

废汽车尾气三元催化剂的回收利用研究进展*

沈传松 张巍[#] 杨骥 邱兆富 曹礼梅

(华东理工大学资源与环境工程学院, 国家环境保护化工过程环境风险评估与控制重点实验室, 上海 200237)

摘要 随着汽车行业的迅猛发展, 中国的废汽车尾气三元催化剂(TWCs)产生量将越来越大。由于废汽车尾气 TWCs 中富含铂、钯、铑等铂族贵金属, 对其的不合理回收和提炼, 不仅导致稀缺贵金属资源的流失, 还会造成严重的环境污染。从废汽车尾气 TWCs 的回收政策、回收体系和回收技术 3 个层面, 分析了国内外相关国家的最新进展, 指明了中国在废汽车尾气 TWCs 回收过程中亟待解决的问题, 最后还提出了应对建议。

关键词 废汽车尾气三元催化剂 回收 政策 体系 技术

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2015.04.016

Review of the recycling of spent automotive three-way catalysts SHEN Chuansong, ZHANG Wei, YANG Ji, QIU Zhao-fu, CAO Limei. (State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Risk Assessment and Control on Chemical Process, School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract: With the rapid development of automotive industry, more and more spent automotive three-way catalysts (TWCs) in China were produced. The spent automotive TWCs were rich in platinum group precious metals (PGMs), such as platinum, palladium and rhodium. Therefore, lacking of the effective recycling system and technologies for these spent automotive TWCs resulted in not only the loss of these scarce resources, but also serious environmental pollution problems. The up-to-date progress of recycling policy, system, technologies for spent automotive TWCs in domestic and overseas were analyzed. The existing problems in China were also pointed out. Finally, some suggestions were put forward to improve effective disposal of spent automotive TWCs.

Keywords: spent automotive three-way catalysts; recycling; policy; system; technology

我国汽车行业发展迅猛, 已经连续 5 年保持产销量世界第一, 截至 2013 年底我国汽车保有量已超过 1.37 亿辆, 仅次于美国位居世界第二^[1]。为了应对汽车尾气污染问题, 我国从 1998 年开始强制要求安装汽车尾气三元催化剂(TWCs)^[2]。

现有的汽车尾气 TWCs 以含铂、钯、铑等铂族贵金属(PGMs)的催化剂为主^[3-5]。汽车尾气 TWCs 一般由堇青石载体($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)、 Al_2O_3 涂层($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)、铂族金属活性组分和助剂(CeO_2)组成, 可以同时去除汽车尾气中存在的 CO、碳氢化合物, 以及 NO_x 等污染物, 去除率高达 99%。由于其使用寿命一般为 5~10 年^[6], 所以今后我国每年都会产生大量的废汽车尾气 TWCs。笔者基于 Logistic 模型得到的汽车千人保有量^[7], 假设 2015—2030 年我国人口在 13.9 亿~14.1 亿人, 每辆车装载 1.5 L TWCs, 更换率为 5%~8%, 从而得到 2015—2030 年我国废汽车尾气 TWCs 产生量。结

果显示, 预计 2015 年我国产生的废汽车尾气 TWCs 将达到约 1 100 万 L, 而到 2030 年更将达到近 7 500 万 L。可见, 对于我国废汽车尾气 TWCs 的有效监管和回收技术研发已刻不容缓。

2012 年, 从废汽车尾气 TWCs 中回收铂族金属的世界平均回收率仅在 40% 左右^{[8], [9]1005}。而当前我国对于废汽车尾气 TWCs 的回收利用情况也并不理想。作为铂族金属的第一大消费国, 我国的该类矿物资源却十分匮乏, 而废汽车尾气 TWCs 中铂族金属的含量是原矿的几百倍, 达到 0.1%~0.3% (质量分数)^[10-11], 是当前最主要的铂族金属资源。如不对其进行有效管理, 将导致稀缺贵金属资源的严重流失。而且我国现有的废汽车尾气 TWCs 回收企业多数为分散经营的小型企业, 生产工艺和处理技术落后, 导致了周边环境受到严重污染。为了应对严峻的资源环境问题, 必须从废汽车尾气 TWCs 的回收政策、体系和技术这 3 个层面进行探

第一作者: 沈传松, 男, 1989 年生, 硕士研究生, 研究方向为废催化剂污染特征与污染风险控制。[#] 通讯作者。

* 环保公益性行业科研专项(No. 201309021)。

讨和研究。本研究在全面分析国内外现有相关政策、体系和技术发展的基础上,结合我国的实际情况,提出了解决废汽车尾气 TWCs 回收利用问题的合理途径。

1 废汽车尾气 TWCs 的回收政策

鉴于废催化剂的回收价值和环境危害性,发达国家于 20 世纪 70 年代便开始陆续颁布各领域废催化剂的回收利用政策、法规和制度。

1.1 欧美等发达国家的回收政策

美国规定进入环境前,有害物质必须转化为无害物质,不允许废催化剂随便倾倒,掩埋废催化剂要缴纳巨额税款。美国的废催化剂回收组织为废催化剂废弃服务部(Catalyst Disposal Services),主要负责协调废催化剂的回收事宜。美国的一些催化剂制造公司往往与固定的废催化剂回收公司保持着协作关系^[12]。在美国,汽车消费者都应主动将报废的汽车提交给报废汽车拆解企业,而不能自行丢弃或任意拆解其上的催化剂。美国 2001 年制订的《未来报废汽车回收利用指南》中,明确要求报废汽车的回收利用率在 2020 年要达到 95% 以上。

德国早在 1972 年就颁布了《废弃物管理法》,规定废弃物必须作为原材料重新循环使用,并要求提高废弃物对环境的无害化程度^[13]。欧盟于 2000 年将报废车辆的回收利用纳入法制化管理体系,规定报废汽车至少要有 85% 的量能够被回收再利用(其中材料的回收要达到总量的 80% 以上)。2007 年 1 月 1 日起,欧盟所有成员国都必须全面执行该规定,并要求到 2015 年,这 2 项指标要分别提高到 95% 和 90%,即报废车辆最终只允许有 5% 的残余量被填埋。欧盟为了加强废汽车尾气 TWCs 中铂族金属的回收,于 2002 年 6 月 21 日规定报废汽车尾气 TWCs 属于应清除的范围,须随同汽车的废油、轮胎及电池等废物一起在破碎以前进行拆解清除,拆解清除下来的铂族金属催化剂需进行分类标识、集中储存,以便进行后续处理。

日本在 1970 年就颁布了固体废物处理与清除法律,确认废催化剂为环境污染物质。1974 年成立了催化剂回收协会,会员约有 32 家企业,其中 2 家汽车生产企业从事废汽车尾气 TWCs 的回收。于 2005 年 1 月开始实施的《汽车回收法》中明确规定,汽车生产企业必须整体负责自家汽车报废后的拆解和回收工作,其中的废汽车尾气 TWCs 必须在汽车破碎之前被拆解并进行铂族金属的富集、精炼,最终

用于制备新的汽车尾气 TWCs^[14]。

1.2 我国的回收政策

由于我国汽车尾气排放标准的制定和执行晚于国外发达国家,故与其相应的废汽车尾气 TWCs 的管理和回收工作进展也明显滞后。我国现行的法律、法规对废汽车尾气净化催化剂的管理缺乏明确规定,导致其回收工作缺乏刚性保障^[14]、^[15]。

近年来,我国环境保护领域的法规体系建设日趋完善。2009 年 1 月 1 日起正式施行的《循环经济促进法》对于各行业废弃物的资源化再利用提出了明确要求,其中包括对报废机动车回收拆解的要求。同时,近年来中国汽车工业协会不断学习一些发达国家的先进经验,积极推动着我国废汽车尾气净化催化剂回收工作的发展^[16-17]。整体而言,目前我国对于废汽车尾气 TWCs 的回收政策还有待完善,亟需参考国外发达国家的相关经验,并结合我国实际情况,建立明确、可靠、操作性强的回收管理法规和政策。

2 废汽车尾气 TWCs 的回收体系

除了需要国家层面的法律和政策保障,废汽车尾气 TWCs 回收工作的顺利开展还有赖于一套高效、合理的回收体系。

2.1 欧美等发达国家的回收体系

西方发达国家已建立的废汽车尾气 TWCs 回收体系是非常完善的,它包括 3 个特征:协调顺畅的物质循环链、铂族金属精炼的集中处理和覆盖全回收过程的信息监管网络。

欧美发达国家对废汽车尾气 TWCs 中铂族金属的回收流程不尽相同,但总体上大致可分为 4 个环节:报废汽车拆解、废旧催化剂收集、催化剂中铂族金属富集和精炼。在德国,目前从事报废汽车拆解的中小企业有 1 000 多家,其中经营铂族金属收集的企业有 100 多家,还有 10 家企业专业从事汽车催化剂中铂族金属的清洗、去皮、破碎、研磨、筛选、磁选、浮选等富集工序,最后将铂族金属富集物运往贵金属精炼厂,进一步提纯。这 4 个环节相互衔接、密切配合,形成一个协调顺畅的物质循环链。

在汽车催化剂中铂族金属的回收处理中,为了避免出现小而散、多而乱、各自为战的现象,并减少资源浪费及对环境的污染,目前欧盟的铂族金属精炼已集中到 1 家企业,即位于比利时安特卫普市西南霍博肯(Hoboken)的优美科(Umicore)贵金属精炼厂(简称优美科公司),它是目前世界上为数不多

的几家大型贵金属冶炼和精炼企业之一^[18]。该厂安装有现代化的铂族金属分离处理设备,汇集了目前世界上最先进的冶炼精炼技术,可对各种回收的贵金属进行分离提纯,不仅大大提高了铂族金属的产量,节约了生产成本,而且还减轻了污染,实现了废汽车尾气 TWCs 中铂族金属的有效回收利用。

为了便于及时准确了解铂族金属在催化剂使用、报废、回收、处理、再利用等全回收过程中的流向,欧美等发达国家建立了全流程监管网络。如此不仅保证了整个回收过程更加环保、高效,而且可以为从事废催化剂中铂族金属回收的科研单位提供较为准确可靠的数据来源,以便制定进一步的细化政策法规。建设全流程的信息监管网络涉及回收利用各环节的方方面面,需要汽车生产厂家、交通监管部门、报废汽车拆解厂、铂族金属冶炼厂和铂族金属精炼厂等的密切合作,及时协调和统计汇总相关数据,以保证信息监管网络数据的实时性和准确性。

2.2 我国的回收体系

目前为止,我国尚未建立完善的回收体系来应对废汽车尾气 TWCs 的回收再利用。据统计,近几年来我国的报废汽车经过正规途径回收的不到 40%。除个别特大型城市(由于牌照拍卖等原因报废汽车基本上能实现全部回收)外,其他省市大部分的报废汽车都没有按规定上交至正规的汽车拆解厂^[19]。总之,我国现在对废汽车尾气 TWCs 的使用、报废和回收缺乏统一的信息收集和监管体系,这导致管理部门对废汽车尾气 TWCs 的产量、分布和去向等信息掌握不清,无法落实行业内各方责任,也难以实施有效监管。

可见,我国应借鉴发达国家先进的回收经验,尽快建立更为全面和开放的废汽车尾气 TWCs 回收体系,并与汽车回收体系相耦合,以实现该行业经济和环境效益最大化。

3 废汽车尾气 TWCs 的回收技术

目前,很多国家对于废汽车尾气 TWCs 的处理处置都以铂族金属的回收为主要目标,其回收技术流程依次包括催化剂的预处理(包括均质化)、粗提和精炼(溶解和去除杂质、铂族金属的分离、铂族金属的纯化)3 个步骤^[20]。其中,粗提方法可分为火法和湿法两大类,而精炼方法包括电解、吸附、离子交换、生物吸附、液膜法以及超临界二氧化碳萃取等^[21-23]。而粗提工艺是决定铂族金属能否高效回收的关键,故以下对粗提工艺的优劣进行说明。

3.1 火法

在火法工艺中,废汽车尾气 TWCs 被磨碎或整体进行熔融,并添加(直接添加或以气相形式吹入)铜、镁、钙等作为贵金属捕集剂,最终得到铂族金属同其捕集剂形成的合金。该合金可以直接用于制作催化剂,也可通过进一步精炼,分离提纯铂族金属。目前,发达国家对废催化剂的回收主要是通过火法工艺。废汽车尾气 TWCs 主要是由堇青石这一典型的陶瓷材料组成,因此熔融这种材料需要通过使用等离子体炉、电炉或电弧炉加热生成上千度的高温环境^{[24]697,[25-27]}。根据投加的贵金属捕集剂种类、投加方式、熔融温度等条件的不同,可以将现有的火法工艺分为 2 种:(1)熔融捕集法。在高温熔融条件下,将铜、铁等金属及其化合物作为铂族金属捕集剂,与废汽车尾气 TWCs 共同熔融,由此得到富含铂族金属的金属相,而熔渣由于密度的不同而从金属相中分离出来。可以用作贵金属捕集剂的还有铅、钙、镍等。熔融捕集法的工艺路线相似,但不同金属元素熔融捕集所需的温度有所不同。(2)金属蒸气法。把钙或镁等以气态金属蒸气的形式吹过粉碎或整块的废汽车尾气 TWCs,大部分的铂族金属会随着金属蒸气蒸发出来,并冷却成细小的粉尘状颗粒,从而得到捕集金属和铂族金属组成的合金。

所有火法工艺的本质就是通过贵金属捕集剂和铂族金属形成合金,从而达到从废汽车尾气 TWCs 中分离并富集铂族金属的目的。而其中对于贵金属捕集剂种类和投加方式、熔融温度的选择将会影响最终的铂族金属回收率。FORNALCZYK 等^{[28]5}曾对各种火法工艺的条件进行过详细比较,表 1 中列出了各种条件下铂的回收率和该工艺所存在的问题。在将贵金属捕集剂同废汽车尾气 TWCs 进行混合熔炼的方式中,使用钙作为捕集剂得到的铂族金属回收率较低,而使用铅也无法得到理想的铂回收率,使用铜时的铂回收率最高,但所需要的环境温度也较高。同时,研究也发现,进一步升高温度至 1 700 ℃也会导致载体的熔融,从而使得合金和载体难于分离。而使用金属蒸气法时,使用锌作为贵金属捕集剂的反应温度虽然较低,但是铂回收率也较低,而使用钙的铂回收率可以达到 95.4%,但反应温度也需要 1 300 ℃左右。相比之下,镁在 1 170 ℃下就可以达到 99.2%的铂回收率,是较为合适的贵金属捕集剂。

表 1 各种火法工艺的优缺点比较
Table 1 Advantages and disadvantages of every pyrometallurgical process

贵金属捕集剂投加方式	贵金属捕集剂种类	反应温度/℃	铂回收率/%	存在问题
直接添加	钙	1 200	82.0	铂回收率不高
	铅	1 200	93.0	铅易被氧化
	铜	1 550	95.2	所需环境温度较高
蒸气吹入	镁	1 170	99.2	形成的尘粒易流失
	钙	1 300	95.4	所需环境温度高
	锌	900	52.0	铂回收率较低

表 2 湿法工艺中浸出剂的比较
Table 2 Comparison of leach solution in hydrometallurgical processes

浸出剂	控制条件	贵金属回收率/%	存在问题
氰化钠	加热/加压(160 ℃、2 MPa)	96(铂)、98(钯)、92(铑)	流程短,但浸出率不稳定
氧化剂+盐酸	温和条件(80 ℃)	90(铂)、95(钯)、85(铑)	浸出率高,但酸用量大,铑回收率不高
氯化钠+氯气	高温环境(600~1 200 ℃)	90(铂)、90(钯)、90(铑)	铑回收率高,但氯气有毒且腐蚀设备

表 3 火法和湿法工艺的优缺点比较
Table 3 Advantages and disadvantages of the two processes

工艺	优点	缺点
火法	工艺流程简单,铂族金属回收率相对较高,无废水产生	大量浮渣的排放既增加了二次固体废物的产生,又使得其中残存的部分金属也被废弃;其他有色金属的回收率低;能耗大,处理设备昂贵,降低了经济效益
湿法	能耗低,工艺过程易于监控	废水和残渣数量过大;浸出过的载体需要加以处置;铂族金属富集浓度低

3.2 湿 法

在湿法工艺中,废汽车尾气 TWCs 被溶解在王水或盐酸、过氧化氢、溴酸盐、硝酸盐中,使得氯离子等同铂族金属转化为配合物,从而得到浓缩的铂族金属溶液^{[24]698,[29-30],[31]25,[32-33]}。现有的湿法工艺可分为:(1)氰化提取。在加压和 120~180 ℃ 的反应温度下,废汽车尾气 TWCs 中的铂族金属可以通过氰化钠浸取出来。有研究者研究了此项技术,从废汽车尾气 TWCs 中回收贵金属,获得的铂、钯、铑回收率分别为 96%、98%、92%。(2)王水提取。将盐酸与硝酸或其他氧化剂混合作为浸出剂,使铂族金属转变成氯离子配合物,再使用铝/锌粉将铂族金属从溶液中以金属的形式还原出来,最后进行固液分离,即可完成铂族金属的提取。(3)氯化法。在氯化剂(氯化钠)存在的条件下,先通入 CO 进行焙烧和还原;之后通入氯气,在 600~1 200 ℃ 下发生氯化反应;最后通入 SO₂ 或 TeO₂ 来浸取和沉淀铂族金属。该方法被 Tanaka Kikinzoku 公司所采用^{[28]3}。

上述湿法工艺的关键在于浸出剂的选择和相应条件的控制,对已被采用的主要浸出剂的比较分析见表 2^{[9]1008,[31]26,[34-35]}。

3.3 回收技术的综合比较

表 3 总结了火法和湿法两大回收技术的主要优

缺点^[36-39]。由表 3 可见,火法的主要优点在于工艺步骤较为简单,对于铂族金属的回收率高,但设备要求较高、生产能耗较大,这既增加了该工艺的技术门槛,也降低了经济效益。而湿法工艺的能耗较低、设备要求不高、技术门槛相对较低,同时又可以回收火法工艺中容易丢失的金属(如铈(催化助剂))等,但其缺点是会产生大量的酸性废水,如不进行妥善处理,将会造成严重的环境污染问题,其次是浸出废汽车尾气 TWCs 的载体也需要进行进一步处理。而且相比火法而言,湿法工艺的铂族金属富集浓度较低。

火法工艺在国外多属于专利技术,主要应用在几家大型跨国公司(见表 4)。优美科公司在比利时的工厂就是采用其自主技术——Isasmelt 炉—熔融铜捕集法回收废汽车尾气 TWCs 中的铂族金属。在美国,类似的工艺采用了不同类型的电炉,常常用铁作为贵金属捕集剂,即电弧炉—熔融铁捕集法。日本田中实业株式会社(简称田中公司)与日本同和矿业株式会社采用等离子熔炉—熔融铜捕集法来回收废汽车尾气 TWCs 中的铂族金属。在实际生产中,熔融捕集法一般都具有处理量大、工艺流程简单、污染小的优点,该法在商业化生产中的铂族金属回收率一般高于 95%^[40-43]。我国在这方面的技术水平、技术集成、产业规模、污染控制水平等均与国

外存在很大差距。目前,我国企业已引进了等离子熔炉—熔融铁捕集等火法工艺,并准备通过扩大建设规模,提高研发投入等方式来提高废汽车尾气 TWCs 中铂族金属的回收水平。

表4 火法工艺的应用状况

Table 4 The application of pyrometallurgical processes

工艺	应用公司
Isasmelt 炉—熔融铜捕集法	优美科公司
直流电弧炉—熔融铜捕集法	美国 Multimetco 公司
等离子熔炉—熔融铁捕集法	日本田中公司等

相比火法工艺而言,湿法工艺总体对设备要求不高、技术门槛较低、能耗小、经济成本较低,故而我国现有的废汽车尾气 TWCs 回收企业多采用湿法工艺进行铂族金属的回收提炼,但在处理过程中潜在的环境污染风险很大。因此,在采用湿法工艺回收废汽车尾气 TWCs 中铂族金属时,需要特别注意环境污染控制。

4 结 语

我国废汽车尾气 TWCs 回收行业的可持续发展需要回收政策、回收体系、回收技术三位一体协调发展。

首先,要针对该行业建立针对性的法律法规,通过严格管理,杜绝行业内非法回收、小作坊式粗放提炼等行为,切实落实产业链上下游的各方责任,从而降低行业发展的环境保护压力。

其次,应建立全流程的废汽车尾气 TWCs 回收处理信息监管体系。鉴于我国幅员辽阔的国情特点,一味只强调集中处理可能并不符合当前的现实情况。可以在部分汽车保有量大的区域先建立几个大型的废汽车尾气 TWCs 集中处理点,而对于部分偏远地区仍采取分散处理回收的模式。必须要求从事废汽车尾气 TWCs 收集、储存、拆解、利用、处置的相关单位建立经营情况记录,如实记载数量、来源、去向等事项。

最后,应开发具有自主知识产权的铂族金属回收精炼技术。对于适用于集中处理的火法和分散处理的湿法工艺,都要结合我国的实际情况进行适用性研究。如我国每年都产生大量的废旧电子线路板,而其中存在的铜、锌和铁正好可以补充作为火法工艺中的贵金属捕集剂,如此结合可以做到资源互补,不但提高了回收效率,还可降低能耗,提高经济效益。此外,还应广泛开展国际合作,在引进消化国外先进技术的基础上,尽快实现引进技术的国产化,降低废汽车尾气 TWCs 中铂族金属回收精炼的投

资费用。同时,鼓励设立废汽车尾气 TWCs 中铂族金属精炼的示范工程,从而推动和规范该行业的健康发展。

参考文献:

- [1] 中国汽车工业协会.2013 年末我国汽车保有量超 1.37 亿辆 [EB/OL]. (2014-04-19). <http://www.chinairn.com/news/20140419/114926417.shtml>.
- [2] 张京.浅谈汽车尾气污染及其治理的发展方向[J].黑龙江交通科技,2009(4):117-118.
- [3] 李明利,余琼.汽车尾气净化催化剂研究发展现状[J].兵器材料科学与工程,2012,35(6):96-98.
- [4] 周仁贤,王祖兴,周烈华,等.新型的汽车尾气净化催化剂效能的测试[J].环境污染与防治,1995,17(1):5-8.
- [5] 蒋晓原,周仁贤,袁贤鑫,等.汽车排气净化催化剂的研究[J].环境污染与防治,1995,17(2):9-11.
- [6] 李庆钢.如何延长三元催化转换器的使用寿命[J].汽车运用,2005(1):42-43.
- [7] 杜勇宏.对中国汽车千人保有量的预测与分析[J].中国流通经济,2011,25(6):84-88.
- [8] 佚名.国内外铂族金属再生行业发展意义与现状分析[EB/OL]. (2013-10-11). <http://www.proresearch.org/info/rd/201310/79353.html>.
- [9] 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).
- [10] 杨洪彪.从失效催化剂回收铂的工艺及应用研究[D].昆明:昆明理工大学,2004.
- [11] 向磊.我国贵金属回收产业发展综述[J].世界有色金属,2007(6):30-31.
- [12] 朱庆云,温旭虹,官兰斌.美国加州汽车排放法规和汽油标准的发展[J].石油商技,2004,22(3):44-47.
- [13] 靳湘云.德国铂族金属回收现状[J].中国金属通报,2005,31(4):18-20.
- [14] 巢亚军,熊长芳,朱超,等.废工业催化剂回收技术进展[J].工业催化,2006,14(2).
- [15] 姜东,廖秋玲,龚卫星.我国失效汽车尾气净化器回收现状及发展前景[J].中国资源综合利用,2009,27(9):7-9.
- [16] 翟昕.中国报废汽车回收拆解业处在量变到质变的关口[J].资源再生,2013(9):13-17.
- [17] 佚名.汽车回收再制造国际论坛召开[EB/OL].(2014-05-09). http://www.cnautonews.com/jxs/j_jj/201405/t20140509_305521.html.
- [18] 罗德先.国外汽车催化剂中铂族金属回收利用对我们的启示[J].资源再生,2007(12):42-44.
- [19] 王永录.废汽车催化剂中铂族金属的回收利用[J].贵金属,2010,31(4):55-63.
- [20] SATERNUS M, FORNALCZYK A. Possible ways of refining precious group metals (PGM) obtained from recycling of the used auto catalytic converters[J]. Metalurgija, 2013, 52(2): 267-270.

- [21] 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.
- [22] 李华昌,周春山,符斌.铂族金属离子交换与吸附分离新进展[J].有色金属:冶炼部分,2001(3):32-35.
- [23] 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.
- [24] RUMPOLD A, ANTREKOWITSCH J. Recycling of platinum group metals from automotive catalysts by an acidic leaching process[J]. Platinum, 2012, 56(1).
- [25] ABERASTURI D, PINEDO R, LARRAMENDI D, et al. Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters[J]. Minerals Engineering, 2011, 24(6): 505-513.
- [26] BENSON M, BENNETT C, HARRY J, et al. The recovery mechanism of platinum group metals from catalytic converters in spent automotive exhaust systems[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2000, 31(1): 1-7.
- [27] SAVILLE J. Recovery of PGMs by plasma smelting[J]. Precious Metals, 1985, 1(9): 157-167.
- [28] FORMALCZYK A, SATERNUS M. Vapour treatment method against other pyro- and hydrometallurgical processes applied to recover platinum from used auto catalytic converters[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2013, 26(3).
- [29] NILANJANA D. Recovery of precious metals through bio-sorption a review[J]. Hydrometallurgy, 2010, 103(1): 180-189.
- [30] 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(4): 205-217.
- [31] MANIS K J, JAECHUN L, MINSEUK K, et al. Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts; a review[J]. Hydrometallurgy, 2013, 133(2).
- [32] 杜欣.从汽车废催化剂中回收铑的湿法工艺研究[D].衡阳: 南华大学, 2010.
- [33] BARAKAT M A, MAHMOUD M H, MAHROUS Y S. Recovery and separation of palladium from spent catalyst[J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 301(2): 182-186.
- [34] 黄昆, 陈景, 陈奕然, 等. 加压碱浸处理—氧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.
- [35] 黄焜. 加压氧化法提取铂族金属新工艺研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2004.
- [36] 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.
- [37] 肖云. 废旧车用催化剂中贵金属铂和钯的资源化利用研究[D]. 广州: 中山大学, 2006.
- [38] 曲志平, 王光辉. 汽车尾气净化催化剂回收技术发展现状[J]. 中国资源综合利用, 2012, 30(2): 23-26.
- [39] 汪云华, 吴晓峰, 童伟锋, 等. 铂族金属催化剂回收技术及发展动态[J]. 贵金属, 2011, 32(1): 76-81.
- [40] 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.
- [41] CUI Jirang, ZHANG Lifeng. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 158(3): 228-256.
- [42] CHRISTIAN H. Recycling of electronic scrap at Umicore's integrated metals smelter and refinery[J]. World of Metallurgy-Erzmetall, 2006, 59(3): 152-161.
- [43] 兰兴华. 汽车催化剂的回收[J]. 资源再生, 2007(9): 51-53.

编辑:卜岩枫 (修改稿收到日期:2015-01-21)

(上接第77页)

- [4] 叶文波.宁波市大气可吸入颗粒物 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的源解析研究[J].环境污染与防治,2011,33(9):66-69.
- [5] 焦姣,姬亚芹,白志鹏,等.重庆市颗粒物中元素分布特征及来源分析[J].环境污染与防治,2014,36(3):60-66.
- [6] ZHANG Mingkui, KE Zixia. Heavy metals, phosphorus and some other elements in urban soils of Hangzhou City, China[J]. Pedosphere, 2004, 14(2): 177-185.
- [7] SUN Zhenquan, SHAO Longyi, MU Yujing, et al. Oxidative capacities of size-segregated haze particles in a residential area of Beijing[J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(1): 167-174.
- [8] 廖自基.微量元素的环境化学及生物效应[M].北京:中国环境科学出版社,1992:15-20.
- [9] BERMUDEZ E, MANGUM J B, WONG B A, et al. Pulmonary responses of mice, rats, and hamsters to subchronic inhalation of ultrafine titanium dioxide particle[J]. Toxicological Sciences, 2004, 77(2): 347-357.
- [10] FOLDBJERG R, DANG D A, AUTRUP H. Cytotoxicity and genotoxicity of silver nanoparticles in the human lung cancer cell line, A549[J]. Archives of Toxicology, 2011, 85(7): 743-750.
- [11] VANGRONSVELD J, CUNNINGHAM S D. Metal contaminated soil[M]. New York: Springer, 1998: 1-15.
- [12] ADAMSON I Y R, PRIEDITIS H, HEDGECKOCK C, et al. Zinc is the toxic factor in the lung response to an atmospheric particulate sample[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2000, 166(2): 111-119.
- [13] MATHEW R H, LEON R H, RAYMOND M A, et al. Total and water-soluble trace metal content of urban background PM_{10} , $PM_{2.5}$ and black smoke in Edinburgh, UK[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(8): 1417-1430.
- [14] ADRIANO D C. Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability and risks of metals [M]. 2nd ed. New York: Springer, 2001: 1-30.
- [15] 冯茜丹, 刘艳, 党志, 等. 应用化学提取法评价大气颗粒物中重金属的生物有效性[J]. 环境工程学报, 2008, 2(2): 243-248.

编辑:黄 苇 (修改稿收到日期:2015-01-08)