

“双湿法”从汽车失效催化剂中回收铂族金属及有价金属

李 权¹, 余建民^{1,2*}, 沙 娇¹, 王火印¹, 毕向光¹, 杨金富¹, 卢 峰¹

(1. 昆明贵研催化剂有限责任公司, 昆明 650106; 2. 昆明贵金属研究所, 昆明 650106)

摘 要: 通过常规湿法浸出-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(SAC)中的铂族金属(PGMs)及有价金属镧、铈和锆。采用 X 射线荧光法、分光光度法、ICP-AES 法、扫描电镜及 X 射线衍射进行分析表征。结果表明, “双湿法”工艺可使铂、钯、铑的浸出率比常规湿法浸出分别提高了 7%~30%、2%、18%~21%, PGMs 的回收率大于 95%, 浸出渣率为 30%~35%; 镧、铈和锆同时得到有效回收, 其中铈、锆的综合回收率大于 92%。

关键词: 有色金属冶金; 汽车失效催化剂; 双湿法; 铂族金属; 铑; 铈; 镧

中图分类号: TF83, TF845 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)03-0001-09

Recovery of Platinum Group Metals and Valuable Metals from Spent Automotive Catalysts by “Double Hydrometallurgical Method”

LI Quan¹, YU Jianmin^{1,2*}, SHA Jiao¹, WANG Huoyin¹, BI Xiangguang¹, YANG Jinfu¹, LU Feng

(1. Kunming Sino-Platinum Metals Catalyst Co. Ltd., Kunming 650106, China;

2. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: PGMs and valuable metals include lanthanum, cerium and zirconium, were comprehensive recycled from a variety of spent automotive catalysts (SAC) by conventional hydrometallurgical leaching, pretreatment-water leaching, and hydrometallurgical leaching again that is "Double Hydrometallurgical Method" as a metallurgical breakthrough. X-ray fluorescence method, spectrophotometry, ICP-AES method, scanning electron microscopy and X-ray diffraction were used for analysis and characterization. The results show that the leaching rates of platinum, palladium, and rhodium have been increased by 7%~30%, 2%, 18%~21%, respectively, and the final leach residue rate is 30%~35% by using of the "Double Hydrometallurgical Method" to recover PGMs from SAC. At the same time, the valuable metals of lanthanum, cerium, zirconium are effectively recovered, the comprehensive recovery of cerium, zirconium is more than 92%.

Key words: nonferrous metallurgy; spent automotive catalyst; double hydrometallurgical method; platinum group metals (PGM); zirconium; cerium; lanthanum

由于铂族金属(PGMs)对汽车尾气特有的催化性能, 平均每年超过 60%的铂、钯、铑都用于生产汽车尾气净化催化剂^[1-2]。催化剂中毒失效后, 很大一部分不能再生。近年来, 不仅全世界每年要产生大量的废催化剂, 而且市场上的汽车失效催化剂

(SAC)种类繁多, 以堇青石为载体的蜂窝状汽车失效催化剂和以金属为载体的汽车失效催化剂为主, 如何适当并充分利用这些二次资源显得日益重要和紧迫^[3]。

目前从 SAC 中回收 PGMs 有火法和湿法 2 种

收稿日期: 2015-03-11

基金项目: 云南省应用基础研究计划重点项目(2012FA006)。

第一作者: 李 权, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属二次资源富集、分离与精炼。E-mail: 278209943@qq.com

*通讯作者: 余建民, 男, 教授, 研究方向: 贵金属矿产资源、二次资源的提取、分离与精炼。E-mail: jianminyu1961@126.com

途径^[4-8]。常规湿法浸出流程具有选择性浸出率高、得到 PGMs 溶液成分相对简单、辅料试剂简单、对设备腐蚀性小等优点,展现出了良好的工业前景^[9]。但是应用常规湿法浸出流程从 SAC 中回收 PGMs 存在诸多问题:由于 SAC 种类繁多,导致 PGMs 回收率不稳定,常有 10%~15% 的波动。汽车尾气催化剂在高温使用过程中,由于 PGMs 颗粒被周围的载体包裹,阻碍了浸出,特别是钯和铑(铑的价值占了 PGMs 的很大部分)的氧化物在大多数氧化剂存在的酸性溶液中事实上是不溶解的^[10-14]。

常温氯化浸出的技术比较成熟,对设备的要求不高,很多企业都采用这种方法。此方法缺点也是非常明显的:① SAC 在使用过程中,局部温度过高,部分涂层会发生转变,PGMs 被包裹,很难被溶解;② 钯、铑氧化形成 PdO、Rh₂O₃ 等难溶氧化物,降低了回收率。常规湿法浸出渣中 PGMs 品位在 150~200 g/t,钯、钯及铑的品位分别在 40~50、40~50 及 70~100 g/t,严重影响了 PGMs 的回收率。

考虑到常规湿法浸出工艺存在的缺陷,本研究对 SAC 提出了新的“双湿法”工艺,考察 PGMs 及稀土(RE)在“双湿法”工艺过程中的回收情况;利用“双湿法”工艺回收 SAC 中的 PGMs,使 PGMs 的浸出率提高 3%~20%,特别是铑的浸出率比常规湿法有大幅度提高,而且本工艺综合回收了有价金属钯和铑。经过工艺转换,硝酸钯及硝酸铑可用于汽车催化剂基础材料的制备,使 PGMs 及有价金属得到了循环利用,节约了生产成本。本工艺技术简单,可操作性强,工艺无污染、能耗低、环境友好、市场前景广阔。

1 实验部分

1.1 工艺流程及原理

汽车催化剂在使用过程中 PGMs 微粒周围的载体 γ -Al₂O₃ 在 1150℃ 以上时转变为 α -Al₂O₃,而冷却时某些微粒被 α -Al₂O₃ 包裹,阻碍了浸出。使用活性组分溶解法时钯、钯、铑的浸出率均不高。在适当氧化剂存在下的盐酸溶液可溶解催化剂中钯、钯及其氧化物,但铑的氧化物(Rh₂O₃)不被溶解,因此,铑的回收率较低。为解决这一问题,本文采用“双湿法”工艺研究,原则流程如图 1 所示。

“双湿法”处理工艺与常规湿法浸出的不同在

于预处理的对象是湿法浸出渣而不是汽车失效催化剂,这样处理规模、试剂消耗量、能耗、生产成本显著降低。预处理的原理是,在高温氧化条件下,包裹 PGMs 的载体被氧化分解;通过加预处理剂处理使浸出渣中的钯、钯、铝等转化为可溶性的盐,用水浸出预处理后的物料使钯、钯、铜等有价金属转入溶液;再用硫酸钠与溶液中的钯等有价金属离子反应结合为不溶性的硫酸复盐,从溶液中沉淀析出与其他成分分离;该复盐再经碱转化为不溶性的氢氧化钯,并经过滤、洗涤除去钠离子和硫酸根后得到提纯;浸出有价金属后的水浸渣再返回浸出 PGMs。从而达到将浸出残渣中的 PGMs 及有价金属综合回收的目的。

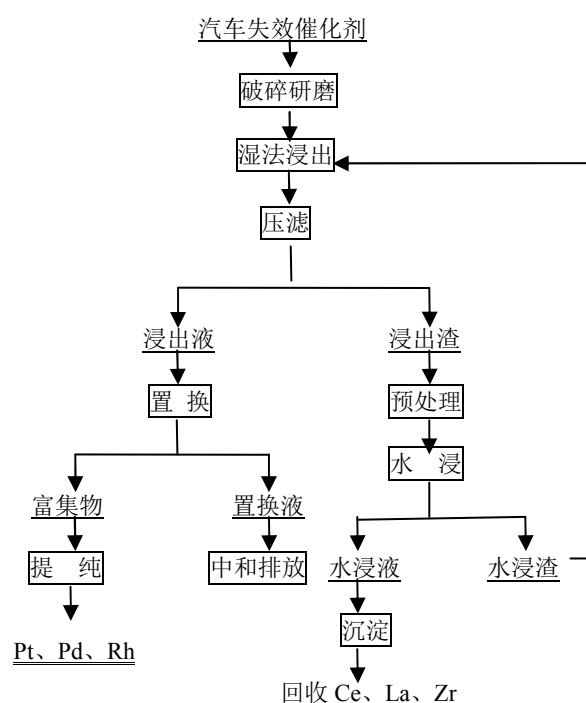


图 1 “双湿法”从 SAC 中回收 PGMs 及 RE 原则工艺流程
Fig.1 The process flowsheet for recovery of PGMs and La, Ce, Zr from SAC by “Double Hydrometallurgical Method”

1.2 实验原料及设备

实验所用的原料为 100 目占 95% 以上的 SAC 粉末。主要考察了两类 SAC 物料:一类是以堇青石为载体的蜂窝状常规 SAC(编号 1[#]),主要基体为镁质堇青石;另一类是以金属为载体的 SAC(编号 2[#]),主要基体为 Fe、Ni、Cd。原料中待回收成分含量如表 1 所示。

表 1 原料中铂族金属和有价金属含量

Tab.1 Content of PGMs & valuable metals in raw materials

No.	铂族金属/(g/t)				有价金属/%		
	Pt	Pd	Rh	ΣPGMs	Ce	Zr	La
1 [#]	314.9	926.8	159.0	1400.7	3.58	0.63	5.32
2 [#]	337.4	2440.2	259.0	3036.6	2.65	0.49	2.99

实验设备包括：SHZ-D(III)型循环水式真空泵，不锈钢盘(定制)，小型自动电位计(上海仪表厂)，电热套(功率 500W)，四口烧瓶，容积分别为 1000，5000 mL，S212-90W 型搅拌器。

1.3 实验方法

1.3.1 常规湿法浸出

每次称取 200 g SAC 于 5000 mL 四口烧瓶中，按液固比(L/S)=3~6:1 加入一定浓度的酸溶液，加热到所需温度，在搅拌下，缓慢滴加配制好的氧化剂溶液，搅拌转速 300 r/min，反应过程中用小型自动电位仪测量氧化还原电位，保证浸出反应在足够的氧化氛围中进行。反应达到预定时间后停止加热和搅拌，冷却到室温，真空抽滤过滤，固液分离。经过浸出后，滤渣洗涤后烘干称重，取样分析浸出渣中的 Pt、Pd、Rh 含量，根据含量计算 PGMs 浸出率(E)。

1.3.2 预处理浸出渣

每次称取 100 g 浸出渣(干重)于不锈钢盘中，按照一定的配比与预处理剂混合均匀，升温到设定条件下保温 1~4 h。关闭电源，随炉冷却。取出预处理后的物料，按 L/S=6~10:1 加入一定浓度的酸、水常温搅拌浸出。反应达到预定时间后停止搅拌，溶液冷却后过滤，滤渣洗涤烘干称重，滤液量体积。分别取样分析水浸渣中的 PGMs 含量及水浸液中的 La、Ce、Zr 含量。

1.3.3 水浸渣湿法氯化浸出

每次称取 50 g 水浸渣于 1000 mL 四口烧瓶中，按 L/S=2~5:1 加入一定浓度的酸溶液，滴加氧化剂，其后的处理过程与常规湿法浸出相同。

1.4 分析表征

样品中的 PGMs 含量用分光光度法测定^[15]；用 ICP-AES 测定 RE 含量^[16]；用转靶 X 射线衍射仪

(XRD，日本理学 TTR III 型)和扫描电镜(SEM，日立 S-3400N)对固体样品的形貌和物相进行分析。

2 结果与讨论

2.1 “双湿法”工艺中 PGMs 的富集

2.1.1 常规湿法浸出 PGMs

浸出，L/S=(2~6):1，酸度 3~10 mol/L，温度 95~100℃，浸出时间 3~6 h，加热升温当温度达到 88~90℃时，开始缓慢加入氧化剂溶液，浸出过程中每隔 30 min 取样检测溶液电位和温度的变化，浸出过程中维持溶液电位在 800~1200 mV，浸出结束后，物料冷却至常温，过滤分离，滤渣洗涤 2 次备用，PGMs 富集结果如表 2 所示。

表 2 常规湿法浸出过程中 PGMs 的富集结果

Tab.2 The PGMs enrichment result of conventional hydro-metallurgical leaching

No	名称	铂族金属含量/(g/t)				渣率 /%
		Pt	Pd	Rh	ΣPGMs	
1 [#]	原料	314.9	926.8	159.0	1400.7	59.4
	二次浸出渣	47.1	40.6	75.7	163.4	
2 [#]	原料	337.4	2440.2	259.0	3036.6	60.5
	二次浸出渣	187.3	104.4	142.2	433.9	

根据表 2 计算，1[#]堇青石载体 SAC 经常压湿法氯化浸出后，Pt、Pd、Rh 的浸出率分别为 91%、97%、71%。2[#]含金属剥离物 SAC 经常压湿法氯化浸出后，Pt、Pd、Rh 的浸出率分别为 66%、97%、67%。利用 SEM 和 XRD 比对可以明显看出形貌和物相特征，图 2~3 分别为 2 种物料浸出前后的 SEM 图像和 XRD 图谱。由图 2 可见，原料经过浸出后，还有一些大颗粒的 PGMs 没有被溶解，被载体包裹，影响了浸出率。由图 3 可见，原料和二次浸出渣的主要成分是载体材料 Mg、Al、Si 以及部分 K、Ca 的氧化物组成的新物相(MgO·Al₂O₃·SiO₂·2H₂O)，部分 PGMs 被包覆在这种物相中，不能与酸很好的接触，造成浸出渣中含有未被浸出的 PGMs。

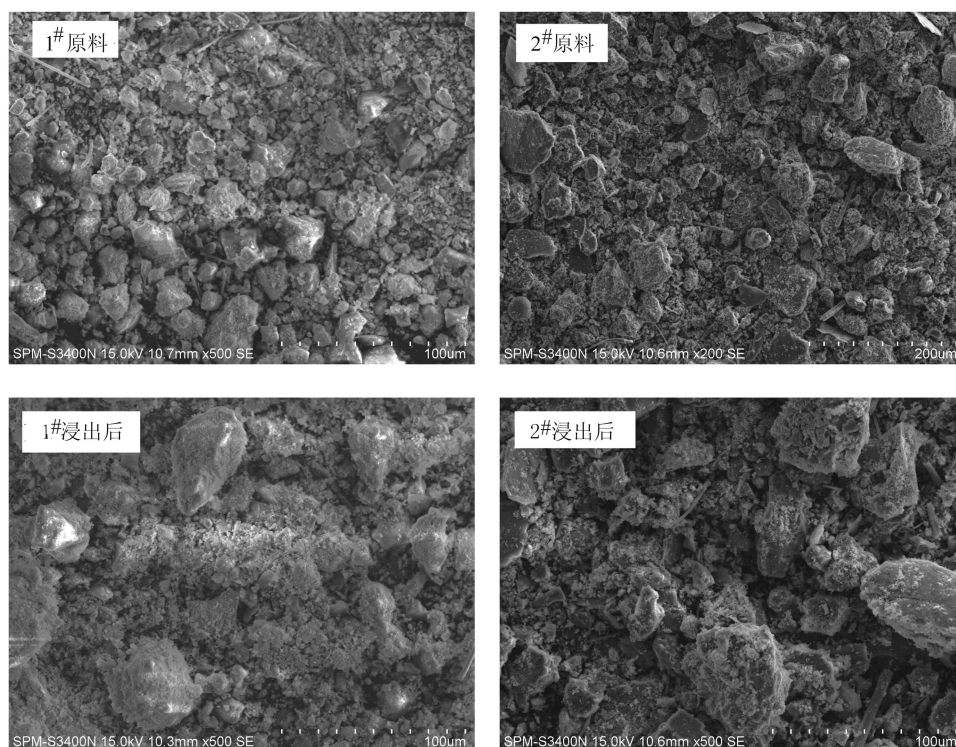


图 2 样品浸出前后的扫描电子显微图像

Fig.2 SEM images of before & after leaching

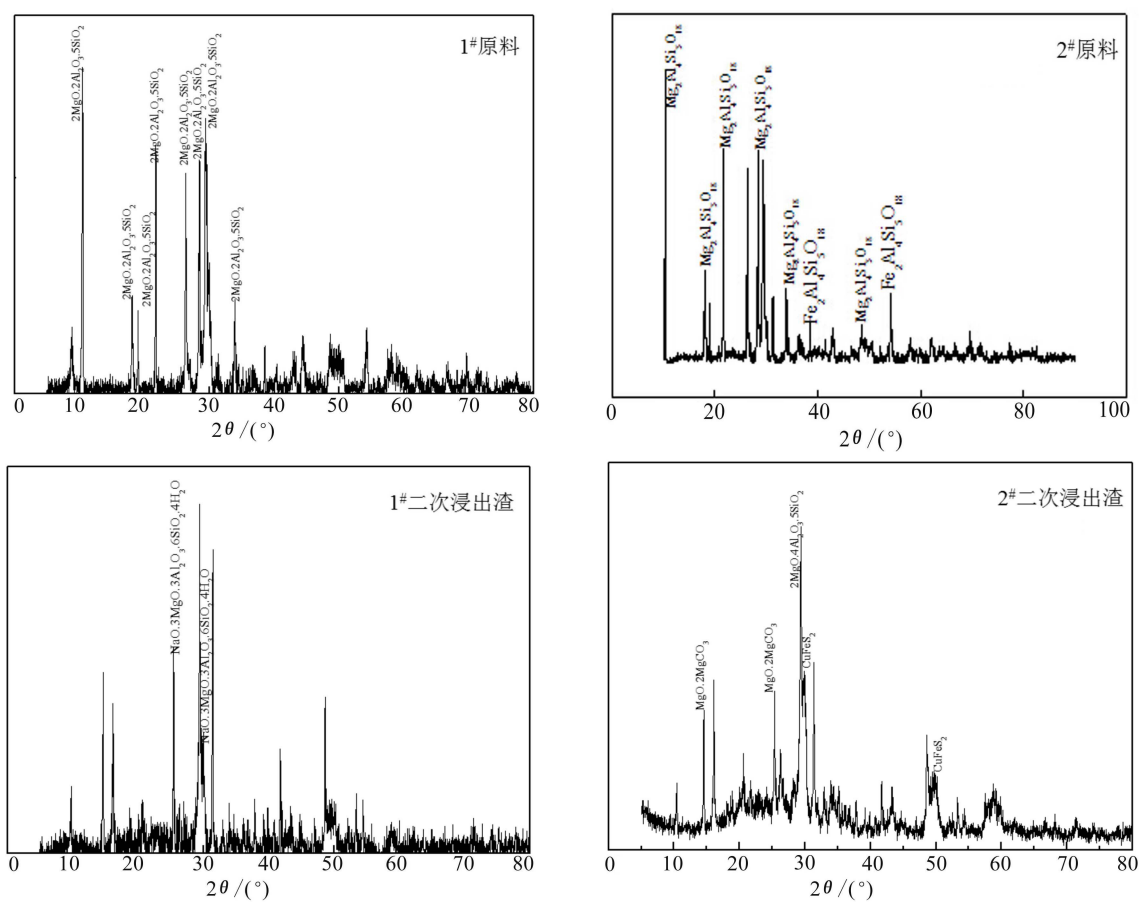


图 3 原料和二次浸出渣的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of raw materials and secondary leaching residue

2.1.2 预处理-水浸出

以 2.1.1 实验的二次浸出渣为原料,与预处理剂的重量比为 1:(0.5~1),混合均匀后在 100~500℃条件下预处理 1~5 h,冷却到 50℃以下进行水浸, $L/S=(2\sim6):1$,常温搅拌 1~3 h,溶液总酸度控制在 0.1~0.8 mol/L。洗涤滤渣 3 次,抽干。收集滤液待回收有价金属,预处理后水浸渣中 PGMs 的测定结果如表 3 所示。

表 3 预处理-水浸出后铂族金属的富集

No	名称	铂族金属含量/(g/t)				渣率 /%
		Pt	Pd	Rh	ΣPGMs	
1 [#]	二次浸出渣	47.1	40.6	75.7	163.4	64.9
	水浸渣	62.6	64.8	115.1	214.3	
2 [#]	二次浸出渣	187.3	104.4	142.2	433.9	63.4
	水浸渣	336.3	167.8	215.3	719.4	

由表 3 可见,预处理-水浸后的浸出渣中 PGMs 得到有效富集,富集倍数为 1.3~2.0,渣率减少近 40%,为后期的浸出提供了有利条件。经过预处理-水浸,钼、铈、铅转入水浸液中。经化学分析测定,水浸液中 PGMs 小于 0.0005 g/L。以渣计算水浸渣中 Pt、Pd、Rh 的金属平衡分别为 97%、105%、99%,表明预处理-水浸没有造成 PGMs 的分散损失。

预处理-水浸反应实验结果表明,在高温使用环境下,汽车催化剂中的 PGMs 颗粒会因热烧结或者热扩散进入载体内部被包裹而失效,还有一部分 PGMs 会因高温转化为氧化物而失去催化性能。所以在 PGMs 提取过程中先要打开载体对 PGMs 颗粒的包裹。本研究利用加预处理剂预处理使 PGMs 颗粒充分暴露出来和浸出剂反应。二次浸出渣预处理前后的形貌和物相特征有明显的差异,图 4、5 分别为其 SEM 图像和 XRD 图谱。

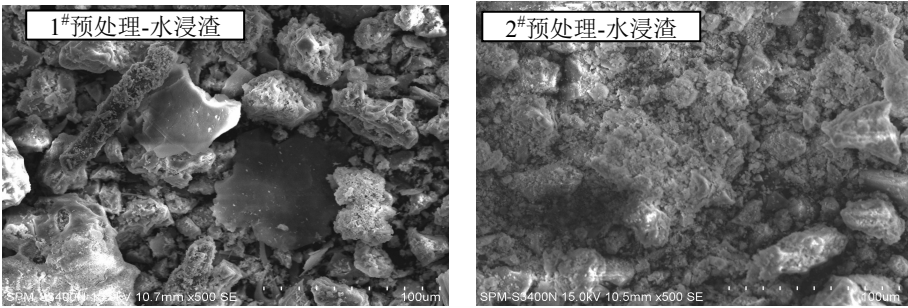


图 4 预处理-水浸出渣的 SEM 图像

Fig.4 SEM images of leaching residue after pretreatment-water leaching

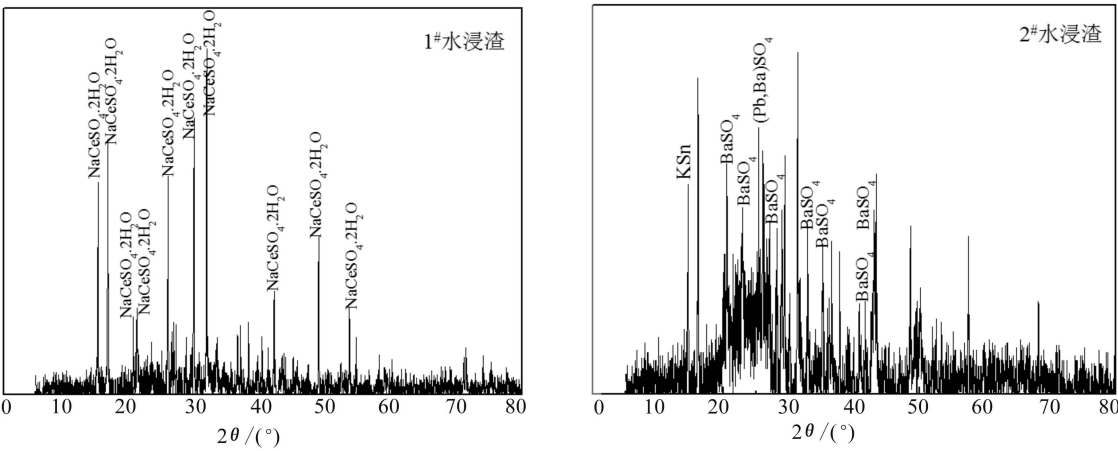


图 5 预处理-水浸后的水浸渣 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of leaching residue after pretreatment-water leaching

从图 4 可以看出预处理后的水浸出渣颗粒上有大量的裂纹,表明物料在参与反应的同时,引起内部分子自身结构的破坏,将包裹的 PGMs 暴露出来,保证了下一步 PGMs 的浸出。由图 5 可知,加预处理剂预处理二次浸出渣之后,物料又发生分解,水浸之后,可溶的金属离子如 La、Ce、Zr、Al 等进入溶液,渣料中大部分是不溶的 SiO_2 。因此,加预处理剂预处理,打开了 SAC 载体对 PGMs 的包裹,有利于后续再浸出。

2.1.3 水浸渣再浸出 PGMs

实验原料为加预处理剂预处理-水浸后的水浸渣, $L/S=2\sim 5:1$,总酸度 $3\sim 10\text{ mol/L}$,升温至预定温度后开始逐渐均匀加入氧化剂溶液,继续升温至恒温后浸出 $3\sim 6\text{ h}$,过滤、洗涤 2 次,洗涤滤渣 3 次,抽干,称重,取样分析,水浸渣再浸出后的 PGMs 含量如表 4 所示。由表 4 可见,PGMs 富集了 2~4 倍。由于在预处理-水浸过程中分离了大量的稀土及氧化物,再次浸出后,渣率不降反增,增幅为 $10\%\sim 20\%$ 。

表 4 水浸渣再浸出的 PGMs 结果

Tab.4 The enrichment results of water leaching residue leaching of PGMs again

No.	名称	铂族金属含量/(g/t)				渣率 /%
		Pt	Pd	Rh	ΣPGMs	
1 [#]	水浸渣	62.6	64.8	86.9	214.3	
	最终浸出渣	17.6	18.5	43.5	79.6	114.4
2 [#]	水浸渣	336.3	167.8	215.3	719.4	
	最终浸出渣	26	40.4	81.6	148	122.0

图 6、图 7 为最终浸出渣的 SEM 图像和 XRD 图谱。由图 6 可见,最终浸出渣的颗粒密度加大,表面无明显的裂纹。由图 7 可知,最终浸出渣的主要成分是 $\text{CaSO}_4\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{CaO}\cdot 6(\text{Mg},\text{Al})\text{O}\cdot 6(\text{Si},\text{Al},\text{B})\text{O}$,很难再被氧化分解,且 PGMs 含量较低,再回收 PGMs 的成本较高,已经没有实际应用价值。

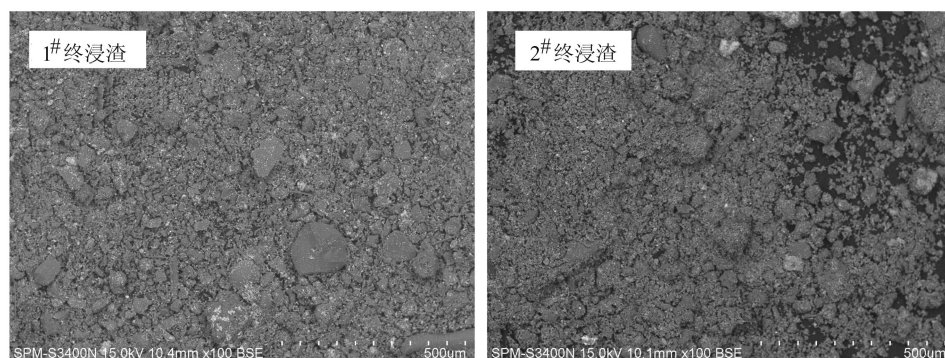


图 6 最终浸出渣的 SEM 图像

Fig.6 SEM images of final leaching residue

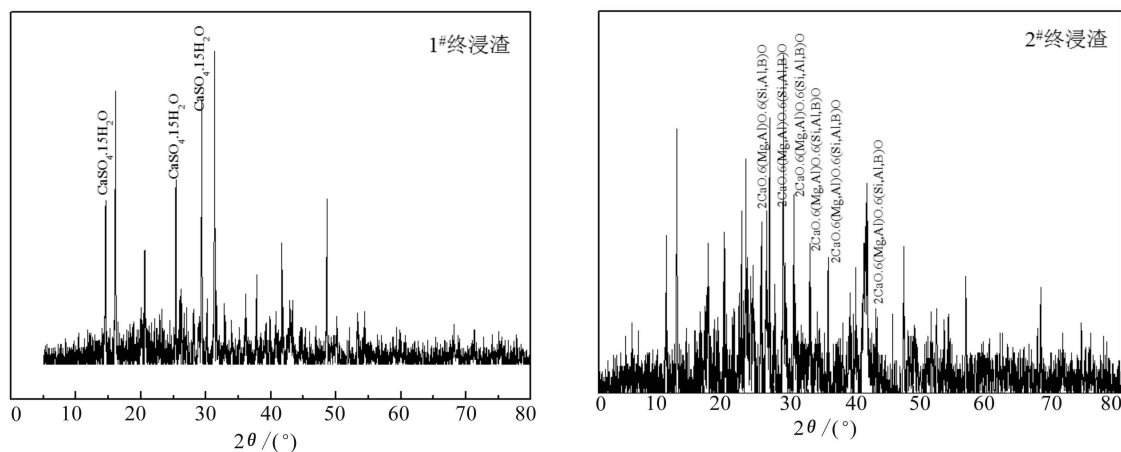


图 7 最终浸出渣 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of final leach residues

2.1.4 “双湿法”与常规湿法浸出工艺过程中 PGMs 的浸出率对比分析

按照实验方法，经过常规湿法浸出后，取浸出渣称重，分析 PGMs 含量；二次浸出渣经过“双湿

法”工艺再浸出 PGMs，取最终浸出渣称重，分析 PGMs 含量。根据渣中 PGMs 含量计算浸出率，结果对比列于表 5。

表 5 “双湿法”与常规湿法浸出工艺 PGMs 浸出率对比

Tab.5 Comparison of PGMs leaching rate by "Double Hydrometallurgical Method" and conventional hydrometallurgical leaching method

No.	常规湿法浸出率/%			"双湿法"浸出率/%			浸出率提高/%		
	Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh
1 [#]	91.20	97.42	71.99	98.12	99.33	90.79	6.92	1.91	18.80
2 [#]	67.35	97.48	67.70	97.21	99.40	88.58	29.86	1.92	20.88

由表 5 可见，“双湿法”工艺浸出率优势明显，较常规湿法浸出工艺 Pt、Pd、Rh 分别提高了 7%~30%、2%、18%~21%。

2.2 “双湿法”工艺过程中有价金属的富集

考察了有价金属钨、铈、锆在“双湿法”工艺中的富集情况，按照前述工艺条件进行实验。通过加预处理剂预处理使 SAC 中的钨、铈、锆等转化为可溶性的盐，用水浸出使其转入溶液，然后再用硫酸钠与溶液中的钨、铈等离子反应结合为不溶性的

复盐(LNS)，从溶液中沉淀析出，与其他成分分离。此复盐再经碱转化为不溶性的氢氧化钨、氢氧化铈，经过滤、洗涤除去钠离子和硫酸根后提纯钨和铈。沉钨、铈母液再经石灰调节 pH 后用草酸沉淀其中的锆得到草酸锆复盐。草酸锆复盐、氢氧化钨、氢氧化铈经进一步处理即可得到制造汽车尾气净化催化剂的基础涂层材料硝酸钨、硝酸铈、醋酸锆。在该过程中钨、铈、锆以可溶性的硫酸盐形式转入到水浸液中，转化率如表 6 所示。

表 6 “双湿法”工艺过程中铈、钨、锆的富集

Tab.6 The enrichment of cerium, lanthanum and zirconium by “Double Hydrometallurgical Method”

No.	名称	干重/g	质量分数/%			元素含量/g		
			Ce	La	Zr	Ce	La	Zr
1 [#]	原料	170	2.65	0.49	2.99	4.505	0.833	5.083
	二次浸出渣	100	4.37	0.77	4.33	4.37	0.77	4.33
	预处理-水浸渣	64.9	2.67	0.43	1.81	1.73	0.28	1.17
	最终浸出渣	57.2	2.27	0.35	1.44	1.30	0.20	0.82
	浸出率/%					61.54	66.50	76.89
2 [#]	原料	170	3.58	0.63	5.32	6.086	1.071	9.044
	二次浸出渣	100	5.91	0.98	7.70	5.91	0.98	7.7
	预处理-水浸渣	63.4	1.71	0.28	3.27	1.08	0.18	2.07
	最终浸出渣	61.6	1.24	0.20	2.07	0.76	0.12	1.28
	浸出率/%					82.19	83.42	77.08

由表 6 可知，“双湿法”工艺中，钨、铈、锆的平均转化率分别为 74.5%、72%、77%。根据小型试验结果，进行了工业试验，投入浸出渣 400 kg，预处理-水浸工序及最终产品的铈、锆平衡情况分别如表 7、表 8 所示。

由表 7、表 8 可见，在工业试验中铈、锆的浸

出率都高达 92%以上，铈、锆的沉淀率也较高，均大于 95%，化学分析表明，水浸液含铈 4.03 g/L，沉铈母液含铈 0.22 g/L；含锆 3.27 g/L，沉锆母液含铈、锆均<0.001 g/L；氢氧化铈成分与小型试验基本相同，说明铈的回收工艺已经稳定。

表 7 预处理-水浸出工序铈、锆的金属平衡

Tab.7 The metal balance of cerium, zirconium in pretreatment-water leaching process

工段	名称	数量	CeO ₂			ZrO ₂		
			含量/%	质量/kg	收率/%	含量/%	质量/kg	收率/%
投入	浸出渣	400 kg	5.34	21.4	—	4.89	19.6	—
产出	水浸渣	253 kg	0.21	0.5	2.5	0.61	1.6	7.9
	一次水浸液	3500 L	4.97	17.4	81.3	4.71	16.5	84.2
	二次水浸液	3000 L	0.92	2.8	13.0	0.62	1.9	9.5
	液中合计	6500 L	—	20.2	94.4	—	18.4	93.9

表 8 从预处理到获得铈、锆产物全工序金属平衡

Tab.8 The metal balance of the whole process of cerium, zirconium from pretreatment to get product

工序	名 称	数量/kg	CeO ₂			ZrO ₂		
			含量/%	质量/kg	收率/%	含量/%	质量/kg	收率/%
投入	浸出渣	400	5.34	21.4	—	4.89	19.6	—
产出	水浸渣	253	0.21	0.5	2.5	0.61	1.6	7.9
	氢氧化铈	28	74.6	20.9	97.6	0.95	0.3	1.5
	草酸锆	57	0.09	0.1	0.26	33.8	19.2	98.0
	合计	85		21.0	98.1		19.5	99.4

同时进行了草酸沉锆实验，沉铈母液中加入草酸可将锆彻底沉淀，草酸锆品位较高，虽然过滤时容易发生穿滤，但体系中加入适量凝聚剂后可以改善过滤性能，避免穿滤发生。进一步的实验表明只要氢氧化铈保持潮湿的状态，用硝酸能将其全部溶解；草酸锆不需再转化就可以被硝酸溶解，本工艺可实现工业化。

3 结 论

(1) 采用“双湿法”工艺回收 SAC 中的 PGMs 及有价金属，重点研究了“双湿法”工艺过程中 PGMs 及镧、铈、锆的富集。

(2) 利用“双湿法”工艺回收 SAC 中的 PGMs，使铂、钯及铈的浸出率比目前普遍使用的常规湿法工艺浸出率分别提高了 7%~30%、2%及 18%~21%。“双湿法”工艺可同时回收镧、铈、锆，工业试验铈、锆的浸出率均大于 92%，沉淀率均大于 95%，铈、锆的回收工艺已经稳定。

(3) “双湿法”工艺环境污染小、浸出效率高、富集效果较理想，具有较好的应用前景。

参考文献

[1] Bernardis F L, Grant R A. A review of methods of

separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes[J]. Reactive & Functional polymers, 2005, 65: 205-217.

[2] 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.
Hang Shouli, Wu Xilong, Wang Huan, et al. Research progress on platinum group metals recovery from spent automobile catalyst[J]. Mining & Metallurgy, 2010, 19(2): 80-83.

[3] 张邦安. 从失效汽车尾气净化催化剂中回收铂族金属[J]. 中国资源综合利用, 2004(8): 15-18.
Zhang Bangan. Recovery platinum group metals from auto-catalysts[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2004(8): 15-18.

[4] 刘时杰. 铂族金属提取冶金技术进展[J]. 贵金属, 1997, 18(3): 53-57.
Liu Shijie. Progress of PGMs extraction technology[J]. Precious Metals, 1997, 18(3): 53-57.

[5] Hoffman J E. Recovering platinum group metals from auto-catalysts[J]. JOM, 1988, 40(6): 40-46.

[6] Mishra P K, Ramadorai G. Hydrometallurgical recovery of platinum group metals from automobile converters[C]. Proceedings of the 117th Annual AIME Meeting. New York: AIME, 1988.

- [7] 黄昆, 陈景. 失效汽车催化剂中铂族金属的加压氰化浸出[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(6): 1559-1564.
Huang Kun, Chen Jing. Pressure cyanide leaching of platinum-group metals from spent auto-catalysts[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(6): 1559-1564.
- [8] 吴国元, 戴永年. 失效贵金属催化剂中贵金属的富集[J]. 稀有金属, 2005, 26(3): 231-234.
Wu Guoyuan, Dai Yongnian. Concentration of precious metals in wasted catalyst[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2005, 26(3): 231-234.
- [9] 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, 2011, 24(6): 505-513.
- [10] 余建民. 贵金属分离与精炼工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
Yu Jianmin. The separation and refining technology of precious metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [11] 李耀威, 王刚. 从废催化剂中回收铂钯的工艺研究[J]. 中国环保产业, 2008(7): 43-45.
Li Yaowei, Wang Gang. Research on recovery technology of Pt and Pd from spent catalyst[J]. China Environmental Protection Industry, 2008(7): 43-45.
- [12] 张方宇, 曲志平, 黄燕飞. 从汽车尾气废催化剂中回收铂、钯、铑的方法: 中国, CN 1385545A[P]. 2002-12-18.
- [13] 陈安然, 张泽彪, 王仕兴. 微波焙烧回收汽车尾气废催化剂湿法浸出渣中铑[J]. 稀有金属, 2012, 36(6): 979-984.
Chen Anran, Zhang Zebiao, Wang Shixing. Recovery Rh from leached residue of spent automobile catalysts by microwave roasting[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2012, 36(6): 979-984.
- [14] 吴晓峰, 汪云华, 童伟锋, 等. 湿-火联合法从汽车失效催化剂中提取铂族金属新工艺研究[J]. 贵金属, 2010, 31(4): 24-31.
Wu Xiaofeng, Wang Yunhua, Tong Weifeng, et al. A novel extraction process of PGM from spent automobile catalyst converters by wet-fire metallurgical technique combined method[J]. Precious Metals, 2010, 31(4): 24-31.
- [15] 马媛, 李振亚, 方卫, 等. GB/T 23277-2009 贵金属催化剂化学分析方法 汽车尾气净化催化剂中铂、钯、铑量的测定 分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [16] 任传婷, 胡洁, 李青, 等. ICP-AES 测定汽车催化剂中的助剂元素[J]. 光谱实验室, 2013, 30(3): 1063-1067.
Ren Chuagting, Hu Jie, Li Qing, et al. Determination of synergistic catalysis elements in automobile exhaust catalyst by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2013, 30(3): 1063-1067.

本刊声明

凡本刊登载的文章, 将同时被中国知网、万方数据-数字化期刊群及维普中文科技期刊数据库等全文收录, 并供本刊授权和合作媒体使用, 本刊支付的稿酬已包含作者著作使用费。作者向本刊投稿, 即视为同意将文章编入以上数据库。

《贵金属》编辑部

2015年8月