



(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.08.16

(21) Номер заявки
202292062

(22) Дата подачи заявки
2020.12.18

(51) Int. Cl. C22B 3/44 (2006.01)
C22B 3/00 (2006.01)
C22B 11/02 (2006.01)
C22B 1/02 (2006.01)
C22B 1/04 (2006.01)

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ ИЗ КАТАЛИЗАТОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ КАРБИД КРЕМНИЯ

(31) 20151085.6

(32) 2020.01.10

(33) EP

(43) 2022.10.24

(86) PCT/EP2020/087265

(87) WO 2021/140012 2021.07.15

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЮМИКОР (BE)

(72) Изобретатель:
Краувельс Дирк, Ван Ромпе Тим,
Вербрюгген Хильке (BE)

(74) Представитель:
Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнагьев
А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В.,
Бучака С.М., Бельтюкова М.В. (RU)

(56) JP-A-2011032510
CN-A-108441647
CHOMPUNOOT WIRASERANEE ET
AL.: "Dissolution Behavior of Platinum in
Na₂-SiO₂-Based Slags",
MATERIALS TRANSACTIONS, vol. 55, no. 7,
1 January 2014 (2014-01-01), pages 1083-1090,
XP055702214, JP ISSN: 1345-9678, DOI:
10.2320/matertrans.M2014042 3.4.3 Effects of Fe₂O₃
addition; page 1088

PENG ZHIWEI ET AL.: "Pyrometallurgical
Recovery of Platinum Group Metals from
Spent Catalysts", JOM: JOURNAL OF METALS,
SPRINGER NEW YORK LLC, UNITED STATES,
vol. 69, no. 9, 10 July 2017 (2017-07-10),
pages 1553-1562, XP036290527, ISSN: 1047-4838,
DOI: 10.1007/S11837-017-2450-3 [retrieved on
2017-07-10] Iron collection; page 1588 page 1559,
paragraph first

KAZUKI MORITA ET AL.: "Dissolution
behaviour of platinum group metals into
molten slags", TRANSACTIONS - INSTITUTION
OF MINING AND METALLURGY. SECTION
C.MINERAL PROCESSING AND EXTRACTIVE
METALLURGY, vol. 123, no. 1, 26
December 2013 (2013-12-26), pages 29-34,
XP055702201, GB ISSN: 0371-9553, DOI:
10.1179/0371955313Z.00000000070, the whole
document

JP-B2-4852749
JP-B2-5851700

ANTONOV ANDREY ET AL.: "Method
for Platinum Group Metals Extraction
from SiC Based Catalyst Carrier", 2019
IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE ON
ELECTRICAL ENGINEERING AND PHOTONICS
(EEXPOLYTECH), IEEE, 17 October 2019
(2019-10-17), pages 263-266, XP033664202, DOI:
10.1109/EEXPOLYTECH.2019.8906798, the whole
document

(57) Изобретение относится к способу извлечения металлов платиновой группы из содержащих эти металлы катализаторов, в состав которых входит карбид кремния. Способ включает приготовление металлургической шихты путем смешивания катализаторов, содержащих металлы платиновой группы, с соединением окисленного железа в количестве, достаточном для окисления по меньшей мере 65% карбида кремния, подачу металлургической шихты и шлакообразователей в плавильную печь, работающую в условиях, допускающих образование расплава железа, содержащего металлы платиновой группы, и жидкого шлака, причем применяемая температура составляет от 1500 до 1550°C включительно и шлакообразователи содержат 10-40 мас.% Al₂O₃, 20-60 мас.% SiO₂, 10-40 мас.% CaO и 15 мас.% или менее MgO, и отделение сплава, содержащего металлы платиновой группы, от шлака.

Изобретение имеет отношение к способу извлечения металлов платиновой группы (PGM), присутствующих в катализаторах, содержащих металлы платиновой группы, в состав которых входит карбид кремния (SiC).

Таковыми соединениями, содержащими металлы платиновой группы, могут быть отработанные автомобильные катализаторы (SAC), содержащие каталитические дизельные сажевые фильтры (с-DPF). В основном в с-DPF используется три разных материала подложки: карбид кремния (SiC), титанат алюминия и кордиерит ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$). Дизельные двигатели легковых машин чаще оборудованы фильтрами, содержащими SiC. Для дизельных двигателей, работающих в тяжелых условиях эксплуатации (HDD), в основном используется кордиерит, хотя такие двигатели комплектуются и фильтрами, содержащими карбид кремния. Растущая популярность SiC как материала подложки связана с его отличной термостойкостью, увеличивающей срок службы катализатора.

Известный способ, пригодный для извлечения металлов платиновой группы из катализаторов, содержащих металлы платиновой группы, заключается в плавлении катализаторов с образованием шлака и металлической фазы: металлы платиновой группы накапливаются в металлической фазе, которую затем можно дополнительно перерабатывать для концентрирования и отделения металлов платиновой группы. Однако SiC, присутствующий в катализаторах, содержащих металлы платиновой группы, трудно вступает в реакцию и растворяется. Это связано с его химической инертностью и высокой температурой плавления, составляющей около 2700°C . Кроме того, он относительно легкий и имеет свойство всплывать на поверхность плавильной ванны.

Непрореагировавший SiC удерживает часть металлов платиновой группы в шлаке, тем самым уменьшая их переход в металлическую фазу, где они должны накапливаться. Этот недостаток усугубляется, если относительное количество SiC в катализаторах превышает 2,5 мас.%, и особенно когда оно превышает 5%.

Тем не менее, в JP 2011032510 описан способ извлечения золота и/или элементов платиновой группы из веществ на основе SiC, в которых содержание SiC превышает 2,5%. Используется двухэтапный процесс.

На первом этапе вещество на основе SiC расплавляют и окисляют в первой печи в присутствии оксида щелочного металла, карбоната щелочного металла и/или гидроксида щелочного металла и оксида, содержащего оксид щелочного металла в качестве основного компонента, и, факультативно, металлической меди. Об относительно высоком потенциале окисления свидетельствует значительная доля Cu, которая переходит в шлак. Эта потеря Cu со шлаком является существенным недостатком. Шлак действительно необходимо отделить и на втором этапе в восстановительной среде извлекать содержащуюся в нем медь. На упомянутом втором этапе оксид металла, полученный на первом этапе, плавится и восстанавливается во второй печи вместе с восстановителем и металлической медью или оксидом меди. Шлак окислительной печи представляет собой щелочесодержащий шлак.

Упомянутый двухэтапный процесс занимает довольно много времени, а используемые оксиды щелочных металлов могут вызывать потери металлов платиновой группы со шлаком. Эти потери становятся еще более вероятными с увеличением основности шлака, как, например, описано в Morita et al. (Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy: Section C, Mineral Processing and Extractive Metallurgy, Vol. 123, 29-34, 2014) или Wiraseranee et al. (The Japan Institute of Metals and Materials, Materials Transactions, Vol. 55, 1083-1090, 2014).

В CN 108441647 и у Zhiwei et al. (JOM: Journal of Metals 69 (9), pages 1553-1562, 2017) описано, что добавками оксида железа можно собирать металлы платиновой группы. Однако в этих документах отсутствуют сведения о возможности обработки SiC и не упоминается проблема препятствования больших количеств SiC извлечению металлов платиновой группы.

В настоящее время установлено, что по меньшей мере один из вышеуказанных недостатков может быть устранен путем одноэтапной плавки, даже если содержание SiC в катализаторах, содержащих металлы платиновой группы, значительно выше 2,5%. Условием для получения хорошего выхода металлов платиновой группы является использование достаточного количества соединения окисленного железа, смешанного перед плавкой с катализаторами, содержащими металлы платиновой группы.

В частности, способ извлечения металлов платиновой группы, присутствующих в катализаторах, содержащих металлы платиновой группы и SiC, включает этапы приготовления металлургической шихты путем смешивания катализаторов, содержащих металлы платиновой группы, с соединением окисленного железа в количестве, достаточном для окисления по меньшей мере 65% SiC, и подачи металлургической шихты и шлакообразователей в плавильную печь, работающую в условиях, пригодных для образования жидкого ферросплава, содержащего металлы платиновой группы. На этом этапе материал, содержащий SiC, окисляется соединением окисленного железа, которое восстанавливается до металлического железа, собирающего металлы платиновой группы.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения упомянутый катализатор, содержащий металлы платиновой группы, включает в себя отработанные автомобильные катализаторы и/или отработанные каталитические дизельные сажевые фильтры.

Термин "металлы платиновой группы" означает элементы Ru, Rh, Pd, Os, Ir и Pt.

Термин "количество, достаточное для окисления 65% SiC" подразумевает, что это количество достаточно для окисления по меньшей мере 65% SiC, присутствующего в исходном материале, принимая во внимание стехиометрическое соотношение. Стехиометрическое соотношение может быть рассчитано из уравнения ожидаемой реакции, посредством которой железо восстанавливается до металлической формы, например, в соответствии с:

$\text{SiC} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO} + 2 \text{Fe}$ при использовании гематита или $4 \text{SiC} + 3 \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 4 \text{SiO}_2 + 4 \text{CO} + 9 \text{Fe}$ при использовании магнетита. Определить уравнение реакции для других соединений окисленного железа не составляет трудностей для специалиста.

В окислительно-восстановительных условиях, преобладающих на этапе плавления, в данном случае предполагается, что оксид железа окисляет SiC по существу до SiO_2 и CO. Этот CO, покидая расплав, может быть дополнительно окислен до CO_2 , т.е. при контакте с окружающим воздухом.

Термин "сплав железа, содержащий металлы платиновой группы" означает, что металлы платиновой группы, присутствующие в исходном материале, в значительной степени переходят в сплав железа. Предпочтительным является выход металлов платиновой группы не менее 80%, причем этот показатель определяется как суммарный выход относительно общего количества всех присутствующих в исходном материале металлов платиновой группы.

Общий выход металлов платиновой группы, составляющий по меньшей мере 80%, обычно достигается при использовании соединения окисленного железа в количестве, достаточном для окисления 65% карбида кремния. Однако предпочтителен и более высокий общий выход, например, 98% или 99%. Для настоящего изобретения может быть необходимым количество соединения окисленного железа, достаточное для окисления по меньшей мере 80% SiC.

Использование количества соединения окисленного железа значительно меньше стехиометрического соотношения, например, менее 65%, может повлечь за собой неполное окисление SiC и, таким образом, уменьшение выхода металлов платиновой группы. Общий выход металлов платиновой группы ниже 80% считается недостаточным, а выходы не менее 98%, считаются отличными.

Можно использовать и большие количества соединения окисленного железа, но превышение стехиометрических соотношений более чем на 200% считается невыгодным не только с экономической точки зрения, но и вследствие образования большого количества железа в сплаве и, соответственно, излишнему разбавлению металлов платиновой группы. На практике небольшой стехиометрический избыток соединения окисленного железа, например, от 10 до 20%, может быть более предпочтительным для обеспечения полного замещения SiC, а также для предотвращения чрезмерного разбавления.

Для достижения высоких общих выходов металлов платиновой группы, предпочтительно при минимальных используемых количествах соединения окисленного железа, перед плавкой необходимо смешивать соединение окисленного железа с содержащими карбид кремния и металлы платиновой группы катализаторами. Предполагается, что высвобождаемый из соединения окисленного железа кислород легче окисляет SiC до SiO_2 и CO, если во время плавки оба реагента непосредственно взаимодействуют.

Еще одним преимуществом настоящего изобретения является отсутствие в процессе обработки пенообразования и увеличение вязкости шлака.

Предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения включает дополнительный этап шлакования части присутствующего в сплаве железа путем продувания через расплав кислорода, тем самым дополнительно концентрируя металлы платиновой группы в расплаве железа.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения в плавильную печь подают соединение никеля, при осуществлении дополнительного этапа шлакования по меньшей мере большей части железа путем продувания расплава кислородом, тем самым концентрируя металлы платиновой группы в расплаве никеля или смеси никеля с железом. Исходный сплав железа и никеля, т.е. перед продуванием расплава кислородом, предпочтительно содержит примерно от 5 до 20% никеля. По меньшей мере 50% железа, присутствующего в расплаве, затем окисляется и переходит в шлак. Значения окислительно-восстановительного потенциала выбирают такими, чтобы никель оставался в металлическом состоянии. Этот дополнительный этап преобразования может привести к получению сплава с более высокой концентрацией металлов платиновой группы.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения содержание SiC составляет более 2,5 мас.% катализаторов, содержащих металлы платиновой группы. Новый способ особо применим для переработки катализаторов с содержанием SiC значительно выше упомянутых 2,5%, например, более 5 мас.% или более 10 мас.%, которые являются неоптимальными для большинства известных способов извлечения. Новый способ подходит и для обработки собственно с-DPF на основе SiC, обычно содержащих около 90% SiC или более.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения катализаторы, содержащие металлы платиновой группы, в состав которых входит SiC, вместе с соединением окисленного железа, составляют более 80 мас.% металлургической шихты. Металлургическая шихта может факультативно содержать шлакообразователи, такие как известь и песок, которые могут быть добавлены в смесь катализатора и соединения окисленного железа в соответствующем количестве для образования шлака с температурой перехода в жидкую фазу около 1500°C на диаграмме состояния тройной системы CaO-SiO₂-

Al_2O_3 . Общее количество шлакообразователей должно предпочтительно не превышать 20% от всей смеси, чтобы сохранить непосредственное взаимодействие SiC с соединением окисленного железа.

Еще один вариант осуществления настоящего изобретения включает дополнительный этап отделения сплава, содержащего металлы платиновой группы, от шлака. Разделение сплава и шлака может быть выполнено путем выпуска расплава.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения соединения окисленного железа выбирают из группы, содержащей Fe_3O_4 , или Fe_2O_3 , а также соли $CaFeO_4$ или K_2FeO_4 . Оксиды других металлов, например, MO, CuO или Cu_2O , в предлагаемом способе могут служить той же цели, поскольку они также подходят для концентрирования металлов платиновой группы. Однако из практических и экономических соображений предпочтительны оксиды металлов с более высоким процентным содержанием кислорода, например, 1 моль Fe_2O_3 достаточен для окисления 1 моля SiC, в то время как для тех же целей потребуется 3 моля CuO или MO.

Катализатор дробят и перемалывают до размера частиц, предпочтительно проходящих через сито 10 меш (2 мм), более предпочтительно проходящих через сито 18 меш (1 мм); альтернативно частицы предпочтительно имеют d_{50} меньше 2000 мкм, более предпочтительно меньше 1000 мкм, наиболее предпочтительно меньше 500 мкм. При необходимости соединение окисленного железа перемалывают до частиц подобного размера. Далее катализатор смешивают с соединением окисленного железа, обычно с использованием механических средств. Показателем однородности смеси служит равномерная окраска смеси.

Полученную смесь, представляющую собой металлургическую шихту, обычно добавляют к жидкой фазе шлака, расплавленного в восстановительной атмосфере, т.е. при pO_2 , от 10^{-12} атм до 10^{-14} атм ($1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-9}$ Па), предпочтительно приблизительно 10^{-13} атм ($1 \cdot 10^{-8}$ Па), причем шлакообразователи, подаваемые вместе с металлургической шихтой в плавильную печь, содержат от 10-40 мас.% Al_2O_3 , 20-60 мас.% SiO_2 , 10-40 мас.% CaO и 15 мас.% или менее MgO, так что вещество на основе SiC окисляется, а оксид железа восстанавливается. Теоретические расчеты показывают, что возможно производить процесс в диапазоне pO_2 от 10^{-10} атм ($1 \cdot 10^{-5}$ Па) до 10^{-17} атм ($1 \cdot 10^{-12}$ Па). Однако работа за пределами предпочтительного диапазона pO_2 от 10^{-12} атм ($1 \cdot 10^{-7}$ Па) до 10^{-14} атм ($1 \cdot 10^{-9}$ Па), например, от 10^{-10} атм ($1 \cdot 10^{-5}$ Па) до 10^{-11} атм ($1 \cdot 10^{-6}$ Па) или от 10^{-15} атм ($1 \cdot 10^{-10}$ Па) до 10^{-16} атм ($1 \cdot 10^{-11}$ Па), экономически нецелесообразна и может также привести к необходимости дополнительных этапов очистки, не нужных в случае предлагаемого способа.

Шлаковая фаза может быть продута N_2 для улучшения перемешивания и обеспечения того, что смесь оксида железа и катализатора будет переведена в расплав.

Пример 1.

В этом эксперименте оксид железа добавляют к катализаторам, содержащим металлы платиновой группы и SiC, в стехиометрическом соотношении 1:1, т.е. 1 моль Fe_2O_3 на 1 моль SiC.

750 г шлакообразующего флюса, содержащего 34 % SiO_2 , 26% Al_2O_3 , 14% CaO и 7% MgO, расплавляют и нагревают до температуры 1550°C в атмосфере N_2 . После того как смесь полностью расплавлена, в шлак вдувается газообразный азот со скоростью 50 л/ч.

560 г катализатора, содержащего металлы платиновой группы ($d_{50} = 100$ мкм), содержащего 42% SiC, 30% SiO_2 , 20% Al_2O_3 , 0,6% CaO, 3% MgO, 1741 млн⁻¹ Pt, 1114 млн⁻¹ Pd и 41 млн⁻¹ Rh, смешивают с 954 г Fe_2O_3 (d_{50} 250 мкм) до получения однородной смеси (табл. 1). Затем эту смесь загружают порциями, примерно по 50 г за один раз с 5-минутными перерывами между добавлениями, чтобы смесь растворилась и произошла реакция. После того, как все загружено, продолжают продувку газообразным азотом со скоростью 50 л/ч в течение 2 ч. После этого печь выдерживают при температуре 1550°C в течение 30 мин, чтобы обеспечить разделение фаз.

Образуется 559,8 г расплава железа высокой плотности, содержащего металлы платиновой группы (нижний слой) и 1567 г шлака низкой плотности (верхний слой) (табл. 2). Расплав железа содержит 98% Fe, 0,7% C, 1730 млн⁻¹ Pt, 1111 млн⁻¹ Pd и 41 млн⁻¹ Rh. Таким образом, сплав железа собирает металлы платиновой группы с общим выходом более 99%.

Таблица 1

Состав исходного материала

Исходный материал	Масса (г)	Pt (млн ⁻¹)	Pd (млн ⁻¹)	Rh (млн ⁻¹)	Fe_2O_3 (%)	SiC (%)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	CaO (%)	MgO (%)
Шлакообразующий флюс	750						34	26	14	7
Шихта	1514	644	412	15	63	15	11	7	0.2	1

Состав продуктов

Продукт	Масса (г)	Pt (млн ⁻¹)	Pd (млн ⁻¹)	Rh (млн ⁻¹)	Fe (%)	C (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)
Шлак	1567	<5	<5	<5	9		45	32	6	4
Слиток	5598	1730	1111	41	98	0.7				

Пример 2.

Оксид железа добавляют к катализаторам, содержащим металлы платиновой группы и SiC в количестве несколько меньшем стехиометрического соотношения, т.е. 0,8 моль Fe₂O₃ на 1 моль SiC.

750 г шлакообразующего флюса, содержащего 34 % SiO₂, 26% Al₂O₃, 14% CaO и 7% MgO, расплавляют и нагревают до температуры 1550°C в атмосфере N₂. После того как смесь полностью расплавится, шлак продувают газообразным азотом со скоростью 50 л/ч.

560 г катализатора, содержащего металлы платиновой группы (d₅₀=100 мкм), который содержит 42% SiC, 30% SiO₂, 20% Al₂O₃, 0,6% CaO, 3% MgO, 1741 млн⁻¹ Pt, 1114 млн⁻¹ Pd и 41 млн⁻¹ Rh, смешивают с 763 г Fe₂O₃ (d₅₀ 250 мкм) до получения однородной смеси.

Затем эту смесь загружают порциями, примерно по 50 г за один раз с 5-минутными перерывами между добавлениями, чтобы смесь растворилась и произошла реакция. После того, как все загружено, продолжают продувку газообразным азотом со скоростью 50 л/ч в течение 2 ч. После этого печь выдерживают при температуре 1550°C в течение 30 мин, чтобы обеспечить разделение фаз.

Образуется 370,1 г расплава железа высокой плотности, содержащего металлы платиновой группы (нижний слой) и 1638 г шлака малой плотности (верхний слой). Расплав железа содержит 87% Fe, 1,6% C, 2585 млн⁻¹ Pt, 1659 млн⁻¹ Pd и 62 млн⁻¹ Rh. Таким образом, сплав железа собирает металлы платиновой группы с общим выходом более 98%.

Самые большие выходы получают при смешивании Fe₂O₃ с SiC в стехиометрическом соотношении, но и использование Fe₂O₃ в количестве, несколько меньшем стехиометрического, также способно собирать металлы платиновой группы с удовлетворительным выходом.

Сравнительный пример 3.

К катализаторам, содержащим металлы платиновой группы и SiC, добавляют оксид железа в количестве менее стехиометрического соотношения, т.е. 0,6 моль Fe₂O₃ на 1 моль SiC.

750 г шлакообразующего флюса, содержащего 34% SiO₂, 26% Al₂O₃, 14% CaO и 7% MgO, плавят и нагревают до температуры 1550°C в атмосфере N₂. После полного расплавления смеси, шлак продувают газообразным азотом со скоростью 50 л/ч.

560 г катализатора, содержащего МПГ (d₅₀ 100 мкм), содержащего 42% SiC, 30% SiO₂, 20% Al₂O₃, 0,6% CaO, 3% MgO, 1741 млн⁻¹ Pt, 1114 млн⁻¹ Pd и 41 млн⁻¹ Rh, смешивают с 572 г Fe₂O₃ (d₅₀ = 250 мкм) до получения однородной смеси.

Затем эту смесь загружают порциями, примерно по 50 г за один раз с 5-минутными перерывами между добавлениями, чтобы смесь растворилась и произошла реакция. После четырех добавлений ванна расплавленного метала становится незначительно вязкой. После того, как все загружено, продолжают продувку газообразным азотом со скоростью 50 л/ч в целом в течение 2 ч. После этого печь выдерживают при температуре 1550°C в течение 30 мин, чтобы обеспечить разделение фаз. В конце ванна сохраняет незначительную вязкость.

Образуется 377,9 г расплава железа высокой плотности, содержащего металлы платиновой группы (нижний слой) и 1457 г шлака малой плотности (верхний слой). Расплав железа содержит 74% Fe, 1,6% C, 1500 млн⁻¹ Pt, 1416 млн⁻¹ Pd и 54 млн⁻¹ Rh. Таким образом, сплав железа собирает Pt с выходом 58%, Pd с выходом 86% и Rh с выходом 88%. Общий выход МПГ составляет 69%, что считается неудовлетворительным.

При использовании оксида железа в количестве всего 60% от стехиометрического количества, ванна становится незначительно вязкой. Вероятно, что причиной являются непрореагировавшие твердые частицы SiC. При этом со шлаком теряется недопустимое количество металлов платиновой группы.

Сравнительный пример 4.

К катализаторам, содержащим металлы платиновой группы и SiC добавляют оксид железа в количестве значительно меньше стехиометрического соотношения, т.е. 0,3 моля Fe₂O₃ на 1 моль SiC, и через смесь, вместо газообразного N₂, как в примерах 1, 2 и 3, продувают газообразный O₂.

1595 г шлакообразующего флюса, содержащего 36% SiO₂, 11% Al₂O₃, 38% CaO и 9% MgO, расплавляют и нагревают до температуры 1550°C в атмосфере N₂. Оксид Fe присутствует в недостаточном количестве, поэтому для окисления SiC в шлак вдувают газообразный O₂ в количестве, превосходящем стехиометрическое, со скоростью 100 л/ч.

613 г катализатора, содержащего МПГ (d₅₀=100 мкм), содержащего 57% SiC, 26% SiO₂, 13% Al₂O₃, 0,7% CaO, 2% MgO, 1056 млн⁻¹ Pt, 384 млн⁻¹ Pd и 11,58 млн⁻¹ Rh, смешивают с 450 г Fe₂O₃ (d₅₀=250 мкм) до получения однородной смеси. Такое количество оксида железа составляет приблизительно 30% от

необходимого для полного преобразования присутствующего в пробе SiC.

Затем эту смесь загружают порциями, примерно по 50 г за один раз с 5-минутными перерывами между добавлениями, чтобы смесь растворилась и произошла реакция. Большая часть смеси растворяется, однако небольшая часть оказывается на поверхности шлаковой фазы. Ванна расплавленного металла становится очень вязкой. Через 100 мин продувку кислородом прекращают. Печь выдерживают при температуре 1550°C в течение 30 мин, для разделения фаз.

Образуется 3,2 г расплава железа (нижний слой) и 2642 г гетерогенной шлаковой фазы (верхний слой). Указанная гетерогенная шлаковая фаза все еще содержит капли сплава, которые невозможно отделить, например, путем выпуска, и которые, следовательно, способствуют потерям металлов платиновой группы со шлаком. Полученный сплав железа содержит 81% Fe, 2,4% Pd, но не содержит ни Pt, ни Rh. Следовательно, сплав железа собирает металлы платиновой группы с общим выходом всего 4,3%. Такой выход совершенно неудовлетворителен. Шлак вязкий и все еще содержит непрореагировавшие частицы SiC.

Кроме того, продувание смеси газообразным O₂ неэффективно для достижения того же результата, что и при использовании оксида железа.

Сравнительный пример 5.

Катализаторы, содержащие металлы платиновой группы и SiC, и оксиды железа добавляют в шлак отдельно в стехиометрическом соотношении 1:1, т.е. 1 моль Fe₂O₃ на 1 моль SiC, без предварительного смешивания.

750 г шлакообразующего флюса, содержащего 34 % SiO₂, 26% Al₂O₃, 14% CaO и 7% MgO, расплавляют и нагревают до температуры 1550°C в атмосфере N₂. После того как смесь полностью расплавится, шлак продувают газообразным азотом со скоростью 50 л/ч.

560 г катализатора, содержащего металлы платиновой группы (d₅₀ < 100 мкм), содержащего 42% SiC, 30% SiO₂, 20% Al₂O₃, 0,6% CaO, 3% MgO, 1741 млн⁻¹ Pt, 1114 млн⁻¹ Pd и 41 млн⁻¹ Rh, загружают порциями, примерно по 30 г за один раз, в шлаковую фазу. После каждого добавления измельченного катализатора в ванну с расплавом добавляют около 50 г Fe₂O₃ (d₅₀=250 мкм), всего 954 г. Для растворения материалов в шлаке и реакции между порциями требуется от 5 до 10 мин. После 5 добавлений в верхней части ванны образуется слой пены, который остается там до конца эксперимента.

После полной загрузки продолжают продувку азотом со скоростью 50 л/ч в течение 2 ч. После этого печь выдерживают при 1550°C в течение 30 мин, для разделения фаз.

Образуется 463 г расплава железа высокой плотности, содержащего металлы платиновой группы (нижний слой) и 1691 г шлака малой плотности (верхний слой). Расплав железа содержит 98% Fe, 0,2% C, 1381 млн⁻¹ Pt, 999 млн⁻¹ Pd и 39 млн⁻¹ Rh. Таким образом, сплав железа собирает Pt с выходом 66%, Pd с выходом 74% и Rh с выходом 78%. Общий выход металлов платиновой группы составляет 69%, что считается неудовлетворительным.

Если катализаторы, содержащие металлы платиновой группы и SiC, перед подачей в металлургическую шихту не смешивать с Fe₂O₃, наблюдается вспенивание, и окисление SiC происходит не полностью. В результате со шлаком теряется недопустимое количество металлов платиновой группы.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ извлечения металлов платиновой группы, присутствующих в содержащих их катализаторах, в состав которых входит карбид кремния, включающий этапы:

приготовления металлургической шихты путем смешивания упомянутых катализаторов, содержащих металлы платиновой группы, с соединением окисленного железа в количестве, достаточном для окисления по меньшей мере 65% карбида кремния;

подачи металлургической шихты и шлакообразователей в плавильную печь, работающую в условиях, допускающих образование расплава железа, содержащего металлы платиновой группы, и жидкого шлака, причем применяемая температура составляет от 1500 до 1550°C включительно и шлакообразователи содержат 10-40 мас.% Al₂O₃, 20-60 мас.% SiO₂, 10-40 мас.% CaO и 15 мас.% или менее MgO; и

отделения сплава, содержащего металлы платиновой группы, от шлака.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что содержащие металлы платиновой группы катализаторы включают отработанные автомобильные катализаторы и/или отработанные дизельные каталитические сажевые фильтры.

3. Способ по п.1 или 2, включающий дополнительный этап перевода в шлак части железа, присутствующего в расплаве железа, путем продувки расплава железа кислородом, повышая таким образом концентрацию металлов платиновой группы в образующемся расплаве железа.

4. Способ по п.1 или 2, в котором в плавильную печь подают также соединение никеля и который включает дополнительный этап перевода в шлак по меньшей мере 50% железа, присутствующего в содержащем также никель расплаве железа, путем продувки содержащего никель расплава железа кислородом, повышая таким образом концентрацию металлов платиновой группы в содержащем никель расплаве железа.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что содержание карбида кремния в катализаторах, содержащих металлы платиновой группы, составляет более 2,5 мас. %.

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что смесь катализаторов, содержащих металлы платиновой группы, в состав которых входит карбид кремния, с соединением окисленного железа, составляет более 80 мас. % металлургической шихты.

7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что соединением окисленного железа является Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , CaFeO_4 или K_2FeO_4 .

8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что на этапе приготовления металлургической шихты катализаторы, содержащие металлы платиновой группы, измельчают до частиц, имеющих d_{50} менее 2000 мкм, предпочтительно менее 1000 мкм и более предпочтительно менее 500 мкм.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что соединения окисленного железа измельчают до частиц, имеющих d_{50} менее 2000 мкм, предпочтительно менее 1000 мкм и более предпочтительно менее 500 мкм.

