

doi: 10. 20237/j. issn. 1007-7545. 2025. 02. 003

铂族金属的回收及溶液中铂的富集

严思亮^{1,2}, 刘文^{1,3}, 杨泉³, 李勇³, 吴喜龙³, 徐英杰^{1,2}, 夏洪应^{1,2}

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093;

2. 云南省特种冶金重点实验室, 昆明 650093;

3. 贵研资源(易门)有限公司, 昆明 650221)

摘要: 我国铂资源短缺问题严峻, 铂在化工、石油精炼、汽车尾气处理等行业不可或缺。原生铂矿储量有限、开采难, 开采冶炼耗能多、成本高, 还易导致矿区地表塌陷、植被破坏、废渣废水污染等环境问题。而废铂催化剂含大量铂金属, 回收后可重复再利用。经济上, 回收铂族金属能减少原生铂矿依赖, 且成本低, 企业效益高; 环境方面, 避免资源过度索取与环境破坏, 降低废弃物排放, 契合资源循环与环保理念, 有利于我国可持续发展。介绍了从铂族二次资源中回收铂的方法, 重点介绍浸出及溶液中铂富集的工艺和相应的优势和不足, 以及目前主流的回收方法和对未来回收铂的展望。

关键词: 铂族金属; 分离技术; 废催化剂; 预处理

中图分类号: TF83

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2025)02-0035-09

Recovery of Platinum Group Metals and Enrichment of Platinum in Solution

YAN Siliang^{1,2}, LIU Wen^{1,3}, YANG Quan³, LI Yong³, WU Xilong³, XU Yingjie^{1,2}, XIA Hongying^{1,2}

(1. Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

3. Sino-Platinum Metals Resources(Yimen) Co., Ltd., Kunming 650221, China)

Abstract: The shortage of platinum resources in China is serious. Platinum is indispensable in chemical industry, petroleum refining, automobile exhaust treatment and other industries. The primary platinum ore reserves are limited, mining is difficult, mining and smelting energy consumption is high, the cost is high, and it is also easy to cause environmental problems such as surface subsidence, vegetation deterioration, waste residue and wastewater pollution in the mining area. The waste platinum catalyst contains a large amount of platinum and can be reused after recovery. Economically, the recovery of platinum group metals can reduce the dependence on primary platinum ore, and the cost is low and the enterprise benefit is high; In terms of environment, avoiding excessive resource demand and environmental damage, reducing waste discharge, complying with the concept of resource recycling and environmental protection, which is conducive to China's sustainable development. The methods of

收稿日期: 2024-12-15

基金项目: 中央引导地方科技发展资金资助项目(202407AB110022); 云南贵金属实验室科技计划项目(YPML-20240502101); 云南省“兴滇英才支持计划”产业创新人才项目(云发改人事[2019]1096号)

作者简介: 严思亮(1999-), 男, 硕士研究生

通信作者: 刘文(1979-), 男, 博士生, 高级工程师

夏洪应(1981-), 男, 博士, 教授

recovering platinum from platinum group secondary resources were introduced, with emphasis on the leaching and platinum enrichment processes and the corresponding advantages and disadvantages, as well as the current mainstream recovery methods and the prospect of platinum recovery in the future.

Key words: platinum group metals; separation technology; waste catalyst; pretreatment

铂族金属(PGM)是稀有的贵金属,包括铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)、铱(Ir)、钌(Ru)和锇(Os)。PGM具有优异的性质,如催化活性、化学惰性、热稳定性、电稳定性、耐腐蚀性。根据PGM的化学惰性特性,用于珠宝首饰,生物医疗设备,太空材料^[1];根据催化活性等优异的化学属性,广泛用于工业催化剂、汽车尾气催化剂、氢燃料电池等^[2-4],PGM的用途广泛,但天然PGM资源的供给存在不少问题。

地壳中的铂族资源稀少,分布不均匀,主要分布在南非、加拿大、津巴布韦和俄罗斯等地,其他地区中PGM的含量不足总量的百分之一。此外,在天然矿产资源中,铂族元素与其他元素结合,形成各种化合物,如硫化物、砷化物、碲化物、合金等,这样的化合物称为PG矿物,在矿物中以副产物被提取,因此从矿石中提取的PGM通常含量较低,浓度在2~10 g/t,随着高品位的矿石消耗殆尽,对低品位的矿石开发越发重要,成本也随之提高,因此加大了PGM的提取难度,影响了PGM的产量。除了分布不均和开采困难的问题,一些优质的矿床处在政治不稳定区域,也影响着PGM每年的产量^[5]。

由于PGM资源短缺,且在化工催化剂,汽车尾气催化剂、牙科、医疗设备和材料、氢燃料电池、玻璃制备、太空材料等多个领域得到广泛应用,并不断应用在新领域中,对PGM的需求量也逐年增高。从天然矿物中提取PGM的总量遇到资源分布不均、资源稀少、开发成本变高、政治因素等多方面的问题,远远不能满足各个领域对PGM的需求。此外,随着越来越多的含PGM废料的堆积,PGM的二次资源回收越来越受到人们重视,二次资源回收成为PGM的重要来源^[6]。

二次资源废料的堆积不仅污染环境,同时也导致了PGM等闲置稀有金属的巨大资源浪费。在回收的二次资源中,含PGM的废料主要有废弃催化剂、计算机主板、移动电话和珠宝。由于PGM废气处理的催化剂在汽车领域的广泛使用,道路粉尘也是潜在的PGM回收原料。上述废弃物中PGM的浓度远超天然矿物,是最佳的PGM二次资源回收来源,其中废催化剂中PGM的回收量最高,对Pt的回收量占Pt

总回收量的60%,因此研究废催化剂的回收对Pt以及PGM的再生利用都具有重大意义^[7]。

本文主要介绍废催化剂回收PGM的工艺流程,涵盖预处理、精炼富集、分离纯化三步,着重阐述湿法的处理工艺、强化手段、PGM反应机理及离子交换法中利用改性吸附物分离纯化的方法。预处理有煅烧、盐焙烧、预还原等方法,PGM性质稳定难溶,需按其反应机理借助酸、氧化物、卤元素介质等浸出,对王水溶解法有相应替代改进措施。分离纯化常用萃取、离子交换、沉淀法等,还有生物法研究,强化手段可提升反应速度与回收率。此外还归纳了回收铂族金属机理与方法,重点研究氯化物体系下离子交换法回收铂及改性吸附剂相关内容以助力PGM等回收利用。图1为催化剂中铂族金属回收工艺流程。

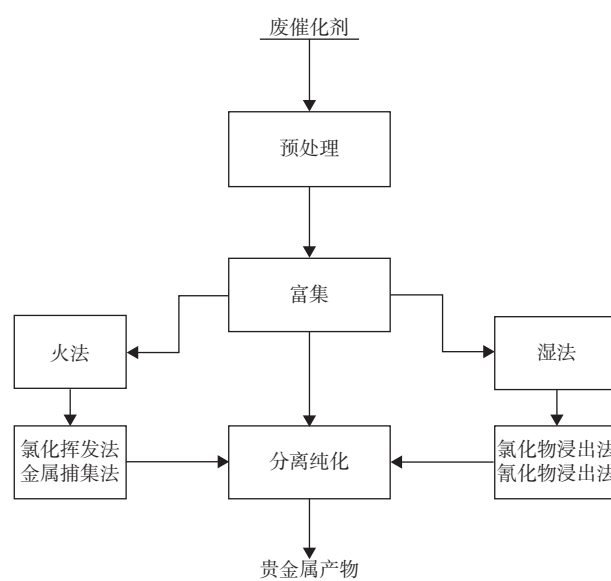


图1 催化剂中铂族金属回收工艺流程图

Fig. 1 Process flow chart of platinum group metal recovery in catalyst

1 从催化剂中提取铂族金属的方法

目前从废催化剂中回收铂金属,主要有预处理,富集和精炼三个环节。在火法工艺中,催化剂经过焙烧等预处理方法除去杂质,形成稳定铂族化合物,依靠熔融等方法让贵金属富集到金属相中,之后利用湿法工艺或电解工艺从金属相中分离纯化^[8]。在

湿法工艺中,通过焙烧等方法进行预处理,除去碳等杂质,然后通过酸和碱的化学反应,从催化剂中浸出铂族金属,达到富集的目的。精炼部分,根据浸出液中金属成分和浓度,选择合适的分离纯化方法,常见的有沉淀、萃取、离子交换等方法,达到金属精炼的目的。

1.1 预处理与火法富集铂族金属

催化剂失效主要有物理和化学两方面的原因。物理上,表面积碳附着在铂族金属表面,影响汽车尾气催化剂的催化作用。化学上,存在活性组分和载体变质的问题。活性组分与表面覆盖物或气体发生反应,使得铂族金属氧化、磷化、硫化,失去活性;堇青石载体的主要成分 γ - Al_2O_3 会转化为 α - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 不溶于酸碱,影响后续湿法浸出过程。

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,达到更易浸出铂族金属的目的。

火法冶金加工手段包括高温下的烧结、熔炼、捕集和挥发。目前主要有烧结工艺、金属网捕集法、高温下氯化挥发法等方法。金属冶炼收集工艺可以处理各种二次资源,尤其是难熔废催化剂和低品位的矿石。还原剂、磁通量、电极材料和操作传导等因素都会影响工艺的效率。铜收集技术成本相对较低、效率高、冶炼温度低。收集器材料可以重复使用。因此,这种方法可以很容易地适应工业规模,具有更好的工业前景。

1.2 湿法提取铂族金属

1.2.1 浸出化学机理

铂族金属化学性质稳定,普通酸碱都难以溶解,只有在强氧化和强酸条件下可以溶解。最初的办法是利用王水在加热条件下溶解铂族金属,使得铂族金属与氯离子形成络合物,溶解在溶液中。王水主要由盐酸和硝酸组成,其中氢离子提供酸性条件,氯离子提供铂族金属络合物介质,硝酸提供氧化性,但是使用王水时盐酸、一氧化氮挥发严重,于是尝试采用其他试剂取代王水溶解铂族金属。

为了减少盐酸的使用,同时提供氯离子作为络合剂,尝试用各种氯化物代替盐酸提供氯离子,如 AlCl_3 、 NaCl 、 CaCl_2 、 MgCl_2 和 NH_4Cl 。氯化铝通常是首选的,因为每个 AlCl_3 分子为每个阳离子提供三个氯离子,且部分催化剂载体是含有铝的,不会添加额外的物质,从而使PGM分离纯化步骤更轻

松。氯化钠作为最便宜的氯化物来源,常常取代盐酸作为氯化物来源。YAKOUMIS等^[9]基于已建立的 HCl — NaCl — H_2O_2 制定了一种精制的PGM一步浸出方法系统,Pt提取率为100%,Pd产率为92%,Rh产率为61%。该过程是通过使用低酸度试剂,用3 mol/L HCl 、4.5 mol/L NaCl 和1% H_2O_2 在70 °C的条件下,在高固液比($\text{S/L}=700$ g/L)的流程中,导致萃取步骤中的催化剂质量显著浓缩。氯化钙由于具有高溶解度和较低的成本,也可作为盐酸的替代品,有利于形成高氯化物溶液。有学者也尝试用 MgCl_2 和 NH_4Cl 作为氯离子的补充剂,PAIVA等^[10]的研究涉及评估 HCl 溶液及其与 MgCl_2 和 NH_4Cl 的组合,使用 H_2O_2 作为氧化剂浸出废工业加氢催化剂。在最佳条件下,过氧化氢在 HCl 中实现90%以上的Pd浸出,反应时间为10~15 min。为了提高Pd选择性并减少Al污染,最佳条件是在1 mol/L HCl 、1 mol/L NH_4Cl 和1 mol/L H_2O_2 25 °C的混合物中浸出2 h。表1为浸出中王水成分及各种取代试剂。

表1 王水中各成分及其替代物质

Table 1 The components and their substitutes in aqua regia

酸性	氧化性	氯化物介质
HCl	HNO_3	HCl
HNO_3	H_2O_2	AlCl_3
H_2SO_4	NaClO	NaCl
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	NaClO_3	CaCl_2
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$		MgCl_2
HClO_3		NH_4Cl

除了使用盐酸和硝酸提供氢离子外,有学者尝试用硫酸或者有机酸取代部分盐酸,提供酸性条件。PAIVA等^[10]和MAHMOUD^[11]研究了高浓度 NaCl 存在下 H_2SO_4 取代 HCl 的情况。De ABERASTURI等^[12]使用了高浓度的 H_2SO_4 (18 mol/L)、 HCl (12 mol/L)和 H_2O_2 (5.5 vol%)的混合物。De ABERASTURI等^[12]采用了一种由盐酸和有机酸(柠檬酸 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 和乙酸 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)组成的水溶液,与过氧化氢结合,从废汽车催化剂中回收Pt和Pd。利用 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 和 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 减少了盐酸消耗的同时还获得了较高的回收率。DEMARCO等^[13]展示了柠檬酸在从废汽车催化剂中回收PGM方面的优势。这种方法减少了对通常用于此类回收的腐蚀性以及腐蚀性酸的依赖。在6 mol/L HCl 、33 g/L、20 vol% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 浸出条件下,Pt和Pd的回收率均超过90%。

由于王水中的硝酸在加热条件下易形成有毒气体,对催化剂浸出的研究常常考虑其他氧化剂,其中

最常用的是 H_2O_2 , 以及 NaClO 、 NaClO_3 等含氯氧化剂, 不仅提供氧化性还提供氯离子。ILYAS等^[14]研究了从废柴油氧化催化剂中浸出Pt和Pd。使用10 mol/L HCl, PGM的初始浸出率最高可达61%。当将 H_2O_2 引入系统时, Pd回收率高达90%, Pt回收率高达81%。优化条件下, 90%的Pt和94%的Pd成功浸出到HCl溶液中。HARJANTO等^[15]研究氢还原预处理后从样品中提取PGM, 将HCl、NaClO和 H_2O_2 的温和溶液混合物, 在65 °C下反应3 h。通过比较不同溶液混合物的影响来评估PGM的提取效率。PGM的理想溶解条件是使用由体积分数3% NaClO, 5 mol/L HCl和体积分数1% H_2O_2 组成的混合物。Pt、Pd和Rh的回收率分别为88%、99%和77%。NaClO₃作为氯酸盐是一种比常用的 H_2O_2 氧化性更强的氧化剂, 也提供额外的氯离子, 用于与PGM形成络合物。GAITA等^[16]利用氯化物浸出工艺, 使用盐酸和NaClO₃从一种未指明的SAC材料中提取Pt、Pd和Rh。

1.2.2 氯化物浸出

PGM在酸性溶液中易与卤族元素形成配合物, 氯离子是最常见的卤族元素, PGM一般以+2、+3、+4的价态存在于溶液中。在氯体系溶液中, Pt(II)和Pt(IV)分别形成配位数为4和6的 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 和 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$; 钯也以+2和+4的价态形成 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 和 $[\text{PdCl}_6]^{2-}$; Rh最稳定的氧化态是+3, 形成配位数为6的 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ 。

ILYAS等^[14]广泛研究了矿浆密度等各种因素对PGM浸出效率的影响, 指出通过降低平衡电位和增加 Cl^- 浓度可以进一步促进浸出过程。在最佳条件下, 使用 H_2O_2 强化浸出后再用 NH_4Cl 沉淀, 最终达到90%的Pt回收率和94%的Pd回收率。

ATIA等^[17]使用 H_2O_2 代替 HNO_3 作为氧化剂, 从废汽车催化剂中进行微波辅助氯化物浸出PGM, 通过 H_2O_2 氧化作用, 使得PGM形成络合物溶解在溶液中, 最终得到Pt、Pd的浸出率分别为98%和94%。

1.2.3 碘化物及其他卤族元素浸出

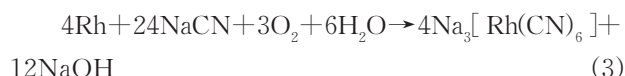
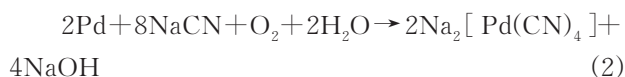
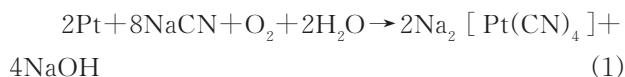
使用其他卤素从溶液中浸出PGM, 如溴、碘等卤族元素, 有研究表明, PGM最稳定的配合物是与 I_2 形成的。当溶液中的PGM为Pt时, 会形成稳定的产物, 即 PtI_6^{2-} , 或者形成中间价态的 PtI_4^{2-} , 这取决于氧化剂的氧化强度。ZANJANI等^[18]分析了用碘从废重整催化剂中提取Pt的影响因素, 其中温度、pH和液固比的提高有助于快速浸出。MENG等^[19]

开发了一种方法, 通过在含有碘离子和铵盐的溶液中浸出PGM, 在最佳条件下, 可以回收95%的Pt和Pd。虽然对PGM回收的研究主要集中在Pt、Pd和Rh的回收上, Ru、Ir和Os的报道很少, PATEL等^[20]首次通过对浸泡在NaCl、NaBr或KI水溶液中的含Ru材料通电, 探索了从报废燃料电池中回收Ru的方法。他们进一步开发了通过KI溶液中的化学溶解从燃料电池中回收Pt的技术, 根据材料来源的不同, PGM的回收率高达99%。

与氯络合物相比, 其他卤素络合方法有明显的不足。首先, PGM在 Br^- 和 I^- 的溶液中的溶解动力学差^[18, 21], 溶解过程中可能会形成不溶性的溴化物和碘化物^[20], 或 I_2 和 Br_2 易挥发, 影响浸出结果。此外, 使用 I_2 溶液的浸出过程中需要处理空气中 O_2 的干扰, 活性物质在有氧气的环境下易形成无活性的碘氧形态, 阻碍了实际的操作和应用。

1.2.4 氰化物浸出

化工和冶金工业一直尝试用氰化物作为络合物浸出PGM和金。氰化钠在碱性条件下能与PGM形成稳定的氰化物络合物, 因此被用在碱性条件下对PGM的浸出处理。氰化物与PGM的反应如下:



氰化物容易分解形成氨气, 反应如下:



与提取金类似, 氰化物在提取PGM上的限制因素在反应界面^[22], 但由于会形成比金更加强的化学键, 导致在常温常压下易形成钝化氧化膜, 大大减慢了反应速率, 因此, 用氰化物提取PGM需要在高温高压下进行。反应顺序为 $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Rh}$ ^[23], 在这过程中会形成有毒产物, 这是氰化物浸出造成污染的原因^[24]。

HUANG等^[25]研究了加压氰化法从失效汽车催化剂中选择性浸出铂族金属, 探究加压氰化过程影响金属浸出率的各种因素。结果表明, 铂族金属中铂、钯、铑的氰化浸出率分别达到98%、99%和96%, 且该工艺也适应于其他类型失效催化剂的处理。

SHAMS等^[26]使用氰化物浸出方法从选择性线

性石蜡脱氢废催化剂中回收铂,然后将氰化物铂络合物吸附到阴离子树脂上。吸附铂络合物的树脂在800~850℃的氧化气氛中干燥和燃烧。结果表明,焦炭的存在对氰化物浸出过程中的铂回收没有不利影响,在实践中,该方法不需要对废催化剂进行除焦。

氰化作为一种湿法冶金技术,在碱性条件下用于回收贵金属,包括PGM和金,回收率高且工艺简单,氰化是工业规模上从不同矿物或二次资源提取PGM的常用方法,但由于其动力学相对较慢^[27],需要高压釜来维持高温高压的反应条件,以及产生一些氰化物废料,污染环境。因此,传统的湿法冶金氰化物络合物形成技术正在被生物冶金工艺所取代,生物冶金工艺涉及微生物对生物氰化物的利用和对PGM的浸出^[28]。

1.2.5 生物法浸出

在生物浸出中,微生物及其代谢物用于从废催化剂中提取金属。与其他浸出技术相比,该工艺环保且具有成本效益^[29-31]。生物浸出方法有两种方式:直接(一步或两步过程)或间接两步过程。在一步法工艺(直接)中,发酵和浸出同时发生,这意味着金属浸出和微生物培养同时发生。在两步(间接)工艺中,培养在浸出之前进行,即使两个过程都在同一容器中进行。在间接工艺中,浸出过程发生在用过的培养基(通过发酵获得的无微生物培养基)中。

MALEKIAN等^[32]利用黑曲霉产生草酸溶液进行生物浸出回收Pt,其中进行了直接(一步、两步)和间接(有和没有pH控制)的废培养基生物浸出过程。在pH控制过程中,草酸的产生和Pt回收率较高。最佳条件为:pH=0.5、生物浸出温度70℃,最终Pt回收率为37%。通过取代HNO₃使用HCl时,调整pH,导致Pt回收率提高到41%。生物浸出工艺在工业规模上广泛用于回收Ni、V和Mo等金属,但PGM回收的研究仍在研究中。与传统方法相比,生物浸出PGM的环保性好,不依赖强碱强酸等化学试剂,反应条件相对温和,在常温、常压下微生物就能自然代谢,产生的有害废物少,对生态环境影响较小。但是生物浸出也存在着局限,微生物繁衍需要一定时间,整个流程耗时过长,影响了浸出效率。而且微生物繁衍需要适宜的酸碱度和温度,一些高碱性矿石无法使用生物浸出方式处理。

1.3 PGM的分离纯化

1.3.1 沉淀法

铂族金属的沉淀法是一种从含铂族金属(铂、钯、

铑、钌、铱、锇)的溶液中分离和富集铂族金属的化学方法。通过向溶液中加入特定的沉淀剂,使铂族金属形成难溶性的沉淀物,再经过后续的过滤、洗涤、干燥、煅烧等操作,最终得到较为纯净的铂族金属或其化合物。常见的沉淀方法有水解沉淀法^[33]、硫化物沉淀法、铵盐沉淀法^[34]、有机试剂沉淀法^[35]、共沉淀法^[36-37]和还原沉淀法^[38]。

沉淀法分离铂族金属,选择性好,操作简单,设备要求低,实验室与工业生产易开展。但有以下几点问题:在纯度上,洗涤难以除去沉淀杂质,需要其他方法提纯;有沉淀剂残留,处理不当污染环境或者妨碍后续加工;遇到复杂低浓度溶液时,单一沉淀法难达理想分离富集,需多种方法协同提取。

1.3.2 萃取法

萃取法基于物质在互不相溶溶剂中溶解度差异实现分离提纯^[39]。铂族金属萃取剂有含硫、含磷、胺类等。含硫萃取剂^[40-41]选择性与萃取率高,对金、钯等贵金属萃取效果好,但部分稳定性欠佳易氧化。含磷萃取剂^[42]萃取能力强,能与铂族金属成稳定络合物,可调节其结构适应需求,然对铂族金属选择性较差且易水解,不同酸性条件下结果各异。胺类萃取剂^[43]对铂族金属氯配阴离子萃取能力强,反萃性能好,不同胺类萃取剂受碳链支链化影响萃取能力,选择性各有差异。实际应用中需依分离要求选合适的萃取剂。

WANG等^[44]通过二异戊硫醚(S-201)萃取回收钯,随着S-201浓度或改性剂磷酸三丁酯TBP浓度的增加,提取速率会显著提高,同时将铂的价态维持在+4时,能减少对铂的共萃。SULAIMAN等使用由磷酸三丁酯(TBP)和双2,4,4-三甲基戊基单硫代磷酸(Cyanex 302)在煤油中组成的有机相从水溶液中协同反应萃取铂(IV),使用3.0 mol/L硫脲和3.0 mol/L盐酸成功回收了近98%的铂(IV)。

1.3.3 离子交换法

铂族金属离子交换法是一种在铂族金属分离提纯中具有广泛应用前景的技术。离子交换法是利用离子交换树脂与溶液中的离子发生交换反应,从而实现目标离子的分离和富集。对于铂族金属而言,离子交换树脂可以选择性地吸附铂族金属离子,而与其他杂质离子分离。离子交换树脂通常分为阳离子交换树脂和阴离子交换树脂。阳离子交换树脂主要用于分离铂族金属与贱金属,阴离子交换树脂则在铂族金属的富集、分离提纯中发挥重要作用。

SUN等^[45]用强阴离子树脂(DiaionSA10AP)从废重整催化剂氯化物浸出液含铂与贱金属(Al、Fe、Si)回收铂。树脂可从溶液中分离Pt、Fe与其他金属离子,用稀盐酸除Fe,再用硫脲洗脱Pt。试验结果表明该工艺可行,Pt和Fe洗脱效率超99%,Pt回收率达99.3%。

离子交换法中的分子识别技术是一种新兴的技术,它利用特定的分子结构对铂族金属离子进行选择识别和吸附。由于其能够仅从各种溶液中分离出所需的元素,该技术具有有效回收PGM的巨大潜力,并且正在被各种PGM精炼厂开发利用^[46]。

近年来,随着对铂族金属需求的不断增加,离子交换法在铂族金属分离提纯中的研究也在不断深入^[47]。研究人员致力于开发新型的离子交换树脂,提高离子交换树脂的选择性和吸附能力,降低生产成本。同时,也在探索更加高效的离子交换工艺,提高生产效率和产品质量。与其他分离方法相比,离子交换树脂的吸附容量相对较低,需要使用大量的树脂才能实现较高的分离效果。设备投资较大。离子交换法需要使用专门的离子交换设备,如离子交换柱等,设备投资相对较大。

铂族金属的离子交换法是一种具有广泛应用前景的技术。虽然该技术存在一些局限性,但随着研究的不断深入,相信这些问题将会得到逐步解决。离子交换法在铂族金属的分离提纯中将会发挥越来越重要的作用。

2 离子交换树脂

2.1 树脂吸附机理

离子交换是指溶液中的离子与离子交换树脂上的可交换离子进行交换反应的过程。离子交换树脂^[48]通常由高分子骨架和可交换离子组成。高分子骨架提供了树脂的物理结构和稳定性,而可交换离子则决定了树脂的离子交换性能。

2.2 树脂分类

2.2.1 阳离子交换树脂

这类树脂含有酸性基团,如磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、羧基($-\text{COOH}$)等,可以与溶液中的阳离子进行交换。例如,当含有钠离子(Na^+)的溶液通过强酸性阳离子交换树脂时,树脂上的氢离子(H^+)会与钠离子进行交换,反应式为: $\text{HX} + \text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{NaX}$ 。

阳离子交换树脂的交换能力取决于酸性基团的强度和数量。强酸性阳离子交换树脂在较宽的pH范

围内都能进行离子交换,而弱酸性阳离子交换树脂只在酸性条件下交换能力较强。

2.2.2 阴离子交换树脂

含有碱性基团,如季铵基($-\text{N}^+\text{R}_3$)、伯胺基($-\text{NH}_2$)、仲胺基($-\text{NHR}$)、叔胺基($-\text{NR}_2$)等,可以与溶液中的阴离子进行交换。当含有氯离子(Cl^-)的溶液通过强碱性阴离子交换树脂时,树脂上的氢氧根离子(OH^-)会与氯离子进行交换。

阴离子交换树脂的交换能力同样取决于碱性基团的强度和数量。强碱性阴离子交换树脂在较宽的pH范围内都能进行离子交换,而弱碱性阴离子交换树脂只在碱性条件下交换能力较强。

2.3 树脂改性方法及应用

2.3.1 化学改性

化学改性^[49]主要有功能基改性、交联度改性、接枝共聚改性三种方法。

功能基改性是在树脂骨架引入新功能基团,如在聚苯乙烯-二乙烯苯共聚物上引氨基、羧基等,氨基改性树脂对重金属离子吸附有更好选择性,可用于废水处理。也可改变现有功能基团性质,像对磺酸型阳离子交换树脂进行氟化处理,增强酸性,利于某些离子分离。

交联度改性通过增加交联度能增强树脂机械强度与化学稳定性,适用于高温高压等恶劣环境,如核能工业放射性废水处理。降低交联度可提升溶胀性与离子交换速度,利于生物制药中生物分子快速吸附分离,但会使机械强度下降,需要平衡两者的关系。

接枝共聚改性将含特定功能单体接到树脂骨架,如含螯合基团单体接枝制备螯合功能树脂,可用于海水提铀等金属离子选择性分离富集。聚合物接枝则是将聚合物链接枝,改变树脂表面性质与吸附性能,如亲水性聚合物接枝可提高在水溶液中的润湿性与吸附动力学性能,利于蛋白质等生物大分子分离。

FEI等^[50]用超高交联吸附树脂NDA150和NDA99树脂对不同温度下水中咪唑烷的静态吸附进行试验,研究了NDA99和NDA150对咪唑烷的吸附情况,进行了树脂表面修饰,结果表明,具有弱酸性的超高交联吸附树脂对咪唑烷具有较好的吸附选择性。LI等^[51]用Amberlite XAD-4聚合物树脂用乙酰基进行化学改性,在283~323 K的温度范围内,乙酰化树脂上所有四种酚类化合物从其水溶液中的平衡吸附能力增加了约20%。

2.3.2 物理改性

物理改性主要有物理混合改性和表面涂层改性两种办法。

物理混合改性通过与其他材料混合,如和活性炭混合,能同时利用离子交换与吸附功能,在饮用水净化中去除多种污染物。也可混合不同类型离子交换树脂成混合床树脂,在高纯度水制备中同时去除阴阳离子,满足电子工业超纯水生产要求。

表面涂层改性通过在树脂表面涂聚合物、金属氧化物等,如涂聚电解质调节表面电荷密度与选择性,涂二氧化钛利用光催化功能,在有机废水处理中实现光催化-离子交换协同作用。涂层方法有浸渍法、喷雾法等,浸渍法是将树脂浸泡在涂层材料溶液中,喷雾法是将溶液喷洒在树脂表面,经过洗涤、干燥等步骤改性。

3 结束语

深入探讨了从二次资源中提取铂族金属(PGM)的详细步骤,系统地阐述了在预处理、富集以及纯化等各个关键阶段所采用的具体方法,并对每种方法的原理、优势与不足之处进行了全面剖析。突破现有方法的局限并对其加以改良,对于满足工业需求以及环境保护而言具有极为关键的意义。

在当前的研究领域中,离子交换法于贵金属提纯方面正日益受到众多学者的广泛关注。通过深入探究不同改性树脂对复杂PGM溶液的吸附特性,已被证实为一种行之有效的研究路径。然而,在未来的研究进程中,对于提高树脂吸附容量方面仍有广阔的探索空间亟待开拓。期望能够成功研制出稳定性优异、选择性极强、吸附容量巨大的新型离子交换树脂,如此一来,便可在环保层面以及成本节约方面充分彰显改性离子交换树脂所蕴含的巨大工业价值,为相关领域的可持续发展提供坚实的技术支撑与理论依据。

参考文献

- [1] 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.
- [2] DING Y J, ZHENG H D, ZHANG S G, 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. DOI: 10.1016/j.resconrec.2019.104644.
- [3] KINAS S, JERMAKOWICZ-BARTKOWIAK D, DZIMITROWICZ A, et al. On the path of recovering platinum-group metals and rhenium: a review on the recent advances in secondary-source and waste materials processing [J]. Hydrometallurgy, 2024, 223: 106222. DOI: 10.1016/j.hydromet.2023.106222.
- [4] HOSSEINZADEH M, PETERSEN J. Recovery of Pt, Pd, and Rh from spent automotive catalysts through combined chloride leaching and ion exchange: a review [J]. Hydrometallurgy, 2024, 228: 106360. DOI: 10.1016/j.hydromet.2024.106360.
- [5] 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. DOI: 10.1016/j.resconrec.2021.105588.
- [6] DONG H G, ZHAO J C, CHEN J L, et al. Recovery of platinum group metals from spent catalysts: a review [J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 145: 108-113.
- [7] PADAMATA S K, YASINSKIY A S, POLYAKOV P V, et al. Recovery of noble metals from spent catalysts: a review [J]. Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science, 2020, 51(5): 2413-2435.
- [8] 杨壮, 郭宇峰, 王帅, 等. 铂族金属二次资源火法回收技术现状及进展 [J]. 贵金属, 2022, 43(1): 76-85.
YANG Z, GUO Y F, WANG S, et al. Current status and progress of pyrometallurgical recovery technology for secondary resources of platinum group metals [J]. Precious Metals, 2022, 43(1): 76-85.
- [9] 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.
- [10] PAIVA A P, ORTET O, CARVALHO G I, et al. Recovery of palladium from a spent industrial catalyst through leaching and solvent extraction [J]. Hydrometallurgy, 2017, 171: 394-401.
- [11] MAHMOUD M H H. Leaching platinum-group metals in a sulfuric acid/chloride solution [J]. JOM, 2003, 55(4): 37-40.
- [12] 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.
- [13] DEMARCO J D, 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. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106634.
- [14] ILYAS S, SRIVASTAVA R R, KIM H, et al. Hydrometallurgical recycling of palladium and platinum from exhausted diesel oxidation catalysts[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 248: 117029. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117029.
- [15] 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.
- [16] GAITA R, AL-BAZI S J. An ion-exchange method for selective separation of palladium, platinum and rhodium from solutions obtained by leaching automotive catalytic converters[J]. Talanta, 1995, 42(2): 249-255.
- [17] ATIA T A, WOUTERS W, MONFORTE G, et al. Microwave chloride leaching of valuable elements from spent automotive catalysts: understanding the role of hydrogen peroxide[J]. Resources Conservation and Recycling, 2021, 166: 105349. DOI: 10.1016/j.resconrec.2020.105349.
- [18] ZANJANI A, BAGHALHA M. Factors affecting platinum extraction from used reforming catalysts in iodine solutions at temperatures up to 95 °C[J]. Hydrometallurgy, 2009, 97(1/2): 119-125.
- [19] MENG X H, HAN K N. Recovery of platinum and palladium from spent automobile catalytic converters by leaching with solutions containing halogen salts, ammonium and oxidants[C]//Proceedings of the 3rd International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Point Clear, AL, F Nov 12-15, 1995.
- [20] PATEL A, DAWSON R. Recovery of platinum group metal value via potassium iodide leaching[J]. Hydrometallurgy, 2015, 157: 219-225.
- [21] MOZHZHUKHINA N, CALVO E J. The correct assessment of standard potentials of reference electrodes in non-aqueous solution[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164(12): A2295-A2297.
- [22] WADSWORTH M E, ZHU X, THOMPSON J S, et al. Gold dissolution and activation in cyanide solution: kinetics and mechanism[J]. Hydrometallurgy, 2000, 57(1): 1-11.
- [23] CHEN J, HUANG K. A new technique for extraction of platinum group metals by pressure cyanidation[J]. Hydrometallurgy, 2006, 82(3/4): 164-171.
- [24] PANDA R, JHA M K, PATHAK D D. Commercial processes for the extraction of platinum group metals (PGMs) [C]//Proceedings of the 5th Symposium on Rare Metal Extraction and Processing Held during the-Minerals-Metals-and-Materials-Society (TMS) Annual Meeting, Phoenix, AZ, F Mar 11-15, 2018.
- [25] HUANG K, CHEN J. Pressure cyanide leaching of platinum-group metals from spent auto-catalysts[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(6): 1559-1564.
- [26] SHAMS K, BEIGGY M R, SHIRAZI A G. Platinum recovery from a spent industrial dehydrogenation catalyst using cyanide leaching followed by ion exchange[J]. Applied Catalysis A-General, 2004, 258(2): 227-234.
- [27] 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.
- [28] LATYUK E, MELAMUD V, LAVRINENKO A, et al. Non-ferrous metals and PGM recovery from low-grade copper-nickel concentrate by bioleaching and further cyanidation[J]. Minerals, 2022, 12(3): 340. DOI: 10.3390/min12030340.
- [29] ZHUANG W Q, FITTS J P, AJO-FRANKLIN C M, et al. Recovery of critical metals using biometallurgy[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2015, 33: 327-335.
- [30] ASGHARI I, MOUSAVI S M, AMIRI F, et al. Bioleaching of spent refinery catalysts: a review[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013, 19(4): 1069-1081.
- [31] SANTHIYA D, TING Y P. Bioleaching of spent refinery processing catalyst using *Aspergillus niger* with high-yield oxalic acid[J]. Journal of Biotechnology, 2005, 116(2): 171-184.
- [32] MALEKIAN H, SALEHI M, BIRIA D. Investigation of platinum recovery from a spent refinery catalyst with a hybrid of oxalic acid produced by *Aspergillus niger* and mineral acids[J]. Waste Management, 2019, 85: 264-271.
- [33] KREHULA S, MUSIC S. The influence of platinum(IV) ions on the formation of iron oxides in a highly alkaline medium[J]. Journal of Molecular Structure, 2011,

- 993(1/2/3): 382-389.
- [34] LIU K M, QIU Y R, LI Y. Preparation of high purity platinum nitrate using spent Pt-Rh catalyst from the production of nitric acid[J]. Journal of Central South University, 2023, 30(1): 85-94.
- [35] MATSUMOTO K, YAMAKAWA S, SEZAKI Y, et al. Preferential precipitation and selective separation of Rh(Ⅲ) from Pd(Ⅱ) and Pt(Ⅳ) using 4-alkylanilines as precipitants[J]. Acs Omega, 2019, 4(1): 1868-1873.
- [36] HE Y, ZHANG X. Determination of gold, platinum and palladium in copper slag by ICP-AES with coprecipitation separation and enrichment[J]. Precious Metals, 2014, 35(2): 59-63.
- [37] KANO J, KIZUKA T, SHIKANAI F, et al. Structural dynamics of lead nanoparticles with stable metallic surfaces on $Pb_xSr_{1-x}TiO_3$ prepared by co-precipitation[C]//Proceedings of the 9th IEEE Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO), Genoa, ITALY, F Jul 26-30, 2009.
- [38] GOC K, KLUCZKA J, BENKE G, et al. Precipitation of precious metals concentrates from post-elution solutions from ion-exchange processes[J]. Minerals, 2024, 14(6): 625. DOI: 10.3390/min14060625.
- [39] JYOTHI R K, LEE J Y, KIM J S, et al. Liquid-liquid extraction of platinum from acidic solutions: a review[J]. Solvent Extraction Research and Development-Japan, 2009, 16: 13-22.
- [40] SAITO K, TANINAKA I, YAMAMOTO Y, et al. Liquid-liquid extraction of platinum(Ⅱ) with cyclic tetrathioethers[J]. Talanta, 2000, 51(5): 913-919.
- [41] ZHU P, GU G B, QU Z P, et al. The pilot test of Pt-Pd and Pt-Rh feeds extracted and separated with a new sulfoxide extractant[J]. Rare Metals, 2006, 25(2): 99-105.
- [42] POSPIECH B. Studies on platinum recovery from solutions after leaching of spent catalysts by solvent extraction[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2012, 48(1): 239-246.
- [43] COSTA M C, ASSUNCAO A, DA COSTA A M R, et al. Liquid-liquid extraction of platinum from chloride media by N, N'-dimethyl-N, N'-dicyclohexyltetradecylmalonamide[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2013, 31(1): 12-23.
- [44] WANG S X, XU Y, WU W F, et al. Causes of coextraction behavior of a small amount of platinum(Ⅱ) in extracting palladium(Ⅱ) with sulfide[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45: 63-67.
- [45] SUN P P, KIM T Y, MIN B J, et al. Recovery of platinum from chloride leaching solutions of spent reforming catalysts by ion exchange[J]. Materials Transactions, 2015, 56(5): 738-742.
- [46] IZATT S R, BRUENING R L, IZATT N E. Metal separations and recovery in the mining industry[J]. JOM, 2012, 64(11): 1279-1284.
- [47] SCHOEMAN E, BRADSHAW S M, AKDOGAN G, et al. The extraction of platinum and palladium from a synthetic cyanide heap leach solution with strong base anion exchange resins[J]. International Journal of Mineral Processing, 2017, 162: 27-35.
- [48] LEE J C, KURNIAWAN, HONG H J, 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. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.116896.
- [49] LIU Z, SHEN W, ZHU Z, et al. Study on the adsorption separation of 1,3-propanediol fermentation broth by ion exchange resin[J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(1): 28-33.
- [50] FEI Z H, LIU Z T, DU Z, et al. Adsorption of alkylimidazole from water with weak acidic adsorption resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2008, 24(11): 87-90.
- [51] LI A M, ZHANG Q X, CHEN J L, et al. Adsorption of phenolic compounds on Amberlite XAD-4 and its acetylated derivative MX-4[J]. Reactive & Functional Polymers, 2001, 49(3): 225-233.