



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00708

(22) Data de depozit: 26.09.2013

(41) Data publicării cererii:
30.04.2015 BOPI nr. 4/2015

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU METALE
NEFEROASE ȘI RARE INCDMNR-IMNR,
BD. BIRUIŢEI NR. 102, PANTELIMON, IF,
RO;
• PROMED IMPEX S.R.L.,
STR.DIONISIE FOTINO NR.25, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• MARA ELEONORA LUMINIȚA, STR.HUȘI
NR.4, BL. B35, SC.3, ET.1, AP.39,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• PREDICA VASILE, CALEA PLEVNEI
NR.15, SC.A, ET.6, AP.71, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• GHEORGHITĂ MARIA, STR. BORȘA,
NR.48, BL.4D, SC.4, AP.50, ET.2,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• NIȚĂ PETRU, STR. DIONISIE FOTINO
NR. 25, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE VALORIFICARE METALE PLATINICE DIN
CATALIZATORI AUTO UZAȚI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de valorificare a metalelor platinice din catalizatori auto. Procedeuul conform invenției constă în extracția metalelor platinice prin solubilizarea catalizatorilor măcinați într-o soluție de NaCl 3...5 M și HCl 1...2,5 M, la temperatura de 75...100°C, timp de 60 min, în mediu oxidant, urmată de precipitarea reducătoare a metalelor platinice din soluția

de cloruri, cu o soluție de NaBH₄, în exces, la temperatura de 30°C, timp de 30 min, din care se obține un concentrat care conține aproximativ 42,9% Pt, 28% Pd, 2,90% Rh și 0,0045% Ir.

Revendicări: 2
Figuri: 1



PROCEDEU DE VALORIFICARE METALE PLATINICE DIN CATALIZATORI AUTO UZAȚI

DESCRIEREA INVENȚIEI

Invenția se referă la un procedeu de prelucrare a catalizatorilor auto pe suport monolitic cordieritic și suport secundar de γ Al_2O_3 uzați cu obținerea unui concentrat bogat în metale platinice (Pt, Pd, Rh, Ir) și este destinat utilizării în domeniul valorificării elementelor utile din deșeurile rezultate în industria auto.

Este cunoscut procedeu pirometalurgic [1,2] de topire a catalizatorilor uzați în amestec cu alte deșeuri cu conținut de metale nobile și platinice rezultate de la dezmembrarea echipamentelor electrice și electronice la temperaturi ridicate în cuptor cu plasmă când rezultă zgură și un aliaj metalic sau în amestec cu concentrate de cupru [3] când metalele platinice trec în cupru și sunt separate sub formă de nămol la rafinarea electrolitică a acestuia.

Acest procedeu prezintă dezavantajul de a fi laborios, instalațiile sunt de capacități mari și sunt foarte scumpe.

De asemenea este cunoscut procedeu mixt pirometalurgic și hidrometalurgic [4] care constă în prăjirea catalizatorilor auto în mediu clorurant, amestec cu clorură de sodiu sau clor gazos, la temperaturi cuprinse între 250 și 700 °C în cuptor rotativ scurt, solubilizarea metalelor platinice în apă sau soluții de acid clorhidric, urmată de extragerea acestora prin cementare sau schimbători de ioni. Procedeu prezintă dezavantajul de a fi poluant și necesită instalații costisitoare.

Se mai cunosc procedeele hidrometalurgice care constă în solubilizarea metalelor platinice în:

- soluții de cianuri [5] la temperaturi mai mari de 100 °C cu formare de complecși, urmată de descompunerea acestora cu obținerea unui precipitat de metale platinice;
- soluții de acid clorhidric în amestec cu acid azotic [6,7,8,9];
- soluții de acid clorhidric în prezența unor oxidanți cum ar fi perhidrolul, hipocloritul de sodiu, clorul gazos sau azotitul de sodiu [10,11,12,13,14];
- soluții de acid clorhidric în amestec cu acid sulfuric [15];

urmată de separarea și extracția metalelor platinice din soluții prin cementare cu fier, aluminiu sau zinc [9,16], precipitare cu clorură de amoniu [13] sau reducători puternici cum ar fi borohidratul de sodiu [14] sau hidrazina [17], extracție cu schimbători de ioni [18] sau solvenți organici [19].

Procedeele menționate prezintă unele inconveniente cum ar fi:

- consumuri mari de reactivi chimici fără a exista posibilitatea recirculării lor;
- dizolvarea totală sau parțială a suportului ceramic;
- sunt procedee laborioase, energo intensive și costisitoare, separarea selectivă a metalelor platinice se realizează în 3-5 operații tehnologice;
- utilizează utilaje și echipamente construite din materiale speciale care să reziste la acțiunea puternic corozivă a unor agenți chimici cum ar fi apa regală;

Obiectul invenției este acela de a promova un procedeu de valorificare a metalelor platinice din catalizatori auto uzați sub forma unui concentrat care să asigure următoarele deziderate:

- poate fi aplicat la orice tip de catalizatori auto realizat pe suport monolitic cordieritic și suport secundar de γ Al_2O_3 ;
- este economic pentru că utilizează reactivi chimici tehnici uzuali cum ar fi clorura de sodiu și acidul clorhidric iar ca oxidant perhidrolul sau feratul de sodiu;
- permite recircularea soluției de clorură de sodiu în proces după o prealabilă purificare de Al, Mg, Fe;
- consum minim de acid clorhidric;
- extracția metalelor platinice sub forma unui concentrat bogat valorificabil în continuare la fabricarea catalizatorilor auto, se realizează cu randamente ridicate de 95% pentru platină, 98% pentru paladiu, 67 % pentru rodium și iridiu;
- reziduul aluminos rezultat după solubilizarea metalelor platinice poate fi utilizat la obținerea materialelor ceramice poroase sub formă de monolit.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea unui procedeu care să permită valorificarea metalelor platinice (Pt, Pd, Rh, Ir) din catalizatorii auto uzați fără a genera deșeuri toxice și care necesită investiții mici.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că se amestecă catalizatorii auto uzați cu dimensiunea sub 0,2 mm cu soluție de cloruri cu un conținut de 3-5 M NaCl și 1-2,5 M HCl la un raport L/S 3-5/1 (procente în greutate), la temperatura de 75-100 °C, minim 60 minute, în mediu oxidant în prezență de H_2O_2 sau FeO_4^{2-} cu menținerea potențialului redox ORP la valori de min 800 mV, urmată de precipitarea reducătoare a metalelor platinice din soluții de cloruri cu soluție alcalină de NaBH_4 în exces, cca. 2-4 ori mai mare decât stoechiometricul necesar, la temperatura de min. 30 °C, timp min. 30 minute, sub forma unui concentrat bogat care conține cca. 42,9 %Pt, 28 %Pd, 2,90 %Rh și 0,0045 %Ir.

Invenția este prezentată cu referire la figura nr.1 care reprezintă fluxul tehnologic al procedurii.

Procedurul de valorificare a metalelor platinice din catalizatori auto pe suport monolitic cordieritic și suport secundar de γ Al_2O_3 uzați conform invenției cuprinde următoarele faze:

1. Sfărmarea și măcinarea umedă a catalizatorilor auto uzați
2. Solubilizarea metalelor platinice; catalizatorii auto de la operația 1 sunt tratați cu soluție de clorură de sodiu și acid clorhidric în prezența unui oxidant, H_2O_2 sau FeO_4^{2-} , rezultând o soluție de cloruri cu conținut de metale platinice (Pt, Pd, Rh, Ir) și un reziduu (Al, Si, Mg, Fe)
3. Precipitarea metalelor platinice; soluția de cloruri rezultată la operația 2 este tratată cu soluție alcalină de borohidrat de sodiu, puternic reducătoare când are loc precipitarea metalelor platinice obținând un precipitat bogat în metale platinice (concentrat) și o soluție de clorură de sodiu impurificată.
4. Regenerarea soluției de clorură de sodiu; soluția de clorură de sodiu impurificată rezultată de la operația 3 este tratată cu carbonat de sodiu (sodă calcinată) când are loc precipitarea hidrolitică a aluminiului, fierului și magneziului, cu obținerea unei soluții de clorură de sodiu care se recirculă la operația 2.

Din proces rezultă concentrat cu conținut de metale platinice (operația 3) valorificabil ca atare și un reziduu (operația 2) + precipitat (operația 4) valorificabile în industria ceramicii sau la fabricarea noilor catalizatori auto.

Se dau în continuare două exemple de realizare a invenției conform fluxului tehnologic prezentat în figura nr.1

Exemplu 1. 50 g amestec de catalizatori uzați cu granulația sub 0,2 mm care conține 0,14 %Pt; 0,097 %Pd; 0,027 %Rh; 0,0059 %Ir; 15,80 %Al; 4,50 %Mg; 14,95 %Si și 0,45 %Fe se amestecă sub agitare cu 150 ml soluție cu 200 g/l NaCl și 73 g/l HCl la temperatura de 90 °C, cu dozare continuă de perhidrol 30%, cca. 15 ml, la un potențial redox ORP de 854 mV. După 3 h amestecul se filtrează rezultând 146 ml soluție cu cloruri de metale platinice și 45,5 g reziduu care conține 0,0046 %Pt, < 0,001 %Pd, 0,007 %Rh și 0,0014 %Ir. În continuare soluția care conține 0,4 g/lPt, 0,3 g/lPd, 0,050 g/lRh, 0,0034 g/lIr se tratează cu 0,3 ml soluție de borohidrat de sodiu (12% NaBH_4 și 40% NaOH) la temperatura de 60 °C timp de 30 minute. Din proces rezultă 145 ml soluție de clorură de sodiu și cca. 0,165 g concentrat de metale platinice care conține cca. 42,9 %Pt, 28 %Pd, 2,90 %Rh și 0,0045 %Ir.

Exemplu 2. 100g amestec de catalizatori uzați cu granulația sub 0,2 mm se amestecă cu 500 ml soluție 200 g/l NaCl și 73 g/l HCl la temperatura de 95 °C, cu dozare continuă de

perhidrol 30%, cca. 30 ml, la un potențial redox ORP de 880 mV. După 3 h amestecul se filtrează rezultând 492 ml soluție cu cloruri de metale platinice și 88,7 g reziduu care conține 0,0045 %Pt, < 0,001 %Pd, 0,008 %Rh și 0,0014 %Ir. În continuare soluția care conține 0,27g/lPt, 0,21 g/lPd, 0,046 g/lRh, 0,0026 g/lIr se tratează cu 1 ml soluție de borohidrat de sodiu (12% NaBH₄ și 40% NaOH) la temperatura de 60 °C timp de 30 minute. Din proces rezultă 490 ml soluție de clorură de sodiu și cca. 0,350 g concentrat de metale platinice

REVENDICĂRI

1. Procedeu de valorificare a metalelor platinice din catalizatori auto pe suport monolitic cordieritic și suport secundar de γ Al_2O_3 uzați prin sfărmară și măcinare, urmată de solubilizarea metalelor platinice în soluții de cloruri, precipitarea reducătoare a acestora și regenerarea soluțiilor, caracterizat prin aceea că se amestecă catalizatorii auto uzați cu dimensiunea sub 0,2 mm cu soluție de cloruri care conține 3-5 M NaCl și 1-2,5 M HCl, la un raport L/S 3-5/1 (procente în greutate), la temperatura de 75-100 °C, minim 60 minute, în mediu oxidant în prezență de H_2O_2 sau FeO_4^{2-} , cu menținerea potențialului redox ORP la valori de min 800 mV, urmată de precipitarea reducătoare a metalelor platinice din soluția de cloruri cu soluție alcalină de NaBH_4 în exces cca. 2-4 ori mai mare decât stoechiometricul necesar, la temperatura de peste 30 °C, timp de minim 30 minute, sub forma unui concentrat bogat în metale platinice, urmată de recircularea soluției de clorură de sodiu în proces.
2. Procedeu de valorificare a metalelor platinice din catalizatori uzați conform revendicării 1 caracterizat prin aceea că în scopul extracției metalelor platinice din catalizatori, acestea sunt solubilizate în soluție de cloruri care conține 3-5 M NaCl și 1-2,5 M HCl la un raport L/S 3-5/1 (procente în greutate), la temperatura de 75-100 °C, minim 60 minute, în mediu oxidant în prezență de H_2O_2 sau FeO_4^{2-} cu menținerea potențialului redox ORP la valori de min 800 mV.

FIGURA nr. 1

Flux tehnologic – Procedeu de valorificare a metalelor platinice din catalizatori auto pe suport monolitic cordieritic și suport secundar de γ Al_2O_3 uzați.

