

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.09.004

铂族金属萃取分离技术研究进展

殷喜平¹, 菅金鑫², 何学峰², 赵保槐¹, 丁云集^{2,3}, 郑环东², 张春晓¹, 张深根²

- (1. 中国石化催化剂有限公司工程技术研究院, 北京 101111;
2. 北京科技大学新材料技术研究院金属材料循环利用研究中心, 北京 100083;
3. 北京科技大学顺德创新学院, 广东 佛山 528399)

摘要:铂族金属(PGMs)是我国极度短缺的战略金属,其循环利用是践行资源安全和“双碳”战略的重要途径。PGMs分离提纯是其循环利用的重要组成,但因性质相近,分离提纯难度大,严重制约PGMs行业可持续发展。为此,全面综述了PGMs分离提纯最新技术,重点介绍了溶剂萃取和离子液体萃取的原理和应用情况,分析了萃取分离铂族金属的制约条件和发展趋势,为今后PGMs的分离提纯提供了研究思路和技术支撑。

关键词:铂族金属;溶剂萃取;离子液体;分离提纯

中图分类号:TF83 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-7545(2023)09-0030-13

Research Progress in Extraction and Separation of Platinum Group Metals

YIN Xiping¹, JIAN Jinxin², HE Xuefeng², ZHAO Baohuai¹, DING Yunji^{2,3},
ZHENG Huandong², ZHANG Chunxiao¹, ZHANG Shengen²

- (1. Institute of Engineering Technology, SINOPEC Catalyst Co., Ltd., Beijing 101111, China;
2. Research Center for Metal Materials Recycling, Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
3. Shunde Innovation Institute, University of Science and Technology Beijing, Foshan 528399, Guangdong, China)

Abstract: Platinum group metals (PGMs) are strategic metals that are in extremely short supply in China, and their recycling is an important way to practice the strategy of resource security and carbon peaking and carbon neutrality. Separation and purification of PGMs are important components of their recycling. However, due to the similar properties, separation and purification are difficult, which seriously restrict the sustainable development of PGMs industry. Therefore, the latest separation and purification technologies of PGMs were comprehensively reviewed, with emphasis on the principle and application of solvent extraction and ionic liquid extraction, and the restriction conditions and development trend of extraction separation of PGMs were analyzed, which provides research ideas and technical support for PGMs separation and purification in the future.

Key words: platinum group metals; solvent extraction; ionic liquid; separation and purification

收稿日期:2023-05-21

基金项目:国家自然科学基金联合基金重点资助项目(U2002212);国家自然科学基金青年基金资助项目(52204412);中国石化化工股份有限公司科技项目(H19003-4);广东省基础与应用基础研究基金资助项目(2020A1515110408)

作者简介:殷喜平(1965-),男,正高级工程师;通信作者:丁云集(1990-),男,博士,助理研究员

铂族金属(Platinum group metals, 简写 PGMs)是指钌、铑、钨、钼、铱、钽、钨、铂, 因其优异的物理化学性质被广泛地应用于汽车、电子器件、石油化工、航空航天等领域, 属战略性金属^[1]。我国 PGMs 矿产资源储量极度匮乏, 需求量全球第一, 对外依存度 99% 以上, 供给矛盾极为突出。因此, PGMs 循环利用是缓解其资源短缺、降低对外依存度的有效手段, 对我国 PGMs 行业可持续发展具有重要意义。

分离提纯是 PGMs 循环利用过程重要工序, 决定了产品的纯度和品质。因 PGMs 理化性能相似且价态多变, 其分离提纯一直是研究的热点与重点。当前, PGMs 分离提纯主要方法包括化学沉淀法、溶剂萃取法、离子液体萃取法和其他方法。化学沉淀法主要利用 PGMs 化合物之间溶解度的差异, 通过化学沉淀或溶解选择性分离 PGMs, 存在周期长、选择性低、成本高、回收率低、污染严重等问题^[2]。溶剂萃取即通过两种互不相溶的溶剂进行目标离子的转移、分离, 因周期短、成本低、可连续操作、选择性较好、易于工业化生产等优势, 受到人们的广泛关注, 逐渐成为 PGMs 分离提纯的主要方法^[3]。离子液体具有低挥发、高稳定性、溶解性好的特点, 被称为“绿色溶剂”, 因其优异的理化性质而成为 PGMs 分离的研究热点。

随着 PGMs 物料日益复杂和环保要求的不断提高, 绿色、高选择性成为 PGMs 分离提纯的关键, 对萃取剂和萃取技术要求也逐渐提高。为此, 本文全面综述了溶剂萃取、离子液体萃取等技术分离 PGMs 的进展及最新研究成果, 重点介绍了近年国内外合成的新型萃取剂、萃取方法及离子液体在 PGMs 分离提纯方面的应用, 为今后 PGMs 的分离提供信的研究思路和技术支撑。

1 有机溶剂萃取

溶剂萃取, 也称为液液萃取, 是一种将 PGMs 离子从浸出液转移到有机相的过程, 从而实现与浸出液中其他金属离子分离。PGMs 的 d 电子层未被充满, 因此具有较强的络合能力, 可以形成多种络合物, 并具有多种价态。PGMs 易与各种亲核试剂(配体)形成配位配合物, 这些配合物比碱性过渡金属的同类配合物结合更强, 因为 4 d 和 5 d 轨道在空间上比 3 d 轨道大, 并且在与配体成键时产生更好的轨道重叠。在热力学方面, 处于正常氧化的 PGMs 倾向于与含有较重的供体原子的配体形成最稳定的配合物^[4]。

因此, 可以根据络合物的价态和稳定性将它们彼此分离, 用溶剂萃取法从含有大量贱金属的环境中富集或提取 PGMs。萃取机理包括离子缔合机理和配位机理。在盐酸介质中, 离子缔合机理中氯配阴离子进入有机相后结构不发生变化, 因此其萃取速率快、反萃容易; 而配位机理是萃取剂分子进入 PGMs 配离子内界, 形成疏水性的中性配合物, 导致萃取速率慢、反萃困难^[5]。

1.1 钯的萃取

用于萃钯的萃取剂有很多种, 常用的为硫醚类^[6-8]、亚砷类^[9-10]、羟基肟、酮肟类^[11-12]、胺类^[13]、有机膦萃取剂^[14]等。

1.1.1 传统萃取剂

硫醚类萃取剂作为 Pd 的特效萃取剂, 能够选择性萃取 Pd, 其萃取性能与萃取剂碳链结构和长度有关^[15]。硫醚中硫的亲核能力是非常有限的, 在盐酸溶液中, 二正辛基硫醚(DOS)对 Pd(II)的萃取非常有效是因为硫醚对 Pd 可直接通过原子配位形成稳定的 Pd-S 键和结构为 PdCl₂·DOS 形式的萃合物, 萃取过程见反应(1)。张维霖等^[6]选用 DOS 作萃取剂, 二甲苯作稀释剂, 从含 Pt、Pd 溶液中选择性萃取 Pd, 萃取率达 99.99%, 最后用氢氧化铵经四级反萃, Pd 反萃率约 99.9%。余建民等^[8]以二异戊基硫醚(S201)为萃取剂, 从含 Pt、Pd 萃金余液中萃 Pd。通过调整 Pt 和 Pd 价态、改变有机相组成等方法, 得到优化的工艺条件: 有机相 30% S201 + 10% 芳烃-正十二烷、水相 Pd 浓度 8.33 g/L、H⁺ 浓度 1.65 mol/L、O/A = 1、三级萃取、萃取时间 5 min, Pd 萃取率为 99.99%。



(1)

亚砷萃取剂是软碱配体, 被认为对软路易斯酸金属如 Pd、Pt、Au 和 Ag 具有很强的亲和力。亚砷中含有 S 和 O 原子, 可以通过 S 或 O 原子与贵金属离子配位。亚砷萃 Pd(II)的机理随条件变化不同, 当 HCl < 0.1 mol/L, 主要是配位萃 Pd(II), 存在亚砷硫与亚砷氧两种配位形式; 当 HCl = 1.0 ~ 2.0 mol/L, 配位与酸性缔合两种萃 Pd(II)机理共存^[16]。PAN^[17]以煤油稀释的二丁基亚砷(DBSO)为溶剂, 研究了 Pd(II)和 Pt(IV)在盐酸溶液中的萃取分离性能。在较低浓度的盐酸溶液中, 较低浓度的 DBSO 对 Pd(II)的萃取效果较好。优化条件如下: 0.6 ~ 1.2 mol/L 二丁基亚砷、O/A = 0.6 ~ 1.0、1.0 ~ 1.5 mol/L H⁺、萃取时间 5 min, Pd(II)和

Pt(IV)分离系数为 2.7×10^4 , 萃取率为 99.2%。

目前大多数研究集中在直链亚砷、环状亚砷和对称亚砷的萃取能力方面, 不对称亚砷萃 Pd 的研究还很少报道。陈柱慧等^[10]研究了不对称亚砷丁硫胺酸亚砷胺(BSO)萃取 Pd 的性能和机理, 结果表明: 待萃液 Pd(II)浓度为 1.0 g/L, 0.1 mol/L HCl, 用 0.3 mol/L BSO-煤油按 O/A=1 混合萃取 Pd(II), 经过 5 min 振荡, 萃取率可达 99.8%。在低酸度($H^+ \leq 0.3$ mol/L)下, 主要以中性溶剂络合机理萃取 Pd, 萃合物组成为 $[PdCl_2 \cdot 2BSO](O)$; 在高酸度($1.0 \leq H^+ \leq 4.0$ mol/L)下, 以离子缔合机理萃取 Pd, 萃合物组成可能为 $[H^+ \cdot hH_2O \cdot (BSO)_2]_2 \cdot [PdCl_4]^- (O)$ 。

脲类萃取剂属于螯合萃取剂, 其官能团 C=N 键能够与 Pd 氯配离子生成双配位化合物。雷日华^[18]用 β -羟基脲(N510)常温萃取 Pd(II), 控制 O/A=1, 振荡混相 10 min, 用 0.1 mol/L NaOH 溶液调节水相 pH, 考察 pH 对 Pd(II)萃取率的影响。当 pH=4 时, Pd 的单级萃取率达 80%, 其萃取反应见反应式(2)^[19]。NGUYEN 等^[20]提出了一种溶剂萃取法从浓盐酸溶液中完全分离 Pd(II)、Pt(IV)、Ir(IV)和 Rh(III)的新工艺。在 1~6 mol/L HCl 范围内, 用 5,8-二乙基-7-羟基-十二烷-6-脲(LIX63)萃取 Pd(II), 反应如式(3)所示。萃取条件为: 0.02 mol/L LIX63+1.3 mol/L 磷酸三丁酯(TBP)溶解于煤油中、6 mol/L HCl、O/A=1, Pd 萃取率为 99.9%。



胺类萃取剂对 Pd 的萃取主要是阴离子交换和离子缔合机理。冯彦琳等^[13]研究了辛烷基叔胺(N7301)在盐酸和氯化物体系中萃 Pd(II)的性能, 结果表明: N7301 的浓度为 4 mmol/L, pH=1 的条件下 Pd 萃取率达 98%以上。GIRIDHAR 等^[21]研究了辛甲基氯化铵(TOMAC)和硝酸三辛甲基(TOMAN)对 Pd(II)的萃取效果, TOMAN 中 Pd(II)含量随硝酸浓度的增加而增加, 并在

1.0 mol/L 硝酸时达到最大。然而, TOMAC 中 Pd(II)含量随着 HNO₃浓度的增加而持续下降, 大量的水和 HNO₃也与 Pd(II)共同萃取到有机相中。胺类萃取剂对 Pd 的选择性高, 萃取动力学快, 但反萃困难, 难以循环利用。

有机膦萃取剂主要与 Pd(II)离子螯合或配位, 将 Pd(II)从水相中萃取出来。此类萃取剂一般包括中性、酸性和双配位磷三种。TRUONG 等^[22]对比了磷类萃取剂二异辛基二硫代次膦酸(Cyanex301)和脲类萃取剂 LIX63 对 Pd(II)的萃取性能, 研究结果表明, Cyanex301 在高酸度(9 mol/L HCl)下的萃取率明显优于 LIX63。负载 Pd(II)与未负载 Pd(II)的 Cyanex301 红外光谱表明, Cyanex301 中 Pd(II)配合物与 P=S 键之间的强烈相互作用导致 Pd(II)反萃困难。ZHIDKOVA 等^[23]基于 Cyanex301 二元萃取剂从氯化物溶液中萃取 Pd(II), 萃取产物的分布系数和光谱表明, 在接近饱和的条件下, 萃取过程中在有机相中形成了 $(R_4N)[Pd_2Cl_4A]$ 络合物。随着二元萃取剂或二烷基二硫代次膦酸的浓度增加, 在有机相中形成二(2,4,4-三甲基戊基)二硫代次膦酸盐钡。由于含磷萃取剂选择性差且反萃困难, 因此含磷萃取剂不适宜 Pd 的萃取。传统 Pd 萃取剂优缺点对比如表 1 所示。

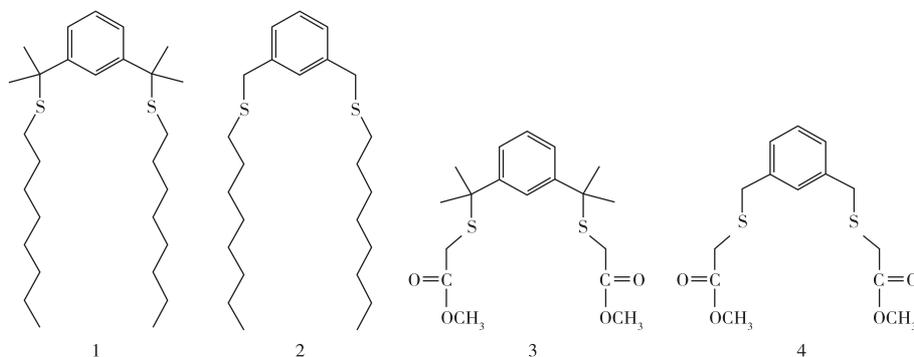
1.1.2 新型萃取剂

由于传统萃取剂存在萃取动力学慢、臭味重、反萃难、不易再生、萃取条件严苛等问题, 为了从溶液中更高效地对 Pd 进行选择性的萃取, 研究人员一直在不断地设计、合成用于 Pd 萃取分离的新型萃取剂。RAJIV 等^[28]合成了 4 种含有双原子官能团的新型 SCS 钳型萃取剂(如图 1 所示), 并在 HCl 和 HNO₃ 介质中研究了它们在煤油中对 Pd(II)的萃取行为。试验结果表明, 萃取剂 1 和 2 在 0.1~8.0 mol/L 的 HCl 或 HNO₃, 以及 HCl 与 HNO₃ 混合介质中均表现出良好的萃取率(98.0%~99.9%)。萃取剂的承载能力为 1.06 g/L, 是癸二酸二异辛酯(DOS)的两倍。经过 5 次萃取和反萃后, Pd(II)回收率 > 99%。

表1 传统Pd萃取剂优缺点对比

Table 1 Comparison of advantages and disadvantages of traditional Pd extractants

萃取剂	萃取工艺	Pd萃取率/%	优缺点
二正辛基硫醚(DOS) ^[6]	有机相 1 mol/L DOS(二甲苯溶剂),水相 0.1 mol/L HCl	>99.99	
二异戊基硫醚(S201) ^[8]	有机相 30% S201+10%芳烃+正十二烷,水相 Pd=8.33 g/L, H ⁺ =1.65 mol/L, O/A=1, 三级萃取, t=5 min	99.99	萃取率高、萃取速度较快、抗氧化能力强。但萃取动力学慢、臭味重、反萃难、操作容量低
糠基乙基硫醚 ^[24]	糠基乙基硫醚浓度 8%, O/A=1, H ⁺ =1 mol/L, t=1 min	92.2	
二丁基亚砷(DBSO) ^[17]	O/A=0.6~1, H ⁺ =10~1.5 mol/L, t=5 min	99.2	
丁基苯并噻唑亚砷(M)与MSO ^[25]	M与MSO均为15%,煤油稀释, O/A=1, t=15 min	99.3	来源广、价格便宜、毒性小、性能稳定、萃取速度快、萃取容量大、无臭味。但萃取动力学慢、萃取剂稳定性差、有机相再生难
丁硫胺酸亚砷胺(BSO) ^[10]	Pd(II)=1.0 g/L, HCl=0.1 mol/L, 0.3 mol/L BSO-煤油按相比 1:1 混合, t=5 min	99.8	
β -羟基肟(N510) ^[18]	O/A=1, 振荡混相 10 min, pH=4	80	
丁二酮肟 ^[26]	反应温度 70 °C, pH=1, O/A=1, 混相时间 5 min	98.5	
5,8-二乙基-7-羟基-十二烷-6-肟(LIX63) ^[20]	有机相 0.02 mol/L LIX 63+1.3 mol/L TBP 溶于煤油, 6 mol/L HCl, O/A=1	99.9	萃取性能良好、易反萃、萃取易达到平衡、选择性好。但萃取动力学慢
2-羟基-5-壬基苯乙酮肟(LIX84) ^[27]	0.015 mol/L LIX84I 溶于正十二烷, Pd=0.15 g/L, A/O=1, pH=3	97	
三辛烷基叔胺(N7301) ^[13]	4 mmol/L N7301, pH=1	>98	对Pd的选择性高,萃取动力学快。但反萃困难、难以循环利用
Cyanex301 ^[22]	1~9 mol/L HCl, 0.01 mol/L Cyanex301(煤油溶剂), O/A=1	100	萃取率高。但价格偏高、萃取时间长、酸度敏感、反萃难

图1 Gandhi等合成的4类萃取剂^[28]Fig. 1 Gandhi et al. synthesized 4 kinds of extractants^[28]

为解决有机膦萃取剂萃取动力学缓慢、对水相pH要求苛刻的问题。YAMADA等^[29]合成了一种新型硫代磷酸酯萃取剂1,3-双(二乙氧基硫代氧基)苯,并测试其在HCl和HNO₃介质中萃取Pd(II)的能力。研究表明,此新型萃取剂对Pd(II)具有高萃取率、高循环性和高选择性。在0.1~8.0 mol/L HCl中,萃取率为90.0%~99.8%;在0.1~8.0 mol/L HNO₃中,其萃取率为99.8%。该萃取剂在HCl/HNO₃溶液中非常稳定,经过5次循环后,萃取剂可以通过0.1 mol/L 硫脲和0.1 mol/L

HCl混合液反萃。TORREJOS等^[30]研究了一种新型烷基化双氧杂双冠醚衍生物萃取剂的稳定性、萃取效率和分离能力,用于从废催化剂浸出液中分离Pt和Pd。试验结果表明:新型萃取剂在0.1~6 mol/L HCl中稳定性良好,萃取剂对Pd的萃取效率为99.5%,分离系数 $\beta_{Pd/Pt}=10^5$,在2 mol/L HCl的溶液中,该萃取剂对Pd的选择性最高。

羰基之间额外的碳原子的存在导致N,N',N'-四取代琥珀酰胺分子比相应的丙二胺更大,因此理论上更适合“容纳”大尺寸的PGMs。COSTA

等^[31]研究了 N,N'-二甲基-N,N'-二环己基琥珀酰胺(DMDCHSA)作为新型萃取剂对 Pd(II) 萃取分离的潜力,考察了萃取剂浓度、盐酸浓度、稀释剂浓度等参数对 Pd(II) 萃取效果的影响,结果表明:DMDCHSA 具有较快的萃取动力学,两相接触 30 s 即可萃取 70% 的 Pd(II);随着盐酸浓度的增加,DMDCHSA 对 Pd(II) 的萃取能力增强;当盐酸浓度为 8 mol/L 时,Pd(II) 的萃取率大于 80%。用氯化钠溶液可以将 Pd(II) 反萃进入水相,从而实现 DMDCHSA 在不损失萃取能力的情况下重复多次利用。

1.2 铂的萃取

1.2.1 传统萃取剂

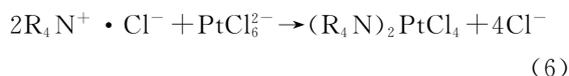
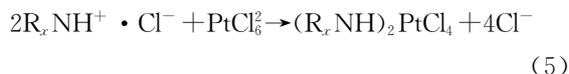
Pt 在溶液中形成的配合物通常较为稳定,主要以 PtCl_6^{2-} 的形式存在,由于其热力学稳定,动力学反应惰性大,不能用配体交换法萃取。 PtCl_6^{2-} 电荷密度低,易被质子化的萃取剂以离子对机理对其进行萃取。目前,常用的萃取剂有磷类^[32]、胺类^[33]、亚砷类^[34-35]等。含磷类萃取剂的萃取机理主要是溶剂化作用,即水相 H^+ 与萃取剂生成溶剂化阳离子,磷酸基的氧原子与 PtCl_6^{2-} 形成配位键从而进入有机相。磷酸三丁酯(TBP)可以萃取 Au(III)、Pd(II)、Pt(VI)、Fe(III)、Sb(III)等,在萃 Pt(VI) 前须预先除杂。Acton 精炼厂用 TBP 分离了 Au、Pd 萃余液中的 Pt,用体积分数 40% TBP 的 1,2,3-三氯丙烷有机溶剂进行三级逆流萃取,有机相用 HCl 洗涤,经反萃、煅烧后得到 99.99% Pt^[36]。陈景等^[37]研究了磷酸三丁酯(TBP)及烷基氧化膦(TAPO)对 PGMs 萃取的性能,结果表明 TAPO 的萃取能力高于 TBP。根据萃取结果探究了萃取机理,从热力学角度推导了表述萃取过程能量变化的公式(式 4),认为萃取时的能量变化主要包括氢离子的转移能、络阴离子的转移能,以及正负离子在有机相中的配位能三个方面,该公式可以解释 TAPO 具有更高萃取能力的原因。

$$\Delta E_{\text{萃取}} = -\Delta E_{\text{H}} + \frac{(z_i e)^2}{2r_i} \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) - 2 \frac{z_i z_{\text{H}} e^2}{\epsilon_0 l} \quad (4)$$

式中, r_i 为络阴离子半径; $z_i e$ 为络阴离子电荷;

ϵ_0 为有机相介电常数; ϵ_w 为水相介电常数; l 为正负离子对 H^+ 于络阴离子电荷重心间的距离; $z_{\text{H}} e$ 为 H^+ 电荷。

胺类萃取剂中伯胺、仲胺、叔胺、季胺盐均可萃取 Pt(VI),萃取能力大小顺序依次为:季胺>叔胺>仲胺>伯胺,但对 Pt(VI) 的选择性则与上述顺序相反。伯胺和仲胺萃取 Pt 是配位取代机理,如反应式(5);叔胺萃取 Pt 为离子缔合机理,如反应式(6)。罗凤兰等^[38]用 N-正丁基异辛酰胺(BiOA)作为萃取剂,研究对 Pt 废料电解液中 Pt 的萃取性能。当酸度为 4 mol/L、萃取剂浓度 2 mol/L,相改善剂 TBP 加入量为 3% (体积分数),Pt 萃取率大于 99.5%。白向林等^[39]研究了单一 TBP、三正辛胺(TOA)以及混合体系对 Pt 的萃取行为。结果表明:对于贱金属含量较高的溶液,100% TBP 对 Pt 的萃取率仅有 80.9%,单一 TOA 在高浓度 Pt 下的萃取率接近 100%,但 Rh 的共萃率最高可达到 82.86%。而 95% TBP-5% TOA 的混合体系在 0.5 mol/L HCl, O/A=1 的条件下,Pt 的萃取率达 99.9% 以上,Rh 共萃率仅为 0.2%。



亚砷分子在高酸度下易质子化,以离子对机理萃取 Pt(VI)。张永柱等^[35]研究了亚砷类萃取剂 DOSO 对 Pt(VI) 的萃取行为及机理,结果表明,DOSO 在 2~7 mol/L HCl 溶液中 Pt 配位离子以配位取代的机理发生反应,在 0.1~2 mol/L HCl 溶液中 DOSO 难以与非水合 Pt 配离子发生取代反应。陈柱慧^[34]研究了不对称亚砷(BSO)对 Pt 的萃取性能。结果表明,在 4 mol/L HCl 介质中,BSO 浓度 0.5 mol/L,相比 1:1 的条件下萃取 Pt(IV),萃取率可达 99.5% 以上。红外光谱分析表明:在 1~5 mol/L HCl 范围内,BSO 萃取 Pt(IV) 的机理为酸性离子缔合萃取,萃合物组成可能为 $[2(\text{BSOH}^+)] \cdot [\text{PtCl}_6^{2-}] \cdot [\text{BSO} \cdot \text{HCl}] \cdot [2\text{BSO}]_{(\text{O})}$ 。传统 Pt 萃取剂优缺点对比如表 2 所示。

表2 传统Pt萃取剂优缺点对比

Table 2 Comparison of advantages and disadvantages of traditional Pt extractants

萃取剂	萃取工艺	Pt 萃取率/%	优、缺点
TBP ^[40]	4 mol/L HCl, 100% TBP, O/A=1	99.2	
TBP+TOA ^[39]	95% TBP-5% TOA, 0.5 mol/L HCl, O/A=1	>99.9	
苯基硫脲(PTU)+TBP ^[41]	0.4% PTU-6 mol/L HCl, 1 mol/L TBP-乙酸乙酯, $t=1$ min	>98.5	分离效率高、回收率高、成本低、生产规模可大可小、油相可循环利用。但反萃率低、工序多、工艺连接性差
三辛基氧化膦(TOPO) ^[42]	10 mmol/L TOPO 溶于甲苯, 10 mmol/L SnCl ₂ , 6 mol/L HCl	98	
N-正丁基异辛酰胺(BiOA) ^[38]	4 mol/L H ⁺ , 2 mol/L 萃取剂, TBP 3%, O/A=1	99.5	
叔胺(N235) ^[43]	20% N235-C ₁₂ H ₂₆ 有机相, 1~8 mol/L	99.9	可用于高 pH 溶液萃取, 萃取速度快。
三异辛基胺(Alamine 308) ^[44]	0.01 mol/L Alamine 308, 1.0 mol/L HCl	98	但反萃难、贱金属共萃、易形成第三相
Aliquat 336 ^[45]	15% Aliquat 336 溶于煤油, 0.5~0.7 g/L Pt, O/A=1	99.9	
不对称亚砷(BSO) ^[34]	4 mol/L HCl, 0.5 mol/L BOS-煤油, O/A=1, $t=5$ min	99.55	
二正己基亚砷 ^[46]	6.1 mol/L HCl, 0.09 mol/L 二正己基亚砷溶于二甲苯	99	无腐蚀、毒性小、萃取温度低、萃取工艺简单、溶剂可回收。但选择性差、贱金属共萃
二丁基亚砷(DBSO) ^[17]	0.6~1.2 mol/L DBSO, 1.0~1.5 mol/L H ⁺ , O/A=0.6~1.0, $t=5$ min	91.7	
二烷基亚砷(MSO) ^[47]	1~3 mol/L HCl, 30% MSO-煤油, 3级逆流萃取	98.08	

1.2.2 新型萃取剂

相较于传统的单一萃取剂, 研究人员通过协同萃取及合成新的萃取剂来提升 Pt 的萃取效果。SULAIMAN 等^[48]利用 TBP 和二(2,4,4-三甲基戊基)单硫代膦酸(Cyanex302)的协同效应提高了水溶液中 Pt(IV)的萃取率。试验研究了单一萃取剂及其组成混合物对协同效应的影响。结果表明: 在1个小时内, 0.1 mol/L Cyanex302 和 0.1 mol/L TBP 对 Pt(IV)的萃取效率分别为 10% 和 0.5%。而当使用 0.05 mol/L Cyanex302 和 TBP 混合时, 在最高分配比($D=4.08$)和增效因子($Rf=2.22$)的条件下, Pt(IV)的萃取率可达 80%。因此, TBP 与 Cyanex302 可以协同萃取提高 Pt(IV)萃取率。

含有酰胺的叔胺萃取 PtCl₆²⁻的选择性高, 然而这种萃取剂的制备复杂, 需要多个合成步骤。UEDA 等^[49]制备了一种 N,N'-二烷基取代尿素衍生物—1-丁基-3-(2-乙基己基)脲(L), 并研究了其在 HCl 溶液中对 PtCl₆²⁻的萃取性能。试验结果表明, L 在 0.01~10 mol/L HCl 溶液中对 Pt(IV)和 Pd(II)有较高的萃取能力。其中, Pt(IV)通过库仑相互作用、氢键及与水分子的交换作用被 L 从 HCl 溶液中萃取。在 0.3~1.0 mol/L HCl 溶液中, L 可以有效地从 Rh(III)、Ir(III)、Fe(III)、Cu(II)、Ni(II)、Co(II)、Zn(II)和 Pb(II)中提取和分离 Pt(IV)和 Pd(II)。

胺类萃取剂在萃取 Pt(IV)时会与贱金属共萃,

MAEDA 等^[50]探究了一种新型萃取剂 N-2-乙基己基-双(N-2-乙基己基-乙酰胺)胺(EHBAA)在盐酸溶液中对 Pt(IV)与 Fe(III)的分离性能, 并与传统萃取剂三正辛胺(TOA)进行了比较。试验结果表明, EHBAA 在含有 Fe(III)的 HCl 溶液中对 Pt(IV)具有良好的选择性, 萃取率显著高于 TOA 在 0.2~8 mol/L HCl 溶液中的表现。0.05 mol/L EHBAA 的负载能力约为 9.2 g/L, 并形成了一个离子对配合物 $[PtCl_6] \cdot (EHBA \cdot H)_2$ 。

为解决胺类萃取剂反萃难的问题, COSTA 等^[51]首次合成了两种丁二酰胺分子: N,N'-二甲基丁二酰胺(DMDCHSA)和 N,N'-二甲基-N,N'-二苯基丁二酰胺(DMDPHSA), 并研究了其从氯化物溶液中萃取 Pt(IV)的性能。结果表明: DMDCHSA 能够从 4 mol/L 或更高浓度的盐酸中萃取 95% 以上的 Pt(IV), DMDPHSA 可从 6 mol/L 和 8 mol/L HCl 溶液中萃取 80% 和 92% 的 Pt(IV)。通过氯化钠溶液可从 DMDCHSA 中反萃 93% Pt(IV), 从 DMDPHSA 中反萃 60% Pt(IV)。

1.3 铑和铱的萃取

Rh 在溶液中的稳定氧化态为 Rh³⁺, 在水溶液中常以 RhCl₆³⁻的形式存在。Ir 在酸性溶液中常以 IrCl₆³⁻、IrCl₆²⁻八面体构型存在。IrCl₆³⁻与 RhCl₆³⁻性质极其相似, 且随溶液氯离子浓度、酸度等变化发生水合或羟合作用, 很难保持稳定的价态。因此, Rh 和 Ir 的分离是一直科研工作者们有待攻克的

难题。

当前工业生产中常用的萃取剂包括中性含磷类、胺类、螯合萃取剂等,例如:磷酸三丁酯、三辛基氧磷等一种或几种萃取剂进行萃取,其工序复杂、流程长、萃取效率低。目前的研究主要通过开发新的萃取方式及新的萃取剂来提高萃取效率。马亮帮等^[52]利用氯化亚锡活化 Rh 成为配阴离子,通过活化一萃取法提高 Rh 的萃取率,研究了以乙酸乙酯为稀释剂,三正辛基氧化膦(TOPO)为萃取剂,选择性分离 Rh(III)和 Ir(IV)的性能。在相比为 1:1、 $n(\text{Sn})/n(\text{Ir})(n(\text{Sn})/n(\text{Rh}))=4,3$ mol/L HCl 条件下,对不同浓度 Rh、Ir 的料液进行萃取,Rh 萃取率达到 98%以上,反萃结果及萃合物红外光谱均表明通过活化一溶剂萃取分离 Rh、Ir 可以得到很好的分离效果。

CARRICK 等^[53]通过协同混合萃取法有效分离 Rh 和 Ir,研究了用伯胺(2-乙基己基胺, L^A)与伯酰胺(3,5,5-三甲基己酰胺, L^1)协同混合萃取溶液中 Rh 的方法,并探讨了对 Rh 的萃取机理。结果表明,混合物可以通过适应水溶液中 Rh 的配合形态来最大限度地萃取 Rh,萃取率超过 80%。但对金属 Ir 仍具有部分选择性。酰胺 L^1 直接与金属的结合能力使得对具有高水合焓的 RhCl_6^{3-} 萃取不再困难,可能是由于酰胺取代了水化水,增强了其萃取能力。虽然与其他 PGMs 相比,协同混合物对 Rh 没有特别的选择性,但 L^1 和 L^A 的简单混合与实现类似萃取水平的更复杂分子相比具有显著优势。

ZAKUSILOVA 等^[54]研究了用基于季铵盐的疏水共晶溶剂(氯化四庚胺和癸酸)从 Rh(III)和 Ir(IV)混合溶液中选择性萃取 Ir(IV)的方法。结果表明:在 0.4 mol/L HCl 下,最高的 Ir(IV)/Rh(III)分离因子为 20。还研究了振荡时间、水相与有机相的

体积比、盐酸浓度和水相中初始金属浓度对 Ir(IV)和 Rh(III)萃取行为的影响,并应用紫外-可见光谱揭示 $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ 复合物是 Ir(IV)萃取的主要产物。

MATSUMIYA 等^[55]用三乙基-n-戊基膦双(三氟甲基磺酰)酰胺 ($[\text{P}_{2225}][\text{NTf}_2]$)萃取剂研究了 Ir(IV)在基于膦离子液体(ILS)系统中的萃取行为和 Ir(IV)电沉积过程中的电化学行为。结果表明:ILS 在萃取过程中用作稀释剂,在随后的电沉积过程中充当电化学稳定介质,使用 A336/ $[\text{P}_{2225}][\text{NTf}_2]$ 系统可实现对 Ir(IV)连续萃取,萃取率最高为 91.7%。基于伏安法分析表明,Ir(IV)通过形成 Ir(III)为中间产物,分两步被还原成 Ir。在 ILS 中直接从 Ir 络合物中电沉积 Ir 金属,用 XPS 表征后发现 Ir(IV)可以通过电沉积以金属状态从基于膦的 ILS 中分离。

上述研究尚处于开发阶段,与现阶段工业生产的方法相比仍具有一定差距,但活化一萃取、协同萃取等技术优势决定了其作为今后萃取分离 Rh 的研究重点。

1.4 钨和钽的萃取

Os 因其耐磨、耐腐蚀等特性广泛地应用在医疗、机械制造领域等。Ru 具有优异的催化活性、良好的导热及导电性、抗酸碱腐蚀行、抗氧化性,被广泛应用于电子信息、医药、电化学等领域^[56]。我国 Ru、Os 资源极其匮乏,因此对 Ru、Os 二次资源的回收、分离提纯具有重要的意义。

Ru 和 Os 为同族元素,物理化学性质非常相似,在酸/碱性溶液中具有多种氧化态,可形成不同的配合物。为避免 Os 和 Ru 在富集及分离提出过程中的损失,通常将 Os、Ru 氧化为易挥发的 OsO_4 、 RuO_4 ,用蒸馏法进行回收;萃取法回收 Os、Ru 的应用较少,常用来萃取 Os 和 Ru 的萃取剂如表 3 所示。

表 3 不同萃取剂对 Ru、Os 的萃取效果^[57]

Table 3 Extraction effects of different extractants on Ru and Os^[57]

萃取剂	目标元素	回收率/%
三烷基胺 (Alamine336)	Ru	81.5~96.1
1,10-菲罗啉	Ru, Os	98.7~102.5
(2-甲氧基苯基)硫脲 (OMePT)	Ru, Os, Pt	>99(Ru)
N, N'-Dimethy-N, N'-Dicyclohexylmalonamide (DMDCHMA)	Ru	>90
Alamine336、甲基三辛基氯化铵 (Aliquat336)+ 十二烷基苯基-甲基-β-二酮 (LIX54)	Ru	93
硝酸铯铵 (ACN)	Ru	80~90
Cyanex923	Ru, Ir	99(Ru)
膦酸离子液体 (IL 101 和 IL 104)	Ru	>70
5-Br-PADAP 乙醇	Ru	100
叔胺	Ru	>90
二-(2-乙基己基)磷酸 (HDEHP)	Ru, Ir, Rh	40.8(Ru)
N-异丙基丙烯酰胺	Ru	<50
Cyanex921	Ru, Os, Ir	98.29(Ru)

AHN等^[58]采用萃取法从硬质金属的溶液中回收Ru,对比了三辛基甲基氯化铵(Aliquat 336)与三正辛胺(Alamine 300)在盐酸中从含有Ru、Co混合溶液中回收金属Ru的效果。在HCl浓度3 mol/L条件下Aliquat 336和Alamine 300只萃取Ru(III),当HCl浓度大于7 mol/L时,Ru(III)和Co(II)被共同萃取,且Aliquat 336萃取率高于Alamine 300。

一些非极性溶液,如四氯化碳、氯仿等,可从氧化性溶液中萃取OsO₄、RuO₄,是分析化学中用来测定Os和Ru常用方法。RICHARDS等^[59]利用Ru被氧化为RuO₄后很容易被萃取到非极性溶剂中这一性质,研究了一种从萃余液中萃取Ru的方法。通过加入高碘酸盐将溶液中的Ru氧化成RuO₄并吸附到松散交联聚合物微球(吸水珠)中。加入4-庚酮(IBH20)后,99.2%的Ru在接触后两分钟内被解吸,从而选择性地从硝酸溶液中萃取Ru。

相比于工业生产常用的蒸馏法,Os、Ru的萃取更为复杂,产生废水量大,且部分萃取剂毒性较大,开发更加绿色高效的萃取分离技术是Os、Ru分离的重点。

2 离子液体萃取

离子液体(ILS)是指含有不对称阳离子和有机/无机阴离子的盐类化合物,通过改变阳离子和阴离子的组合种类可以调节离子液体的熔点,其熔点一般不超过100℃。离子液体被认为是设计溶剂,拥有巨大的发展潜力^[60]。离子液体的阴离子和阳离子可以进行多种组合,在阳离子、阴离子中添加特定的官能团可以增加其对特定元素的选择性。阴离子组成通常包括:卤化盐类,如Cl⁻、Br⁻、I⁻等;非卤化盐类,如双三氟甲磺酰亚胺、PO₄⁻、PF₆⁻、BF₄⁻、CF₃COO⁻等。阳离子包括:咪唑类、吡啶类、季铵类、季磷类等^[61]。

WU等^[62]合成了一种含氨基类疏水性离子液体([DiOcAPmim][NTf₂]),探究了ILS在不同接触时间、硝酸浓度、温度和共存金属离子硝酸水溶液中对Pd(II)、Ru(III)、Rh(III)萃取行为的影响。[DiOcAPmim][NTf₂]对Pd(II)有较好的选择性,当HNO₃<1 mol/L时,Pd(II)、Ru(III)、Rh(III)的萃取率均在80%以上。当HNO₃为2 mol/L时,所有的萃取率都降低,且顺序为Pd(II)>Ru(III)>Rh(III)。当HNO₃>2 mol/L时,萃取性能逐渐恢复。温度对Pd(II)的萃取性能影响不大。

CIESZYNSKA等^[63-64]研究了新型哌啶萃取剂

萃取PGMs的方法,N-十二烷基哌啶([PIP12]Cl)、N-十四烷基哌啶([PIP14]Cl)和N-十六烷基哌啶([PIP16]Cl)对Pd(II)的萃取率为95%~96%,N-癸基哌啶([PIP10]Cl)仅为60%。并深入研究了离子液体[PIP16]Cl对Pd(II)的萃取行为后,证实萃取过程遵循阴离子交换机理。当盐酸浓度为0.1 mol/L时,萃取剂[PIP16]Cl从甲苯中可有效萃取Pd(II),萃取率接近100%。[PIP16]Cl对Pd(II)的选择性优于Rh(III)、Fe(III)、Al(III)、Cu(II)和Pb(II)。用0.5 mol/L氨水和0.1 mol/L硫脲可从0.1~1 mol/L盐酸萃取液中100%反萃Pd(II)。

FIRMANSYAH等^[65]研究了膦基离子液体5-三辛基十二烷基氯化膦(P_{8.8.8.12}Cl)对于Pd(II)和Rh(III)的萃取行为。研究表明:P_{8.8.8.12}Cl可以在任何HCl浓度下萃取Pd(II),配合硫脲在低酸浓度的条件下回收Pd(II),萃取率为99%,在1 mol/L HCl浓度下Rh(III)的萃取率为80%。通过调整溶液的pH可以实现Pd(II)和Rh(III)的选择性分离。

为了进一步提高ILS对PGMs的萃取效果,宋飞跃等^[66]研究了不同官能团的咪唑类离子液体与磷酸钾形成的双水相体系,在不加入其他萃取剂的情况下对Pd(II)萃取能力。尽管萃取率分别提高了11.57%和34.26%,但与不含官能团的离子液体相比,支链上嵌入氨基和膦基的离子液体成相能力较低。当含膦基的离子液体浓度和磷酸钾浓度分别为5.00%和39.55%时,离子液体双水相体系对Pd(II)的萃取率可达100%。

离子液体作为绿色溶剂,在PGMs萃取分离方面具有广阔的应用前景,但离子液体对PGMs高效萃取尚处于初级研究阶段,其制备工艺复杂,成本较高,限制了其大规模的工业化应用。因此,开发更高产率、低成本的离子液体是PGMs萃取分离技术可持续发展必经之路。

3 发展趋势

有机溶剂萃取技术具有操作简单、成本低廉、处理规模大等优点,通过多次萃取和反萃可以实现铂族金属的分级回收。然而在工业分离过程中使用的有机溶剂往往具有毒性、易燃性和易挥发性。作为形成PM_{2.5}和O₃等二次污染物的重要前驱体,挥发性有机化合物还会进一步引发灰霾、光化学烟雾等多种大气环境污染问题。直接排放的有机废液也会

通过渗透、扩散等方式污染土壤和地下水。高浓度的有机污染物会对生物感官、呼吸道及皮肤等部位产生刺激,损害中枢神经,甚至引发癌变。离子液体极大地改善了环境污染和操作安全的问题,在回收率和选择性方面也有所提升。此外,由于本身具有极强的导电性,萃取后的离子液体可以直接采用电沉积的方式回收 PGMs。

然而离子液体的工业应用仍处于起步阶段,在其推广之前仍面临诸多挑战:1)离子液体由于制备工艺复杂,导致高成本问题仍是其主要缺点,研究重点应该放在降低成本上,以使其与传统萃取剂相比更具竞争力;2)萃取过程中离子液体阴离子容易进入水相而损失掉,依据铂族金属-离子液体化合物的组成,理论上萃取一个铂族金属离子会损失 1~4 个离子液体阴离子;3)离子液体通常比常规有机溶剂更黏稠,这进一步加重了溶剂再生和循环使用的难度,高黏度也影响传质速率,导致萃取动力学性质不佳。

从萃取工艺的角度来看,传统 PGMs 萃取分离过程中需要通过反复调整溶液 pH,控制 PGMs 与萃取剂的络合作用差异,操作非常繁琐。由于铂族金属价格波动大,待处理的 PGMs 物料的积压会带来市场风险。因此过程简单、分离速率快的方法能占据先机,进一步合理的完善设备、优化设备操作,对于节省投资、减少能耗、降低成本和提高经济效益意义重大。

4 结论与展望

PGMs 的分离提纯是公认的难题,因为它们具有相似的原子结构和化学性质。d 电子层结构赋予了 PGMs 高电负性和极化特性,从而导致 PGMs 易形成多价络合物。PGMs 的分离提纯是根据各金属间热力学稳定性和动力学惰性的差异来实现的。综述了传统有机溶剂萃取和离子液体萃取两种技术萃取 PGMs 的现状,总结了两种萃取技术对铂族金属的应用成果,综合比较了溶剂萃取、离子液体萃取技术的优缺点,为后续 PGMs 的分离提供了研究思路。

1)溶剂萃取技术的工艺简单、流程短、回收率较高,广泛应用于铂族金属的分离提纯的过程中。但是,溶剂萃取过程存在萃取剂的回收成本较高、物耗高、后续浸出废水量大等问题,通过对萃取剂的改进、工艺流程的优化可实现对 PGMs 绿色高效的回收。

2)离子液体作为新型的绿色溶剂,因其结构可调整,物理化学性质可针对性地改变,而成为 PGMs 离子萃取分离的研究热点。目前离子液体大多造价高昂,多处于试验阶段,很难进行大面积的工业应用。离子液体的经济性和环境因素也应成为离子液体发展考虑的主要因素。

3)铂族金属萃取分离技术的创新研究工作应当面向商业化需求,并侧重中试规模的试验,以产生运营和成本数据,推进新技术的产业化应用。铂族金属富集液往往成分复杂,单一技术无法解决所有问题,因此回收技术将更加多样化,应强调技术的系统整合。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 陈艳,胡显智.电子废料中贵金属的回收利用方法[J].中国矿业,2006,15(12):102-104.
CHEN Y,HU X Z. Recovering and reusing methods of precious metal from electron waste[J]. China Mining Magazine,2006,15(12):102-104.
- [3] SHENGTING K, WUPING L. Progress in the extraction and separation of rare earths and related metals with novel extractants: a review [J]. Science China (Technological Sciences), 2018, 61 (9): 1319-1328.
- [4] CLEARE M J,CHARLESWORTH P,BRYSON D J. Solvent extraction in platinum group metal processing[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1979,29(4):210-224.
- [5] 余建民.贵金属萃取化学[M].2版.北京:化学工业出版社,2010:68-78.
YU J M. Extractive chemistry of precious metals[M]. 2nd ed. Beijing:Chemical Industry Press,2010:68-78.
- [6] 张维霖,朱永萍,宋焕云.二正辛基硫醚萃取分离铂和钯[J].贵金属,1981,2(2):1-9.
ZHANG W L,ZHU Y P,SONG H Y. Separation of platinum and palladium by di-n-octylsulfide extraction[J]. Precious Metals,1981,2(2):1-9.
- [7] 蔡旭麒.二异戊基硫醚萃取分离贵金属[J].有色金属(冶炼部分),1996(5):42-44,48.
CAI X L. Separation of precious metals by diisooamyl sulfide extraction[J]. Nonferrous Metals (Extractive

- Metallurgy), 1996(5):42-44,48.
- [8] 余建民,杨正芬,刘时杰,等. 二异戊基硫醚萃取分离钯[J]. 贵金属,1997,18(4):49-52.
YU J M, YANG Z F, LIU S J, et al. An improved technology for solvent extraction and separation of palladium by di-isoamyl sulphide[J]. Precious Metals, 1997,18(4):49-52.
- [9] 程飞,龙惕吾. PSO-ⅢA(3)亚砷萃取金钯铂的差异及其解释[J]. 贵金属,1989,10(3):13-18.
CHENG F, LONG T W. Differences of extraction properties of gold palladium and platinum by PSO-ⅢA(3) sulfoxides and its explanation[J]. Precious Metals, 1989,10(3):13-18.
- [10] 陈柱慧,古国榜,刘琳,等. 不对称亚砷 BSO 萃取钯的性能及机理研究[J]. 稀有金属材料与工程,2012,41(8):1367-1370.
CHEN Z H, GU G B, LIU L, et al. Study on behavior and mechanism of extraction of palladium (Ⅱ) with unsymmetrical sulfoxide BSO[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012,41(8):1367-1370.
- [11] 董彦杰,刘建宁. 高氯酸介质中 2-羟基-4-仲辛基-二苯甲酮肟萃取钯的机理研究[J]. 湿法冶金,1998,17(4):37-39.
DONG Y J, LIU J N. Mechanism of extracting palladium from perchloric acid medium by 2-hydroxyl-5-sec-n-octyl-diphenyloxime [J]. Hydrometallurgy of China, 1998,17(4):37-39.
- [12] 董彦杰. 高氯酸介质中 2-羟基-5-仲辛基-二苯甲酮肟萃取钯的热力学研究[J]. 湿法冶金,1998,17(2):37-39.
DONG Y J. Thermodynamic study on palladium extraction by 2-hydroxy-5-sec-octyl-dibenzophenone oxime in perchloric acid medium [J]. Hydrometallurgy of China, 1998,17(2):37-39.
- [13] 冯彦琳,王靖芳,徐晓芳. N7301 萃取钯的研究[J]. 有色金属,1998,50(1):76-79.
FENG Y L, WANG J F, XU X F. Extraction of palladium with N7301 [J]. Nonferrous Metals, 1998, 50(1):76-79.
- [14] 董彦杰,刘建宁,盖轲. 二-(2-乙基己基)二硫代磷酸萃取钯机理的研究[J]. 宁夏大学学报(自然科学版), 2000(3):242-243.
DONG Y J, LIU J N, GAI K. Study on the extraction mechanism of palladium with di-2-ethylhexyldithiophoric acid(D, EHDTPA) [J]. Journal of Ningxia University (Natural Science Edition), 2000(3):242-243.
- [15] 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(增刊 1):101-107.
BAI XL, LI Y, MA W R, et al. Research progress on separation of palladium by solvent extraction [J]. Precious Metals, 2022,43(Suppl. 1):101-107.
- [16] 胡希明,龙惕吾,古国榜,等. 石油亚砷 Ⅱ(2)萃 Pd(Ⅱ)机理的研究[J]. 贵金属,1989,10(3):1-7.
HU X M, LONG T W, GUG B, et al. The extraction mechanism of palladium (Ⅱ) with petroleum sulfoxides Ⅱ(2) [J]. Precious Metals, 1989, 10(3): 1-7.
- [17] PAN L. Solvent extraction and separation of palladium (Ⅱ) and platinum (Ⅳ) from hydrochloric acid medium with dibutyl sulfoxide [J]. Minerals Engineering, 2009, 22(15):1271-1276.
- [18] 雷日华. 萃取法分离金钯铂工艺研究[J]. 世界有色金属,2022(7):133-135.
LEI R H. Study on the solvent extraction process of Au, Pd and Pt [J]. World Nonferrous Metals, 2022(7): 133-135.
- [19] 董彦杰,刘建宁. 高氯酸介质中 2-羟基-5-仲辛基-二苯甲酮肟萃取钯的机理[J]. 化工冶金,1998(1):73-76.
DONG Y J, LIU J N. Mechanism of extracting palladium from perchloric acid medium by 2-hydroxyl-5-sec-n-octyl-diphenyloxime [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 1998(1):73-76.
- [20] NGUYEN T H, SONU C H, LEE M S. Separation of Pt(Ⅳ), Pd(Ⅱ), Rh(Ⅲ) and Ir(Ⅳ) from concentrated hydrochloric acid solutions by solvent extraction [J]. Hydrometallurgy, 2016, 164:71-77.
- [21] GIRIDHAR P, VENKATESAN K, SRINIVASAN T, et al. Extraction of fission palladium by Aliquat 336 and electrochemical studies on direct recovery from ionic liquid phase [J]. Hydrometallurgy, 2006, 81(1): 30-39.
- [22] TRUONG H T, LEE M S. Separation of Pd(Ⅱ) and Pt(Ⅳ) from hydrochloric acid solutions by solvent extraction with Cyanex 301 and LIX 63 [J]. Minerals Engineering, 2018, 115:13-20.
- [23] ZHIDKOVA T, BELOVA V, BRENNO Y Y, et al. Palladium extraction by a cyanex 301-based binary extractant from chloride solutions [J]. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2009, 54:1502-1506.
- [24] 潘路,张祖德,陈建平. 糠基乙基硫醚萃取 Pd(Ⅱ)性能的研究[J]. 矿冶工程,2008,28(2):72-75.
PAN L, ZHANG Z D, CHEN J P. Study on properties of extracting Pd(Ⅱ) with furfuryl-ether sulfide [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2008, 28(2): 72-75.
- [25] 潘路,古国榜. 丁基苯并噻唑亚砷与 MSO 协同萃取钯的研究[J]. 有色矿冶,2006,22(2):24-27.

- PAN L, GU G B. Study of synergic extracting palladium(II) by butyl-benzothiazole sulfoxide-MSO[J]. *Non-Ferrous Mining and Metallurgy*, 2006, 22(2): 24-27.
- [26] 石太宏,肖云,王卓超. 丁二酮肟-氯仿体系萃取分离铂、钯[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(1):120-124.
SHI T H, XIAO Y, WANG Z C. Extraction and separation of platinum and palladium from spent catalysts with dimethylglyoxime-CHCl₃ [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(1): 120-124.
- [27] RANE M, VENUGOPAL V. Study on the extraction of palladium(II) and platinum(IV) using LIX 841[J]. *Hydrometallurgy*, 2006, 84(1/2):54-59.
- [28] RAJIV G M, YAMADA M, HAGA K, et al. Synthesis of pincer-type extractants for selective extraction of palladium from PGMs: an improved liquid-liquid extraction approach to current refining processes[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 8709. DOI: 10. 1038/s41598-017-09053-z.
- [29] YAMADA M, RAJIV GANDHI M, KUNDA U M R, et al. Recovery of Pd(II) from leach solutions of automotive catalysts by solvent extraction with new thiophosphate extractants[J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 191, 105221. DOI:10. 1016/j. hydromet. 2019. 105221.
- [30] 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 dioxo-dithiacrown ether derivatives [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 89: 428-435.
- [31] COSTA M C, ASSUNÇÃO A, ALMEIDA R, et al. N,N'-dimethyl-N,N'-dicyclohexylsuccinamide: a novel molecule for the separation and recovery of Pd(II) by liquid-liquid extraction[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 201:96-105.
- [32] BARNES E, EDWARDS J. Solvent extraction at Inco's acton precious metals refinery [J]. *Chemistry and Industry (London)*, 1982, 5:151-164.
- [33] 余建民,刘时杰. 胺类萃取剂在贵金属溶剂萃取中的应用[J]. *贵金属*, 1996, 17(1):51-57.
YU J M, LIU S J. Application of amine extractants to solvent extraction of precious metals [J]. *Precious Metals*, 1996, 17(1):51-57.
- [34] 陈柱慧. 不对称亚砷 BSO 萃取铂的性能及机理研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38(6):1062-1065.
CHEN Z H. Study on behaviour and mechanism of extraction of platinum(IV) with unsymmetrical sulfoxide BSO[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, 38(6):1062-1065.
- [35] 张永柱,陈景,谭庆麟. DOSO 萃取 Pt(II) 的机理及 Pt(II)、Pd(II) 萃取行为之比较[J]. *贵金属*, 1991, 12(2):1-10.
ZHANG Y Z, CHEN J, TAN Q L. The mechanisms of extraction of Pt(II) by DOSO and the comparison of extraction behaviour of Pt(II) and Pd(II) [J]. *Precious Metals*, 1991, 12(2):1-10.
- [36] 吴松平. 溶剂萃取法从二次资源中回收贵金属金、钯、铂的研究[D]. 广州:华南理工大学, 2002.
WU S P. Study on recovery of precious metals-gold, palladium, and platinum from secondary resource by solvent extraction [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2002.
- [37] 陈景,杨正芬,崔宁. 磷酸三丁酯及烷基氧化膦萃取铂族金属氯络酸的机理[J]. *金属学报*, 1982, 18(2): 235-244.
CHEN J, YANG Z F, CUI N. The mechanism of extracting chloro-complexacids of platinoid with tributyl phosphate and trialkyl phosphine oxide[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1982, 18(2):235-244.
- [38] 罗凤兰,吴保安,唐会毅,等. N-正丁基异辛酰胺对铂的萃取性能研究[J]. *工业计量*, 2016, 26(5):11-14.
LUO F L, WU B A, TANG H Y, et al. Study on the extraction performance of N-butylisooctyl amide for platinum[J]. *Industrial Metrology*, 2016, 26(5):11-14.
- [39] 白向林,吴喜龙,赵雨,等. TOA-TBP 从铁合金萃钯余液中协同萃取分离铂[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2022(10): 81-86.
BAI X L, WU X L, ZHAO Y, et al. TOA-TBP synergistic extraction of platinum from palladium raffinate of ferroalloy extraction[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2022(10):81-86.
- [40] 罗凤兰,吴保安,唐会毅,等. N-正丁基异辛酰胺和磷酸三丁酯的萃铂性能对比研究[J]. *材料保护*, 2016, 49(增刊1):181-183.
LUO F L, WU B A, TANG H Y, et al. Comparison of platinum extraction properties between N-butyl isooctyl amide and tributyl phosphate[J]. *Materials Protection*, 2016, 49(Suppl. 1):181-183.
- [41] 陈淑群,郑小萍,容庆新. 用苯基硫脲-磷酸三丁酯体系连续萃取分离钯(II)、铂(IV)、铑(III)[J]. *分析化学*, 1997, 25(6):667-670.
CHEN S Q, ZHENG X P, RONG Q X. Continuous extractive separation of palladium(II), platinum(IV) and rhodium(III) with phenylthiourea-tributylphosphate system[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 1997, 25(6):667-670.

- [42] MHASKE A A, DHADKE P M. Extraction separation studies of Rh, Pt and Pd using Cyanex 921 in toluene; a possible application to recovery from spent catalysts[J]. *Hydrometallurgy*, 2001, 61(2): 143-150.
- [43] 刘月英, 陈景, 谢琦莹. N235萃取Pt体系产生第三相的影响因素[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(7): 1316-1321.
LIU Y Y, CHEN J, XIE Q Y. Effect factors of third phase produced by N₂₃₅ extracting Pt system [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(7): 1316-1321.
- [44] LEE J Y, RAJESH KUMAR J, KIM J S, et al. Liquid-liquid extraction/separation of platinum (IV) and rhodium (III) from acidic chloride solutions using tri-iso-octylamine[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(1): 424-429.
- [45] MARINHO R S, AFONSO J C, DA CUNHA J W S D. Recovery of platinum from spent catalysts by liquid-liquid extraction in chloride medium [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1): 488-494.
- [46] PRESTON J S, DU PREEZ A C. Solvent extraction of platinum-group metals from hydrochloric acid solutions by dialkyl sulphoxides[J]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2002, 20(3): 359-374.
- [47] 张邦安, 曲志平, 黄燕飞, 等. 从失效汽车尾气净化催化剂中回收铂族金属: 亚砷萃取工艺研究[J]. *中国资源综合利用*, 2004, 22(11): 2-6.
ZHANG B A, QU Z P, HUANG Y F, et al. Recovery of PGMs from the spent automobile catalysts; research on the extraction technology by MSO [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2004, 22(11): 2-6.
- [48] SULAIMAN R N R, OTHMAN N, JUSOH N, et al. Intensification reactive recovery of tetravalent platinum from spent catalyst via synergism of TBP/Cyanex 302 system [J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2021, 168: 108581. DOI: 10.1016/j.cep.2021.108581.
- [49] UEDA Y, MORISADA S, KAWAKITA H, et al. Effective extraction of Pt(IV) as [PtCl₆]²⁻ from hydrochloric acid using a simple urea extractant[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 277: 119456. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119456.
- [50] MAEDA M, NARITA H, TOKORO C, et al. Selective extraction of Pt(IV) over Fe(III) from HCl with an amide-containing tertiary amine compound [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 177: 176-181.
- [51] COSTA M C, ALMEIDA R, ASSUNÇÃO A, et al. N,N'-tetrasubstituted succinamides as new molecules for liquid-liquid extraction of Pt(IV) from chloride media [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 158: 409-416.
- [52] 马亮帮, 宁丽荣, 范必威, 等. 氯化亚锡活化-TOPO溶剂萃取分离铑铱及机理研究[J]. *分析测试学报*, 2009, 28(4): 483-488.
MA L B, NING L R, FAN B W, et al. Extraction separation of rhodium and iridium from the stannous chloride medium with trioctylphosphine oxide and its mechanism[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2009, 28(4): 483-488.
- [53] CARRICK A I, DOIDGE E D, BOUCH A, et al. Simple amides and amines for the synergistic recovery of rhodium from hydrochloric acid by solvent extraction[J]. *Chemistry*, 2021, 27(34): 8714-8722.
- [54] ZAKUSILOVA V, ZANTE G, TERESHATOV E E, et al. Extraction and separation of iridium(IV) and rhodium(III) from hydrochloric acid media by a quaternary ammonium-based hydrophobic eutectic solvent [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 278. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.118814.
- [55] MATSUMIYA M, KINOSHITA R, TSUCHIDA Y, et al. Recovery of iridium by solvent extraction and direct electrodeposition using phosphonium-based ionic liquids[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, 168(5): 056501. DOI: 10.1149/1945-7111/abfb34.
- [56] 邓瑞, 闻明, 陈家林, 等. 钌粉提纯和钌靶制备的研究进展[J]. *贵金属*, 2019, 40(1): 82-87.
DENG R, WEN M, CHEN J L, et al. Progress in refining of ruthenium powder and preparation of ruthenium target [J]. *Precious Metals*, 2019, 40(1): 82-87.
- [57] 张小艳, 陈振斌, 李慧, 等. 稀有金属钌的分离富集技术与分析方法的研究现状及展望[J]. *材料导报*, 2021, 35(23): 23106-23120.
ZHANG X Y, CHEN Z B, LI H, et al. Research status and prospect of separation and enrichment technology and analysis method of rare metal ruthenium [J]. *Materials Reports*, 2021, 35(23): 23106-23120.
- [58] AHN H H, LEE M S. Recoveries of Ru(III) and Co(II) by solvent extraction and ion exchange from tungsten carbide-cobalt scrap through a HCl leaching solution [J]. *Metals*, 2019, 9(8): 858. DOI: 10.3390/met9080858.
- [59] RICHARDS J M, MINCHER B J. Selective partitioning of ruthenium from nitric acid media [J]. *Solvent*

- Extraction and Ion Exchange, 2017, 35(1): 49-60.
- [60] 赵正康, 李娟, 吕志果. 离子液体的合成与应用研究进展[J]. 精细石油化工进展, 2009, 10(6): 36-41.
ZHAO Z K, LI J, LYU Z G. Progresses in preparation and application of ionic liquids[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2009, 10(6): 36-41.
- [61] 马肃, 谢笑天, 张刚, 等. 离子液体萃取铂、钯和铑离子的研究进展[J]. 化学通报, 2021, 84(6): 530-534.
MA X, XIE X T, ZHANG G, et al. Research progress in extraction of platinum, palladium and rhodium ions with ionic liquids[J]. Chemistry, 2021, 84(6): 530-534.
- [62] WU H, KIM S Y, TAKAHASHI T, et al. Extraction behaviors of platinum group metals in simulated high-level liquid waste by a hydrophobic ionic liquid bearing an amino moiety[J]. Nuclear Engineering and Technology, 2021, 53(4): 1218-1223.
- [63] CIESZYNSKA A, WIECZOREK D. Extraction and separation of palladium(II), platinum(IV), gold(III) and rhodium(III) using piperidine-based extractants[J]. Hydrometallurgy, 2018, 175: 359-366.
- [64] CIESZYNSKA A, WIECZOREK D. Efficiency and mechanism of palladium(II) extraction from chloride media with n-hexadecylpiperidinium chloride[J]. Journal of Solution Chemistry, 2020, 49: 486-503.
- [65] FIRMANSYAH M L, KUBOTA F, YOSHIDA W, et al. Application of a novel phosphonium-based ionic liquid to the separation of platinum group metals from automobile catalyst leach liquor [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(9): 3845-3852.
- [66] 宋飞跃, 薛泳波, 高欣, 等. 不同离子液体双水相萃取钯[J]. 应用化学, 2019, 36(3): 335-340.
SONG F Y, XUE Y B, GAO X, et al. Palladium(II) extraction using different ionic liquid-based aqueous biphasic systems [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2019, 36(3): 335-340.