



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102899498 A

(43) 申请公布日 2013. 01. 30

(21) 申请号 201210368339. 8

(22) 申请日 2012. 09. 28

(71) 申请人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路
253 号

(72) 发明人 张泽彪 王仕兴 陈安然 彭金辉
常军 姚现召

(51) Int. Cl.

G22B 7/00 (2006. 01)

G22B 11/00 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种从失效汽车尾气催化剂中浸出铂族金属的方法

(57) 摘要

本发明提供一种从失效汽车尾气催化剂中浸出铂族金属的方法,将失效的汽车尾气催化剂进行初步粉碎,再细磨;然后加入熔剂、氧化剂 A,混匀后在 600~700℃ 下进行煅烧;然后进行常温水溶搅拌浸出,再经固液分离后,洗涤滤渣三次,将滤渣加入盐酸、氧化剂 B,在 70~90℃ 下进行酸浸以溶解残余铂,再经过滤和洗涤,弃去过滤残渣,收集滤液和洗涤液即得到富含铂族金属 Pt、Pd、Rh 的溶液。本发明操作简便,工序简单,整体上简化浸出的过程,改善了传统湿法浸出时存在的问题,能更好、更高效的处理 Pt-Pd-Rh 三元催化剂。焙烧中,铈的浸出率达到 99.46%~100.0%,钯的浸出率达到 99.03%~99.35%,铂的浸出率达到 98.54%~99.74%;滤渣中铂、钯、铈含量均小于 2g/t。

1. 一种从失效汽车尾气催化剂中浸出铂族金属的方法,其特征在于经过下列各步骤:

(1) 将失效的汽车尾气催化剂进行初步粉碎,再细磨至颗粒尺寸小于 75 微米;

(2) 按汽车尾气催化剂与熔剂的质量比为 1 : 8 ~ 1 : 14,在步骤(1)所得汽车尾气催化剂中加入熔剂,同时按汽车尾气催化剂与熔剂总质量的 1 ~ 3%加入氧化剂 A,混匀后在 600 ~ 700℃下进行煅烧 1 ~ 4h;

(3) 将步骤(2)所得煅烧物进行常温水溶搅拌浸出 10 ~ 60min,再经固液分离后,洗涤滤渣三次,将滤渣按固液比为 1 : 5 ~ 1 : 15 加入盐酸,同时按盐酸体积的 4 ~ 6%加入氧化剂 B,在 70 ~ 90℃下进行酸浸 1 ~ 6h,再经过滤和洗涤,弃去过滤残渣,收集滤液和洗涤液即得到富含铂族金属 Pt、Pd、Rh 的溶液。

2. 根据权利要求 1 所述的从失效汽车尾气催化剂中浸出铂族金属的方法,其特征在于:所述失效的汽车尾气催化剂的贵金属含量为 1200 ~ 1800g/t,其中铂含量为 300 ~ 400g/t,钯含量为 800 ~ 1100g/t,铑含量为 160 ~ 300g/t。

3. 根据权利要求 1 所述的从失效汽车尾气催化剂中浸出铂族金属的方法,其特征在于:所述步骤(2)中的熔剂是 NaHSO_4 。

4. 根据权利要求 1 所述的从失效汽车尾气催化剂中浸出铂族金属的方法,其特征在于:所述步骤(2)中的氧化剂 A 是 NaClO 或 NaClO_3 。

5. 根据权利要求 1 所述的从失效汽车尾气催化剂中浸出铂族金属的方法,其特征在于:所述步骤(3)中盐酸的浓度为 7 ~ 10mol/L。

6. 根据权利要求 1 所述的从失效汽车尾气催化剂中浸出铂族金属的方法,其特征在于:所述步骤(3)中盐酸的加入是逐滴加入。

7. 根据权利要求 1 所述的从失效汽车尾气催化剂中浸出铂族金属的方法,其特征在于:所述步骤(3)中的氧化剂 B 为 H_2O_2 。

一种从失效汽车尾气催化剂中浸出铂族金属的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及从失效汽车尾气催化剂中浸出铂族金属的方法,属于冶金化工技术领域。

背景技术

[0002] 铂族金属(PGM)如 Pt、Pd、Rh 等具有非常好的耐高温特性和良好的耐化学腐蚀性,并且铂族金属还具有独特的还原催化作用等化学特性。现在全世界每年铂族金属的产量在 300 吨左右,其中的 90% 来源于俄罗斯和南非国家,我国铂族金属的储量和产量极少,不到全世界储量和产量的 1%。

[0003] 铂族金属被广泛用于汽车尾气催化剂和石油工业催化剂。但随着使用时间的延长,催化剂的性能会逐渐降低,最终失效。对于我国而言,铂族金属产量少,基本上依靠进口,因此,废催化剂中的铂族金属的综合回收利用就显得尤为重要,以便综合利用资源,提高经济价值,也极有战略意义。

[0004] 从催化剂中回收贵金属的方法已经被大量报道,但各个方法都有技术上的优势和缺点。提取贵金属的方法有湿法冶金过程,火法冶金过程和火湿联合冶金过程,但铂族金属电负性高,标准电极电位高,因此金属熔化很困难,并且在催化剂使用过程中贵金属会和载体金属形成固溶体,极难再次溶出,且铑本身为致密金属,难与一般试剂发生反应。

[0005] 湿法冶金过程中,试剂主要为王水,以溶解铂和钯,在溶液中加入氯化铵来沉淀铂,钯。此方法简单,使用范围较广和应用时间也较长,但是浸出过程中载体也大部分溶解,故浸出剂的用量较大,后续的处理过程也很繁琐,更主要的是所用试剂不能溶解铑,此方法对三元催化剂作用不大。

[0006] 火法冶金过程中,铂族金属可以形成易于挥发的氯化物,一种方法是将含铂族金属的催化剂与 KCl、NaCl、CaCl₂ 混合,或者与 CaF₂、NaF 混合,在氯气流中加热至 600 ~ 1200℃,铂族金属和其氧化物将转化为氯化物而挥发,并与载体物质分离。其工艺较简单,但其腐蚀性强,对设备要求高,制约了该技术的应用。另外一种常见方法是金属捕集,选取捕集剂如 Pb、Cu、Fe、Ni 等,加入助熔剂一起熔炼,铂族金属富集在捕集剂中,再对捕集剂进行湿法溶解,得到贵金属,但是此方法要加入大量的捕集剂,后续中要再除去捕集剂,试剂消耗很大,工艺也繁琐。

[0007] 火湿联合冶金过程,是用火法先对催化剂进行一个前处理,以便除去一部分载体,以减少后续试剂用量,再湿法溶解。在专利 CN101509077A 中提到一种火法-湿法联合提取工艺,其先将失效催化剂和还原剂、捕集剂、助熔剂混合,在 1200 ~ 1450℃ 高温熔炼,分离金属相和渣相,此时贵金属大部分被富集在金属相中,再常温酸浸除去金属相中的贱金属得到贵金属富集物,精炼此贵金属富集物得到铂钯铑的产品,此方法的重点是贵金属的捕集,但也存在渣相分离困难,在后续贵金属精炼时不能有效彻底分离三者的问题。

[0008] 在发明申请 CN101791621A 中,采用超细湿磨提取的方法,其将失效催化剂先粉碎为直径 3 ~ 5cm 的碎块,碎块加水在球磨机中湿磨为 200 目的细沫,再将细沫以一定流速的

水在冲刷道中冲刷分离,得到富集的贵金属精矿,精矿再湿法浸出。此方法主要是一种贵金属精矿的富集方法,在贵金属的湿法浸出依然是传统方法,传统浸出率低的问题依然没有解决,并且在富集的时候有一定程度的贵金属损失。

发明内容

[0009] 针对现有的从失效汽车尾气催化剂中提取铂族金属技术存在的缺点,本发明的目的是提供一种从失效汽车尾气催化剂中高效浸出铂族金属的方法,可以节能、高效,并同时从失效汽车尾气催化剂中提取铂族金属铂、钯、铑。

[0010] 本发明通过下列技术方案实现:一种从失效汽车尾气催化剂中浸出铂族金属的方法,经过下列各步骤:

(1) 将失效的汽车尾气催化剂进行初步粉碎,再细磨至颗粒尺寸小于 75 微米;

(2) 按汽车尾气催化剂与熔剂的质量比为 1 : 8 ~ 1 : 14,在步骤(1)所得汽车尾气催化剂中加入熔剂,同时按汽车尾气催化剂与熔剂总质量的 1 ~ 3% 加入氧化剂 A,混匀后在 600 ~ 700℃ 下进行煅烧 1 ~ 4h;

(3) 将步骤(2)所得煅烧物进行常温水溶搅拌浸出 10 ~ 60min,再经固液分离后,洗涤滤渣三次,将滤渣按固液比为 1 : 5 ~ 1 : 15 加入盐酸,同时按盐酸体积的 4 ~ 6% 加入氧化剂 B,在 70 ~ 90℃ 下进行酸浸 1 ~ 6h 以溶解残余铂,再经过滤和洗涤,弃去过滤残渣,收集滤液和洗涤液即得到富含铂族金属 Pt、Pd、Rh 的溶液。

[0011] 所述失效的汽车尾气催化剂的贵金属含量为 1200 ~ 1800g/t,其中铂含量为 300 ~ 400g/t,钯含量为 800 ~ 1100g/t,铑含量为 160 ~ 300g/t。

[0012] 所述步骤(2)中的熔剂是 NaHSO_4 。

[0013] 所述步骤(2)中的氧化剂 A 是 NaClO 或 NaClO_3 。

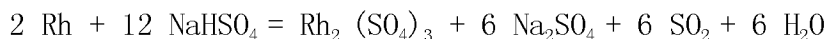
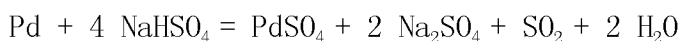
[0014] 所述步骤(3)中盐酸的浓度为 7 ~ 10mol/L。

[0015] 所述步骤(3)中盐酸的加入是逐滴加入。

[0016] 所述步骤(3)中的氧化剂 B 为 H_2O_2 。

[0017] 所述 NaHSO_4 、 NaClO 、 NaClO_3 、 H_2O_2 均为市购分析纯或化学纯。

[0018] 本发明是利用贵金属钯和铑的反应式:



采用中低温焙烧的同时加入氧化剂,并促进上述两反应的进行,优先提取贵金属钯和铑,后续的酸浸过程则用来提取残余的贵金属铂,在一定程度上解决贵金属溶液中铂钯分离的问题。

[0019] 本发明具备的优点和效果:采用火法-湿法联合过程弥补了单用湿法浸出时贵金属浸出率不高的问题,也避免了火法中捕集剂的使用,减少了试剂用量,且为铂钯铑三者的有效分离提供条件,与传统的浸出工艺相比,在焙烧过程中可以同时熔解出铑和钯,并熔出 50% 的铂;在传统方法中加入 NaHSO_4 焙烧主要是熔解铑,残渣再进行酸浸处理,一般采用王水溶解;而本发明中,失效催化剂的焙烧过程中加入氧化剂如 NaClO ,则可以同时熔解出铑和钯,并且提高二者的熔融产率,且没有涉及 HNO_3 试剂的安全问题,并且所用试剂均廉价易得。本发明操作简便,工序简单,整体上简化浸出的过程,改善了传统湿法浸出时存在的问

题,能更好、更高效的处理 Pt-Pd-Rh 三元催化剂。可用于集约化、大规模化从失效汽车尾气催化剂中提取贵金属,有良好的经济效益与社会效益。

[0020] 焙烧中,铑的浸出率达到 99.46%~100.0%,钯的浸出率达到 99.03%~99.35%,铂的浸出率达到 50.61%~60.86%。焙烧过后,过滤所得的滤渣再经酸溶之后铂的总浸出率达到 98.54%~99.74%;滤渣中铂、钯、铑含量均小于 2g/t。

具体实施方式

[0021] 下面结合实施例对本发明做进一步说明。

[0022] 实施例 1

(1) 将铂含量为 339g/t、钯含量为 974g/t、铑含量为 183g/t 的失效的汽车尾气催化剂进行初步粉碎,再细磨至颗粒尺寸小于 75 微米;

(2) 按汽车尾气催化剂与熔剂的质量比为 1:10,在步骤(1)所得汽车尾气催化剂中加入熔剂 NaHSO_4 ,同时按汽车尾气催化剂与熔剂总质量的 2% 加入 NaClO ,混匀后在 700℃ 下进行煅烧 2h;

(3) 将步骤(2)所得煅烧物进行常温水溶搅拌浸出 20min,再经固液分离后,洗涤滤渣三次,将滤渣按固液比为 1:12 逐滴加入浓度为 9mol/L 的盐酸,同时按盐酸体积的 5% 加入 H_2O_2 ,在 90℃ 下进行酸浸 2h 以溶解残余铂,再经过滤和洗涤,弃去过滤残渣,收集滤液和洗涤液即得到富含铂族金属 Pt、Pd、Rh 的溶液。铑的浸出率达到 99.46%,钯的浸出率达到 99.13%,铂的浸出率达到 98.59%。

[0023] 实施例 2

(1) 将铂含量为 300g/t、钯含量为 1100g/t、铑含量为 160g/t 的失效的汽车尾气催化剂进行初步粉碎,再细磨至颗粒尺寸为 65 微米;

(2) 按汽车尾气催化剂与熔剂的质量比为 1:8,在步骤(1)所得汽车尾气催化剂中加入熔剂 NaHSO_4 ,同时按汽车尾气催化剂与熔剂总质量的 1% 加入 NaClO_3 ,混匀后在 650℃ 下进行煅烧 1h;

(3) 将步骤(2)所得煅烧物进行常温水溶搅拌浸出 60min,再经固液分离后,洗涤滤渣三次,将滤渣按固液比为 1:15 逐滴加入浓度为 7mol/L 的盐酸,同时按盐酸体积的 6% 加入 H_2O_2 ,在 80℃ 下进行酸浸 6h 以溶解残余铂,再经过滤和洗涤,弃去过滤残渣,收集滤液和洗涤液即得到富含铂族金属 Pt、Pd、Rh 的溶液。铑的浸出率达到 99.85%,钯的浸出率达到 99.16%,铂的浸出率达到 99.74%。

[0024] 实施例 3

(1) 将铂含量为 400g/t、钯含量为 800g/t、铑含量为 300g/t 的失效的汽车尾气催化剂进行初步粉碎,再细磨至颗粒尺寸为 70 微米;

(2) 按汽车尾气催化剂与熔剂的质量比为 1:14,在步骤(1)所得汽车尾气催化剂中加入熔剂 NaHSO_4 ,同时按汽车尾气催化剂与熔剂总质量的 3% 加入 NaClO_3 ,混匀后在 600℃ 下进行煅烧 4h;

(3) 将步骤(2)所得煅烧物进行常温水溶搅拌浸出 10min,再经固液分离后,洗涤滤渣三次,将滤渣按固液比为 1:5 逐滴加入浓度为 10mol/L 的盐酸,同时按盐酸体积的 4% 加入 H_2O_2 ,在 70℃ 下进行酸浸 1h 以溶解残余铂,再经过滤和洗涤,弃去过滤残渣,收集滤液和

洗涤液即得到富含铂族金属 Pt、Pd、Rh 的溶液。铑的浸出率达到 99.72%，钯的浸出率达到 99.29%，铂的浸出率达到 99.20%。