



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120519716 A

(43) 申请公布日 2025. 08. 22

(21) 申请号 202510589797.1

(22) 申请日 2025.05.08

(71) 申请人 北京工业大学

地址 100124 北京市朝阳区平乐园100号

(72) 发明人 顾一帆 章启军 张少尊 吴玉锋

(74) 专利代理机构 北京思海天达知识产权代理有限公司 11203

专利代理师 刘萍

(51) Int. Cl.

C22B 59/00 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

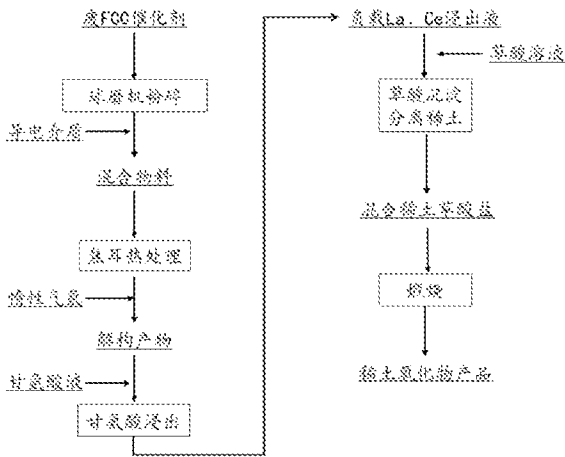
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种焦耳热闪速解构协同甘氨酸浸出回收废FCC催化剂中稀土的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种焦耳热闪速解构协同甘氨酸浸出回收废FCC催化剂中稀土的方法,其特征是:通过焦耳热技术闪速、强化解构废FCC催化剂的物相结构,再结合甘氨酸选择性浸出和草酸沉淀,以实现稀土的绿色、低碳和高效回收。与废FCC催化剂中稀土的现有回收技术工艺相比,本发明采用焦耳热技术能闪速加热并高效破坏催化剂晶格,极大缩短了废FCC催化剂的解构时间和降低解构能耗,具有巨大的减污降碳优势;另外,本发明采用甘氨酸作为绿色浸出剂,稀土La、Ce的浸出效率高达95%以上,实现了废FCC催化剂中稀土La、Ce的快速、高效、绿色、低碳的回收利用。



1. 一种焦耳热闪速解构协同甘氨酸浸出回收废FCC催化剂中稀土的方法,其特征在于,具体步骤如下:

(1) 焦耳热闪速解构废FCC催化剂:使用球磨机将废FCC催化剂粉碎至200目以下,并与导电介质粉末均匀混合获得混合物料,然后将混合物料填充于电极反应器中,在惰性气氛下采用焦耳热技术处理,利用电流通过混合物料产生电阻热,瞬间产生高温,实现废FCC催化剂的闪速强化解构,获得焦耳热解构产物,其中:废FCC催化剂与导电介质粉末按质量比为2:1~5:1,通电时间为1~10秒,焦耳热温度为2500~3000℃;

(2) 焦耳热解构产物的甘氨酸浸出:将步骤(1)所得到的焦耳热解构产物与甘氨酸溶液混合,在加热搅拌下进行浸出反应,过滤获得负载La、Ce浸出液,其中:甘氨酸浓度为0.1~0.5摩尔/升,浸出时间为1~2小时,浸出温度为60~80℃、固液比为0.2:1~0.5:1千克/升,搅拌速度为200~400转/分钟;

(3) 草酸沉淀分离稀土La和Ce:将步骤(2)所得到的负载La/Ce浸出液中加入草酸溶液,在加热搅拌下进行沉淀反应,沉淀反应结束后进行固液分离,过滤得到草酸盐沉淀和滤液,其中:草酸浓度为2~4摩尔/升,沉淀温度为80~90℃,pH值为1.5~2.0,沉淀时间为1~2小时,搅拌速度为300~500转/分钟;

(4) 稀土氧化物回收:将草酸盐沉淀置于马弗炉中煅烧,最终获得稀土氧化物产品,其中:煅烧温度为900~950℃,时间为1~2小时。

2. 如权利要求1所述一种焦耳热闪速解构协同甘氨酸浸出回收废FCC催化剂中稀土的方法,其特征在于,所述的步骤(1)中惰性气氛为:氮气,纯度大于等于99.9%。

3. 如权利要求1所述一种焦耳热闪速解构协同甘氨酸浸出回收废FCC催化剂中稀土的方法,其特征在于,所述的步骤(1)中导电介质为:炭黑、焦炭、生物质碳或石墨中的一种。

一种焦耳热闪速解构协同甘氨酸浸出回收废FCC催化剂中稀土的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及固体废物中有价金属回收利用技术领域,具体地说,涉及一种焦耳热闪速解构协同甘氨酸浸出回收废FCC催化剂中稀土的方法。

背景技术

[0002] 流化催化裂化催化剂(FCC)因具有优异的活性、抗重金属性、活性稳定性、渣油裂化性能、汽油选择性能及成本低廉,被广泛应用于现代石油炼制工业中。FCC催化剂在石油炼制催化过程中,会因为烧结、Ni/V/Fe等重金属污染、粉化/水热等联合作用下致使其失效。废FCC催化剂中含4%-6%的稀土氧化物(主要是 La_2O_3 和 CeO_2),开展废FCC催化剂中稀土的回收利用,不仅可以带来巨大的经济利益,同时也能节约原生稀土矿产资源的开采。但废FCC催化剂现有回收技术存在稀土回收率低(不足15%)、环境二次污染重(HF等剧毒强酸使用)等瓶颈问题。

[0003] 中国专利CN202010211919.0公开了一种利用盐酸浸出-双氧水氧化-萃取剂萃取-草酸沉淀-硫化钠沉淀等联合工艺综合回收废FCC催化剂中稀土、铝等有价金属的方法。但该方法中稀土和铝等有价金属的回收效率偏低,而且回收过程使用大量的强酸/强碱等腐蚀污染性化学试剂,导致其环境风险偏大。

[0004] 中国专利CN202011393727.2公开了一种酸浸耦合光还原提取废FCC催化剂中稀土的方法,该方法的特征是利用硝酸或盐酸等强酸耦合光还原原来高效分离提取废FCC催化剂中稀土La和Ce。该方法能获得95%以上的稀土浸出效率,但其浸出过程需要消耗大量的硝酸或盐酸等强酸,且使用紫外灯作为强光光源,导致含酸废水产生量大、环境二次污染风险高、工程实际应用情景差等问题。

[0005] 废FCC催化剂来源广泛、成分复杂,且呈现有机碳包覆情况,最终会导致其稀土等高价金属的浸出和分离纯化困难。因此,基于废FCC催化剂的禀赋特性,亟需开发废FCC催化剂中稀土等有价金属的快速、高效、低碳的回收利用方法。

发明内容

[0006] 为了解决上述废FCC催化剂中稀土等有价金属的现有回收利用技术问题,本发明的目的是开发一种焦耳热强化解构协同甘氨酸浸出技术,以实现废FCC催化剂中稀土La和Ce的闪速、绿色、低碳和高效的回收利用。

[0007] 一种焦耳热闪速解构协同甘氨酸浸出回收废FCC催化剂中稀土的方法,包括如下步骤:

[0008] (1) 焦耳热闪速解构废FCC催化剂:使用球磨机将废FCC催化剂粉碎至200目以下,并与导电介质粉末均匀混合获得混合物料,然后将混合物料填充于电极反应器中,在惰性气氛下采用焦耳热技术处理,利用电流通过混合物料产生电阻热,瞬间产生高温,实现废FCC催化剂的闪速强化解构,获得焦耳热解构产物,其中:废FCC催化剂与导电介质粉末的质

量比为2:1~5:1,通电时间为1~10秒,焦耳热温度为2500~3000℃。

[0009] (2) 焦耳热解构产物的甘氨酸浸出:将步骤(1)所得到的焦耳热解构产物与甘氨酸溶液混合,在加热搅拌下进行浸出反应,过滤获得负载La、Ce浸出液,其中:甘氨酸浓度为0.1~0.5摩尔/升,浸出时间为1~2小时,浸出温度为60~80℃、固液比为0.2:1~0.5:1千克/升,搅拌速度为200~400转/分钟。

[0010] (3) 草酸沉淀分离稀土La和Ce:将步骤(2)所得到的负载La/Ce浸出液中加入草酸溶液,在加热搅拌下进行沉淀反应,沉淀反应结束后进行固液分离,过滤得到草酸盐沉淀和滤液。其中:草酸浓度为2~4摩尔/升,沉淀温度为80~90℃,pH值为1.5~2.0,沉淀时间为1~2小时,搅拌速度为300~500转/分钟。

[0011] (4) 稀土氧化物回收:将草酸盐沉淀置于马弗炉中煅烧,最终获得稀土氧化物产品,其中:煅烧温度为900~950℃,时间为1~2小时。

[0012] 如权利要求1所述一种焦耳热闪速解构协同甘氨酸浸出回收废FCC催化剂中稀土的方法,其特征在于,所述的步骤(1)中惰性气氛为:氮气,纯度大于等于99.9%。

[0013] 如权利要求1所述一种焦耳热闪速解构协同甘氨酸浸出回收废FCC催化剂中稀土的方法,其特征在于,所述的步骤(1)中导电介质为:炭黑、焦炭、生物质碳或石墨中的一种。

附图说明

[0014] 图1表示一种焦耳热闪速解构协同甘氨酸浸出回收废FCC催化剂中稀土的方法的流程图。

具体实施方式

[0015] 以下实施例各步骤中出现的固液比均为当前步骤的固液比。

[0016] 实例1

[0017] 按照如下步骤进行处理:

[0018] (1) 焦耳热闪速解构废FCC催化剂:使用球磨机将废FCC催化剂粉碎至200目以下,并与炭黑粉末均匀混合获得混合物料,然后将混合物料填充于电极反应器中,在纯度等于99.9%的氮气气氛下采用焦耳热技术处理,利用电流通过混合物料产生电阻热,瞬间产生高温,实现废FCC催化剂的闪速强化解构,获得焦耳热解构产物,其中:废FCC催化剂与炭黑粉末的质量比为4:1,通电时间为6秒,焦耳热温度为2500℃

[0019] (2) 焦耳热解构产物的甘氨酸浸出:将步骤(1)所得到的焦耳热解构产物与甘氨酸溶液混合,在加热搅拌下进行浸出反应,过滤获得负载La/Ce浸出液,其中:甘氨酸浓度为0.3摩尔/升、浸出时间为2小时、浸出温度为60℃、固液比为0.2:1千克/升,搅拌速度为200转/分钟。

[0020] (3) 草酸沉淀分离稀土La和Ce:将步骤(2)所得到的负载La/Ce浸出液中加入草酸溶液,在加热搅拌下进行沉淀反应,沉淀反应结束后进行固液分离,过滤得到草酸盐沉淀和滤液,其中:草酸浓度为2摩尔/升,沉淀温度为80℃,pH值为1.5,沉淀时间为1小时,搅拌速度为300转/分钟。

[0021] (4) 混合稀土氧化物的回收:将草酸盐沉淀置于马弗炉中煅烧,最终获得稀土氧化物产品,其中:煅烧温度为900℃,时间为1小时。

[0022] (5) ICP测试结果表明:废FCC催化剂中稀土La的回收率为95.2%,铈的回收率为95.5%,稀土总回收率为94.5%。

[0023] 实例2

[0024] 按照如下步骤进行处理:

[0025] (1) 焦耳热闪速解构废FCC催化剂:使用球磨机将废FCC催化剂粉碎至200目以下,并与焦炭粉末均匀混合获得混合物料,然后将混合物料填充于电极反应器中,在纯度等于99.9%的氮气气氛下采用焦耳热技术处理,利用电流通过混合物料产生电阻热,瞬间产生高温,实现废FCC催化剂的闪速强化解构,获得焦耳热解构产物,其中:废FCC催化剂与焦炭粉末的质量比为2:1,通电时间为1秒,焦耳热温度为2600℃。

[0026] (2) 焦耳热解构产物的甘氨酸浸出:将步骤(1)所得到的焦耳热解构产物与甘氨酸溶液混合,在加热搅拌下进行浸出反应,过滤获得负载La/Ce浸出液,其中:甘氨酸浓度为0.3摩尔/升、浸出时间为1.5小时、浸出温度为70℃、固液比为0.3:1千克/升,搅拌速度为300转/分钟。

[0027] (3) 草酸沉淀分离稀土La和Ce:将步骤(2)所得到的负载La/Ce浸出液中加入草酸溶液,在加热搅拌下进行沉淀反应,沉淀反应结束后进行固液分离,过滤得到草酸盐沉淀和滤液,其中:草酸浓度为3摩尔/升,沉淀温度为85℃,pH值为1.7,时间为1.5小时,搅拌速度为400转/分钟。

[0028] (4) 稀土氧化物回收:将草酸盐沉淀置于马弗炉中煅烧,最终获得稀土氧化物产品,其中:煅烧温度为920℃,时间为2小时。

[0029] (5) ICP测试结果表明:废FCC催化剂中稀土La的回收率为95.8%,铈的回收率为95.6%,稀土总回收率为94.3%。

[0030] 实例3

[0031] 按照如下步骤进行处理:

[0032] (1) 焦耳热闪速解构废FCC催化剂:使用球磨机将废FCC催化剂粉碎至200目以下,并与生物质碳粉末均匀混合获得混合物料,然后将混合物料填充于电极反应器中,在纯度等于99.9%的氮气气氛下采用焦耳热技术处理,利用电流通过混合物料产生电阻热,瞬间产生高温,实现废FCC催化剂的闪速强化解构,获得焦耳热解构产物,其中:废FCC催化剂与生物质碳粉末的质量比为3:1,通电时间为8秒,焦耳热温度为2800℃。

[0033] (2) 焦耳热解构产物的甘氨酸浸出:将步骤(1)所得到的焦耳热解构产物与甘氨酸溶液混合,在加热搅拌下进行浸出反应,过滤获得负载La/Ce浸出液,其中:甘氨酸浓度为0.4摩尔/升、浸出时间为1.2小时、浸出温度为75℃、固液比为0.4:1千克/升,搅拌速度为350转/分钟。

[0034] (3) 草酸沉淀分离稀土La和Ce:将步骤(2)所得到的负载La/Ce浸出液中加入草酸溶液,在加热搅拌下进行沉淀反应,沉淀反应结束后进行固液分离,过滤得到草酸盐沉淀和滤液。其中:草酸浓度为3.5摩尔/升,沉淀温度为80℃,pH值为1.8,时间为2小时,搅拌速度为450转/分钟。

[0035] (4) 稀土氧化物回收:将草酸盐沉淀置于马弗炉中煅烧,最终获得稀土氧化物产品。其中,煅烧温度为910℃,时间为1.5小时。

[0036] (5) ICP测试结果表明:废FCC催化剂中稀土La的回收率为96.3%,铈的回收率为

96.4%,稀土总回收率为95.6%。

[0037] 实例4

[0038] 按照如下步骤进行处理:

[0039] (1) 焦耳热闪速解构废FCC催化剂:使用球磨机将废FCC催化剂粉碎至200目以下,并与石墨粉末均匀混合获得混合物料,然后将混合物料填充于电极反应器中,在纯度等于99.9%的氮气气氛下采用焦耳热技术处理,利用电流通过混合物料产生电阻热,瞬间产生高温,实现废FCC催化剂的闪速强化解构,获得焦耳热解构产物,其中:废FCC催化剂与石墨粉末的质量比为5:1,通电时间为10秒,焦耳热温度为3000℃。

[0040] (2) 焦耳热解构产物的甘氨酸浸出:将步骤(1)所得到的焦耳热解构产物与甘氨酸溶液混合,在加热搅拌下进行浸出反应,过滤获得负载La/Ce浸出液,其中:甘氨酸浓度为0.5摩尔/升、浸出时间为1小时、浸出温度为80℃、固液比为0.5:1千克/升,搅拌速度为400转/分钟。

[0041] (3) 草酸沉淀分离稀土La和Ce:将步骤(2)所得到的负载La/Ce浸出液中加入草酸溶液,在加热搅拌下进行沉淀反应,沉淀反应结束后进行固液分离,过滤得到草酸盐沉淀和滤液,其中:草酸浓度为4摩尔/升,沉淀温度为90℃,pH值为2,时间为2小时,搅拌速度为500转/分钟。

[0042] (4) 稀土氧化物回收:将草酸盐沉淀置于马弗炉中煅烧,最终获得稀土氧化物产品,其中:煅烧温度为950℃,时间为2小时。

[0043] (5) ICP测试结果表明:废FCC催化剂中稀土La的回收率为97.2%、铈的回收率为96.8%,稀土总回收率为95.8%。

[0044] 实例5

[0045] 按照如下步骤进行处理:

[0046] (1) 焦耳热闪速解构废FCC催化剂:使用球磨机将废FCC催化剂粉碎至200目以下,并与焦炭粉末均匀混合获得混合物料,然后将混合物料填充于电极反应器中,在纯度等于99.9%的氮气气氛下采用焦耳热技术处理,利用电流通过混合物料产生电阻热,瞬间产生高温,实现废FCC催化剂的闪速强化解构,获得焦耳热解构产物,其中:废FCC催化剂与焦炭粉末的质量比为4.5:1,通电时间为8秒,焦耳热温度为2800℃。

[0047] (2) 焦耳热解构产物的甘氨酸浸出:将步骤(1)所得到的焦耳热解构产物与甘氨酸溶液混合,在加热搅拌下进行浸出反应,过滤获得负载La/Ce浸出液,其中:甘氨酸浓度为0.2摩尔/升、浸出时间为1.5小时、浸出温度为65℃、固液比为0.25:1千克/升,搅拌速度为250转/分钟。

[0048] (3) 草酸沉淀分离稀土La和Ce:将步骤(2)所得到的负载La/Ce浸出液中加入草酸溶液,在加热搅拌下进行沉淀反应,沉淀反应结束后进行固液分离,过滤得到草酸盐沉淀和滤液,其中:草酸浓度为2.5摩尔/升,沉淀温度为80℃,pH值为1.6,时间为2小时,搅拌速度为380转/分钟。

[0049] (4) 稀土氧化物回收:将草酸盐沉淀置于马弗炉中煅烧,最终获得稀土氧化物产品,其中:煅烧温度为930℃,时间为1.5小时。

[0050] (5) ICP测试结果表明:废FCC催化剂中稀土La的回收率为95.3%、铈的回收率为95.4%,稀土总回收率为94.9%。

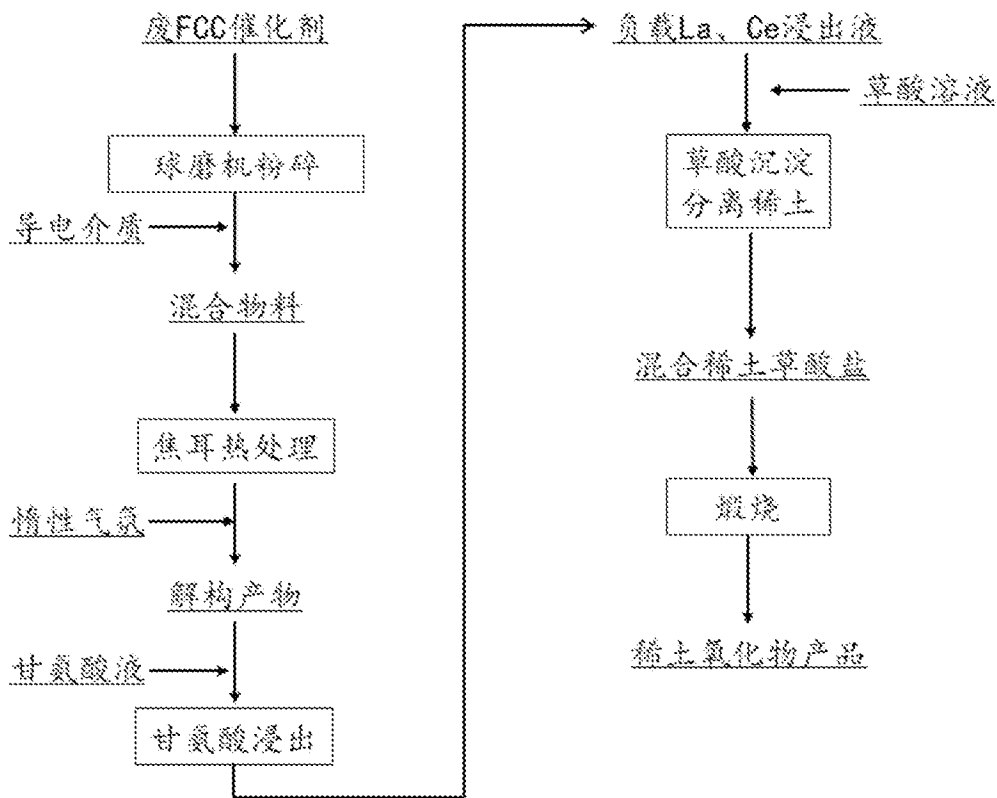


图1