

失效汽车尾气催化剂中铂族金属回收的研究进展

李明钢, 高元兴, 郭学益
(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘要: 失效汽车尾气催化剂是回收铂族金属(铂、钯、铑)的重要二次资源。本文介绍了失效汽车尾气催化剂中铂族金属的回收工艺流程, 包括失效催化剂预处理、铂族金属富集、分离与精炼三部分; 详细介绍了两种高效预处理技术、两种富集方法以及四种分离与精炼工艺, 总结了各种方法的原理、工艺流程、优缺点及改进方向。回收企业应根据回收规模和环保政策采用合适的回收工艺, 以实现不同回收工艺之间的优势互补, 未来需重点研发回收率高且环境友好的清洁回收工艺。

关键词: 铂族金属; 失效汽车尾气催化剂; 富集; 分离与提纯

中图分类号: TF83; X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2024)01-0078-12

Progress in the recovery of platinum group metals from spent automotive exhaust catalysts

LI Minggang, GAO Yuanxing, GUO Xueyi

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Spent automotive exhaust catalysts are important secondary resources for recycling platinum group metals (PtPdRh). This paper described the process flow currently used in the recovery of PGMs from spent automotive exhaust catalysts, including pretreatment of spent catalysts, enrichment of platinum group metals, and refining and separation. In particular, two highly efficient pretreatment technologies, two types of enrichment methods, and four mainstream spent refining and processes were introduced in detail. The principles involved in process flow, advantages and disadvantages of each method, as well as the improvement directions in future were also explored and discussed. It is suggested that recycling enterprises should adopt suitable recycling processes according to the recycling scale and environmental protection policies to achieve a maximum gain among different recycling processes. and clean recycling processes with high recovery rates should be focused in the future.

Key words: platinum group metals (PGMs); spent automotive exhaust catalysts; enrichment; separation and purification

我国工业化进程加快, 汽车保有量急剧增加, 伴随而来的是汽车尾气污染问题。汽车尾气催化剂可将 CH_x (碳氢化合物)、 CO 、 NO_x (氮氧化合物)等有害气体转变成对环境无害的 CO_2 、 H_2O 、 N_2 等气体, 满足日益严格的汽车尾气排放标准。铂族金属中的铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)具有优异的催化性能、较强的耐腐蚀性和良好的电热稳定性, 是汽车尾气催化剂的主要活性成分^[1]。根据《2022 庄信万丰铂族金

属市场报告》^[2], 2022 年全球范围内, 汽车尾气催化剂对铂族金属的需求占总体需求的 67.61%; 其中铂用于汽车尾气催化剂的比例达 41%, 钯和铑用于催化剂的比例更是高达 83%和 89%。此外, 铂是催化制氢必需的战略金属。

然而, 铂族金属矿产资源分布不均。2021 年全球铂、钯、铑三种金属供应总量为 427.8 t, 其中南非、俄罗斯、北美和津巴布韦供应 415.4 t, 占比高

收稿日期: 2023-01-16

基金项目: 湖南省自然科学基金面上项目(2023JJ30675)

第一作者: 李明钢, 博士, 副教授; 研究方向: 贵金属回收利用、电子浆料制备; E-mail: lmgcsu@csu.edu.cn

达 97.1%，中国的供应量不到 3 t。2022 年，中国仅对铂金和钯金的需求就高达 136.4 t^[2]，我国铂族矿物金属的供应远远不能满足消费需求，因此从二次资源中回收铂族金属至关重要。失效汽车尾气催化剂是重要的铂族金属二次资源，其回收利用不仅能保证铂族金属的稳定供应、弥补需求缺口，还可减少矿山开采造成的污染，对环境保护起到积极作用。

本文介绍失效汽车尾气催化剂的回收工艺，涵盖从前处理到湿法分离的全流程，旨在为回收工艺优化提供指导。

1 失效汽车尾气催化剂的总体回收工艺

汽车尾气催化剂是一种通过氧化还原作用将 CH_x 、 CO 、 NO_x 等有害气体转化为 CO_2 、 H_2O 、 N_2 等对环境无害气体的器件，其发挥催化作用的活性组分是铂钯铑三种铂族金属。汽车尾气催化剂主要由载体、涂层及活性组分三部分组成。载体主要有

堇青石和金属两种，目前应用较多的是前者^[3]。堇青石属于陶瓷，主要成分是 $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ，其制成的尾气催化剂为圆柱形蜂窝状；金属载体一般是 Fe-Cr-Al 等组成的合金，其制成的尾气催化剂多为长矩形卷成圆柱状。在催化剂的制造过程中，为了增加载体的比表面积，在载体表面会涂有一层高比表面积的涂层(主要是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)，涂层中还包括 ZrO_2 、 CeO_2 等添加剂^[4]。催化剂的活性组分铂、钯、铑以原子或原子簇的形式高度分散在涂层中，在整块圆柱状载体上轴向布满紧密排列着的柱形小孔，该结构具有较大的比表面积，有利于反应进行且气流阻力低；整体式结构便于安装与拆除。

相对原生铂矿(铂族金属在高品位矿石中也仅为 5 g/t 左右^[5])，失效汽车尾气催化剂的品位更高(铂族金属合计为 500~5000 g/t^[5])。从失效汽车尾气催化剂中回收铂族金属包括三个阶段：预处理、铂族金属富集、分离与精炼，工艺流程如图 1 所示。

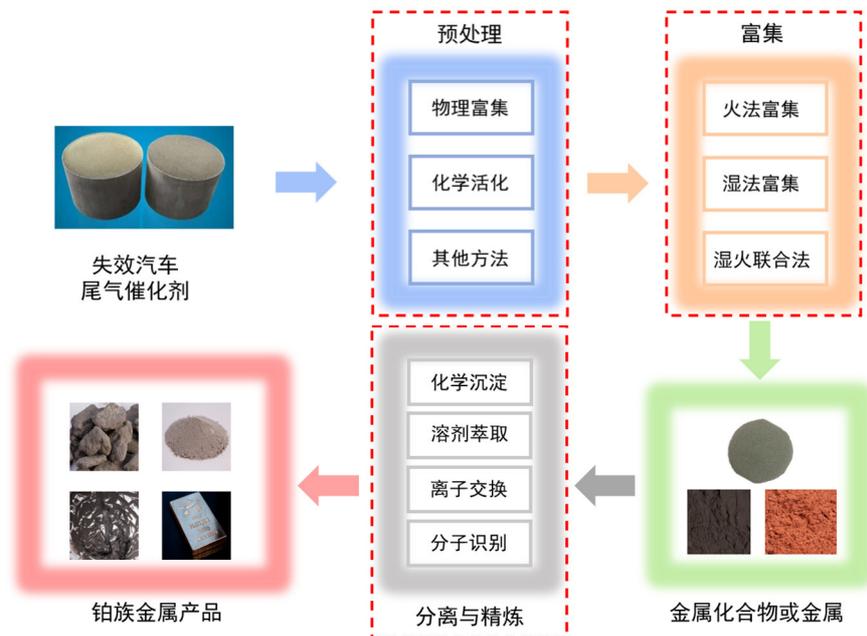


图 1 失效汽车尾气催化剂处理流程图

Fig.1 Flow chart for the treatment of spent automotive exhaust catalysts

2 预处理

2.1 催化剂失效原因

汽车尾气催化剂在使用过程中，活性组分及载体结构会改变，例如：

1) 催化剂在催化尾气的过程中会出现表面积

碳，覆盖在铂族金属上，降低铂族金属的溶解率。

2) 活性组分表面覆盖其它杂质，使得一些铂族金属发生氧化、硫化、磷化反应生成惰性物质^[6]。

3) 高温条件下，堇青石载体的主要成分 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 会转化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，其稳定性很强，不溶于酸碱，还会包裹铂族金属影响后续湿法浸出过程^[7]。

4) 在催化反应过程中,载体中的铂族金属颗粒处于动态平衡,由于热扩散,铂族金属向内层渗透,进入堇青石载体,难以进行后续浸出。

针对上述问题,需要采取不同的预处理工艺提高铂族金属的浸出率,例如细磨、氧化焙烧、硫酸化焙烧、还原焙烧、焙烧除碳、氧化还原等。预处理工艺的选择要考虑多种因素,主要是失效汽车尾气催化剂的种类和使用的富集方法^[7],比如在火法富集中,催化剂粒度合适,就会更容易熔融形成金属相,便于富集铂族金属^[7-9]。本文将着重介绍物理浓缩和化学活化。

2.2 物理富集

物理富集是指将失效汽车尾气催化剂中铂族金属的品位($< 10000 \text{ g/t}$)通过物理或化学方法提高 2~3 个数量级,提高后续工艺的回收效率。经过物理富集后的失效汽车尾气催化剂可降低运输成本,缩短回收周期。因此,利用物理分选方法提升铂族金属品位具有较广的商业应用前景,代表性的技术有粒度筛选、无电解电镀-磁力分选、气相铁合金化-磁力分选等。

2.2.1 粒度筛选

由于活性分子层比堇青石基层易碎,因此对失效催化剂进行粉碎后,铂族金属选择性分配于微粒子群,可对失效催化剂进行粗粉碎后,再利用湿磨

进行微粉碎,之后通过粒度筛选浓缩分离铂族金属。适当的处理条件下,铂族金属回收率约为 80%,富集率约为 2.5 倍^[5]。通过鄂式破碎机和轧辊破碎机的粗粉碎、干式粉碎机的微粉碎和筛分相组合的处理,可以促进铂族金属向微粒群的分配。此外,失效催化剂加热再骤冷处理有利于粒度筛选^[5]。

早稻田大学开发了一种新的工艺,包括加热-淬火和选择性研磨,通过利用特定的催化剂结构来富集铂族金属,该工艺可使堇青石中的 Al_2O_3 易于脱除,铂族金属得以富集,能耗可降低 20%~30%。在此工艺中, Al_2O_3 在拉伸应力作用下、堇青石在压缩应力作用下, Al_2O_3 易发生断裂,而堇青石不易发生断裂,通过表征发现微裂纹产生于相界和 Al_2O_3 内部,此工艺可富集 45.8% 的 Al_2O_3 相,回收率为 86%^[10]。

2.2.2 无电解电镀-磁力分选

通过无电解电镀法,在复杂、多孔质的失效催化剂表面析出具有磁性的镍和铁,通过后续的磁选,实现铂族金属和堇青石载体的分离。为了提高镀膜和活性分子层的附着力,促进析出金属和铂族金属的合金化,需要进行热处理。然后通过粉碎和磁力分选,将铂族金属富集到磁性沉积物中再进行进一步的分离^[11],原理如图 2 所示。

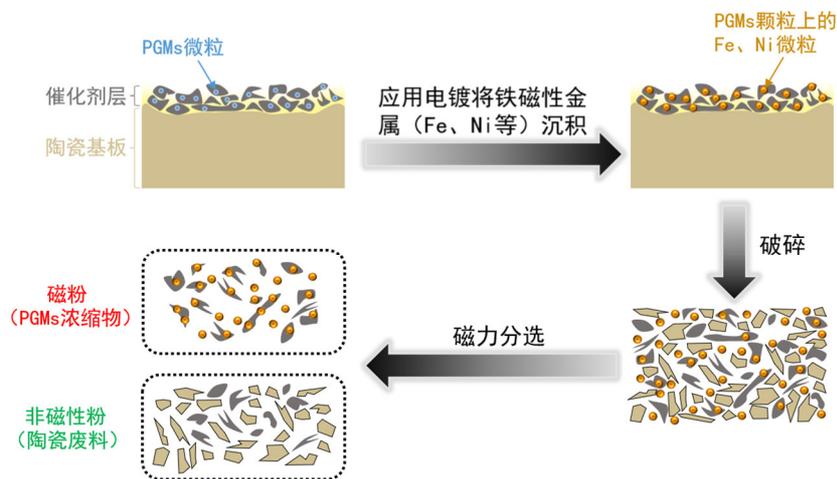


图 2 无电解电镀-磁力分选原理图^[11]

Fig.2 Principle diagram of the electroless plating-magnetic sorting

在对陶瓷表面进行无电解电镀时,一般需要进行活化、催化等复杂的预处理。但是如果选择了组成和温度等适当的电镀条件,铂族金属就会作为无电解电镀的催化剂发挥作用,无需特别的预处理就能析出铁和镍^[12]。

2.2.3 气相铁合金化-磁力分选

将失效催化剂和 FeCl_2 气体在钢铁容器内加热,失效催化剂的铂族金属表面会进行 FeCl_2 的非均化反应、铂族金属与 FeCl_2 的铁合金化(如 Fe-Pt 合金),然后进行粉碎和磁力分选,就能将铂族金属作为磁

吸物进行富集分离^[13]。非均化反应的生成物 FeCl_2 蒸汽在容器内壁上会与 Fe 发生反应,再生成 FeCl_2 , 即 FeCl_2 处于循环之中^[14], 处理工艺如图 3 所示。

此方法由于成本较高且反应速率较慢, 尚未实现工业化。

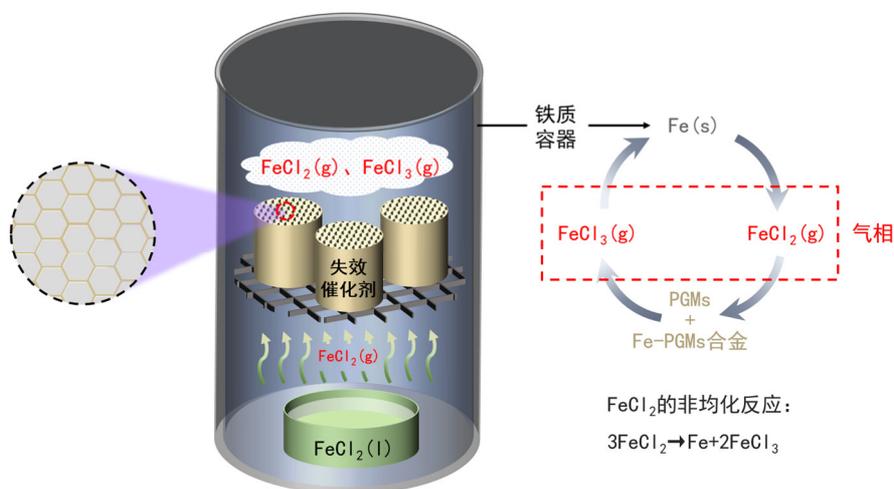


图 3 气相铁合金化-磁力分选原理图^[13-14]

Fig.3 Principle diagram of the vapor phase iron alloying-magnetic sorting

2.3 化学活化

铂族金属反应活性差, 很难直接溶解在水溶液中进行后续分离。针对此特点, 东京大学的冈部和前田教授提出了一种新技术, 该技术通过化学处理, 使失效催化剂中的铂族金属转化为易溶的化合物, 大幅度提升 PGMs 的溶解率, 利于后续通过湿法冶金方法提取分离。

2.3.1 活性金属蒸汽处理

Ca 、 Mg 、 Zn 等活性金属的挥发性很高, 这些活性金属的蒸汽容易散发到多孔催化剂层表面, 适合作为铂族金属合金化的反应物。在一般的回收处理火法富集过程中, 也能提取分离出铂族金属与捕集剂(铁、铜等)的合金。但是, 现有技术不仅需要超过 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温, 而且在工艺过程中投入的捕集剂量也很大。另一方面, 与熔炼相比, 利用活性金属蒸汽处理可以在较低的温度($<1000\text{ }^\circ\text{C}$)下进行, 并且可以将活性金属的需求量和消耗量控制在最低限度。

对难以溶解于酸中的 Pt 和 Rh , 利用活性金属蒸汽处理, 在 $700\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 的还原气氛下使其接触 Mg 、 Ca 、 Zn 、 Li 的蒸汽而形成化合物, 处理后溶解率大幅提升。以室温下 Pt 为例, 其在酸中浸泡 1 h 溶解率仅不到 5%; 然而分别经过 Mg 、 Ca 、 Zn 、 Li 的蒸汽处理, 溶解率均接近 100%^[5]。这可能是由于含有铂族金属的合金中的活性金属优先溶解, 使

残留的铂族金属多孔化、微粒化。另外, 通过对 Zn -PGMs 合金在 HCl 中阳极溶解行为的研究, 表明由微粒化引起的铂族金属的化学状态的变化(由表面能的增大引起固体状态的热力学不稳定化)也是促进溶解的因素^[15]。

2.3.2 活性金属蒸汽合金化+化学处理

活性金属蒸汽合金化后再进行化学处理, 包括氧化处理和氯化处理, 可以进一步提高铂族金属的溶解率或者降低对酸的严苛条件。比如, 将 Mg - Pt 合金与 CuCl_2 混合, 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 3 h, 处理后的 Mg - Pt 化合物在 15 min 内可以完全溶解于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、不加任何氧化剂的浓盐酸(10 mol/L)中^[16]。

这项技术在原则上可以扩展到气相氯化反应, 在使用 CuCl_2 作为氯化剂时, 其热分解反应产生的 Cl_2 也会促进氯化过程, 因此, 只要选择适当的工艺条件, 就可以通过气相直接氯化失效汽车尾气催化剂中的铂族金属, 这和氯化法富集原理相似。

2.3.3 复合氧化物处理

将铂族金属与碱金属碳酸盐(Li_2CO_3 和 Na_2CO_3)混合, 在 $600\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结, 铂族金属转化为碱金属的复合氧化物(如 Li_2PtO_3), 这种物质可以用不含氧化剂的浓盐酸溶解。对负载有铂族金属的氧化铝粉末和粉碎后的失效催化剂处理, 处理后的物质也可以溶于浓盐酸, 进而提取铂族金属^[17]。碳酸盐粒度与失效催化剂的混合程度被认为是影响

此工艺反应效率的主要因素。这种工艺的优点是流程简单且条件温和,但由于氧化铝与碱金属盐反应导致盐的消耗较大,而且氧化铝会一起溶于盐酸中,影响后续的分选工艺,如何解决这两个问题是今后的研究方向。

与此原理类似的还有复合氯化物处理。通过在熔融盐中反应,将铂族金属转化为复合氯化物,比如在 350 °C 左右的 $\text{FeCl}_3\text{-KCl}$ 熔融盐中浸泡,可以将 Pt 转化为 K_2PtCl_6 。

3 富集

从失效汽车尾气催化剂回收铂族金属,最关键的一步是如何将铂族金属与载体分离,也就是如何有效富集铂族金属^[18]。富集方法包括火法富集、湿法富集和湿火联合法,火法主要包含金属捕集法和氯化法,湿法主要包含活性组分溶解法、载体溶解法、全溶法和加压氰化法。

3.1 火法富集

火法富集有工艺流程简单、富集性能稳定、无废水废液等优点,但是,也存在能耗高、生产周期长以及生成炉渣难于妥善处理的缺点。目前应用较多的火法富集有捕集法和氯化法,其中捕集法包括诸多方式,如铁、铜、铅、镍、冰铜和硅等。

3.1.1 铁捕集

在高温条件下,铂族金属和铁易于形成连续共熔体,因此可以采用铁作为铂族金属的捕集剂^[19-20]。目前铁捕集主要使用等离子熔炼炉和电弧炉。

等离子体电弧炉的特点是局部超高温且热损失小,其原理是在材料与炉体电极之间形成可控的等离子弧,作为热源产生超高温,将金属熔化进行高温精炼^[7]。等离子体熔炼法采用 2000 °C 以上的高温使得载体熔化造渣,将汽车催化剂中 1~2 kg/t 的铂族金属富集,回收率 90% 以上^[9]。熔炼后,熔渣与金属相由于密度差会自动分离,不影响后续对金属相的处理,而且熔渣中铂族金属品位低于 5 g/t,对回收率影响较小^[21-22]。在进行后续湿法浸出工艺之前,有一些预处理工艺值得借鉴,例如金属经过研磨增大其表面积以利于湿法浸出^[23];铁合金用硫酸或硫酸加空气溶解,滤除液体,留下的是铂族金属浸出渣;在渣中保留少量铁继续溶解可保证铂族金属不溶,过滤即得到铂族金属富集物,滤液经过中和处理及固液分离后排放^[24]。

等离子体熔炼法最显著的优点是富集比大、废水废气较少、流程简短、生产效率高。主要缺点为:

1) 堇青石载体生成的渣黏性大,难以从炉渣中分离金属^[25]; 2) 温度高于 1600 °C 时,堇青石中的部分二氧化硅被还原成单质硅,会与作为捕集剂的铁生成高硅铁合金,该合金与铂族金属形成新合金相,具有很强的耐酸碱性,后续分离非常困难^[26]; 3) 等离子枪和炉中耐火材料易损坏,增加成本。

电弧炉熔炼的优点是成本低、污染小、后续工艺简单,但受限于铁的高熔点,如何实现低温铁捕集是未来研究方向^[27]。文献^[28-29]研究了电弧炉低温捕铁工艺,最佳反应条件为,熔炼温度低于 1400 °C,碱度为 1, CaF_2 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 质量分数分别为 5%、8.5%, $\text{CaO}:\text{Na}_2\text{O}=35:20$,回收率 99%。捕集过程分 3 个阶段,第一阶段是将铂族金属还原为单质,第二阶段是熔融铁球捕集铂族金属,第三阶段是铁微球聚集、沉降,以实现渣与合金的分离,上述过程没有明显的界限。

李勇等^[30]以铁做捕集剂、对失效汽车尾气催化剂中铂族金属的富集进行了研究,得到的最佳熔炼工艺条件是:反应时间 4 h,捕集剂 Fe_3O_4 用量为物料量的 20%,还原剂用量 9%,CaO 用量 40%,熔炼温度 1450 °C。最终金属铂钯铑的综合回收率达到 97% 以上,熔炼产物铁合金含 Fe 91%~93%,铂族金属含量 4%~5%,该铁合金可采用酸溶除铁精炼工艺提取金属铂、钯、铑。

3.1.2 铜捕集

铜捕集技术可以在较低的温度和较弱的还原气氛中进行,由于还原气氛不强,更适合于处理以堇青石为载体的失效汽车尾气催化剂^[31]。

在发达国家,铜捕集技术相对成熟,已工业化并得到广泛应用,如日本的田中贵金属和比利时的 Umicore,然而,这项技术是高度保密的,中国在这方面的技术仍然相对薄弱^[32]。日本同和矿业和田中贵金属公司合作成立日本 PGM 公司,采用 Rose 法处理失效汽车尾气催化剂,其工艺如图 4 所示^[5]。将粉碎后的失效催化剂与氧化亚铜、氧化钙、二氧化硅等造渣剂、焦炭等还原剂一起投入电弧炉,工作温度比铁作捕集剂时低,为 1300~1400 °C;除去熔渣后,含有铂族金属的液态铜合金直接用氧化炉处理,通过向熔体中吹入空气或氧气使铜逐渐氧化,分离回收富集铂族金属的铜合金;然后将氧化亚铜粒返回配料继续进行还原熔炼,实现铜循环使用^[5]。

铜捕集的主要优点有:熔炼温度比铁捕集低、渣中铂族金属损失小^[33]、对人体损害小、环境友好,但存在生产周期长、物料消耗较大的问题。

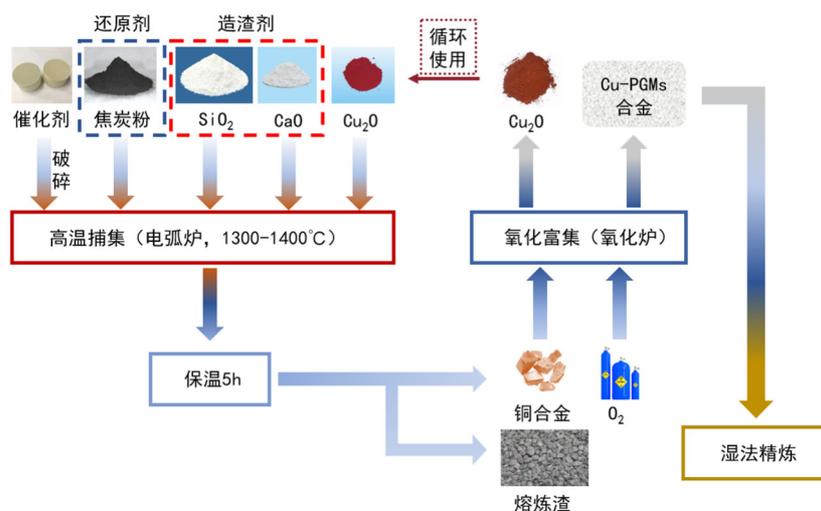


图 4 日本 PGM 公司 Rose 法原理

Fig.4 Schematic diagram of PGM Japan's Rose method

3.1.3 铅捕集

铅捕集金属具有悠久的历史，在 1980 年代以前，许多西方国家开始用铅捕集法处理各种二次资源物料。铅捕集常用的设备是鼓风机或电弧炉，捕集过程发生在铅化合物被还原为铅的过程中，还原剂是 C 或 CO，将捕集了铂族金属的粗铅在转炉或灰吹炉中进行选择性氧化，得到富集铂族金属的合金^[34]。

铅是优良的贵金属捕集剂，熔点低，与贵金属亲和性好。该方法具有操作简单、投资少的优点。然而，氧化铅在生产过程中挥发会严重危害人体健康，污染环境；且铅和铑的亲合性不好，其对铑的捕集取决于铂、钯的协同作用^[32]。目前，铅捕集主要应用在火试金法测定贵金属，一般不用于失效汽车尾气催化剂的回收上。

3.1.4 镍捕集

镍捕集仅限于处理高铅废催化剂^[35]，其熔炼过程和电弧炉铁捕集、铜捕集相同，其中铂族金属富集在冰镍中，使用常规方法可从冰镍中回收铂族金属^[36-37]。

Tang 等^[38]探索了微波熔炼失效催化剂回收铂族金属的可行性，使用镍冰铜作为金属捕集剂、钠盐作助熔剂，热力学计算得到熔炼温度至少要 1455 °C，时间 2 h，N₂ 气氛。结果表明，钠盐的加入能够破坏硅氧四面体的结构，有效地降低粘度和熔炼温度，在 1250 °C 保持即可，促进 PGMs 的富集和从熔渣中分离镍冰铜；铂、钯、铑回收率分别为 99%、98%、97%。

镍捕集目前已经应用于一些冶炼厂，但对于铂族金属的回收率未见报道。

3.1.5 冰铜捕集

由于冰铜与铂族金属具有良好的亲和力，因此可采用冰铜捕集从失效催化剂中回收铂族金属。在此过程中，铂族金属在 1000~1450 °C 的较低熔炼温度下，富集在冰铜相，添加金属镍和硫化物或硫化镍，包括 NiS 和 Ni₂S₃，以及 CaO、Na₂CO₃、Na₂B₄O₇ 或所有 3 种熔剂。镍和硫用作捕集剂，在 1050 °C 下，用适当的碳酸钠、硼砂助熔剂从失效催化剂中回收铂族金属 30 min。铂、钯、铑回收率分别为 90%、93%、88%^[39]。

冶炼炉渣通常由 SiO₂-CaO-MgO-FeO 组成，这对炉渣和金属相之间的铂族金属分布有重要影响。因为高碱度，即碱性氧化物与 SiO₂ 之和的质量比，可促进脱硫反应，形成 Na₂S，富集铂族金属。因此，铂族金属在炉渣中溶解度增加，回收率降低。但碱度过低，会导致炉渣粘度过高，抑制炉渣和冰铜的分离。此外，由于在该过程中添加硫，可能会产生硫及其相应的氧化物，可能会危害人体健康、造成环境污染^[40]。

3.1.6 硅捕集

Lei 等^[41]采用硅作捕集剂，从复杂低品位金属资源中提取有价元素，不仅能从失效汽车尾气催化剂(典型的低品位金属资源)中提取出铂族金属(Pt、Pd、Rh)，还能提取出锆(Zr)和稀土金属(Ce、Nd、La)。将失效汽车催化剂、SiO₂、CaO 和低纯度硅(冶金级)装入 MgO 坩埚中，放入 Si-Mo 电阻炉，在氩

气氛下加热至 1500 °C, 保持 8 h, 再升温至 1550 °C, 保持 8 h; 然后以 2 °C/min 的速度冷却至 500 °C, 使元素在硅晶界面富集; 得到 Si-M(金属)合金与矿渣后, 将其分离, 把 Si-M(金属)合金研磨成粉末, 加入王水和 HF 溶液进行 3 次配比不同的浸出。经此操作后, 铂族、锆和稀土会转移到浸出液中, 后续采用湿法冶金提取; 而硅粉不溶于浸出液, 经过浸出后的固体硅纯度较高(99.99%)。与传统方法相比, 这项技术的优势在于: 1) 不产生任何废气; 2) 不仅回收铂族, 而且回收锆、稀土; 3) 制备高价值副产物—高纯度硅, 在太阳能级硅和电子器件的制造中会大量消耗高纯度硅, 这种产物也可以被重新用作金属捕集剂, 从低品位金属资源中提取有价金属。

由于流程复杂且产生大量废液, 此方法目前还停留在实验室阶段, 尚未应用于工业。

3.1.7 氯化法

氯化法的原理是在 650 °C 的高温条件下, 让铂族金属与氯气形成容易挥发的氯化物, 然后低温冷凝, 将铂族金属与载体分离^[7]。

解雪等^[42]采取中温氯化焙烧-湿法浸出工艺回收失效汽车尾气催化剂中的铂族金属, 通过实验确定了最佳工艺参数: 失效催化剂与 NaCl 的配比为 2:1, 氯化焙烧温度为 650 °C, 反应时间为 2 h, 反应过程中保持氯气饱和。在此条件下, 铂钯铑的浸出率显著提高, 可以保证 Pt>97%、Pd>99%、Rh>90%, 综合浸出率>98%。

氯化法具有铑回收率高、工艺流程简单、试剂消耗少以及能耗低的优点^[29]。然而, 氯化物在生产过程中对高温设备具有腐蚀性或刺激性, 因此对设备的要求较高; 此外需要处理有毒气体, 如 Cl₂ 和光气, 这些缺点限制了该技术的大规模工业应用, 目前仅停留在实验阶段。

3.2 湿法富集

湿法富集与火法富集最显著的差异是处理规模的大小, 其他区别列于表 1。湿法富集的实质是将金属键破坏, 使铂族金属原子以离子形式进入溶液中^[32]。目前我国中小型回收企业大部分采用湿法富集回收铂族金属, 因为该工艺投资成本低且回收周期短, 但也存在一些问题, 比如废液量大、处理量小、回收率不稳定等。目前针对失效汽车尾气催化剂的湿法富集技术主要有活性组分溶解法、载体溶解法、全溶法、加压氯化法。

表 1 火法富集和湿法富集的区别

Tab.1 The difference between pyro and hydro enrichment

类型	火法富集	湿法富集
处理规模	大	小
工艺流程复杂程度	简单	复杂
废液废气排放	较少	较多
生产周期	长	短
设备成本	高	低
能耗	高	低
回收率稳定性	稳定	不稳定
药剂用量	小	大

3.2.1 活性组分溶解法

将失效汽车尾气催化剂中的活性组分溶解于含强氧化剂的酸溶液中, 而载体不溶的方法叫活性组分溶解法。溶解过程中, 可以加入氟离子提高铂族金属浸出率, 通过湿法工艺分离浸出液中的铂族金属^[43]。铂族金属的原子结构中电子层有空位从而可以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^[7, 44]。

安峰等^[45]比较了王水和氯气作氧化剂的两种体系, 王水作氧化剂产生的 NO 难以被吸收, 且盐酸消耗量远远高于氯气作氧化剂; 氯气作氧化剂, 溶液中酸性仍然很高, 经后续处理后, 酸液可以反复使用。

活性组分溶解法是目前湿法富集中最常用的方法, 此方法的优点是直接浸出铂族金属, 工艺流程简洁, 回收率较高。缺点是由于载体的包裹, 回收率不稳定, 尤其是铑的回收率较低, 酸用量大^[32]。

3.2.2 载体溶解法

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, 将铂族金属保留在残渣中的方法叫载体溶解法^[32]。该方法适用于以 γ -Al₂O₃ 为载体的失效汽车尾气催化剂, 具有回收率高、副产物可重复利用、经济性好等优点。由于 Al₂O₃ 具有两性, 可以使用 H₂SO₄ 或 NaOH 来溶解载体, 所以载体溶解法有酸溶解和碱压煮两种类型^[32]。

H₂SO₄ 溶解的工艺较复杂; 而碱压煮由于在高温高压下进行, 对设备要求很高, 且 NaOH 消耗量大, 固液分离困难。以 γ -Al₂O₃ 为载体的催化剂很少, 使用载体溶解法回收失效汽车尾气催化剂的研究较少^[32]。

3.2.3 全溶法

在强氧化气氛和强酸的浸出条件下，将活性组分和载体完全溶解于溶液中，再通过一系列的分离工艺除去其他金属、富集铂族金属的方法叫全溶法，实质上是活性组分溶解法和载体溶解法的结合^[7]。

全溶法的优点是载体和活性组分同时溶解，可提高铂族金属回收率；但是耗酸量巨大且废液难处理，目前该方法仅停留在实验室阶段。全溶法得到的溶液可以通过离子交换将其中的铂族金属富集，也可以使用 IBC 公司的分子识别材料(SuperLig[®])直接将溶液中的铂族金属分离富集。

3.2.4 加压氰化法

加压氰化法是指在高温加压条件下，使用氰化物直接从失效汽车尾气催化剂中选择性浸出铂族金属。在常温常压下，NaCN 溶液基本上不能浸出铂和钯，因此研究人员提高反应温度、增加压力来使其发生氰化反应，加压氰化法由此而来。加压氰化法回收铂族金属的优点显著，回收率高，无废渣和废气排放、成本低、能耗低^[46]；但由于高温加压的浸出条件，需要特殊设备；使用剧毒氰化钠，生产风险较大且废液处理较复杂。

3.3 湿-火联合法

湿-火联合法是指同时使用湿法和火法富集失效汽车尾气催化剂中的铂族金属。此法能解决火法的能耗和湿法的浸出率不高，提高铂族金属回收率，适合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。

吴晓峰等^[47]对湿-火联合法从汽车尾气失效催化剂中提取铂族金属进行了探究，先进行 HCl 浸出，再用 Fe 对浸出渣中剩余的铂族金属进行捕集，然后进行贵贱金属分离。研究了熔炼温度、时间对铂族金属回收率的影响，最佳工艺条件为熔炼温度 1400 °C、熔炼时间 30 min，铂、钯、铑回收率较单独使用活性组分溶解法提高了 24%、3%、19%。

4 分离与精炼

分离与精炼是指富集铂族金属的合金溶解后，从溶解液梯级提取铂族金属，主要包括化学沉淀法、离子交换法、溶剂萃取法、分子识别技术，可根据富集后的状态和性质选择合适的提取方法。目前，主流的方法是化学沉淀法、溶剂萃取法。

4.1 化学沉淀法

化学沉淀法优点明显，原理简单、低成本、易

于操作控制且适用于大规模操作，早已被广泛应用于工业；但在适用性方面，它和溶剂萃取法都不如离子交换法，它们不能应用于低金属含量的溶液，应用这些技术的溶液中 PGMs 的浓度必须高于数百 g/t^[48]。因此，不适用于低品位的 PGMs 溶液。

冯才旺等^[49]从废弃 Pt-C 催化剂中回收铂，为减少王水用量先焙烧除碳，然后 65 °C 王水溶解催化剂，再赶硝，用氯铂酸铵沉淀溶液中的铂，用甲酸还原出海绵铂，铂回收率 99%。

Yousif^[50]用化学沉淀法从 HCl+H₂O₂ 浸出液中实现铂的回收。浸出液中适合形成沉淀的铂浓度为 0.2 g/L，将其在 190 °C 时加热，使过量的液体蒸发；随后在 40 °C 下，搅拌的同时加入 (NH₄)₂[PtCl₆]，会得到 (NH₄)₂[PtCl₆] 复合物形式的淡黄色沉淀；然后用 NH₄Cl 溶液洗涤沉淀，最后煅烧。铂回收率 96%，纯度 99.6%。这种方法简单节能，而且药剂使用量较少。通过一系列反应沉淀铂族金属是经典的精炼方法，选择性低，工艺流程复杂。

4.2 溶剂萃取法

溶剂萃取法有 3 个基本阶段：1) 萃取阶段：将金属离子从水相选择性萃取至有机相；2) 洗涤阶段：从目标金属中去除共萃取金属；3) 提纯阶段：从有机相中回收金属。

根据 Nguyen 等人^[51]进行的研究，使用胺类物质从浸出液中进行选择性萃取，可以完全提取铂、钯，尽管可能会出现第三相和分离困难等情况，不得不调整萃取液。通过使用中性萃取剂，可以对钯选择性萃取。Li 等^[52]合成了吡啶-1,2,3-三唑配体用于钯的萃取，随着萃取剂浓度增加，Pd(II) 的萃取效率明显提高，离子液体作为溶剂时其萃取效果高于氯仿。在相同的条件下，具有不同结构配体的萃取剂其萃取能力是不同的，其萃取能力顺序为 Tz2 > Tz1 > Tz3 > Tz4 > Tz5。

Senthil 等^[53]研究了 5,11,17,23-四((对氯苯基)偶氮)-25,26,27,8-四((二甲基硫铵甲酰)氧)噻吩芳烃 (CADTTCA) 对钯的萃取，对钯的选择性和萃取率均高于其他金属离子，尤其是在失效汽车尾气催化剂中，经过 5 次萃取-洗涤-反萃取，钯回收率 98%。还研究了时间、酸度、稀释剂等因素对钯萃取的影响，最佳条件为：pH=1。用 0.1 mol/L 硫脲可完全反萃。

Torrejos 等^[54]使用新型烷基化二氧二硫冠醚衍生物，从失效汽车尾气催化剂浸出液中选择性分离钯，并对比其他类萃取剂。结果表明，即使在复杂

溶液中, 该萃取剂对钯能够保持高选择性, 萃取率 99%。对其他铂族金属以及贱金属, 极少量或完全不萃取。

与传统沉淀相比, 金属离子与有机萃取剂的化学反应更具有选择性^[55]。溶剂萃取法方法简单、操作安全、处理量大、回收率高且分离效果较好, 但存在萃取剂稳定性差^[56]、回收困难等问题。

4.3 离子交换法

离子交换法已被公认为分离、纯化和金属回收系统中的有利替代方案, 该方法的原理是利用离子交换剂在两个连续过程中发生在液相和固相之间的可逆离子交换: 吸附/金属的负载和洗脱, 其中洗脱过程是实施此方法的主要因素。通常, 离子交换剂分为无机(铝硅酸盐矿物、沸石)和合成/天然有机材料(树脂、膜、煤等)^[49]。离子交换树脂由于其出色的高选择性、强负载能力、机械稳定性和交换率, 广泛用于工业领域, 如水处理、石油精炼、化工厂、食品工业、生物技术、药物输送等, 尤其是能够从目标浓度较低的复杂溶液中选择性地结合某些金属离子, 所以非常适用于失效汽车尾气催化剂中铂族金属的回收。离子交换树脂可以确保高回收率, 特别是在各种介质(氯化物、溴化物或氰化物)中铂族金属浓度较低的情况下, 这种方法比溶剂萃取更有效, 但是此方法成本较高。

Nikoloski 等^[57]研究了 3 种不同官能团的离子交换剂, 用于同时吸附回收从含铂族金属的失效汽车催化剂中收集的氯化物溶液中的铂、钯、铑。其中弱碱硫脲官能化 XUS 43600.00 螯合树脂对酸性氯化物溶液中铂、钯的氯化配合物, 表现出明显更高的吸附选择性; 然而, 铑的吸附回收对研究采用的 3 种树脂都表现出较差的选择性。所有研究的离子交换剂都可以使用酸性硫脲溶液完全洗脱铂、钯。但从所有 3 种离子交换剂中洗脱铑都很困难, 可以采用其他解吸策略, 尤其是烟熏法。

4.4 分子识别技术

分子识别技术利用特殊设计的吸附目标离子的大环化合物或配体, 从溶液中选择吸附目标离子而其他离子不被吸附, 实现目标离子的分离^[58]。最先将此技术应用于铂族金属分离的是美国 Brigham Young 大学的 3 位大环化学家, 他们在 1988 年创立了 IBC 高技术公司。目前, 此方法已广泛应用于铂族金属的分离提纯中。

IBC 高技术公司特有的分子识别材料(Super Lig[®]), 是一种特殊的树脂材料, 由专门设计的有机

配体键合在硅胶和聚合物等载体上, 该材料对铂族金属离子具有高选择性, 可以针对不同的铂族金属配合离子, 选择不同的 SuperLig[®]材料^[59]。

日本田中贵金属公司(TKK)通过分子识别技术分离铑, 取代传统的铑精炼工艺。此法优点是, 工艺流程短, 缩短了铑的回收周期, 对铑回收量大的企业具有一定优势, 此外 SuperLig[®]树脂可回收利用, 但该种树脂成本较高, 不适合回收规模较小的企业采用, 针对含多种杂质的废液不能选择性吸附, 目前采用该技术的企业较少^[80]。

5 展望

铂族金属是我国重要的战略资源, 从失效汽车尾气催化剂回收铂族金属具有重要的现实意义。本文综述了从失效汽车尾气催化剂回收铂族金属的工艺流程, 包括预处理、铂族金属富集、分离与精炼; 详细介绍了预处理方法, 火法富集、湿法富集、湿-火联合法, 以及主要的分离与精炼工艺。亟需在借鉴国外技术的基础上, 结合我国回收现状, 研发符合我国产业特点的铂族金属回收技术, 注重火法与湿法的优势互补, 对于规模较大且回收原料集中的地方采取火法回收工艺, 在规模较小且回收原料分散的地方采用湿法回收工艺。

目前, 失效汽车尾气催化剂中铂族金属的回收技术仍有许多问题亟待解决, 如从低品位浸出液中铂族金属高效提取、多组分工业废水中选择性提取铂族金属、分子识别树脂国产化、回收流程废水减量化等。此外, 失效汽车尾气催化剂中含有 2%~5% 的稀土元素(如 Ce、La), 目前稀土元素回收率较低, 铂族金属和稀土的综合回收是未来的研究方向。

参考文献:

- [1] 陈景. 铂族金属冶金化学[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 3-25.
CHEN J. Metallurgical chemistry of platinum group metals[M]. Beijing: Science Press, 2008: 3-25.
- [2] Market research, Johnson Matthey[EB/OL]. [2022-11-24]. <https://matthey.com/en/products-and-markets/pgms-and-circularity/pgm-management/market-research>.
- [3] PAULETTO G, VACCARI A, GROPPI G, et al. FeCrAl as a catalyst support[J]. Chemical Reviews, 2020, 120(15): 7516-7550.

- [4] 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.
- [5] TANINOUCI Y, OKABE T H. Trends of technological development of platinum group metal recycling: Solubilization and physical concentration processes[J]. Journal of the Japan Institute of Metals and Materials, 2021, 85(8): 294-304.
- [6] XIONG X, LIU X, IRIS K M, et al. Potentially toxic elements in solid waste streams: Fate and management approaches[J]. Environmental Pollution, 2019, 253: 680-707.
- [7] 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.
- [8] MORCALI M H. A new approach to recover platinum-group metals from spent catalytic converters via iron matte[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2020, 159: 104891.
- [9] TANG H, PENG Z, TIAN R, et al. Recycling of platinum-group metals from spent automotive catalysts by smelting [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(6): 108709.
- [10] OWADA S. A new trend of physical concentration in resources recycling[J]. Engineering Journal, 2016, 20(4): 129-136.
- [11] TANINOUCI Y, WATANABE T, OKABE T H. Recovery of platinum group metals from spent catalysts using electroless nickel plating and magnetic separation[J]. Materials Transactions, 2017, 58(3): 410-419.
- [12] TANINOUCI Y, WATANABE T, OKABE T H. Magnetic concentration of platinum group metals from catalyst scraps using iron deposition pretreatment[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017, 48(4): 2027-2036.
- [13] TANINOUCI Y, OKABE T H. Recovery of platinum group metals from spent catalysts using iron chloride vapor treatment[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2018, 49(4): 1781-1793.
- [14] TANINOUCI Y, OKABE T H. Effective alloying treatment for platinum using iron chloride vapor[J]. Materials Transactions, 2018, 59(1): 88-97.
- [15] TANINOUCI Y, OKABE T H. Enhanced dissolution of platinum group metals using electroless iron deposition pretreatment[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017, 48(6): 2866-2872.
- [16] YAKOUMIS I, MOSCHOVI A, PANOU M, et al. Single-step hydrometallurgical method for the platinum group metals leaching from commercial spent automotive catalysts[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2020, 6(2): 259-268.
- [17] OUCHI T, OKABE T H. New Process to recycle precious metals using electrochemical anodic deposition[J]. Journal of the Japan Institute of Metals and Materials, 2021, 85(8): 316-328.
- [18] KUZUHARA S, OTA M, KASUYA R. Recovery of platinum group metals from spent automotive catalysts using lithium salts and hydrochloric acid[J]. Materials, 2021, 14(22): 6843.
- [19] LIU C, SUN S, TU G, et al. An integrated capture of red mud and one-step heat-treatment process to recover platinum group metals and prepare glass-ceramics from spent auto-catalysts[J]. Minerals, 2022, 12(3): 360.
- [20] LIU C, SUN S, TU G, et al. Co-treatment of spent automotive catalyst and cyanide tailing via vitrification and smelting-collection process for platinum group metals recovery[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(5): 105823.
- [21] TRUCILLO P, LANCIA A, DI NATALE F. Recovery of platinum from diesel catalysts by combined use of H₂O₂/HCl leaching and adsorption[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107730.
- [22] SUN L, JIANG Y, HUANG M, et al. Recovery and enrichment of platinum from spent Al₂O₃ carrier catalysts by matte smelting-acid leaching process[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2022, 2022: 8473452.
- [23] DE OLIVEIRA D J, CADORE J S, VEIT H M, et al. Leaching of platinum group metals from spent automotive catalysts using organic acids[J]. Minerals Engineering, 2020, 159: 106634.
- [24] SINISALO P, LUNDSTRÖM M. Refining approaches in the platinum group metal processing value chain - A review [J]. Metals, 2018, 8(4): 203.
- [25] KARIM S, TING Y P. Recycling pathways for platinum group metals from spent automotive catalyst: A review on

- conventional approaches and bio-processes[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2021, 170: 105588.
- [26] PENG Z, LI Z, LIN X, et al. Pyrometallurgical recovery of platinum group metals from spent catalysts[J]. *JOM*, 2017, 69(9): 1553-1562.
- [27] 丁云集, 崔言杰, 张深根. 铁捕集铂族金属富集物的锌碎化-酸解原理及工艺研究[J]. *稀有金属*, 2022, 46(1): 57-66.
- DING Y J, CUI Y J, ZHANG S G. Mechanism and process of zinc fragmentation-acid leaching of platinum group metals concentrates from iron capture method[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2022, 46(1): 57-66.
- [28] 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.
- [29] 丁云集. 废催化剂中铂族金属富集机理及应用研究[D]. 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]. University of Science and Technology Beijing, 2019.
- [30] 李勇, 贺小塘, 熊庆丰, 等. 熔炼法从失效汽车尾气催化剂中富集回收铂钯铑[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2017(8): 40-43.
- LI Y, HE X T, XIONG Q F, et al. Recovery of platinum group metals from spent auto-catalysts by smelting[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2017(8): 40-43.
- [31] JIA M, JIANG G, CHEN H, et al. Recent developments on processes for recovery of rhodium metal from spent catalysts[J]. *Catalysts*, 2022, 12(11): 1415.
- [32] 张珑瀚, 肖发新, 孙树臣, 等. 汽车尾气催化剂中铂族金属回收工艺概述[J]. *贵金属*, 2021, 42(3): 77-84.
- ZHANG L H, XIAO F X, SUN S C, et al. Review on recycling PGMs in automobile exhaust-gas catalysts[J]. *Precious Metals*, 2021, 42(3): 77-84.
- [33] 赵家春, 崔浩, 保思敏, 等. 铜捕集法回收铂族金属的理论及实验研究[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(12): 2819-2825.
- ZHAO J C, CUI H, BAO S M, et al. Theory and practice on recovery of platinum group metals from spent auto catalysts by reduction-smelting copper trapping method[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(12): 2819-2825.
- [34] 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.
- [35] SAFARZADEH M S, HORTON M, VAN RYTHOVEN A D. Review of recovery of platinum group metals from copper leach residues and other resources[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2018, 39(1): 1-17.
- [36] ZHANG Y, CATTRALL R W, MCKELVIE I D, et al. Gold, an alternative to platinum group metals in automobile catalytic converters[J]. *Gold Bulletin*, 2011, 44(3): 145-153.
- [37] DIAC C, MAXIM F I, TIRCA R, et al. Electrochemical recycling of platinum group metals from spent catalytic converters[J]. *Metals*, 2020, 10(6): 822.
- [38] TANG H, PENG Z, LI Z, et al. Recovery of platinum-group metals from spent catalysts by microwave smelting [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 318: 128266.
- [39] 游刚, 方卫, 李青, 等. 失效汽车催化剂中铂钯铑富集方法探讨[J]. *冶金分析*, 2016, 36(5): 7-11.
- YOU G, FANG W, LI Q, et al. Study on enrichment method of platinum, palladium and rhodium in spent auto-catalysts[J]. *Metallurgical Analysis*, 2016, 36(5): 7-11.
- [40] LIU C, SUN S, ZHU X, et al. Metals smelting-collection method for recycling of platinum group metals from waste catalysts: A mini review[J]. *Waste Management & Research*, 2020, 39(1): 43-52.
- [41] LEI Y, QIU P, MA W, et al. Novel approach for clean utilization of complex low-grade metal resources using silicon as metal getter[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 260: 121063.
- [42] 解雪, 曲志平, 张邦胜, 等. 氯化焙烧法从汽车尾气废催化剂中回收铂族金属[J]. *中国资源综合利用*, 2020, 38(7): 19-21.
- XIE X, QU Z P, ZHANG B S, et al. Recovery of platinum group metals from spent automotive catalysts by chloridizing roasting method[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2020, 38(7): 19-21.
- [43] 吴鑫昌, 刘源, 吴国元, 等. 汽车废尾气净化催化剂一次水溶液氯化浸出渣的再浸出[J]. *云南大学学报(自然科学版)*, 2018, 40(6): 1201-1206.
- WU X C, LIU Y, WU G Y, et al. Re-leaching of leach slag of spent auto-catalyst by aqueous chlorination[J]. *Journal of Yunnan University (Natural Sciences Edition)*, 2018, 40(6): 1201-1206.

- [44] ZHANG L, SONG Q, LIU Y, et al. An integrated capture of copper scrap and electrodeposition process to enrich and prepare pure palladium for recycling of spent catalyst from automobile[J]. *Waste Management*, 2020, 108: 172-182.
- [45] 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.
- [46] 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.
- [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): 24-28.
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): 24-28.
- [48] LEE J, HONG H J, CHUNG K W, et al. Separation of platinum, palladium and rhodium from aqueous solutions using ion exchange resin: A review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 246: 116896.
- [49] 冯才旺, 俞继华. 从含铂废催化剂中回收铂[J]. *贵金属*, 1997, 18(3): 34-35.
FENG C W, YU J H. Recovery of platinum from waste catalysts[J]. *Precious Metals*, 1997, 18(3): 34-35.
- [50] 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, 2019: 2318157.
- [51] NGUYEN T H, SONU C H, LEE M S. Separation of platinum(IV) and palladium(II) from concentrated hydrochloric acid solutions by mixtures of amines with neutral extractants[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 32: 238-245.
- [52] LI S, CHU N, LI X, et al. Recovery of palladium from acidic nitrate media with triazole type extractants in ionic liquid[J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 189: 105148.
- [53] SENTHIL K, AKIBA U, FUJIWARA K, et al. Highly selective separation and recovery of Pd(II) from the automotive catalyst residue with the thiocarbamoyl substituted azothiacalix[4] arene derivative[J]. *Separation Science and Technology*, 2017, 52(8): 1365-1376.
- [54] TORREJOS R E C, NISOLA G M, MIN S H, et al. Highly selective extraction of palladium from spent automotive catalyst acid leachate using novel alkylated dioxadithiacrown ether derivatives[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 89: 428-435.
- [55] 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.
- [56] 白向林, 李勇, 马王蕊, 等. 溶剂萃取分离钯研究进展[J]. *贵金属*, 2022, 43(S1): 101-107.
BAI X L, LI Y, MA W R, et al. Research progress on separation of palladium by solvent extraction[J]. *Precious Metals*, 2022, 43(S1): 101-107.
- [57] NIKOLOSKI A N, ANG K L, LI D. Recovery of platinum, palladium and rhodium from acidic chloride leach solution using ion exchange resins[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 152: 20-32.
- [58] 吴喜龙, 贺小塘, 李勇, 等. 分子识别技术分离提纯钯的工艺实验[J]. *贵金属*, 2022, 43(3): 27-30, 34.
WU X L, HE X T, LI Y, et al. Experimental study on the separation and purification of palladium by molecular recognition technology[J]. *Precious Metals*, 2022, 43(3): 27-30, 34.
- [59] 贺小塘, 韩守礼, 吴喜龙, 等. 分子识别技术在铂族金属分离提纯中的应用[J]. *贵金属*, 2010, 31(1): 53-56.
HE X T, HAN S L, WU X L, et al. Application of molecular recognition technology in platinum group metals refining process[J]. *Precious Metals*, 2010, 31(1): 53-56.