



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105543496 B

(45)授权公告日 2017. 10. 20

(21)申请号 201511017626.4

(22)申请日 2015.12.29

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105543496 A

(43)申请公布日 2016.05.04

(73)专利权人 武汉凯迪工程技术研究总院有限公司

地址 430223 湖北省武汉市江夏区庙山开发区江夏大道特一号

(72)发明人 饶莎莎 宋德臣 李昌元 海国良 郑申棵 李程根 詹晓东

(74)专利代理机构 武汉开元知识产权代理有限公司 42104

代理人 胡镇西 杨柳林

(51)Int.Cl.

G22B 11/00(2006.01)

G22B 23/00(2006.01)

G22B 21/00(2006.01)

G22B 7/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 102796873 A, 2012.11.28,

CN 103014322 A, 2013.04.03,

CN 1401798 A, 2003.03.12,

CN 102583580 A, 2012.07.18,

CN 101270420 A, 2008.09.24,

CN 1401427 A, 2003.03.12,

CN 105256145 A, 2016.01.20,

审查员 陈少东

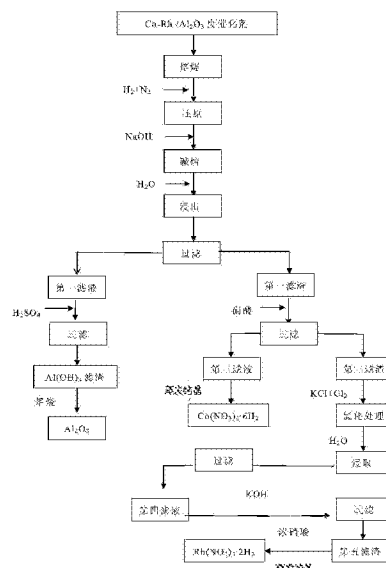
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

费托合成废催化剂Co-Rh/Al₂O₃中金属钴、铑和铝的回收方法

(57)摘要

本发明公开了一种费托合成废催化剂Co-Rh/Al₂O₃中金属钴、铑和铝的回收方法。该回收方法包括以下步骤：将废催化剂加热还原处理；与NaOH混合焙烧处理，加水浸取、过滤，得第一滤液和第一滤渣；第一滤液与硫酸溶液反应后过滤，得到第二滤渣，第二滤渣焙烧处理得Al₂O₃；第一滤渣与稀硝酸反应后又过滤，得第三滤液和第三滤渣，第三滤液蒸发得到晶体Co(NO₃)₂·6H₂O；第三滤渣与氯化钾混合后与氯气进行氯化处理，所得固体加水浸取，再过滤得到第四滤液；第四滤液与氢氧化钾反应后再次过滤得第五滤渣；第五滤渣与浓硝酸充分反应，反应物蒸干得到Rh(NO₃)₃·2H₂O。利用该方法使回收的Al₂O₃载体、活性金属和贵金属助剂均能重新作为制备新费托催化剂的原料，节约催化剂成本，避免资源浪费和环境污染。



CN 105543496 B

1. 一种费托合成废催化剂Co-Rh/Al₂O₃中金属钴、铑和铝的回收方法,其特征在于:包括以下步骤:

1) 将废催化剂Co-Rh/Al₂O₃经焙烧除杂后进行加热还原处理;

2) 将还原处理后的废催化剂与适量NaOH混合均匀并在750~900℃下焙烧处理,然后加水浸取、过滤,得到第一滤液和第一滤渣;所述NaOH与废催化剂Co-Rh/Al₂O₃的质量比为0.8~2:1;

3) 向步骤2)所得第一滤液中滴加硫酸溶液至pH=6~7,充分反应后再过滤,得到第二滤液和第二滤渣,将所得第二滤渣焙烧处理得到固体物,为Al₂O₃;

4) 向步骤2)所得第一滤渣中滴加足量稀硝酸,充分反应后又过滤,得到第三滤液和第三滤渣,将所得第三滤液蒸发结晶,得到晶体物,为Co(NO₃)₂·6H₂O;

5) 将步骤4)所得第三滤渣干燥处理后与氯化钾混合均匀,在500~700℃条件与氯气进行氯化处理,所述氯化处理时间为30~100min,氯化处理后的固体加入到水中浸取处理,然后再一次过滤,得到第四滤液和第四滤渣,所述第三滤渣与氯化钾混合时,所述氯化钾与第三滤渣的质量比为2~3:1;

6) 向步骤5)所得第四滤液中加入氢氧化钾至溶液pH=7~9,充分反应后进行再次过滤,得到第五滤液和第五滤渣;

7) 向步骤6)所得第五滤渣中加入过量的浓硝酸充分反应,然后将反应物蒸干得到固体,为Rh(NO₃)₃·2H₂O。

2. 根据权利要求1所述费托合成废催化剂Co-Rh/Al₂O₃中金属钴、铑和铝的回收方法,其特征在于:步骤1)中,所述焙烧除杂是将废催化剂Co-Rh/Al₂O₃置于马弗炉中,在400~600℃下焙烧2~5h。

3. 根据权利要求1所述费托合成废催化剂Co-Rh/Al₂O₃中金属钴、铑和铝的回收方法,其特征在于:步骤1)中,所述加热还原处理采用的还原气体为H₂、N₂的混合气。

4. 根据权利要求3所述费托合成废催化剂Co-Rh/Al₂O₃中金属钴、铑和铝的回收方法,其特征在于:步骤1)中,所述加热还原处理是在流化床反应器中进行,还原气体中H₂:N₂体积比为1~3:1,空速为1500~3500h⁻¹,温度为350~750℃,还原时间为2~10h。

5. 根据权利要求1所述费托合成废催化剂Co-Rh/Al₂O₃中金属钴、铑和铝的回收方法,其特征在于:步骤2)中,所述加水浸取采用温度为90~110℃的蒸馏水浸取。

6. 根据权利要求5所述费托合成废催化剂Co-Rh/Al₂O₃中金属钴、铑和铝的回收方法,其特征在于:步骤2)中,所述加水浸取时水与废催化剂的质量比为1~3:1,浸取时间为5~60min。

7. 根据权利要求1所述费托合成废催化剂Co-Rh/Al₂O₃中金属钴、铑和铝的回收方法,其特征在于:步骤3)中,所述硫酸溶液的浓度为0.5~2mol/L。

8. 根据权利要求1所述费托合成废催化剂Co-Rh/Al₂O₃中金属钴、铑和铝的回收方法,其特征在于:步骤3)中,所述第二滤渣的焙烧处理是在马弗炉中于500~700℃下焙烧4~8h。

9. 根据权利要求1所述费托合成废催化剂Co-Rh/Al₂O₃中金属钴、铑和铝的回收方法,其特征在于:步骤4)中,所述稀硝酸浓度为0.5~2mol/L。

10. 根据权利要求1所述费托合成废催化剂Co-Rh/Al₂O₃中金属钴、铑和铝的回收方法,其特征在于:步骤5)中,所述氯化处理后的固体加入到水中浸取处理时,水与固体的质量比

为1~3:1,浸取10~60min。

11.根据权利要求1所述费托合成废催化剂Co-Rh/Al₂O₃中金属钴、铑和铝的回收方法,其特征在于:步骤7)中,所述浓硝酸的质量百分比浓度为35~65%。

费托合成废催化剂Co-Rh/Al₂O₃中金属钴、铑和铝的回收方法

技术领域

[0001] 本发明属于费托合成技术领域,具体是指一种费托合成废催化剂 Co-Rh/Al₂O₃中金属钴、铑和铝的回收方法。

背景技术

[0002] 随着石油资源的日益枯竭和对环境保护的重视,由天然气(煤层气)制备合成气并将合成气通过费-托(F-T)合成反应转化为清洁燃料和高品质蜡具有越来越重要的意义。

[0003] 费-托合成催化剂一般包括活性组分、担载活性组分的载体、以及改善催化剂性能的助剂。其中,活性组分以铁、钴、镍、钨和铑为主。自从1926年,德国的两位科学家Fischer和Tropsch发表了铁催化剂和钴催化剂可以合成油之后,到目前为止这仍然是研究最多的两种金属催化剂金属钨和铑也是典型的费-托合成催化剂,对于钨催化剂而言,其催化活性最高,在150℃左右就会表现出显著活性,易于生成高碳链烃类产物。但是其价格昂贵,一般将其用作改善剂。铑与钨类似,一般都用作改善剂。而对于镍催化剂,在高压下容易形成羰基镍;随着反应温度的升高,其更易于选择性生成大量的C₁,因此不是一种理想的生产液体燃料的催化剂。这种现象在钴催化剂和钨催化剂中也可以观察到,但不明显。

[0004] 钴基催化剂的水汽变换反应活性较低,但对生成长链烃具有高活性和高选择性,更适合于以天然气基合成气为原料的F-T合成反应。因此它已成为F-T合成催化剂研究的热点。Al₂O₃通常被用作F-T合成钴基催化剂的载体,其优点是机械强度高,特别适合浆态床操作。另外,钴氧化物与Al₂O₃载体之间存在较强的相互作用还有利于制备高分散度的催化剂,但这种强相互作用使Co/Al₂O₃催化剂的还原度较低。许多研究表明,添加少量贵金属助剂可以显著改善Co/Al₂O₃催化剂的还原性能。铑在铂族贵金属中的价格最贵且波动大,铑在溶液中的化学性质十分复杂,在精炼过程中,通常放在最后回收,铑的溶解与精炼也一直是铂族金属提取精炼和化学分析中的难题。

[0005] 由于我国的钴、铑资源严重依赖进口,价格昂贵,最终导致催化剂成本较高。从废催化剂中回收钴和铑助剂,用于钴基负载的催化剂再生产,不但可以减少废催化剂对环境的污染,提高钴、铑资源的利用率,而且可以大幅降低了钴催化剂的生产成本,具有良好的环保和经济效益。并且,目前大部分催化剂以硅铝为主要载体,有些催化剂含有氧化铝的成分非常高,因此回收重新制备活性氧化铝载体,可以进一步降低催化剂的成本,这是提高氧化铝综合经济效益的重要途径,也是我国氧化铝工业环境保护的迫切需要,社会环境效益巨大。

[0006] 本发明之前,公开号为CN101700913A的中国发明专利申请说明书介绍了一种利用费托合成用氧化铝负载钴基废催化剂制备高纯硝酸钴的方法,该方法包括研磨、浓盐酸溶解、硫化钠沉钴、草酸沉钴、煅烧、硝酸溶解、蒸发结晶等步骤,最终得到高纯Co(NO₃)₂·6H₂O。公开号为CN 101270420A 的中国发明专利申请说明书介绍了一种钴基费托合成催化剂中钴的回收方法,该方法是将去离子水和含钴费托废催化剂按质量比为1~5:1加入反应釜中,将CO的气体通入反应釜中,其分压在0.5MPa~5MPa之间,在搅拌速度为50~700转/分

钟和50~200℃加热的条件下,恒温0.5~12h;降温将CO从反应釜中放出,从反应釜将水排除后,在水中加入碱液溶液,钴沉淀为 $\text{Co}(\text{OH})_2$;在沉淀中加入硝酸溶解,蒸发结晶,得到硝酸钴。公开号为CN 101260469A的中国发明专利申请说明书介绍了一种从含铂铑的废料中提纯铂铑的方法,该方法采用离子交换方法去除贱金属,然后溶剂萃取、萃淋树脂分离技术相结合起来分离提纯贵金属铂铑;但是该方法过程和步骤繁琐,废料前处理条件苛刻。公开号为CN103498056A的中国发明专利申请说明书介绍了一种铑催化剂的回收方法,该方法以活泼金属为置换剂,使溶液中铑以沉淀形式与铑催化剂废液分离开来;但是该方法适用于催化剂中铑以铑化合物的形式存在,且铑催化剂已经被处理为液态,另外,该方法可能会引入活泼金属化合物杂质。

[0007] 综上所述,现有专利技术有回收钴的,也有回收铑的,但是这些专利技术均只能单独回收钴或者铑,并未涉及对载体、活性金属和贵金属助剂一起进行回收的技术,这样既不能使废催化剂的回收价值最大化,还会对环境产生了不利的影响。如何在同一工艺流程中有效并同步回收费托合成废催化剂 $\text{Co-Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中的金属钴、铑和铝,一直是本领域技术人员面临的难题。

发明内容

[0008] 本发明的目的就是要提供一种费托合成废催化剂 $\text{Co-Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中金属钴、铑和铝的回收方法,并使回收的 Al_2O_3 载体、活性金属和贵金属助剂均能重新作为制备新费托催化剂的原料,以节约催化剂成本,避免资源浪费和环境污染。

[0009] 为实现上述目的,本发明所设计的费托合成废催化剂 $\text{Co-Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中金属钴、铑和铝的回收方法,包括以下步骤:

[0010] 1) 将废催化剂 $\text{Co-Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 经焙烧除杂后进行加热还原处理;

[0011] 2) 将还原处理后的废催化剂与适量 NaOH 混合均匀并在750~900℃下焙烧处理,然后加水浸取、过滤,分别得到第一滤液和第一滤渣;

[0012] 3) 向步骤2)所得第一滤液中滴加硫酸溶液至 $\text{pH}=6\sim 7$,充分反应后再过滤,得到第二滤液和第二滤渣,再将所得第二滤渣焙烧处理得到固体物,为 Al_2O_3 ;

[0013] 4) 向步骤2)所得第一滤渣中滴加足量稀硝酸,充分反应后又过滤,得到第三滤液和第三滤渣,将第三滤液蒸发结晶,得到晶体物,为 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

[0014] 5) 将步骤4)所得第三滤渣干燥处理后与氯化钾混合均匀,在500~700℃条件与氯气进行氯化处理,氯化处理后的固体加入到水中浸取处理,然后再一次过滤,得到第四滤渣和第四滤液;

[0015] 6) 向步骤5)所得的第四滤液中加入氢氧化钾至溶液 $\text{pH}=7\sim 9$,充分反应后进行再次过滤,得第五滤液和第五滤渣;

[0016] 7) 向步骤6)所得第五滤渣中加入过量的浓硝酸充分反应,然后将反应物蒸干得到固体,为 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

[0017] 以下方案的任一种可以作为进一步的优选方案:

[0018] 步骤1)中,所述焙烧除杂是将废催化剂 $\text{Co-Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 置于马弗炉中,在400~600℃下焙烧2~5h。

[0019] 步骤1)中,所述加热还原处理时采用的还原处理气体为 H_2 、 N_2 的混合气。

[0020] 步骤1)中,所述加热还原处理是在流化床反应器中进行,还原气体中 $H_2:N_2$ 体积比为1~3:1,空速为1500~3500 h^{-1} ,温度为350~750 $^{\circ}C$,还原时间为2~10h。

[0021] 步骤2)中,所述NaOH与废催化剂Co-Rh/ Al_2O_3 的质量比为0.8~2:1。

[0022] 步骤2)中,所述加水浸取采用温度为90~110 $^{\circ}C$ 的蒸馏水浸取。

[0023] 步骤2)中,所述加水浸取时水与废催化剂的质量比为1~3:1,浸取时间为5~60min。

[0024] 步骤3)中,所述硫酸溶液的浓度为0.5~2mol/L。

[0025] 步骤3)中,所述第二滤渣的焙烧处理是在马弗炉中于500~700 $^{\circ}C$ 下焙烧4~8h。

[0026] 步骤4)中,所述稀硝酸浓度为0.5~2mol/L。

[0027] 步骤5)中,所述第三滤渣干燥处理后与氯化钾混合时,所述氯化钾与第三滤渣的质量比为2~3:1。

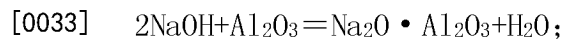
[0028] 步骤5)中,所述氯化处理时间为30~100min。

[0029] 步骤5)中,所述氯化处理后的固体加入到水中浸取处理时,水与固体的质量比为1~3:1,浸取10~60min。

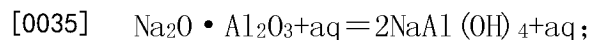
[0030] 步骤7)中,所述浓硝酸的质量百分比浓度为35~65%

[0031] 本发明的费托合成废催化剂Co-Rh/ Al_2O_3 中金属钴、铑和铝的回收方法各步骤反应原理如下:

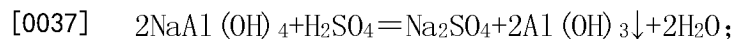
[0032] 步骤2)中,所述NaOH与还原处理后的废催化剂反应方程式为:



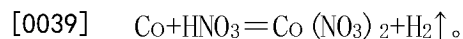
[0034] 加水浸取时水与废催化剂的主要反应为:



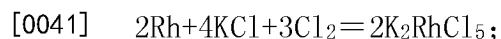
[0036] 步骤3)中,硫酸与偏铝酸钠的反应方程式为:



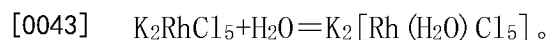
[0038] 步骤4)中,发生的反应方程式为:



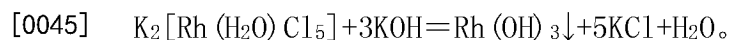
[0040] 步骤5)中,氯化处理的反应方程式为:



[0042] 氯化处理后的固体与水反应方程式为:



[0044] 步骤6)中,加氢氧化钠后发生的反应方程式为:



[0046] 步骤7)中,所述浓硝酸与 $Rh(OH)_3$ 滤渣的主要反应方程式为



[0048] 本发明的有益技术效果在于:

[0049] 1) 本发明首次提出综合回收从废催化剂中回收钴、铑和铝的方法,工艺简单、操作安全、成本低,适于工业化生产。2) 本发明提供的从废催化剂中回收钴、铑和铝的方法,金属的回收率高,其中钴最大回收率为98.53%,铑最大回收率为98.41%,铝最大回收率为95.19%。3) 本发明提供的从废催化剂中回收钴、铑和铝的方法,回收的 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 纯度接近99%,回收的氧化铝达到了国标一级氧化铝的质量要求,回收的硝酸铑纯度为95%以

上。这些回收的原料均可直接用于制备催化剂,使废催化剂得到了有效的利用。实践证明,本发明将对费托废催化剂Co-Rh/Al₂O₃的载体、活性金属和贵金属助剂进行综合回收,并使回收的载体、活性金属和贵金属助剂均能作为制备费托催化剂的原料,节约了成本,避免了资源浪费和环境污染。

附图说明

[0050] 图1为一种费托合成废催化剂Co-Rh/Al₂O₃中金属钴、铑和铝的回收方法的工艺流程图。

具体实施方式

[0051] 下面结合附图和具体实施例对本发明费托合成废催化剂Co-Rh/Al₂O₃中金属钴、铑和铝的回收方法作进一步的详细说明。

[0052] 实施例1

[0053] 一种费托合成废催化剂Co-Rh/Al₂O₃中金属钴、铑和铝的回收方法,操作流程如附图1所示,包括以下步骤:

[0054] 1) 废催化剂前处理:称取60g废催化剂Co-Rh/Al₂O₃ (其中质量含量为钴:19.88%,铑:1.1%,铝:40.11%)置于马弗炉中,在600℃下进行焙烧除杂处理2h,再将得到的废催化剂研磨至100~300目后,转入到流化床反应器中,将废催化剂进行还原处理,其还原处理气体为H₂:N₂体积比为1:1的混合气体,空速为1500h⁻¹,温度为350℃,还原时间为10h;

[0055] 2) 将还原处理后的废催化剂中加入一定量的NaOH混匀,其中NaOH与还原后废催化剂的质量比为0.8:1,将混合后的物质置于马弗炉中,于750℃下焙烧处理4h,冷却至室温后,将其加入到等质量的、温度为90℃的蒸馏水中,浸取60min后,抽滤,得到第一滤液和第一滤渣;

[0056] 3) 回收氧化铝:滴加浓度为0.5mol/L的硫酸于上述步骤2)所得第一滤液中,调节pH=6~7,反应后过滤,得到第二滤液和第二滤渣,将所得第二滤渣洗涤后在90℃下烘3h,再于马弗炉中于550℃下焙烧8h后,得到43.55g的固体,主要成分为Al₂O₃,其中测得氧化铝质量百分含量为99.02%,铝的回收率为94.88%;

[0057] 4) 回收硝酸钴:称取质量为步骤2)所得第一滤渣质量6倍的稀硝酸,滴加到第一滤渣中,其中硝酸的浓度为0.5mol/L中,反应120min后,又抽滤,得到第三滤液和第三滤渣,将所得第三滤液蒸发结晶,得到58.35g的固体,主要成分为Co(NO₃)₂·6H₂O,其中测得六水硝酸钴质量百分含量为99.10%,钴的回收率为98.12%;

[0058] 5) 回收硝酸铑:称取质量为步骤4)所得第三滤渣质量2倍的氯化钾,与第三滤渣混合,研磨至150~300目,将混合物置于氯化炉中通入氯气进行氯化处理,温度为500℃,时间为100min,将氯化处理后的固体加入到等质量的蒸馏水中,浸取60min;然后再一次过滤,得到第四滤液和第四滤渣;

[0059] 6) 向步骤5)所得第四滤液中加入氢氧化钾,调节溶液pH=7,充分反应后过滤洗涤至滤液中无钾离子,此步过滤得到第五滤液和第五滤渣;

[0060] 7) 向步骤6)所得第五滤渣中加入过量的质量百分比浓度为35%的浓硝酸,在120℃下回流3h,再于70℃下蒸干溶液即可得到2.1g固体 Rh(NO₃)₃·2H₂O,其中测得二水硝酸

铑的质量百分含量为95.1%，铑的收率为95.88%。

[0061] 实施例2

[0062] 一种费托合成废催化剂Co-Rh/Al₂O₃中金属钴、铑和铝的回收方法方法，操作流程如附图1所示，包括以下步骤：

[0063] 1) 废催化剂前处理：称取60g废催化剂Co-Rh/Al₂O₃ (其中质量含量为钴：25.03%，铑：1.6%，铝：42.56%) 置于马弗炉中，在400℃下进行焙烧除杂处理6h，再将得到的废催化剂研磨至100~300目后，转入到流化床反应器中，将废催化剂还原，其还原处理气体为H₂:N₂体积比为2:1的混合气体，空速为3500h⁻¹，温度为750℃，还原时间为2h；

[0064] 2) 将还原处理后的废催化剂中加入一定量的NaOH混匀，其中NaOH与还原后废催化剂的质量比为2:1，将混合后的物质置于马弗炉中，于900℃下焙烧处理1h，冷却至室温后，将其加入到质量为固体质量3倍的、温度为110℃的蒸馏水中，浸取5min后，抽滤，得到第一滤液和第一滤渣；

[0065] 3) 回收氧化铝：滴加浓度为1mol/L的硫酸于上述步骤2) 所得第一滤液中，调节pH=6~7，反应后过滤，得到第二滤液和第二滤渣，将所得第二滤渣洗涤后在120℃下烘1h，再于马弗炉中于650℃下焙烧6h后，得到46.21g 的固体，主要成分为Al₂O₃，其中测得氧化铝质量百分含量为99.15%，铝的回收率为94.99%；

[0066] 4) 回收硝酸钴：称取质量为步骤2) 所得第一滤渣质量6倍的稀硝酸，滴加到第一滤渣中，其中硝酸的浓度为1mol/L中，反应30min后，又抽滤，得到第三滤液和第三滤渣，将所得第三滤液蒸发结晶，得到73.52g固体，主要成分为Co(NO₃)₂·6H₂O，其中测得六水硝酸钴质量百分含量为99.25%，钴的回收率为98.33%；

[0067] 5) 回收硝酸铑：称取质量为步骤4) 所得第三滤渣质量2倍的氯化钾，与第三滤渣混合，研磨至150~300目，将混合物置于氯化炉中通入氯气进行氯化处理，温度为700℃，时间为30min，将氯化处理后的固体加入到蒸馏水中，其中蒸馏水与固体的质量比为3:1，浸取10min；然后再一次过滤，得到第四滤液和第四滤渣；

[0068] 6) 向步骤5) 所得第四滤液中加入氢氧化钾，调节溶液pH=8，充分反应后过滤洗涤至滤液中无钾离子，此步过滤得到第五滤液和第五滤渣；

[0069] 7) 向步骤6) 所得第五滤渣中加入过量的质量百分比浓度为50%的浓硝酸，在120℃下回流1h，再于100℃下蒸干溶液，得到3.05g的固体 Rh(NO₃)₃·2H₂O，其中测得二水硝酸铑的质量百分含量为96.03%，铑的收率为96.65%。

[0070] 实施例3

[0071] 一种费托合成废催化剂Co-Rh/Al₂O₃中金属钴、铑和铝的回收方法方法，操作流程如附图1所示，包括以下步骤：

[0072] 1) 废催化剂前处理：称取60g废催化剂Co-Rh/Al₂O₃ (其中质量含量为钴：15.88%，铑：0.5%，铝：44.35%) 置于马弗炉中，在500℃下进行焙烧除杂处理4h，再将得到的废催化剂研磨至100~300目后，转入到流化床反应器中，将废催化剂还原，其还原处理气体为H₂:N₂体积比为3:1的混合气体，空速为3500h⁻¹，温度为600℃，还原时间为5h；

[0073] 2) 将还原处理后的废催化剂中加入一定量的NaOH混匀，其中NaOH与还原后废催化剂的质量比为1.3:1，将混合后的物质置于马弗炉中，于850℃下焙烧处理2h，冷却至室温后，将其加入到质量为固体质量2倍的、温度为100℃的蒸馏水中，浸取30min后，抽滤，得到

第一滤液和第一滤渣；

[0074] 3) 回收氧化铝:滴加浓度为2mol/L的硫酸于上述步骤2)所得第一滤液中,调节pH=6~7,反应后过滤,得到第二滤液和第二滤渣,将所得第二滤渣洗涤后在100℃下烘2h,再于马弗炉中于700℃下焙烧4h后,得到48.23g的固体,主要成分为 Al_2O_3 ,其中测得氧化铝质量百分含量为99.20%,铝的回收率为95.18%;

[0075] 4) 回收硝酸钴:称取质量为步骤2)所得第一滤渣质量4倍的稀硝酸,滴加到第一滤渣中,其中硝酸的浓度为2mol/L中,反应80min后,又抽滤,得到第三滤液和第三滤渣,将所得第三滤液蒸发结晶,得到46.66g的固体,主要成分 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$,其中测得六水硝酸钴质量百分含量为99.23%,钴的回收率为98.35%;

[0076] 5) 回收硝酸铈:称取质量为步骤4)所得第三滤渣质量的2倍的氯化钾,将其与第三滤渣混合,研磨至150~300目,将混合物置于氯化炉中通入氯气进行氯化处理,温度为600℃,时间为70min,将氯化处理后的固体加入到蒸馏水中,其中蒸馏水与固体的质量比为2:1,浸取40min;然后再一次过滤,得到第四滤液和第四滤渣;

[0077] 6) 向步骤5)所得第四滤液中加入氢氧化钾,调节溶液pH=9,充分反应后过滤洗涤至滤液中无钾离子,此步过滤得到第五滤液和第五滤渣;

[0078] 7) 向步骤6)所得第五滤渣中加入过量的质量百分比浓度为65%的浓硝酸,在100℃下回流2h,再于90℃下蒸干溶液,得到0.96g的固体 $Rh(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$,其中测得二水硝酸铈的质量百分含量为96.38%,铈的收率为97.64%。

[0079] 实施例4

[0080] 一种费托合成废催化剂Co-Rh/ Al_2O_3 中金属钴、铈和铝的回收方法方法,操作流程如附图1所示,包括以下步骤:

[0081] 1) 废催化剂前处理:称取60g废催化剂Co-Rh/ Al_2O_3 (其中质量含量为钴:20.13%,铈:1.15%,铝:42.55%)置于马弗炉中,在600℃下焙烧除杂处理2h,再将得到的废催化剂研磨至100~300目后,转入到流化床反应器中,将废催化剂还原,其还原处理气体为 $H_2:N_2$ 体积比为2:1的混合气体,空速为 $3500h^{-1}$,温度为750℃,还原时间为2h;

[0082] 2) 将还原处理后的废催化剂中加入一定量的NaOH混匀,其中NaOH与还原后废催化剂的质量比为1:1,将混合后的物质置于马弗炉中,于800℃下焙烧处理2h,冷却至室温后,将其加入到质量为固体质量1.8倍的、温度为95℃的蒸馏水中,浸取25min后,抽滤,得到第一滤液和第一滤渣;

[0083] 3) 回收氧化铝:滴加浓度为2mol/L的硫酸于上述步骤2)所得第一滤液中,调节pH=6~7,反应后过滤,得到第二滤液和第二滤渣,将所得第二滤渣洗涤后在100℃下烘2h,再于马弗炉中于700℃下焙烧4h后,得到46.13g的固体,主要成分为 Al_2O_3 ,其中测得氧化铝质量百分比含量为99.50%,铝的回收率为95.19%;

[0084] 4) 回收硝酸钴:称取质量为步骤2)所得第一滤渣质量的6倍的稀硝酸,滴加到第一滤渣中,其中硝酸的浓度为2mol/L中,反应80min后,又抽滤,得到第三滤液和第三滤渣,将所得第三滤液蒸发结晶,得到59.23g的固体,主要成分为 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$,其中测得六水硝酸钴质量百分含量为99.28%,钴的回收率为98.53%;

[0085] 5) 回收硝酸铈:称取质量为步骤4)所得第三滤渣质量2倍的氯化钾,与第三滤渣混合,研磨至150~300目,将混合物置于氯化炉中通入氯气进行氯化处理,温度为550℃,时间

为60min,将氯化处理后的固体加入到蒸馏水中,其中蒸馏水与固体的质量比为2:1,浸取60min;然后再过滤一次,得到第四滤液和第四滤渣;

[0086] 6) 向步骤5)所得第四滤液中加入氢氧化钾,调节溶液pH=9,充分反应后过滤洗涤至滤液中无钾离子,此步过滤得到第五滤液和第五滤渣;

[0087] 7) 向步骤6)所得第五滤渣中加入过量的质量百分比浓度为65%的浓硝酸,在90℃下回流2h,再于75℃下蒸干溶液,得到2.21g固体物 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,其中测得二水硝酸铑的质量百分比含量为96.88%,铑的收率为98.41%。

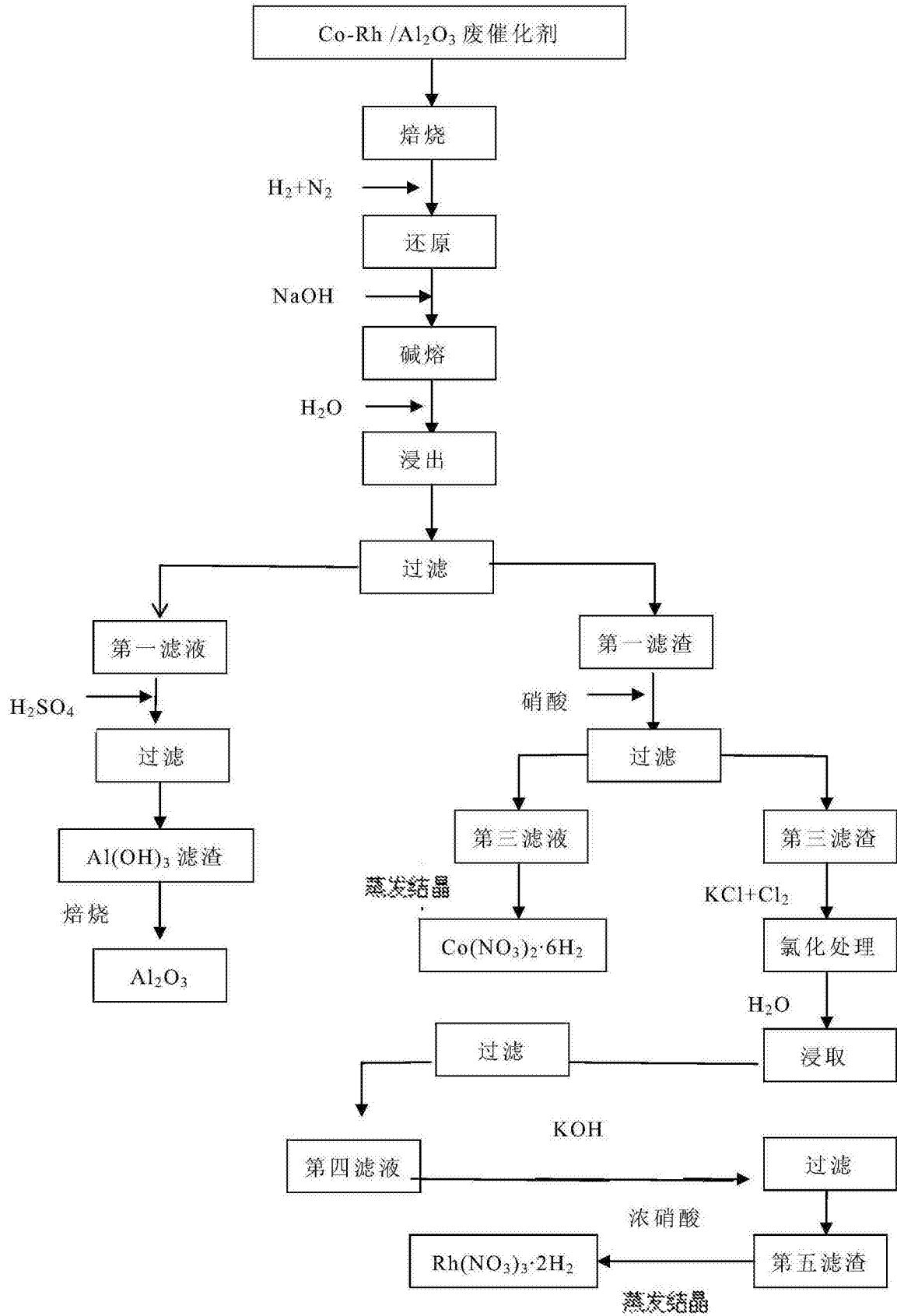


图1