings of TMSAIME Symposium*. FL: Fort Lauderdale, 1984: 463-482.
- [29] KURODA A, NODA F, YOSHIDA K, et al. Recovering method for platinum group metals from platinum base catalyst: JP57095831[P]. 1982-06-14.
- [30] SAKAKIBARA Y, TAKIGAWA K, FUKUI H. Method for recovering rhodium: JP58199832[P]. 1983-11-21.
- [31] EZAWA N. Recovery of precious metals in Japan[C]//FOO G, BROWNING M E. *Symposium on Recovery, Reclamation and Refining of Precious Metals*. NY: IPMI, 1984: 31-42.
- [32] LETOWSKI F K, DISTIN P J. Platinum and palladium recovery from spent catalyst by aluminum chloride leaching[C]//TAYLOR P R. *Proceedings of TMSAIME Symposium*. FL: Fort Lauderdale, 1985: 735-745.
- [33] KIM W, KIM B, CHOI D, et al. Selective recovery of catalyst layer from supporting matrix of ceramic-honeycomb-type automobile catalyst[J]. *Journal of hazardous materials*, 2010, 183(1/3): 29.
- [34] 王亚军, 李晓征. 汽车尾气净化催化剂贵金属回收技术[J]. *稀有金属*, 2013, 37(6): 1004-1015.
- WANG Y J, LI X Z. Progress in recycling of precious metals in automobile catalysts[J]. *Chinese journal of rare metals*, 2013, 37(6): 1004-1015.
- [35] DE ABERASTURI D J, PINEDO R, DE LARRAMENDI I R, et al. Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters[J]. *Minerals engineering*, 2011, 24(6): 505-513.
- [36] HARJANTO S, CAO Y, SHIBAYAMA A, et al. Leaching of Pt, Pd and Rh from automotive catalyst residue in various chloride based solutions[J]. *Materials transactions*, 2006, 47(1): 129-135.
- [37] 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.
- ZHOU J, REN H J. Recycling of platinum-group metals from granular spent auto-catalysts[J]. *Nonferrous metals (Extractive metallurgy)*, 1996(2): 31.
- [38] 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 Y W, QI X D. Study on leaching of platinum-group metals from spent auto-catalysts[J]. *Journal of South China Normal University*, 2008, 53(2): 84-87.
- [39] CHEN J, HUANG K. A new technique for extraction of platinum group metals by pressure cyanidation[J]. *Hydrometallurgy*, 2006, 82(3): 164-171.
- [40] KUCZYNSKI R J, ATKINSON G B, WALYERS L A.

High-temperature cyanide leaching of platinum-group metals from automobile catalysts-process development unit[R]. Reno, NV, USA: United States Department of the Interior, Bureau of Mines, 1992.

- [41] KUCZYNSKI R J, ATKINSON G B, DOLINAR W J. High-temperature cyanide leaching of platinum-group metals from automobile catalysts-pilot plant study[R]. Reno, NV, USA: United States Department of the Interior, Bureau of Mines, 1995.

- [42] 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.

HUANG K, CHEN J, CHEN Y R, 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.

- [43] OKABE T H, YAMAMOTO S, KAYANUMA Y, et al. Recovery of platinum using magnesium vapor[J]. Journal of materials research, 2003, 18(8): 1960-1967.

- [44] OKABE T H, KAYANUMA Y, YAMAMOTO S, et al. Platinum recovery using calcium vapor treatment[J].

【上接第 69 页】

- [8] 赵怀志. 一些铂族元素的硫族化合物[J]. 贵金属, 2002, 23(1): 39-44.

ZHAO H Z. The chalcogenides of some platinum group element[J]. Precious metals, 2002, 23(1): 39-44.

- [9] 任曼, 邓海琳, 龚国洪, 等. 分离富集金、铂、钯的碲共沉淀物研究[J]. 冶金分析, 2005, 25(3): 13-15.

REN M, DENG H L, GONG G H, et al. Study on Te-coprecipitates for separation and preconcentration of gold, platinum, palladium[J]. Metallurgical analysis, 2005, 25(3): 13-15.

- [10] 赵素利, 张欣, 温宏利, 等. 铈镍试金富集-电感耦合等

【上接第 75 页】

- [28] 阮琴. 钛基贵金属氧化物电极的制备及析氧性能研究[D]. 大庆: 大庆石油学院, 2010.

RUAN Q. Preparation and performance for oxygen evolution of Ti-based noble metal oxides electrodes[D]. Daqing: Daqing Petroleum Institute, 2010.

- [29] MORIMITSU M, TAMURA H, MATSUNAG M A, et al. Polarization behaviour and life time of $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2/\text{Ti}$ anodes in p-phenolsulfonic acid solutions for tin plating[J]. J appl electrochem, 2000, 30: 51-514.

Materials transactions, 2003, 44(7): 1386-1393.

- [45] KAYANUMA Y, OKABE T H, MITSUDA Y, et al. New recovery process for rhodium using metal vapor[J]. Journal of alloys and compounds, 2004, 365(1/2): 211.

- [46] KAYANUMA Y, OKABE T, MAEDA M. Metal vapor treatment for enhancing the dissolution of platinum group metals from automotive catalyst scrap[J]. Metallurgical and materials transactions B, 2004, 35(5): 817.

- [47] 吴晓峰, 汪云华, 童伟锋. 湿-火联合法从汽车尾气失效催化剂中提取铂族金属新工艺研究[J]. 贵金属, 2010, 31(4): 24.

WU X F, WANG Y H, TONG W F. 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.

- [48] 安峰, 叶学海. 金属载体失效汽车尾气催化剂铂族金属回收工艺研究[J]. 无机盐工业, 2015, 47(5): 58-60.

AN F, YE X H. Research on recycling platinum group metals from waste metal-based automobile catalyst[J]. Inorganic chemicals industry, 2015, 47(5): 58-60.

离子体质谱法测定黑色页岩中的铂族元素[J]. 岩矿测试, 2011, 30(6): 723-726.

ZHAO S L, ZHANG X, WEN H L, et al. Determination of the platinum group elements in black shale by inductively coupled plasma-mass spectrometry with nickel sulphide fire-assay[J]. Rock and mineral analysis, 2011, 30(6): 723-726.

- [11] 刘新锦, 朱亚先, 高飞. 无机元素化学[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 422-426.

LIU X J, ZHU Y X, GAO F. Inorganic elemental chemistry[M]. Beijing: Science Press, 2006: 422-426.

- [30] 邹忠, 李劫, 丁凤其, 等. 梯度功能型金属氧化物涂层阳极(DSA)的制备[J]. 功能材料, 2001, 32(4): 431-433.

ZOU Z, LI J, DING F Q, et al. Preparation of the functionally gradient metal oxide anode coating (DSA)[J]. Functional materials, 2001, 32(4): 431-433.

- [31] 胡安, 章维益. 固体物理[M]. 北京: 高等教育出版社, 2016: 263-265.

HU A, ZHANG W Y. Solid state physics[M]. Beijing: Higher Education Press, 2016: 263-265.