

汽车尾气催化剂中铂族金属回收工艺概述

张琰瀚, 肖发新*, 孙树臣, 冀燕子, 涂赣峰
(东北大学 冶金学院, 沈阳 110819)

摘要: 我国铂族金属资源稀缺, 从二次资源中回收铂族金属, 对于实现可持续发展和环境保护都具有重要意义。综述了目前从报废汽车尾气净化催化剂中回收铂族金属的研究进展, 包括预处理、富集和精炼与分离过程。预处理作用是打开废催化剂的包裹或增大与溶液的接触面积。富集是最回收废催化剂最为关键的步骤, 湿法富集过程繁琐, 周期较长、废水量较多, 回收率不稳定。火法富集, 以铁、铅、铜、铈的金属熔炼捕集为主, 铅、铈熔炼过程会产生毒性物质, 铜价格昂贵, 而铁捕集具有经济廉价、且工艺流程短、无污染等特点, 是未来处理汽车尾气催化剂的发展方向之一。精炼与分离步骤包括沉淀、萃取、离子交换以及电解, 其中电解法是未来的方向。

关键词: 回收; 铂族金属; 失效汽车尾气催化剂; 火法; 湿法

中图分类号: TF83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2021)03-0077-08

Review on recycling PGMs in automobile exhaust-gas catalysts

ZHANG Long-han, XIAO Fa-xin*, SUN Shu-chen, JI Yan-zi, TU Gan-feng
(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Platinum group metals(PGMs)resources are scarce in China, recovering PGMs from secondary resources is of great significance for sustainable development and environmental protection. The research progress of PGMs recovery in automobile exhaust-gas catalysts was reviewed. The recovery processes include pretreatment, enrichment, refining and separation. Pretreatment is to open the wrapping of waste catalysts and increase the interface contact with solution. Enrichment is the most critical step for recovering waste catalysts. The wet enrichment process is cumbersome and has disadvantages of long cycle, generating large amount of wastewater and unstable recovery rate. Pyrometallurgical enrichment mainly focuses on the metal smelting and trapping of iron, lead, copper and matte. The smelting process of lead and matte produces toxic substances, while the cost of copper enrichment is expensive. However, iron trapping has the benefits of economy, low cost, short process flow and no pollution. It is one of the development directions for treating automobile exhaust catalysts in the future. The refining and separation steps include precipitation, extraction, ion exchange and electrolysis which is the future direction.

Key words: recovery; platinum group metals (PGMs); spent automobile exhaust-gas catalysts; pyrometallurgy; hydrometallurgy

铂族金属(PGMs)广泛用于汽车、航空航天、石油、化工、原子能等领域^[1-2], 被誉为“战略储备金属”、“首要的高技术金属”。根据庄信万丰铂族

金属市场调查报告^[3], 2019 年全球铂族金属的供应量为 450 t, 其中 99%以上集中在南非、俄罗斯、北美、津巴布韦。据不完全统计, 2019 年我国铂族金

收稿日期: 2020-12-19

基金项目: 教育部基本科研业务费(N2125033); 国家重点研发计划(2019YFC1907504 废汽车尾气净化催化剂电弧炉熔炼关键技术及装备工程示范)

第一作者: 张琰瀚, 男, 硕士研究生, 研究方向: 有色金属冶金。E-mail: 302988802@qq.com

*通信作者: 肖发新, 男, 博士, 副教授, 研究方向: 有色金属冶金, 固废资源化, 材料制备及表征。E-mail: xiaofx@smm.neu.edu.cn

属供应量为 3.8 t, 需求量却高达 100.5 t, 供需矛盾极为突出。由此可知, 从二次资源中回收铂族金属具有重大意义。

铂族金属二次资源主要为废汽车尾气催化剂、阳极泥、电子废弃物、石化废催化剂等, 其中汽车尾气催化剂占 60%以上^[3]。近年来, 汽车行业的发展越来越快, 预计 2020 年将有大约 2.6 亿辆注册汽车和 1200 万辆报废汽车^[4-6], 每一辆报废汽车中含有约 1 kg 废催化剂, 其铂族金属含量约 2000 g/t, Pt、Pd、Rh 含量分别约为 300~2000 g/t、200~800 g/t、50~100 g/t, 而天然铂族金属矿石品位仅为 0.796 g/t。按此估算, 我国 2020 年报废汽车尾气催化剂含有约 24 t 铂族金属, 产值高达约数百亿, 具有巨大的经济价值^[7-9]。与此同时, 废催化剂使用过程中会吸收大量有机污染物、重金属铅, 还有绝热材料纤维毡, 如不及时处置将给环境带来严重破坏。2021 年 1 月 1 日生态环境部颁布了《国家危险废物名录》, 明确规定了汽车尾气废催化剂属于 HW50 类危险废物, 禁止跨境转移且急需改善回收工艺^[10]。由此可知, 对汽车尾气催化剂中铂族金属进行合理的回收不仅会产生显著的经济效益, 缓解我国铂族金属自然资源匮乏与日益增长需求的严重矛盾, 还能解决危废物对环境的破坏^[11-12]。

目前国内外从汽车尾气催化剂中回收铂族金属经过预处理、富集、精炼与分离等过程, 最终得到所需铂族金属^[13]。预处理对废催化剂进行必要的处理, 主要包括除碳、破碎、细磨等处理提高富集率; 由于废催化剂中铂族金属含量低, 富集是回收工艺最关键步骤^[14], 分为火法富集和湿法富集, 其目的将载体与铂族金属分离; 精炼与分离将富集后的产物进一步提纯, 得到高纯贵金属^[15]。

1 预处理

汽车尾气催化剂在使用过程中载体和活性组分会发生物理、化学变化^[16-17], 例如表面积碳、吸附有机物等。载体在高温下 γ - Al_2O_3 转变为稳定性强的 α - Al_2O_3 , 其不溶于酸碱, 还会包裹铂族金属不利于浸出。要提高富集率, 应根据富集方法选择合适的预处理方式。如火法富集需将废催化剂磨碎至合适粒径, 以利于快速熔融生成金属相, 实现富集过程; 湿法富集中预处理更有至关重要的作用, 需采用焙烧、还原、酸浸等预处理除去有机物和表面积碳, 打开对铂族金属的包裹以提高浸出率。

2 富集

2.1 火法富集

火法富集是使铂族金属在高温下进行物理或化学反应。其过程为: 将废催化剂研磨至特定粒度, 配入合适的造渣剂、捕集剂加入到电弧炉、等离子炉将铂族金属富集到贱金属中, 从而得到铂族金属含量较高的富集物。

2.1.1 金属熔炼法

金属熔炼法是目前从汽车尾气废催化剂中回收铂族金属的主要方法, 由于其操作简单、工艺流程短、物料适用范围广、对品位要求低、处理大规模废催化剂时表现良好, 该工艺已被 Umicore、BASF、JM 等公司广泛应用于铂族金属的回收。捕集金属在高温下熔化与铂族金属形成互溶物, 由于特殊的亲和力和形成合金。

1) 铁捕集。在自然界中, 铂族金属具有亲铁性; 在矿石中, 常常与铁共生, 高温下易形成连续共溶体。基于这一特性可采用高温熔炼形成铁合金的法式捕集铂族金属。

高温等离子炉熔炼技术是铁捕集的一种^[13]。此法用接近 2000°C 的温度熔炼载体造渣, 其他材料直接熔化而不需要加入其他溶剂, 使合金中铂族金属的品位提高到 5%~7%, 回收率可达到 90%以上。贺小塘等^[18]研究等离子熔炼捕集铂族金属。对以堇青石为载体的废催化剂优化渣型, 其中 MgO 12.4%, Al_2O_3 41.3%, SiO_2 46.3%, 配入 CaO 10%, 以氧化铁矿 (Fe_3O_4) 为捕集原料, 熔炼温度为 1500°C~1600°C, 加入焦炭充分混匀后送入等离子炉内进行还原捕集反应, 铂、钯收率 98%, 铑回收率 97%。等离子熔炼技术的特点是流程简短、富集比大、效率高、无废水废气污染、传热传质快。但是等离子熔炼法温度高, 堇青石载体中的 SiO_2 被还原成 Si , Si 易与 Fe 形成合金, 硅铁合金不溶于强酸强碱, 难以实现后期铂族金属的回收^[15], 且等离子枪寿命短、高温耐火材料的研发也限制了其应用。

为降低反应温度, 丁云集等^[19-20]采用电弧炉探究低温铁捕集工艺, 综合回收率、粘度、经济, 得出最佳反应条件: 熔炼温度小于 1400°C, 碱度为 1, CaF_2 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 质量分数为 5%、8.5%, $\text{CaO}:\text{Na}_2\text{O}=35:20$, 回收率 99%以上。捕集过程分为 3 步^[20], 第 1 步为铂族金属被还原成单质, 第 2 步为熔融铁球捕集铂族金属, 第 3 步为铁微球聚集、沉降, 实现

渣与合金的分离，上述过程没有明显的界限。

Benson 等^[21]对炉内发生的物理现象及捕集剂的粒度影响进行模拟研究，首次提出铂族金属微粒在高温液相中作布朗运动，铂族金属微粒依靠布朗运动与铁粒子结合。Benson 建立了两种模型：用纳米模型计算迁移系数，即布朗运动的程度；用浓度模型计算渣中含铂量，得到回收率。以 70 mm 容器为例，熔炼时间为 40 min，根据斯托克斯定律计算沉降时间，结合温度、添加剂对沉降时间的影响，布朗运动的剧烈程度，得出当铁的粒径为 0.1~0.3 mm 时，90%以上铂族金属被回收，为最佳粒度。

铁价格低廉、污染小，后续处理可采用简单的直接酸溶除铁，其应用受限于铁的高熔点。但已有部分研究实现了低温 Fe 的捕集，是目前较有前景的捕集金属^[22]。

2) 铅捕集。铅是最古老的贵金属捕集剂，很早就用于金银的火试金富集精炼。在 20 世纪前，西方国家已有公司开始了铅捕集资源废弃物的研究，包括著名的 Inco 公司 Acton 精炼厂、JM 的 UK 精炼厂等。

铅是贵金属的优良捕集剂，熔点低，与贵金属亲和性好。但回收过程中，挥发的氧化铅严重危害环境和工人的健康，且铅和铑的亲合力不好，对铑的捕集依靠铂、钯的协同作用，目前铅在回收废催化剂上应用较少，主要应用于火试金法进行贵金属的检测分析^[23-24]。

3) 铜捕集。铜(Cu、CuO 或 CuCO₃)是提取铂族金属的另一种选择^[25]。在发达国家，铜捕集技术比较成熟并已工业化，被大规模使用，如日本的田中贵金属和比利时的 Umicore，但高度保密，我国在这方面技术还比较薄弱。

Zhang 等^[26]采用 CuO 捕集三效汽车尾气废催化剂中的钯，提出钯进入铜晶体结构，取代晶体中铜原子形成 Cu-Pd 合金，得出最佳条件为熔炼温度 1350℃，CuO 质量分数为废催化剂的 15%，还原剂碳为 5%，CaO/SiO₂ 为 0.5，SiO₂/Al₂O₃ 为 2.2，加热时间为 2 h，钯回收率 97%。

Kolliopoulos 等^[27]研究铜的捕集机理，将捕集过程分为“包覆”和“沉降”两种。“包覆”机理指的是铜与铂族金属形成合金，即铜将铂族金属包裹起来，然后由于与渣相的密度差，合金沉降到坩埚底部；“沉降”机理指的是铂族金属由于自身密度原因，沉降到容器底部，在底部与铜形成合金。为此进行 3 组探究实验：第 1 组将铜放在其他物料

顶部，第 2 组将铜与其他物料混合，第 3 组将铜放在其他物料底部。结果表明铂、钯和铑的沉降分别占 88%、66%和 57%。Benson 等^[28]认为该机理不能简单的认为是重力模型(铂族金属沉降)：汽车尾气催化剂中的铂族金属都是纳米级，而直径要达到 200 μm 才能独立完成沉降；铂族金属与捕集金属的亲合力才是关键，捕集金属与铂族金属结合后，随重力一起沉降，铂族金属的沉降因为捕集粒子的携带作用。

铜的熔点低，在较低的熔炼温度可进行反应^[29]，渣相中夹带的金属少，还原气氛弱、SiO₂ 难以被还原为 Si，但铜的价格比较高，必须重复使用才能体现价值。同时也存在周期长，后续处理难，废液产生多等问题。

4) 铑捕集。铑是两种以上贱金属硫化物的共熔体，具有较高的熔点。铑的晶格类型、晶胞参数与铂族金属也有较大的差异。陈景^[30]提出：铑捕集贵金属的原理是因为熔铑具有类金属性质，铑在高温下电导率可达 4000 S/cm，而且电导率随温度的升高而明显降低，属于电子导电，贵金属原子进入熔铑中可降低体系自由能。

铑捕集效率高，可以直接和冶炼厂结合，易产业化实践。但整个流程工艺比较复杂，熔炼过程中会产生二氧化硫烟气，后续处理还会生成难处理的硫化氢气体，治理困难。适合大规模生产，对小企业不适用。

2.1.2 氯化法回收技术

氯化反应是在高温条件下有选择地将铂族金属转化为挥发性氯化物，利用氯化物来分离，经过低温处理达到与载体分离的目的，实现铂族金属的富集^[31]，其原理示意如图 1 所示。

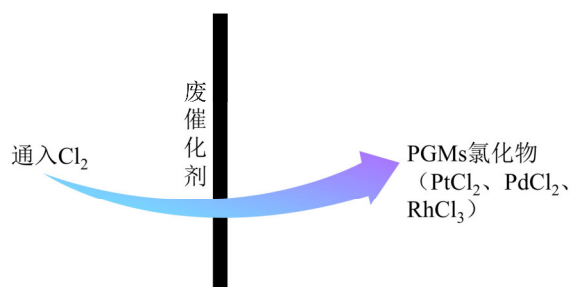


图 1 PGMs 氯化过程

Fig.1 PGMs chlorination process

Kim 等^[32]研究了汽车尾气废催化剂在氯气和一氧化碳混合物中充分提取铂和铑的反应行为,考察温度、CO/Cl₂(体积比)对回收率的影响。得出最佳条件为:反应温度 550℃、CO/Cl₂=4:6、100 g 废催化剂气体流速为 100 mL/min、反应 1.0 h,铂、铑回收率分别为 95.9%、92.9%。

氯化法具有很高的可调性和生产高纯度金属的能力。但高温、强腐蚀、有毒气体(CO、Cl₂、光气)仍是不利因素。因此,这种方法只在理论层次(实验室规模)上进行研究,而不适用于将其应用于工业^[33]。

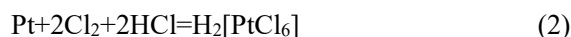
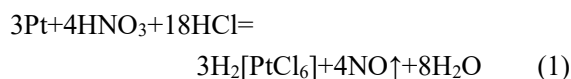
2.2 湿法富集

湿法富集过程的本质是使用强酸、强碱溶液破坏金属键,使原子以离子的状态进入溶液中或与载体生成新的物质使铂族金属以单质的形式留在浸出渣中,从而实现富集的目的^[31]。湿法富集中还需要注意预处理过程, α -Al₂O₃包裹铂族金属而降低浸出率,湿法富集前应先进行预处理,避免上述情况的影响。

2.2.1 活性组分溶解法

活性组分溶解法^[34]是使用强氧化剂(NaClO₃、HNO₃、Cl₂、H₂O₂等)的 HCl 溶液将废催化剂中的铂族金属转变为配离子(PtCl₆²⁻、PdCl₄²⁻、RhCl₆³⁻),然后再回收铂族金属的过程。该方法主要适用于堇青石为载体的汽车尾气废催化剂,因为堇青石几乎不溶于酸且稳定性强,而铂族金属的原子结构中电子层有空位从而产生较强的配位能力,使其能生成不同配位及多种价态的可溶性配合物。

文献^[35]对比了氧化剂分别为王水和氯气的工艺,王水法产生的 NO 难以被吸收,且盐酸消耗量远远高于氯气法,氯气法没有水生成,溶液中酸性仍然很高,经后续处理后,酸液可以反复使用。相关反应方程式如下(以铂为例):



李耀威等^[36]探究 HCl-H₂SO₄-NaClO₃ 体系浸出汽车尾气废催化剂中的铂族金属的最佳反应条件,得出废催化剂液固比为 5:1, HCl 浓度为 4 mol/L, H₂SO₄ 浓度为 6 mol/L, NaClO₃ 浓度为 0.3 mol/L,在 95℃下反应 2 h,铂、钯、铑浸出率分别为 97%、97%、85%。

活性组分溶解法是目前汽车尾气废催化剂湿法富集中最常用的方法,主要因为浸出率较高,工艺流程相对简单,但浸出率不稳定,有小幅度波动,

铑浸出率低(一般不超过 90%),酸用量大,并且浸出的铂族金属部分吸附于载体上影响回收率。

2.2.2 载体溶解法

载体溶解法^[24]利用载体与活性组分对某种试剂反应活性的差异,使载体溶解进入溶液而铂族金属留在残渣中。氧化铝具有两性氧化物的性质,故可以使用硫酸或氢氧化钠来溶解氧化铝载体,此方法主要适用于 γ -Al₂O₃ 为载体的汽车尾气催化剂。

刘公召等^[37]用 15%硫酸溶液浸出经过预处理失效的 Pd/Al₂O₃ 催化剂,然后用水溶解浸出渣,制得 PdCl₂ 纯度 99%。此方法优点是成本低、回收率高、副产品可二次利用。但酸法的过程复杂,方法的经济性与副产物明矾的销售直接相关;而碱法对设备要求高,常常在高温高压下进行,固液分离困难,NaOH 消耗量大且较贵,副产品铝酸钠价值低;加之 γ -Al₂O₃ 为载体的催化剂并不多,若载体为 α -Al₂O₃,浸出率会受到很大影响,因此载体溶解法回收汽车尾气废催化剂的研究较少。

2.2.3 全溶解法

全溶解法^[38]是在较强的浸出条件与氧化气氛下,将载体和铂族金属全部浸出,然后从溶液中提取铂族金属。其本质是活性组分法和载体溶解法的结合,此法也仅适用于 γ -Al₂O₃ 为载体的催化剂。

张方宇等^[39]采用硫酸、盐酸混合酸加氧化剂,采用全溶解法将废催化剂载体和活性组分同时溶解,再用离子交换树脂吸附铂。铂的浸出率、交换率、还原率、总回收率都可达到 99%以上,铂产物纯度 99.95%。

全溶法的优点是铂族金属回收率较高、投资省、试剂便宜。但此法局限性大,溶解过程中耗酸量大,且溶液中离子浓度高、黏性大,硅酸盐可能分解产生硅胶使过滤困难,用金属置换法从溶液中提取铂族金属时,尾液处理过程较复杂,可能会带来环境污染。

2.2.4 加压氰化法

氰化物(主要采用 NaCN)能在碱性介质中与铂族金属形成稳定的氰基配合物^[40],在常温常压条件下,氰化浸出铂族金属的动力学表现较差,因此需要在高温高压条件下进行铂族金属的浸出。浸出反应速率由表面化学反应控制,根据表面态铂族金属的化学反应活性(金属键强度及原子态稳定性),其浸出顺序为 Pd>Pt>Rh;由配合物的热力学稳定性、动力学惰性及配离子的反应活性,相应氰配合物高温下稳定性顺序为 Rh $\approx$ Pt>Pd^[41]。

黄昆等^[42]采用氰化法回收汽车尾气废催化剂,首先进行预处理湿磨消除包裹,加入一定量固体NaOH,放入高压釜内,密封通电,依次经过升温、通氧气、搅拌、过滤、分离等步骤,优化反应条件,铂、钯、铑浸出率96%、98%、92%。

铂族金属的氰化浸出需要特殊的设备以及产生的有毒废物需要进行合适的处理,可能导致严重环境问题。因此,该工艺工业化应用难度较大,目前仍处于探索阶段。

2.3 火法-湿法联合

火法和湿法已有很长的研究时间和比较完善的工艺,所以对于火法和湿法的联合有很好的基础条件,此方法部分解决火法的能耗问题和湿法的浸出率不高问题,从而更加高效的回收汽车尾气催化剂。

吴晓峰等^[43]对火-湿联合回收失效汽车尾气催化剂进行了探究,首先进行盐酸浸出过程,再用铁对残渣中剩余的铂族金属进行捕集,然后进行贵贱金属分离。铂、钯、铑回收率较仅使用活性组分法提高23.53%、2.80%、18.81%。此方法催化剂的回收有了一定的增加,但同时增加了反应流程,相当于湿法、火法分别进行一遍,该技术尚未见实际应用的报道。

3 精炼与分离

经过富集后的铂族金属需要进一步精炼与分离,精炼工艺主要包括还原沉淀法、离子交换法、溶剂萃取法等,应根据富集后的状态和性质选择合适的提取方法。

3.1 还原沉淀法

还原沉淀法是目前回收铂族金属最常用的方法,且不断发展完善。张建等^[44]采用高强还原剂硼氢化钠进行还原提纯,并与水合联氨作了比较,结果证明,用硼氢化钠取代水合联氨,铂族金属回收率有了明显的提高。但此方法分离效率低、过程繁琐、环境污染严重。

3.2 离子交换法

离子交换法是利用离子交换剂与溶液中的离子发生交换反应而进行分离的方法。李岩松等^[45]探究了螯合哌啶树脂R₄₁₀对铂、钯、铑分离状态的影响。结果显示:pH=4,三元混合液流速5 mL/min,在40℃吸附90 min,后期产品均能达到市场要求。此法优点很多,但存在周期长、废液产生多,且普遍适用性差,需要针对不同的目的离子选择不同的树脂。

3.3 溶剂萃取法

溶剂萃取法基于贵金属配离子与萃取剂可以结合生成易溶于有机溶剂的配合物,利用其在有机溶剂和水相中分配系数的差异从而提取贵金属。张邦安等^[46]介绍了一种亚砷萃取汽车尾气催化剂中的铂族金属,根据溶液中铂族金属的含量不同而分别得出不同的最佳条件,萃取率均达到95%以上,可有效分离铂族金属。此法是一种高效分离的方法,且操作简单、安全性高、能耗小,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。

3.4 其他精炼方法

除上述方法外,还有酸溶、氧化精炼、电解法等,主要应用于精炼火法富集后形成的合金^[47]。其中酸溶法主要应用于Fe-PGMs的精炼^[48],冷却后的Fe-PGMs合金可以通过与贱金属(例如Al和Zn)重熔,将冷却的Fe-PGMs合金转变为活性合金。将或者近雾化或机械粉碎,最后选择性溶解贱金属,这一过程可以获得高浓度铂族金属富集物,但是消耗大量的酸,产生大量废水。

Mccullough等^[49]对氧化精炼Fe-PGMs合金进行了探究,将合金送入炉内进行氧化精炼,合金中的非金属杂质和铁会被氧化,与MgO/CaO/SiO₂等造渣剂形成新的渣相。该技术可以使铂族金属达到相当高的浓度,可直接精炼或小规模的酸溶解过程;虽然降低了酸耗,但高能耗、高炉渣量和潜在的铂族金属被氧化,有待进一步研究。

Wen等^[47]探究电解Fe-PGMs合金的可能性。将合金和钛板分别作阳极和阴极,主要电解质为硫酸亚铁,电解过程中,铁被电解迁移到阴极并沉积,而铂族金属形成阳极泥。优化实验条件可使PGMs的回收率达到接近100%,并且电解过程无污染、耗能少、回收率高。合金中碳、磷等非金属元素加速阳极在电解初期的溶解,但是如果形成薄膜层,外部电路的电阻回变大阻碍分解。因此,不能长期连续电解,且电解槽太大会导致温度不均,流动性差,难以控制,这是电解法存在的最大问题。尽管如此,由于电解法可以回收捕集金属,具有重要的应用价值,是未来的发展方向。

4 展望

汽车工业的迅速发展和尾气排放的日趋严格,导致富含铂钯铑的TWC消耗量急剧增加,汽车尾

气废催化剂已经成为最重要的二次资源,其回收能有效缓解我国铂族金属的供应风险,解决供需矛盾、实现资源循环利用。目前,我国湿法和火法的工艺相关研究很多,但距离工业化生产还有距离。

湿法富集目前存在过程繁琐、浸出率不稳定、废液较多等问题,开发浸出率高且对环境无害化的浸出体系是湿法冶金最重要的方向;降低时间成本也同样重要。而火法金属熔炼富集是高效绿色的发展方向,铁捕集经济廉价,对环境无害,研究重点应在降低熔炼温度、减少能耗,是未来最有研究价值的方法;铜捕集温度相对较低,但价格昂贵,研究重点是后续精炼处理、铜的重复利用和缩短工艺流程。此外,也需要触类旁通,积极探索一套不同于火法、湿法的高效新方法。精练与分离步骤包括沉淀、萃取、离子交换以及电解,其中电解法能回收捕集金属,具有重要的实际价值,是未来的发展方向。

目前,我国应完善相应的法律法规,建立监督体系,严禁汽车尾气废催化剂随意处置,并要求汽车产业成立回收部门,根据废催化剂载体的特性与现实情况选择合适的回收方法回收本厂所生产的催化剂,形成生产—回收—再利用一体化工艺流程是未来方向。

参考文献:

- [1] 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.
CHEN X F, PENG R M. Analysis of platinum metals resources conditions and strategy for sustainable development of platinum metals industry in China [J]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources, 2007(2): 27-30.
- [2] 丁云集,张深根. 废催化剂中铂族金属回收现状与研究进展[J]. 工程科学学报, 2020, 42(3): 257-269.
DING Y J, ZHANG S G. Status and research progress on recovery of platinum group metals from spent catalysts [J]. Chinese Journal of Engineering, 2020, 42(3): 257-269.
- [3] Platinum Group Metals (PGM) JMMarket Report: Feb 2020 [R/OL] [2020-11-05]. <http://www.platinum.matthey.com/services/market-research/pgm-market-report>.
- [4] WANG L, CHEN M. Policies and perspective on end-of-life vehicles in China [J]. Journal of Cleaner Production, 2013, 44: 168-176.
- [5] WANG J, CHEN M. Recycling of electronic control units from end-of-life vehicles in China [J]. JOM, 2011, 63(8): 42-47.
- [6] TRINH H B, LEE J-C, SUH Y-J, et al. A review on the recycling processes of spent auto-catalysts: Towards the development of sustainable metallurgy [J]. Waste Management, 2020, 114: 148-165.
- [7] ABERASTURI D J D, PINEDO R, LARRAMENDI I R D, et al. Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters [J]. Minerals Engineering, 2010, 24(6): 505-513.
- [8] JHA M K, LEE J-C, KIM M-S, et al. Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: A review [J]. Hydrometallurgy, 2013, 133: 23-32.
- [9] SAGURU C, NDLOVU S, MOROPENG D. A review of recent studies into hydrometallurgical methods for recovering PGMs from used catalytic converters [J]. Hydrometallurgy, 2018, 182: 44-56.
- [10] HW50 废汽车尾气净化催化剂(俗称三元催化剂)的危害性 [R/OL] [2020-05-12]. https://www.sohu.com/a/395100990_682451.
- [11] TIAN J, CHEN M. Assessing the economics of processing end-of-life vehicles through manual dismantling [J]. Waste Management, 2016, 56: 384-395.
- [12] CHUNLIANG Z, MING C. Designing and verifying a disassembly line approach to cope with the upsurge of end-of-life vehicles in China [J]. Waste Management (New York, NY), 2018, 76: 697-707.
- [13] 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.
- [14] DONG H, ZHAO J, CHEN J, et al. Recovery of platinum group metals from spent catalysts: A review [J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 145: 108-113.
- [15] 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.
YU Y, PENG S, YAN J C, et al. Progress of platinum group metals recovery from spent carrier catalysts [J]. Hebei Chemical Engineering and Industry, 2011, 34(2): 50-55.
- [16] 牛永红, 程国威, 云飞, 等. 失效汽车尾气净化催化剂中铂族金属回收技术[J]. 应用化工, 2019, 48(4): 964-969.
NIU Y H, CHENG G W, YUN F, et al. Progress in recovery technology of platinum group metals from spent automobile exhaust purification catalysts [J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(4): 964-969.

- [17] 吴琪, 肖发新, 杨玉茹, 等. 废催化剂回收钯工艺概况[J]. 贵金属, 2018, 39(3): 79-86.
- WU Q, XIAO F X, YANG Y R, et al. Review on recycling palladium from spent catalysts [J]. Precious Metals, 2018, 39(3): 79-86.
- [18] 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.
- [19] DING Y, ZHENG H, ZHANG S, et al. Highly efficient recovery of platinum, palladium, and rhodium from spent automotive catalysts via iron melting collection [J]. Resources Conservation and Recycling, 2020, 155:104644-104644.
- [20] 丁云集. 废催化剂中铂族金属富集机理及应用研究[D]. 北京:北京科技大学, 2019.
- DING Y J. Research on the mechanism and application of platinum group metals enrichment from spent catalysts [D]. Beijing:University of Science and Technology Beijing, 2019.
- [21] BENSON, BENNETT, PATEL, et al. Collector-metal behaviour in the recovery of platinum-group metals from catalytic converters [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2000, 109(1): 6-10.
- [22] 董海刚, 赵家春, 陈家林, 等. 固态还原铁捕集法回收铂族金属二次资源[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(10): 2692-2697.
- DONG H G, ZHAO J C, CHEN J L, et al. Recovery of platinum group metal secondary resource by iron trapping method based on solid state [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(10): 2692-2697.
- [23] 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 and Metallurgy, 2010, 19(2): 80-83.
- [24] 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.
- [25] BARDI U, CAPORALI S. Precious metals in automotive technology: An unsolvable depletion problem? [J]. Minerals, 2014, 4(2): 388-398.
- [26] ZHANG L G, SONG Q M, LIU Y, et al. Novel approach for recovery of palladium in spent catalyst from automobile by a capture technology of eutectic copper [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 239: 118093-118093.
- [27] KOLLIPOULOS G, BALOMENOS E, GIANNOPOULOU I, et al. Behavior of platinum group metals during their pyrometallurgical recovery from spent automotive catalysts [J]. Open Access Library Journal, 2014, 1(5): 1-9.
- [28] BENSON M, BENNETT C R, HARRY J E, et al. The recovery mechanism of platinum group metals from catalytic converters in spent automotive exhaust systems [J]. Resources, Conservation & Recycling, 2000, 31(1): 1-7.
- [29] GHODRAT M, SHARAFI P, SAMALI B. Recovery of platinum group metals out of automotive catalytic converters scrap: A review on Australian trends and challenges [C]/TMS Meeting & Exhibition, Springer, Cham, 2018.
- [30] 陈景. 火法冶金中贱金属及铈捕集贵金属原理的讨论[J]. 中国工程科学, 2007(5): 11-16.
- CHEN J. Discussion on the micro-mechanism of precious metals trapped in pyro-metallurgical processes by base metals and matte phase [J]. Engineering Science, 2007(5): 11-16.
- [31] BRONSHTEN I, FELDMAN Y, SHILSTEIN S, et al. Efficient chloride salt extraction of platinum group metals from spent catalysts [C]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2018.
- [32] KIM C H, WOO S I, JEON S H. Recovery of platinum-group metals from recycled automotive catalytic converters by carbochlorination [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(5): 1185-1192.
- [33] PENG Z, LI Z, LIN X, et al. Pyrometallurgical recovery of platinum group metals from spent catalysts [J]. JOM, 2017, 69(9): 1553-1562.
- [34] 薛虎, 董海刚, 赵家春, 等. 从失效汽车尾气催化剂中回收铂族金属研究进展[J]. 贵金属, 2019, 40(3): 76-83.
- XUE H, DONG H G, ZHAO J C, et al. Research progress in recovery of platinum group metals from spent automotive exhaust catalysts [J]. Precious Metals, 2019, 40(3): 76-83.
- [35] 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.
- [36] 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(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(2): 84-87.
- [37] 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(1): 47-49.
- LIU G Z, HUO W. Extration of Pd from deactivating catalyst [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2006(1): 47-49.
- [38] 李菲, 庄昌凌. 报废汽车尾气净化催化剂的回收现状及技术研究进展[J]. 资源再生, 2015(11): 46-49.
- LI F, ZHUANG C L. Present status and technology research development on recycling of spent resented status and technology research development on recycling of spent automobile exhaust purification catalysts [J]. Resource Recycling, 2015(11): 46-49.
- [39] 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.
- [40] PANDA R, JHA M K, PATHAK D D. Commercial processes for the extraction of platinum group metals (PGMs) [C]. TMS 2018, Rare Metal Technology 2018: 119-130.
- [41] CHEN J, HUANG K. A new technique for extraction of platinum group metals by pressure cyanidation [J]. Hydrometallurgy, 2006, 82(3/4): 164-171.
- [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): 363-369.
- 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]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(2): 363-369.
- [43] 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): 24-28.
- WU X F, WANG Y H, TONG W F. A novel extraction process of PGM form spent automobile catalyst converters by wet-fire metallurgical technique combined method [J]. Precious Metals, 2010, 31(4): 24-28.
- [44] 张健, 徐颖. 新型高强还原剂在铂族金属提取上的应用[J]. 稀有金属材料与工程, 1990(4): 78-80.
- [45] 李岩松, 王大维. 螯合哌啶树脂 R(410)分离铂, 钯与铑的工艺研究[J]. 有色矿冶, 2012(5): 30-31.
- LI Y S, WANG D W. Study on separation of platinum, palladium and rhodium by R₄₁₀ chelating resin [J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2012(5): 30-31.
- [46] 张邦安, 曲志平, 黄燕飞, 等. 从失效汽车尾气净化催化剂中回收铂族金属--亚砷萃取工艺研究[J]. 中国资源综合利用, 2004(11): 2-6.
- ZHANG B A, QU Z P, HUANG Y F, et al. Recovery of PGMs from the spent automobile catalysts-research on the extraction technologhe by MSO [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2004(11): 2-6.
- [47] WEN Q, DING Y, ZHENG H, et al. Process and mechanism of electrolytic enrichment of PGMs from Fe-PGMs alloy [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 271: 122829-122829.
- [48] SASAKI H, MAEDA M. Enhanced dissolution of Pt from Pt-Zn intermetallic compounds and underpotential dissolution from Zn-rich alloys [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(36): 18457-18463.
- [49] MCCULLOUGH S D, GELDENHUYS I, JONES R. Pyrometallurgical iron removal from a PGM-containing alloy [C]// 3rd International Platinum Conference 'Platinum in Transformation', 2008.