



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C22B 11/026 (2022.05); C22B 7/001 (2022.05); B01J 23/96 (2022.05); Y02P 10/20 (2022.05)

(21)(22) Заявка: 2021137057, 15.12.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.12.2021Дата регистрации:
17.08.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 15.12.2021

(45) Опубликовано: 17.08.2022 Бюл. № 23

Адрес для переписки:

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, Центр
интеллектуальной собственности, Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

Лобанов Владимир Геннадьевич (RU),
Мамяченков Сергей Владимирович (RU),
Коновалов Михаил Васильевич (RU),
Полыгалов Сергей Эдуардович (RU),
Колмачихина Ольга Борисовна (RU),
Маковская Ольга Юрьевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2531333 C2, 20.10.2014. RU
2484154 C1, 10.06.2013. RU 2678627 C1,
30.01.2019. CA 2065601 A1, 11.10.1992. JP 6464146
B2, 06.02.2019. JP 2003247028 A, 05.09.2003.

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ КАТАЛИЗАТОРОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области металлургии вторичного сырья благородных металлов, в частности к способу переработки использованных катализаторов на керамической основе, состоящих из оксидов алюминия, кремния, циркония, других металлов и содержащих металлы платиновой группы. Способ включает измельчение катализаторов, перемешивание с флюсами и дисперсной медью, плавку с коллектированием платиновых металлов медью, разделение медного сплава и шлака, выделение

платиновых металлов из медного сплава. Медный сплав отливают в форме анодов и подвергают анодному растворению в сернокислном электролите. При этом платиновые металлы образуют шлам, а медь восстанавливается на катоде в виде порошка. Порошок отделяют от электролита и возвращают на плавку новой порции катализаторов. Обеспечивается сокращение расхода меди при переработке катализаторов в 3-4 раза. 1 з.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C22B 11/00 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
B01J 23/96 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C22B 11/026 (2022.05); *C22B 7/001* (2022.05); *B01J 23/96* (2022.05); *Y02P 10/20* (2022.05)(21)(22) Application: **2021137057**, **15.12.2021**(24) Effective date for property rights:
15.12.2021Registration date:
17.08.2022

Priority:

(22) Date of filing: **15.12.2021**(45) Date of publication: **17.08.2022** Bull. № 23

Mail address:

620002, g. Ekaterinburg, ul. Mira, 19, Tsentralnyy intellektualnoy sobstvennosti, Marks T.V.

(72) Inventor(s):

**Lobanov Vladimir Gennadevich (RU),
Mamiachenkov Sergei Vladimirovich (RU),
Kononov Mikhail Vasilevich (RU),
Polygalov Sergei Eduardovich (RU),
Kolmachikhina Olga Borisovna (RU),
Makovskaia Olga Iurevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal State Autonomous Educational
Institution of Higher Education Ural Federal
University named after the first President of
Russia B.N.Yeltsin (RU)**(54) **METHOD FOR EXTRACTION OF PLATINUM METALS FROM CATALYSTS**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to the field of metallurgy of secondary raw materials of noble metals, in particular to a method for processing used ceramic-based catalysts consisting of oxides of aluminum, silicon, zirconium, other metals and containing platinum group metals. The method includes grinding catalysts, mixing with fluxes and dispersed copper, melting with collecting platinum metals with copper, separating the copper alloy and slag, separating platinum metals from the copper alloy. The copper alloy is cast in the form

of anodes and subjected to anodic dissolution in a sulfuric acid electrolyte. In this case, platinum metals form a sludge, and copper is reduced at the cathode in the form of a powder. The powder is separated from the electrolyte and returned to the smelting of a new portion of the catalysts.

EFFECT: invention provides a reduction in copper consumption during the processing of catalysts by 3-4 times.

2 cl, 1 tbl

Изобретение относится к области металлургии вторичного сырья благородных металлов, в частности, к способу переработки использованных катализаторов на керамической основе, состоящих из оксидов алюминия, кремния, циркония, других металлов и содержащих металлы платиновой группы (МПГ), где МПГ применяются в виде двойных или тройных систем, например: Pt/Rh; Pd/Rh; Pt/Pd/Rh, с извлечением последних.

Для переработки автокатализаторов на практике применяют пиро- и гидрометаллургические методы.

Гидрометаллургические технологии основаны на выщелачивании платиновых металлов растворами кислот в присутствии жидкого или газообразного окислителя. В первом случае выщелачивание проводят «царской водкой», другой вариант основан на хлорировании с использованием газообразного хлора. Как разновидности этого подхода известны способы извлечение МПГ из отработанных катализаторов их высокотемпературным окислением газообразными реагентами (окислительный обжиг с кислородом, хлорирование, фторирование) с последующим их отделением от основы. В указанных случаях, например при хлорировании, проводят высокотемпературную обработку до образования летучих карбонилхлоридов платины, которые улавливают абсорбцией и выделяют металл восстановительным осаждением (1. JP 5414571, 2. US 4069040, 3. US 4077800).

Известен способ переработки отработанных автомобильных катализаторов на основе оксидов алюминия, магния, кремния, содержащих платиновые металлы, включающий вскрытие основы катализатора обработкой раствором серной кислоты (34%) в автоклаве при температуре 150°C, давлении 10 Атм в течение 90 минут. Перед вскрытием катализатор подвергают тонкому измельчению (-100 меш). Элементы основы переходят в раствор, а платиновые металлы остаются в твердом остатке. После фильтрации получают концентрат платиновых металлов (4. Precious Metals '89. Ed. by M.C. Jha and S.D. Hill. The Minerals, Metals and Materials Soc., 1988, с. 491-492).

Основной недостаток методов, основанных на выщелачивании МПГ, заключается в низком извлечении платины и палладия, родий при использовании данных методов не извлекается. Кроме того, использование гидрометаллургических методов извлечения МПГ из отработанных алюмооксидных каталитических нейтрализаторов связано с высокими реагентными затратами и многостадийностью. При реализации гидрометаллургических технологий остро стоит проблема утилизации большого количества химических отходов и шламов, образующихся в процессе очистки и выделения соединений благородных металлов.

Известны способы извлечения МПГ из отработанных катализаторов, в том числе автомобильных, заключающийся в измельчении катализатора, и спеканием с гидроксидом щелочного металла, водном выщелачивании спека и фильтрации с получением концентрата платиновых металлов (5. РФ №2138568, 6. РФ №2100072 C1, 7. И.Н. Масленицкий, Л.В. Чугаев. Металлургия благородных металлов. М. Металлургия, 1972, с. 356-357). Полученный концентрат платиновых металлов направляют на аффинаж.

При спекании и выщелачивании спека платиновые металлы частично могут переходить в раствор, поэтому технология усложняется необходимостью целевой переработки щелочных растворов. Другим недостатком способов данной группы является повышенный расход щелочи и сложности аппаратного оформления..

Пирометаллургические методы, получившие большее распространение на практике, заключаются в плавке измельченных катализаторов в присутствии флюсов с

коллектированием платиновых металлов железом (8. РФ №2360984, 9. РФ №2618281, 10. РФ №2224034, 11. РФ №2564187) медью (12. РФ № 2112064), алюминием (13. А.С. СССР № 171116). Полученный сплав после охлаждения отделяют от шлака, металл-коллектор растворяют, платиновые металлы остаются в нерастворенном остатке.

5 Данные способы обеспечивают более высокое извлечение МПГ в конечный продукт. Основные проблемы пирометаллургических методов связаны с трудностями выделения платиновых металлов из сплава-коллектора.

Известен способ извлечения металлов платиновой группы из отработанных автомобильных катализаторов (14. РФ №2531333), выбранный прототипом и
10 включающий измельчение катализаторов, перемешивание с флюсами и дисперсным коллектором на основе меди или железа, плавку с получением сплава металла коллектора с металлами платиновой группы (концентрата) и извлечение платиновых металлов аффинажными гидрометаллургическими методами.

При использовании железного коллектора температура в печи должна быть не ниже
15 температуры плавления железа или сплавов на его основе - 1450-1500°C.

Интенсивный температурный режим плавки обуславливает высокий расход энергии независимо от типа плавильного агрегата, высокие требования предъявляются к футеровке.

Автономная плавка катализаторов на медный коллектор позволяет снизить
20 требуемую температуру до 1150-1200°C, что заметно снижает удельный расход энергии и требования к огнеупорам. С другой стороны, из-за более высокой цены затраты на медь в сравнении с железным коллектором при достижении одинаковых показателей в 4-5 раз выше, по этой причине плавка на автономный медный коллектор на практике не применяется. Известная возможность переработки сырья благородных металлов
25 на керамической основе, в частности катализаторов, на медеплавильных заводах экономически не оправдана, поскольку используемые на данных предприятиях условия, прежде всего состав шлака, не обеспечивают удовлетворительного извлечения МПГ.

Техническая проблема, на решение которой направлено предполагаемое изобретение заключается в высоких удельных расходах энергии и затратах на металл-коллектор
30 при извлечении платиновых металлов из катализаторов на керамической основе.

Технический результат заключается в обеспечении условий многократного оборотного использования коллектора на основе меди.

Указанная цель достигается при использовании способа извлечения платиновых металлов из катализаторов на керамической основе, включающего измельчение
35 катализаторов, перемешивание с флюсами и дисперсной медью, плавка с коллектированием платиновых металлов медью, разделение медного сплава и шлака, выделение платиновых металлов из медного сплава. В отличие от прототипа медный сплав отливают в форме анодов и подвергают анодному растворению в сернокислом электролите, при этом платиновые металлы образуют шлак, а медь восстанавливается
40 на катоде в виде порошка, порошок отделяют от электролита и возвращают на плавку новой порции катализаторов. Анодное растворение меди ведут в электролите, содержащем 20-40 г/л меди, 50-100 г/л серной кислоты при катодной плотности тока 3000-4000 А/м².

Доказательствами определяющего влияния отличительных признаков предлагаемого
45 способа на достижение технического результата служит совокупность теоретических основ и результатов специальных исследований.

В известном способе отмечается, что платиновые металлы выделяют из концентрата, а по сути - из сплава, на аффинажных заводах. Хорошо известно, что подобное

разделение возможно только гидрометаллургическими методами, предусматривающими растворение медного сплава с концентрированием МПГ в нерастворенном остатке. При реализации данного метода на специализированном заводе, или непосредственно сразу после плавки образуются отходы в виде медьсодержащих растворов. Для плавки

5

новых порций катализаторов требуется свежая порошкообразная медь. Самым распространенным методом получения порошкообразной меди является электролиз, при котором в сернокислом электролите анодно растворяют чистую товарную медь и на катоде осаждается дисперсный осадок той или иной крупностью. Поскольку к качеству товарной порошкообразной меди предъявляются жесткие

10

15

требования, то режимы электролиза - состав анодной меди, анодная и катодная плотность тока, состав электролита - строго регламентированы. В частности для получения на катоде товарного медного порошка плотность тока на катоде повышают до 2-2,5 тыс. А/м². Содержание меди в электролите не превышает 20-25 г/л. Подобные ограничения не позволяют повысить скорость процесса и удельную производительность электролизных ванн.

В предлагаемом способе целями электролиза является разделение меди и платиновых металлов, а также получение требующегося для плавки дисперсного осадка меди. В этой ситуации к составу и физическим свойствам порошкообразного осадка никаких

20

25

ограничений не предъявляется. Поскольку медь возвращается в оборот, то даже заметное попадание МПГ, например физический захват порошкообразным медным осадком, не влечет потери благородных металлов. Точно так же, теоретически

возможное попадание примесей неблагородных металлов в катодную медь не снижает коллектирующих свойств меди. При получении катодных дисперсных осадков с целью предотвращения смешения этих осадков с анодным шламом аноды помещают в мешки из фильтровальной ткани, в частности, подобным образом проводят электролитическое рафинирование серебра. Использование меди в обороте позволяет резко снизить затраты на коллекторную плавку катализаторов.

Рекомендуемые диапазоны параметров электролиза обеспечивают приемлемые экономические показатели и функциональные свойства катодного осадка.

30

35

Скорость электролиза определяется плотностью тока. При чрезмерно высокой

плотности тока (выше 4000 А/м²) и недостаточной концентрации меди в электролите (меньше 20 г/л) резко интенсифицируется выделение водорода на катоде, соответственно возрастает удельный расход электроэнергии. В случае превышения концентрации меди

в электролите более 40 г/л осадок становится крупнодисперсным и захватывает электролит. При плавке такого порошка наблюдается нежелательное выделение диоксида серы. Концентрация кислоты оказывает определяющее влияние на электропроводность электролита и косвенно на удельный расход энергии.

Таким образом совокупность отличительных признаков предлагаемого способа:

40

- использование меди в обороте с регенерацией ее коллектирующих свойств электролизом;
- поддержание концентрации меди 20-40 г/л и кислоты 50-100 г/л в электролите;
- плотность тока на катодах 3000-4000 А/м²

45

по сравнению с прототипом обеспечивают снижение удельных расходов на плавку и последующее выделение МПГ из сплава, а также высокую скорость процесса.

Примером реализации предлагаемого способа служат результаты следующих опытов.

В индукционной печи плавил измельченный автомобильный катализатор в присутствии флюсов и порошкообразной меди (1 г на 5 г катализатора). Полученный

медный сплав с содержанием МПГ 1,4% отливали в аноды размером 5×5 см и подвергали анодному растворению в электролите заданного состава. Аноды помещали в чехлы из фильтровальной ткани. В качестве катодов использовали стержни из титана, силу постоянного тока регулировали в расчете на заданную катодную плотность тока.

5 По ходу электролиза контролировали массу получаемого осадка порошкообразной меди, рассчитывали скорость процесса и удельные затраты электроэнергии.

В отдельной серии опытов полученные медные порошки после отмывки от электролита использовали для плавки новых порций катализатора. С одной массой меди проведено 5 плавов, по итогам которых оценены потери меди с шлаком и итоговый
10 расход меди на 1 кг катализатора (опыт 6).

Для сравнения проведена плавка по способу прототипа с сопоставимым расходом меди. В этом случае медный сплав рассматривался как конечный продукт; по факту и медь расходовалась необратимо.

Результаты опытов приведены в таблице 1.

15 Сопоставительный анализ известных технических решений, в т.ч. способа, выбранного в качестве прототипа, и предполагаемого изобретения позволяет сделать вывод, что именно совокупность заявленных признаков обеспечивает достижение усматриваемого технического результата. Реализация предложенного технического решения за счет использования медного коллектора в обороте снизить удельный расход меди в 4-5 раз.

20

(57) Формула изобретения

1. Способ извлечения платиновых металлов из катализаторов на керамической основе, включающий измельчение указанных катализаторов, перемешивание с флюсами и дисперсной медью, плавку с коллектированием платиновых металлов медью,
25 разделение медного сплава и шлака, выделение платиновых металлов из медного сплава, отличающийся тем, что из медного сплава отливают аноды и подвергают анодному растворению в сернокислом электролите, при этом платиновые металлы образуют шлак, а медь восстанавливается на катоде в виде порошка, порошок отделяют от электролита и возвращают на плавку новой порции катализаторов.

30 2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что анодное растворение меди ведут в электролите, содержащем 20-40 г/л меди, 50-100 г/л серной кислоты при плотности тока на катоде 3000-4000 А/м².

35

40

45

Таблица 1 Результаты переработки катализатора на медный коллектор

№	Кон-ция меди в электролите, г/л	Кон-ция H_2SO_4 в электролите, г/л	Катодная плотность тока, A/m^2	Скорость процесса, (масса порошка) г/час	Удельные затраты эл/эн. кВт час/кг	Выход по току на катоде, %	Удельный расход меди, г/кг катализатора
1	25	30	2500	17,3	0,8	97	Не опр.
2	30	50	3000	23,2	0,95	95	Не опр
3	40	70	3500	27,8	1,1	95	Не опр
4	50	100	4000	31,9	1,15	94	Не опр
5	60	120	5000	33,2	1,35	91	Не опр
6	40	70	3500	29	1,1	95	20
7	Способ прототипа	Плавка без переработки медного сплава					200