

含铑冶金原料的浸出工艺现状及研究进展

段帅康, 王振银, 王大文, 李相良, 冯亚平*
(北方矿业有限责任公司, 北京 100053)

摘 要: 铑价格昂贵, 在现代工业中发挥着重要作用, 冶金原料包括矿产铂族金属精矿和废催化剂、废合金等二次资源。本文针对贵金属生产过程中含铑冶金原料的浸出工艺进行了介绍。不同原料需选择不同的浸出方法, 包含水溶液氯化法、王水溶解法、氧化酸浸法和电化学溶解法等。浸出前的预处理方式包含合金化(金属捕集)、钠盐熔融和中温氯化等。随着含铑原料处理规模的增大, 开发节能低耗、经济高效、绿色环保的浸出工艺是未来的重要发展方向。

关键词: 铑; 铂族金属精矿; 二次资源; 浸出

中图分类号: TF837 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)01-0074-07

Status and research progress of leaching technology for rhodium-containing metallurgical materials

DUAN Shuaikang, WANG Zhenyin, WANG Dawen, LI Xiangliang, FENG Yaping*
(Norinmining Ltd., Beijing 100053, China)

Abstract: Rhodium is expensive and plays an important role in modern industry. Its metallurgical materials include mineral platinum-group concentrates and secondary resources such as spent catalysts and spent alloys. This article introduces the leaching method of rhodium-containing metallurgical material in the refining process of precious metals. Different leaching methods apply to different materials. These methods are aqueous chlorination, aqua regia dissolution, oxidizing and electrochemical dissolution. The pre-treatment process before leaching includes alloying (metal trapping), sodium salt melting and medium temperature chlorination, etc. With the increase in the processing scale of rhodium-containing raw materials, the development of energy-saving, low-consumption, cost-effective, and green leaching processes is an important direction in the future.

Key words: rhodium; platinum-group concentrates; secondary resources; leaching

铑是 6 种铂族金属(PGMs)中价格最贵的金属, 其广泛应用于汽车、石油、化工催化剂及仪表测量等领域。工业上生产铑的原料可以分为铂族金属精矿和二次资源。铂族金属精矿来源于镍钨加压浸出渣等, 二次资源包括汽车和石化废催化剂、玻璃纤维行业废耐火砖、电器仪表等行业的废铂铑合金等。不同物料中根据铑和相关杂质的赋存形态需要采用不同的浸出方式。

本文结合近十年关于含铑物料的生产现状和研

究进展, 重点关注铑的浸出方法, 探讨了未来研究方向和发展趋势, 为含铑原料的处理提供参考。

1 矿产铂族金属精矿

铂族金属通常伴生于铜、镍、铁硫化矿中, 也伴生有金、银。处理该类型矿石的主流工艺步骤包含浮选分离大部分脉石得到浮选精矿、火法熔炼将铁和脉石造渣分离得到镍铜铁硫化物(镍钨)、湿法

收稿日期: 2022-04-15

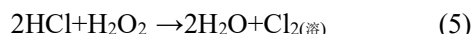
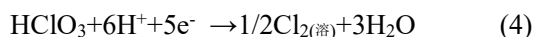
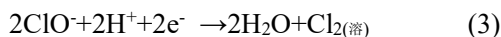
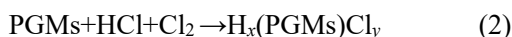
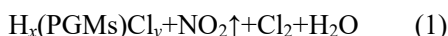
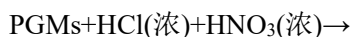
第一作者: 段帅康, 男, 硕士, 工程师; 研究方向: 贵金属冶金; E-mail: dskthu@163.com

*通信作者: 冯亚平, 女, 硕士, 工程师; 研究方向: 贵金属冶金; E-mail: fengyp@norinmining.com

浸出得到铜镍溶液和铂族金属精矿(含铂族金属和金、银)。铂族金属精矿作为镍铑加压浸出后的产品,铂族元素之间或铂族元素与贱金属之间相互形成金属固溶体矿物,及它们与 S、As、Bi、Sb、Sn、Te 等元素形成结晶矿物,种类繁多,成分变化范围大。常采用强酸强氧化条件将矿物直接进行溶解,有时需根据精矿的组成特点进行预处理。

1.1 直接溶解

铂族金属精矿通常采用王水溶解法或者水溶液氯化法将铂族金属从固体浸出到溶液中^[1](如式(1~2)所示)。王水溶解法是利用硝酸与盐酸反应释放出游离氯,氯与金属作用生成氯配合物的原理。水溶液氯化法有两种情况,最常见的采用 HCl-Cl₂ 法,即在盐酸中通入氯气,国外已普遍采用此法代替王水溶解法;其次是用氧化能力较强的氯酸、次氯酸及其钠(钾)盐、过氧化氢在酸性溶液中形成氯气(如式(3~5)所示),但仅适用于分散性好的物料^[2]。氯气在水溶液中的氧化还原电位很高($\varphi^\circ=1.36\text{ V}$),这两种情况均是利用氯气提高溶液的氧化还原电位实现铂族金属的浸出。水溶液氯化法相较于王水溶解法可以省去赶硝操作,避免赶硝时产生的 NO_x 污染环境,操作条件相对较好。无论是王水溶解法还是水溶液氯化法,金、铂、钯溶解较快,而致密的铑、铱不容易溶解,浸出率偏低。



国外众多铂族金属精炼厂均采用 HCl-Cl₂ 法^[3],罗明(Lonmin)精炼厂针对 PGMs 品位为 65%~70% 的原料,用 6 mol/L HCl 在 65 °C 下浸出 6 h,采用 2.2 m³ 玻璃内衬反应器,持续喷射 Cl₂,浸出率 99%,钌铑铱浸出率 97%。英帕拉(Impala)精炼厂的原料品位约为 65%,用 3 mol/L HCl,液固比为 4:1,采用 2.5 m³ 钛合金夹套式容器,65~70 °C 下反应,铂族金属可以完全溶解。庄信万丰(Johnson Matthey)和英美铂业(Anglo American platinum)的精炼厂采用相同的技术,原料品位为 50%~60%,在 120 °C,0.4 MPa 下同样可以完全溶解。

1.2 合金化预处理-稀酸预浸-氯化溶解

合金化也称转态活化,即将铂族金属与贱金属熔炼成固溶体合金,稀酸将合金中贱金属溶解后再

氧化浸出的方法^[4]。对于 HCl/Cl₂ 法较难浸出的物料,常通过贱金属合金活化预处理的方式。如表 1 的对比结果所示^[5],可以发现铝合金化后铑和铱的浸出率显著提高,这可能是由于铑、铱在形成固溶体后化学性质发生了改变,或者是因酸浸后颗粒变得十分细小,分散性提高。

表 1 高品位铂族金属精矿用不同预处理方法的浸出率

处理方法	Pt	Pd	Au	Ru	Rh	Ir	Os
王水 90 °C 直接溶解 5 h	89.3	76.2	92.9	2.0	8.5	2.5	2.0
盐酸-氯气 80 °C 直接溶解 5 h	86.3	74.5	90.2	2.5	7.6	2.0	2.1
900 °C 氢还原 1 h, 王水 90 °C 溶解 5 h	96.3	97.4	98.5	4.5	14.6	8.3	5.0
铝熔-酸浸贱金属, 王水 90 °C 溶解 2 h	99.5	99.2	99.6	98.0	98.5	98.3	97.6
铝熔-酸浸贱金属, 盐 酸-氯气 80 °C 溶解 1 h	99.1	99.8	99.8	97.1	98.9	97.4	98.6

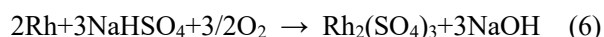
该方法已广泛应用于各个贵金属精炼厂,俄罗斯 Krastvetmet 精炼厂的富铑铱原料经历合金(铁、铜、铅等)熔炼过程后再进行 HCl/Cl₂ 溶解,可以有效地提高铑、铱、钌的回收率,铱用过氧化钡熔融后再溶解。阿克统(Acton)精炼厂将精矿和铁熔炼,先用盐酸除去铁后用 HCl/Cl₂ 溶解,含铑不溶物用硝酸溶解除去银、铅后再用 NaOH 熔融后用 HCl 溶解。郎侯(Lonrho)精炼厂采用铝合金化,用 HCl/Cl₂ 溶解可基本浸出完全^[3]。

一些文献中描述的“碎化法”或者处理含贵金属阳极泥等原料时采用锡扣、铅扣、铋扣等贱金属扣的“试金法”与合金化预处理原理相似,通过高温熔炼成金属间化合物时贵金属得到捕集,经过氧化灰吹除去部分贱金属后得到贵金属富集物^[6]。

1.3 钠(钾)盐熔融预处理-稀酸(或水)浸

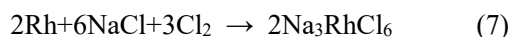
硫酸氢钠熔融利用铑可以生成可溶性硫酸盐的特殊性质,如式(6)所示,实现铑与铱等金属的分离。鹰桥(INCO)公司将精矿的王水不溶物采用贵铅熔炼-硝酸溶解-硫酸氢钠(钾)熔融-稀酸浸(或水浸)的方法,将铑转移到溶液中,铱等铂族金属保留在不溶渣中进一步分离^[3]。该方法浸出率较低,需反复进行,但操作条件安全,适合小规模处理,制备光

谱分析用铑基体即可采用此法^[7]。



1.4 中温氯化法预处理-稀酸(或水)浸

中温氯化法,也称高温氯化法、熔盐氯化法、氯化焙烧法,即加 NaCl 或 KCl 通入干燥氯气在 500~800 °C 下焙烧,见反应式(7),使铑、铑转化为可溶于水溶液的钠(钾)盐,再用水或稀盐酸浸出,1980 年代该技术成功应用于铑铑的萃取分离^[4]。张方宇等^[8]用中温氯化法处理了 800 多克含铑 41.74% 的粗铑(铂铑废料提铂后),将物料与 NaCl 混匀装入石英舟内,然后放入管式炉内于 600 °C 条件下通氯气氯化,氯化后用水加热浸出。经数次氯化,物料中 98.5% 的铑、99.5% 的铂进入溶液中。氯气的强腐蚀性使炉体较易损坏,且尾气需要大量碱液吸收,此种方法只适合小规模应用。



2 含铑二次资源

含铑二次资源可来自汽车、石化废催化剂、电器仪表(如热电偶)、首饰行业产生的废合金、玻纤行业的废耐火砖等。二次资源相比于天然矿石组成

简单,杂质相对较少,但通常情况下含量较低,浸出前需要富集。

2.1 汽车废催化剂

汽车尾气净化催化剂中铂、钯、铑作为活性组分,催化氮氧化物和烷烃的氧化反应,通常以堇青石($2\text{FeO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{SiO}_2$ 或 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{SiO}_2$) 表面涂覆 Al_2O_3 作为载体^[9-10],常见的有铂钯、铂铑、铂钯铑三元催化剂等。催化剂失活后会吸附一定数量的有机物并导致积碳,部分铂族金属包裹在难溶解的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中使浸出率降低。

处理含铑汽车废催化剂的最常用方式为破碎后进行高温氧化酸浸,如反应式(8~9)所示。国内大部分回收企业采用此种工艺,一些浸出条件如表 2 所列。从表 2 可以发现,通常采用硫酸-盐酸混合酸,加入氯酸钠或过氧化氢作氧化剂,高温高压有助于提高铑的浸出率。除氧化酸浸外,添加 CuCl_2 被认为是提高浸出率的有效方式,Nogueira^[11]在处理某催化剂时,采用 6 mol/L HCl-0.3 mol/L CuCl_2 混合溶液在 80 °C 下浸出 4 h,铑浸出率 86%,反应如式(10):

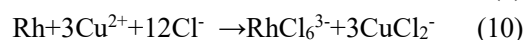
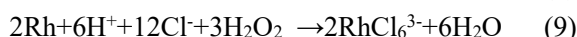
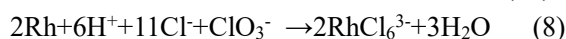
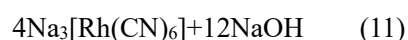
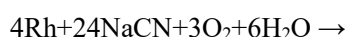


表 2 废汽车催化剂氧化酸浸条件

Tab.2 Oxidative acid leaching conditions for automobile exhaust catalysts

混酸类型	温度和时间	氧化剂	浸出结果	文献
HCl 3~4 mol/L, H_2SO_4 10~14 mol/L	110~120 °C, 2 h	NaClO_3 10~20 g/kg	Rh 97.6%	[12]
HCl 3mol/L, H_2SO_4 5 mol/L	95 °C, 3 h	H_2O_2 0.3 mL/g, 2 mol/L NaClO_3 2 mL/g	Rh 82.7%	[13]
HCl 9 mol/L	60 °C, 2.5 h	H_2O_2 0.8%	Rh 86%, Pt 96%	[14]
HCl 4 mol/L, H_2SO_4 6 mol/L	95 °C, 2 h	NaClO_3 0.3 mol/L	Rh 85%, Pt 97%	[15]
HCl 10.3mol/L, H_2SO_4 1 mol/L	70 °C, 3 h	H_2O_2 0.55 mol/L	Rh 4.3 mg/L, Pt 19.5 mg/L	[16]

在浸出前用碱焙烧预处理可以减少 Al_2O_3 的包覆,提高铑的浸出率,如许开华等^[17]处理某汽车废催化剂时采用氢氧化钠焙烧、水溶解后的滤渣用盐酸双氧水浸出,铑浸出率 96%。高温氰化浸出也被认为是一种有效的方式^[18],见反应式(11),在氰化前加入氧压碱煮步骤,铂、钯、铑浸出率会明显提高,Chen 等^[19]的实验中,将碱煮后的废催化剂在 NaCN 浓度 6.25 g/L、压力 1.5 MPa、160 °C 浸出 1 h,铑浸出率 92%。



与合金化预处理精矿的原理相似,处理汽车废

催化剂可以采用金属捕集法,常用的金属有铜、铁、铅、锡等^[20-21]。王立等^[22]采用锡碎化法,加入废催化剂质量 7.5~9 倍的锡粉,在 600~800 °C 下煅烧 6~12 h,得到的混合物用 6 mol/L HCl 浸泡 3 h,可滤出铑的不溶物,此种方法存在贱金属用量大且无法循环利用的问题。Ivanovic 等^[23-24]采用铜捕集法,将研磨并制粒后的催化剂投入熔融铜中,定期分离渣后得到的粗铜中贵金属品位为 1%,电解后得到的阳极泥中品位提高至 20%~25%,该方法通常在火法炼铜冶炼厂配合使用,否则能耗过高。日本 Nippon 公司采用图 1 所示的 Rose 工艺,用 CuCO_3 和石英石与废催化剂共熔,熔融物雾化后用硫酸浸

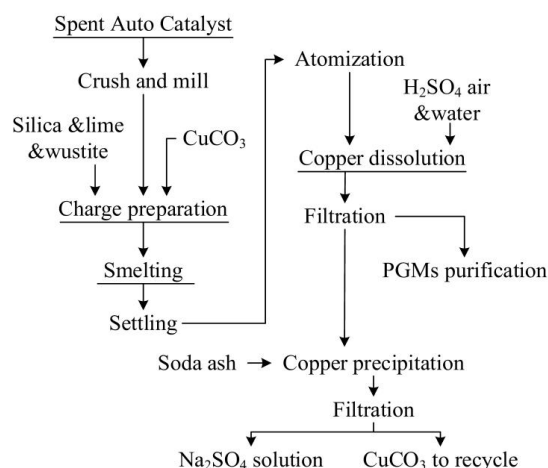
图 1 Rose 工艺^[25]

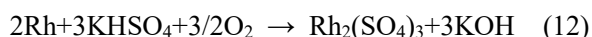
Fig.1 Rose process

出后得到的不溶渣中铂族金属品位达到 30%^[25]。

2.2 石化废催化剂

贵金属广泛应用于石油化工行业催化剂，根据是否有固定载体分为均相催化剂、多相催化剂。羰基合成反应是制备醇、酮、醛的重要反应，采用铑-膦-羰基化物或 RhI_3 作为均相催化剂(石油加氢催化剂多为铂钯)；多相催化剂多数是在多孔无机载体上负载高活性金属，载体为 Al_2O_3 、 SiO_2 、多孔陶瓷、活性炭等。

对于铑均相催化剂而言，含有大量有机杂质，通常第一步为焚烧灰化，如张保颖等^[26]在处理一种失效铑膦络合物催化剂时，以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为添加剂，320 °C 焙烧 5 h，得到的铑灰用盐酸溶解 8 h，铑回收率 96.5%。杨春吉等^[27]将一种羰基合成反应废铑催化剂与碳酸钙或碳酸钠在 700 °C 下焚烧 4 h，得到的铑灰和硫酸氢钾焙烧后得到可溶性铑盐，发生的反应如式(12)所示。在去离子水或稀酸中溶解得到铑盐溶液，再电解得到铑粉，铑回收率 96%。董岩等^[28]在处理一种羰基合成反应废催化剂时，先蒸馏去除有机物，再在 500 °C 下有氧焙烧得到铑灰，采用盐酸-过氧化氢浸出得到粗铑酸溶液，铑回收率 97% 左右。

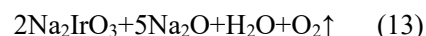
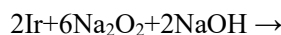


对于含有 Al_2O_3 载体的非均相催化剂而言，与汽车废催化剂处理类似，有全溶法、载体溶解法、选择性浸出贵金属活性组分法三种方式^[29]。全溶法、载体溶解法均需焙烧脱去积碳，载体溶解法可采用酸性或碱性溶液，而全溶法则需采用氧化酸浸，且必须含有盐酸。若物料中含有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相可加入

钠盐焙烧使其转化为 NaAlO_2 后进行水浸以实现与贵金属的分离^[10, 30]。

2.3 含铈废合金

铂族金属由于其高熔点等特性，广泛应用于电子电器、仪表行业中，如热电偶、触点、钎料等，首饰、医药行业也会产生一些废料，该类二次资源中铂族金属的成分主要为单质或合金，可以采用处理铂族金属精矿时采用的王水溶解法，但往往需要加入合金化预处理、钠(钾)盐熔融预处理等工序。如徐泽济等^[31]处理热电偶制备时产生的铑铈合金废料采用锡碎化，加入合金废料质量 6 倍的锡，覆盖 1:1 的 NaCl 和 KCl ，在 750 °C 下熔炼 2~4 h，得到的合金压碎用浓盐酸浸出除锡后用王水溶解，浸出率 99%。白中育等^[32]在处理粗铈及含铈 10% 的合金废料时先进行铝合金化，即加入贵金属重量 4.5~5.5 倍的铝，在 1000~1200 °C 下保温 4 h，然后先用盐酸浸出铝得到粗铈，再用盐酸-过氧化氢溶解粗铈。谈定生等^[33]处理铂铈废料时将碎料与锌粉按重量比例 1:3.6~4.2 混合加热，在 800 °C 下共熔，冷却后在王水中加热煮沸可完全溶解。李三梅等^[34]处理钯铈合金时用王水溶解，铈不溶于王水以细粉沉入容器底部，钯铈得到分离。然后将富含铈的不溶渣加入渣质量 2~3 倍的 Na_2O_2 混合煅烧 0.5~1 h 后加入王水加热煮沸可全部溶解。反应如式(13)所示：



电化学溶解是处理废合金的独有方式^[10, 35-36]，即将被处理的废合金用作阳极，石墨作阴极，用酸性溶液作电解质，反应如式(14)。



铂族金属的氧化还原电位普遍较高，其中 $\varphi^\circ(\text{Rh}^{3+}/\text{Rh}) = 0.7999 \text{ V}$ ， $\varphi^\circ(\text{RhCl}_6^{3-}/\text{Rh}) = 0.44 \text{ V}$ 。铂族金属离子容易在阴极还原沉积，因此多采用交流电场。电化学溶解不用引入其它金属杂质，缺点是周期长，效率低。如郝婷婷等^[37]将铑粉置于电解池中，以石墨棒为电极、8 mol/L HCl 为电解液，电压 3~5 V，铑粉溶解速率 1 g/h。张健^[38]将废铂铑合金熔炼轧制成电极，电解液为 8 mol/L HCl ，按 6 mL/h 加入过氧化氢，采用电流密度为 180 mA/cm² 的交流电，在温度 75 °C 的条件下得到的溶解速度远超王水溶解速度。电化学溶解法也可以用于分离贱金属，粗铜电解精炼等，张深根等^[39]以 Rh-Fe 合金为阳极，以铂片或钛板为阴极，电压为 -0.3 V，在该条件下得到铑粉，回收率 98.5%。

2.4 废耐火砖

铂铑合金被用作玻璃纤维工业中制造池窑拉丝漏板的标准材料,漏板在长期高温作业条件下使用时由于挥发、渗漏、脱落等原因通常会有少量的铂、铑沉积在漏板周围的耐火浇注料上,具备回收价值。毕鹏飞等^[40]采用王水溶解处理含铂铑 0.83%的废耐火浇注料,铂铑合金中铑含量低时可以用王水完全溶解。郭俊梅等^[41]采用铅捕集法回收浇注料的重选渣,采用 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系造渣,加入焦炭粉作为还原剂,1150 °C熔炼 1 h 后在容器底部形成铅扣,铅扣吹炼后得到铂铑含量 30%~50%的合金,采用王水溶解后赶硝处理得到以 PtCl_6^{2-} 、 RhCl_6^{3-} 为主的溶液。

3 结语

铂族金属矿产资源主要分布在南非、俄罗斯等少数地区,水溶液氯化法($\text{HCl}-\text{Cl}_2$ 浸出)结合合金化、钠盐熔融等预处理方式能够处理绝大部分铂族金属精矿,工业化应用相对成熟。近些年有关精矿处理的研究主要集中在铂族金属分离,例如更高效的萃取剂以及离子交换树脂等方面。含铑二次资源大部分为汽车废催化剂,其次为石油化工废催化剂、废合金等,目前研究较为广泛。废催化剂中铑的品位较低,杂质主要为有机物及 Al_2O_3 载体,采用氧化酸浸的方法能够得到较高的浸出率,但耗酸量大,浸出液中的铝有待进一步回收;而选择性浸出贵金属活性组分则需将 Al_2O_3 转化为难溶于酸的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,需进行高温焙烧,消耗大量能量,难以工业应用。以日本 Nippon PGM 公司 Rose 法为代表的金属捕集法具备设备大型化、规模化优势,但同样有耗能高、辅料用量大等缺点。

笔者认为,处理含铑等铂族金属原料的关键在于优先富集,在之后的浸出过程中减少试剂用量,以提高工艺经济性。或许也可以借鉴铂族金属精矿生产过程中的选矿流程,预先经过破碎细磨,然后通过重选、浮选等方式得到含铂族金属的富集物,通过抛废降低焙烧、浸出的处理量。随着汽车、石油、化工等行业的发展,含铑材料将越来越广泛地应用,报废量也会越来越多,因此开发节能降耗、经济高效、绿色环保的浸出工艺是未来的重要发展方向。

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.

LIU S J. Metallurgy of platinum group metals [M]. Changsha: Central South University Press, 2013.

[2] 孙兆学, 宋鑫, 杜海青. 贵金属生产技术实用手册(下册)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.

SUN Z X, SONG X, DU H Q. A practical handbook of precious metal production technology (Volume B)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009.

[3] CRUNDWELL F, MOATS M, RAMACHANDRAN V, et al. Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum group metals[M]. Elsevier, 2011.

[4] 刘时杰. 铑铱金属及其它难溶贵金属物料的溶解[J]. 贵金属, 2013, 34(S1): 47-51.

LIU S J. Dissolution of rhodium, iridium metals and other insoluble precious metals materials[J]. Precious Metals, 2013, 34(S1): 47-51.

[5] 余建民. 贵金属分离与精炼工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.

YU J M. The separation and refining technology of precious metals [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2016.

[6] 张福元, 张广安, 马玉天, 等. 铋试金富集精准检测镍阳极泥中 Au, Pt 和 Pd[J]. 稀有金属, 2021, 45(11): 1368-1375.

ZHANG F Y, ZHANG G A, MA Y T, et al. Au, Pt and Pd in nickel anode slime accurately detected by bismuth fire assay[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2021, 45(11): 1368-1375.

[7] 熊大伟. 用于光谱分析的铑基体之制备[J]. 贵金属, 1988, 9(3): 26-29.

XIONG D W. The preparation of rhodium matrix materials for spectrographic analysis[J]. Precious Metals, 1988, 9(3): 26-29.

[8] 张方宇, 萨本加, 曲志平, 等. 铂铑废料的萃取分离工艺[J]. 有色金属(冶炼部分), 1990(6): 34-35.

ZHANG F Y, SA B J, QU Z P, et al. Extraction and separation process of platinum and rhodium waste[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 1990(6): 34-35.

[9] 郭淼鑫, 杜君臣, 李红, 等. 甲烷燃烧贵金属催化剂研究新进展[J]. 稀有金属, 2021, 45(9): 1133-1147.

GUO M X, DU J C, LI H, et al. New research progress on precious metal catalysts for methane combustion[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2021, 45(9): 1133-1147.

- [10] 王永录, 刘正华. 金、银及铂族金属再生回收[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005.
- WANG Y L, LIU Z H. Recycling of gold, silver and platinum group metals[M]. Changsha: Central South University Press, 2005.
- [11] NOGUEIRA C A, PAIVA A P, OLIVERIRA P C, et al. Oxidative leaching process with cupric ion in hydrochloric acid media for recovery of Pd and Rh from spent catalytic converters[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 278: 82-90.
- [12] 张方宇, 曲志平, 黄燕飞, 等. 从汽车尾气废催化剂中回收铂、钯、铑的方法: CN1385545[P]. 2002-12-18.
- [13] 陈帅, 程垚, 张建涛, 等. 报废汽车催化剂中铑的提取与富集[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2014(4): 42-44.
- CHEN S, CHENG Y, ZHANG J T, et al. Extraction and enrichment of rhodium from spent automotive catalysts[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2014(4): 42-44.
- [14] YOUSIF A M. Recovery and then individual separation of platinum, palladium, and rhodium from spent car catalytic converters using hydrometallurgical technique followed by successive precipitation methods[J]. *Journal of Chemistry*, 2019: 1-7.
- [15] 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(自然科学版)*, 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 (Natural Science Edition)*, 2008(2): 84-87.
- [16] RZELEWSKA-PIEKUT M, PAUKSZTA D, REGEL-ROSOCKA M. Hydrometallurgical recovery of platinum group metals from spent automotive converters[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2021, 57(2): 83-94.
- [17] 许开华, 周继锋. 从汽车尾气催化剂中回收铑的方法: CN107326192A[P]. 2017-11-07.
- [18] SUN S, JIN C, HE W, et al. A review on management of waste three-way catalysts and strategies for recovery of platinum group metals from them[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 305: 114383.
- [19] CHEN J, HUANG K. A new technique for extraction of platinum group metals by pressure cyanidation[J]. *Hydrometallurgy*, 2006, 82(3/4): 164-171.
- [20] 张福元, 卢苏君. 堇青石型废汽车尾气催化剂回收铂族金属研究进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2021, 50(9): 3388-3398.
- ZHANG F Y, LU S J. Research progress on recovery of platinum group metals from spent automotive catalysts supported on cordierite[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*[J]. 2021, 50(9): 3388-3398.
- [21] 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.
- [22] 王立, 潘从明, 黄虎军, 等. 一种分离铑铱的新工艺: CN106282562A[P]. 2017-01-04.
- [23] IVANOVIC S Z, TRUJUC V K, GORGIEVSKI M D, et al. Removal of platinum group metals (PGMs) from the spent automobile catalyst by the pyrometallurgical process[C]//15th International Research/Expert Conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology", 2011.
- [24] 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.
- [25] YOO J S. Metal recovery and rejuvenation of metal-loaded spent catalysts[J]. *Catalysis Today*, 1998, 44(1): 27-46.
- [26] 张保颖, 郎万中, 白玉洁, 等. 回收废铑催化剂的预处理工艺研究[J]. *上海师范大学学报(自然科学版)*, 2011, 40(2): 174-178.
- ZHANG B Y, LANG W Z, BAI Y J, et al. Pre-treatment process of the recovery of deteriorated rhodium catalyst[J]. *Journal of Shanghai Normal University (Natural Sciences)*, 2011, 40(2): 174-178.
- [27] 杨春吉, 王桂芝, 李玉龙, 等. 一种从羰基合成反应废铑催化剂中回收铑的方法: CN1176232C[P]. 2004-11-17.
- [28] 董岩, 李坚, 武陈, 等. 一种从羰基合成反应废铑催化剂残液中回收铑的方法: CN112481494A[P]. 2021-03-12.
- [29] 陈积平, 王海北, 龚卫星. 石化行业铂族金属废催化剂回收技术现状[J]. *中国资源综合利用*, 2017, 35(8): 69-71.
- CHEN J P, WANG H B, GONG W X. Progress of platinum group metals recovery from spent catalyst in petroleum and chemical industries[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2017, 35(8): 69-71.
- [30] LILLKUNG K, AROMAA J. Hydrometallurgical recovery of platinum group metals[J]. *Aalto University Publication*

- series, 2012, 17: 1-80.
- [31] 徐泽济, 潘永雄, 陆稼际, 等. 铱铑 40 合金废料分离提纯工艺研究报告[J]. 仪表材料, 1979(4): 1-8.
- XU Z J, PAN Y X, LU J J, et al. Research report on separation and purification process of iridium-rhodium 40 alloy waste[J]. Journal of Functional Materials, 1979(4): 1-8.
- [32] 白中育, 顾宝龙, 金美荣. 粗铑及含铑量高的合金废料的溶解与提纯: CN1031567[P]. 1989-03-08.
- [33] 谈定生, 王松泰, 徐桂峰, 等. 从含铂铑的废料中回收提纯铂铑的方法: CN101260469[P]. 2008-09-10.
- [34] 李三梅, 朱振华, 蒋发权, 等. 一种从含钯、铑合金的合金片中高效分离提纯钯和铑的方法: CN109609783B[P]. 2020-11-10.
- [35] 刘杨, 范兴祥, 董海刚, 等. 贵金属物料的溶解技术及进展[J]. 贵金属, 2013, 34(4): 65-72.
- LIU Y, FAN X X, DONG H G, et al. Dissolving techniques of precious metal materials and their development[J]. Precious Metals, 2013, 34(4): 65-72.
- [36] 董海刚, 汪云华, 李柏榆, 等. 稀贵金属铑物料溶解技术研究进展[J]. 稀有金属, 2011, 35(6): 939-944.
- DONG H G, WANG Y H, LI B Y, et al. Progress in dissolution technique of precious metal rhodium materials [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2011, 35(6): 939-944.
- [37] 郝婷婷, 蒋凌云, 于海斌, 等. 电化学溶解铑粉工艺条件研究[J]. 贵金属, 2018, 39(S1): 117-119.
- HAO T T, JIANG L Y, YU H B, et al. Study on electrochemical dissolution technological conditions of rhodium power[J]. Precious Metals, 2018, 39(S1): 117-119.
- [38] 张健. 铂铑合金电化学溶解工艺研究[J]. 稀有金属材料与工程, 1997(4): 47-50.
- ZHANG J. Experimental study of the electrochemical dissolution of Pt-Rh alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1997(4): 47-50.
- [39] 张深根, 郑环东, 刘波. 一种从失活含铑均相催化剂中回收铑的方法: CN108950233B[P]. 2020-10-09.
- [40] 毕鹏飞, 王松泰, 谈定生, 等. 从玻璃纤维池窑废耐火浇注料中回收提取铂和铑[J]. 上海有色金属, 2011, 32(1): 4-6.
- BI P F, WANG S T, TAN D S, et al. Recovery of platinum and rhodium from spent castable refractory in glass fiber furnaces[J]. Shanghai Nonferrous Metals, 2011, 32(1): 4-6.
- [41] 郭俊梅, 贺小塘, 吴喜龙, 等. 选冶联合法从玻璃纤维工业浇注料中回收铂铑[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(12): 25-27.
- GUO J M, HE X T, WU X L, et al. Recovery of palladium and rhodium from glass fiber castable by beneficiation-metallurgy combination process[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2013(12): 25-27.