

选择性溶解 Pt-Re 重整废催化剂工艺研究

谭明亮, 王 欢, 贺小塘*, 郭俊梅, 韩守礼, 李红梅,
赵 雨, 李 勇, 吴喜龙, 缪海才, 邹蕊鲜, 李佳莹

(贵研资源(易门)有限公司, 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 采用选择性溶解工艺, 解决了 Pt-Re 重整废催化剂再生利用过程中铂铼分离难的问题。经实验研究, 确定了废催化剂焙烧预处理的最佳条件为 500℃ 下焙烧 3 h, 用 20% 硫酸溶解废催化剂, 加入适量的硫酸亚铁抑制铂溶解, 铼的溶解率可达 98%, 铂的溶解率为 0.8%, 渣率仅为 7%, 实现了铂和铼的分离, 有利于铼的精炼提纯及铂的富集。

关键词: 有色金属冶金; 废催化剂; 贵金属; 铂; 铼; 回收

中图分类号: TF833, TQ426.95 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)04-0041-04

Selective Dissolving Technology of Spent Pt-Re Reforming Catalyst

TAN Mingliang, WANG Huan, HE Xiaotang*, GUO Junmei, HAN Shouli, LI Hongmei,
ZHAO Yu, LI Yong, WU Xilong, MIAO Haicai, ZOU Ruixian, LI Jiaying

(Sino-Platinum Metals Resources (Yimen) Co. Ltd., State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: The hurdles of platinum-rhenium separation in the recovery process of spent Pt-Re reforming catalyst have been overcome by a selective dissolving technology. The technology involves roasting the spent catalyst at 500℃ for 3 hours, followed by dissolving Re in 20% sulfuric acid solution. Co-dissolution of Pt can be inhibited by addition of certain amount of ferrous sulfate. Under these conditions, effective separation of platinum from rhenium can be achieved. 98% of rhenium in spent Pt-Re reforming catalyst is converted into the solution and platinum dissolution is reduced to 0.8%, while the residue rate is only 7%.

Keyword: nonferrous metallurgy; spent catalyst; precious metals; platinum; rhenium; recovery

铂族金属广泛应用于医药、玻璃纤维工业、汽车尾气催化剂、石油化工催化剂等领域^[1-2]。石油化工行业中使用了大量的含铂族金属催化剂, 由于铂族金属价值巨大, 当催化剂使用寿命结束时, 铂族金属必须回收循环利用^[3]。

目前我国主要采用全溶解工艺从半连续重整废催化剂中回收铂和铼, 即铂、铼及载体氧化铝全部被溶解, 然后用阴离子交换树脂从溶解液中吸附铂、铼^[4-5], 然而该工艺存在铂铼分离效率低、废水处理

困难等问题。国际知名的贵金属公司采用选择性溶解铼和载体法从失效重整废催化剂中回收铂、铼, 即, 先选择性溶解铼和氧化铝载体, 用阴离子交换树脂从溶液中吸附铼, 从浸出渣中回收铂^[6-11]。这种工艺克服了国内全溶解工艺中存在的一些缺点, 具有较好的工业应用前景。

本文以选择性溶解铼和载体的工艺为基础, 对选择性溶解 Pt-Re 重整废催化剂进行了实验研究, 取得了良好的实验效果。

收稿日期: 2014-3-20

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2012AA063203、2012AA063204、2012AA063207)。

第一作者: 谭明亮, 男, 硕士研究生, 研究方向: 贵金属二次资源综合回收。E-mail: tanmingliang0801@163.com

*通讯作者: 贺小塘, 男, 正高级工程师, 研究方向: 贵金属冶金研究与生产。E-mail: hxt1130@163.com

1 实验部分

1.1 实验原料

实验原料为某石油化工公司用废的 Pt-Re 重整催化剂, 对原料做 XRF 分析, 铂、铼的含量采用 ICP 定量分析, 结果如表 1 所示。

表 1 Rt-Re 重整废催化剂中主要元素的含量

Tab.1 The main elements content of Rt-Re spent reforming catalysts

元素	Al/%	Mg/%	Si/%	Re/(g/t)	Pt/(g/t)
含量	47.15	5	2	3426	2156

1.2 试剂和设备

试剂: 硫酸、碳酸钠、氢氧化钠、草酸、水合肼、三氯化钛、铝粉等, 试剂纯度均为分析纯。

设备: 石英舟、马弗炉、电子天平、四口烧瓶、加热套、电动搅拌机、烧杯、玻璃棒、抽滤瓶、真空抽滤泵, X 荧光能谱仪 (Xepors, 德国 斯派克), ICP-AES (Optima 7000 DV, 美国 PE) 等。

1.3 实验方法

1.3.1 原料预处理实验

准确称取 150 g 废催化剂, 用石英舟装载, 放入马弗炉中焙烧, 控制焙烧温度和时间, 焙烧完后, 准确称重, 计算废催化剂的烧损率, 取样分析铼的含量, 计算铼的挥发率。

1.3.2 废催化剂溶解实验

配制各种溶解试剂, 称 100 g 经过预处理的废催化剂, 一起加入烧瓶中, 加热至 100℃ 反应 1 h。反应结束后, 过滤, 滤渣烘干、称重, 计算载体溶解率; 取样分析铂、铼含量, 计算铂和铼的溶解率。

1.3.3 铂、铼的分析方法

(1) 浸出渣: 称取 0.5 g 样品, 放入消化罐中, 加入 20 mL 王水, 在溶样烘箱中, 溶解 8 h, 溶解温度为 150℃。样品溶解完冷却至室温后过滤, 滤液定容, 用 ICP-AES 测定滤液中 Pt、Re 的含量, 计算浸出渣样品中 Pt、Re 的含量。

(2) 浸出液: 取 5 mL 样品, 用蒸馏水稀释 5~10 倍, 稀释后用盐酸调节溶液酸度为 10%, 用 ICP-AES 测定溶液中的 Re; 另取 5 mL 样品, 加入适量的碲富集铂, 过滤得到富集渣, 加入适量的王水溶解富集渣, 溶解完后溶液浓缩、定容, 用 ICP-AES 测定溶液中的 Pt。计算浸出液样品中的 Pt、Re 含量。

2 结果与讨论

2.1 原料预处理

Pt-Re 重整催化剂在使用过程中会有大量的积炭, 使催化剂的活性降低。废催化剂表面的积炭会阻碍溶解试剂与载体氧化铝、活性金属的接触, 可通过氧化焙烧的方法将表面的积炭除去, 使活性金属、载体氧化铝能与溶解试剂充分接触。氧化焙烧过程中废催化剂中的 Re 会生成易挥发的 $\text{Re}_2\text{O}_7^{[12]}$ 。焙烧温度过高, 时间过长, 会损失大量的铼; 焙烧温度过低, 时间过短, 积炭不能完全烧除, 影响废催化剂的溶解。研究适宜的焙烧条件, 使废催化剂中积炭较彻底的烧除, 铼挥发较少。

2.1.1 焙烧温度的影响

固定焙烧时间为 2 h, 测定不同焙烧温度下废催化剂的烧损率和铼的损失率, 实验结果见图 1。

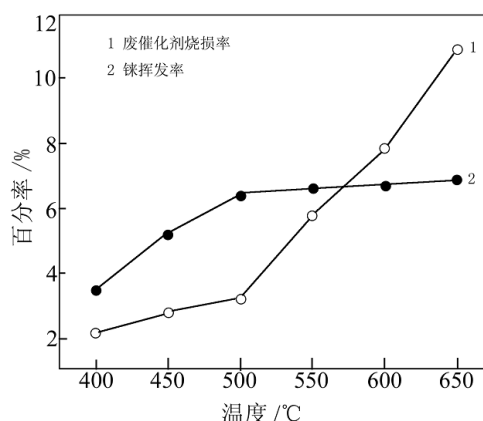


图 1 焙烧温度与废催化剂烧损率、铼挥发率的关系

Fig.1 The relationship between calcination temperature and burning rate of spent catalyst, volatilization of rhenium

从图 1 可看出, 焙烧 2 h 的条件下, 随着温度的逐渐升高, 废催化剂的烧损率会逐渐增大, 而当温度超过 500℃ 时, 废催化剂的烧损率变化已较小。随着焙烧温度的升高, 铼的挥发率逐渐增加, 当温度超过 500℃ 时, 铼的挥发率会急剧增大。从实验结果看, 在 500℃ 焙烧温度下, 废催化剂中的积炭已能较彻底烧除, 而铼的挥发率相对较小。因此, 废催化剂预处理的最佳焙烧温度为 500℃。

2.1.2 焙烧时间的影响

固定焙烧温度为 500℃, 测定不同焙烧时间下废催化剂的烧损率和铼的损失率, 实验结果见图 2。

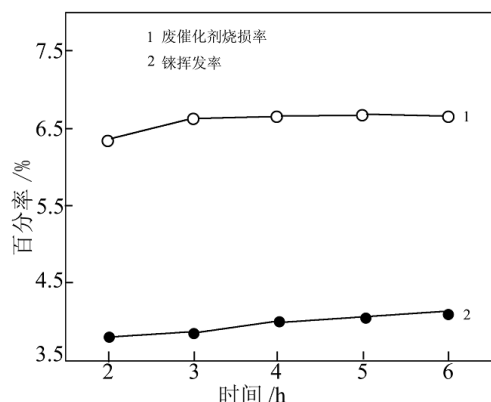


图2 焙烧时间与废催化剂烧损率、铼挥发率的关系

Fig.2 The relationship of calcination time vs volatilization of rhenium & burning loss of spent catalyst

从图2可看出,当焙烧温度维持在500℃时,随着焙烧时间的延长,催化剂的烧损率会缓慢升高,但在3h以上升高的趋势已不显著。焙烧时间在3h以内时,铼的挥发率随时间的延长而逐渐上升;焙烧时间延长到3h以上,铼的挥发率呈上升趋势。由此推断,在500℃时,焙烧时间控制在3h为宜。

2.2 溶解条件的选择

Pt-Re 废催化剂载体为 γ - Al_2O_3 , 经焙烧预处理后,大部分铂、铼分别以小颗粒单质铂和 Re_2O_7 的形式依附在氧化铝载体表面, Re_2O_7 和载体氧化铝都可以和酸碱反应,部分粒度很小、活性很高的单质铂,也能跟酸碱反应^[13-17]。

废催化剂溶解过程中,选用的溶解试剂要能溶解大部分的铼和载体氧化铝,有一部分铂可能也会溶解,需加入适当的抑制剂抑制铂溶解,防止铂分散到溶液中。本实验选取了几种不同的试剂溶解焙烧后的废催化剂,溶解效果如表2所示。

表2 不同试剂对 Pt-Re 废催化剂的溶解效果

Tab.2 The dissolved rate of Pt-Re spent catalyst in different reagents

浸出试剂	渣率/%	Pt 溶解率/%	Re 溶解率/%
10%硫酸	30.20	54.51	98.54
10%草酸	89.82	2.15	91.78
10%碳酸钠	92.10	1.41	81.66
10%氢氧化钠	88.75	11.08	85.60

对表2进行分析,硫酸对铼的溶解率可达到98%以上,溶解后渣率相对较小,但铂的溶解率也较高;草酸对铼的溶解率在91%以上,对铂的溶解较少,但溶解后的渣率较大,不能有效富集铂;碳

酸钠和氢氧化钠对铼的溶解率都在90%以下,溶解后渣率都较大,不宜作为废催化剂的溶解试剂。

分析对比硫酸和草酸2种溶解试剂,最终选择硫酸来溶解废催化剂,实验研究了不同浓度的硫酸对废催化剂的溶解效果,结果见图3。

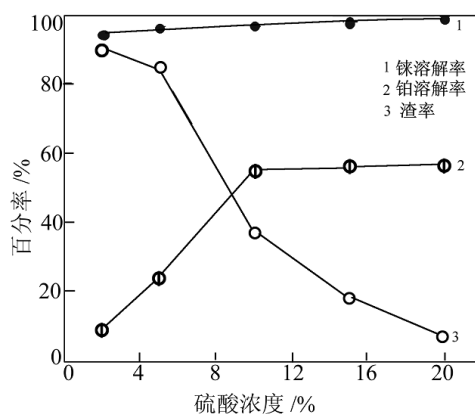


图3 硫酸浓度对溶解率的影响

Fig.3 Effects of sulfuric acid concentration on dissolution rate

从图3可看出,随着硫酸浓度增加,渣率大幅度地减小,铼的溶解率小幅度增加。硫酸浓度大于10%时,硫酸浓度对铂的溶解率没有明显的影响。20%的硫酸对铼的溶解率可达到99%,溶解后渣率只有7%,有利于铂的富集与回收。因此,可用20%的硫酸溶解废催化剂。

2.3 抑制铂的溶解

硫酸溶解废催化剂过程中,部分活性很高的铂也会被溶解,比例可达50%以上,不利于实现铂和铼的分离,在反应后期加入少量适当的还原剂使被溶解的铂还原成单质铂,抑制其溶解^[18-20]。本实验采用20%的硫酸溶解废催化剂,在反应后期加入各种抑制剂抑制铂的溶解,实验结果见表3。

表3 不同试剂对铂溶解的抑制效果

Tab.3 The restraining effect of different reagents on platinum dissolution

抑制剂	铂浸出率/%	铼浸出率/%
无	56.1	98.9
三氯化钛	5.2	98
硫酸亚铁	0.8	98
铝粉	4.9	88.9
草酸	17.6	98.3

从表3可知,4种还原剂对铂的溶解都有一定的抑制效果,其中硫酸亚铁的抑制效果最好,能使

铂的溶解率从 56.1%降到 0.8%，溶解液中铂的浓度在 0.001 g/L 以下，对铼的提纯影响较小。因此，用硫酸溶解废催化剂过程中可加入适量的硫酸亚铁抑制铂的溶解。

浸出液中低含量的铼用阴离子交换树脂富集，得到铼浓度为 10~20 g/L 的富集液，可用以制取 NH_4ReO_4 、 HReO_4 等产品。

3 结论

(1) Pt/Re 废催化剂焙烧预处理的最佳焙烧温度为 500℃，最佳焙烧时间为 3 h。

(2) 20%硫酸对废催化剂的溶解效果较好，铼的溶解率能达到 99%，溶解后渣率较低，有利于铂的精炼。

(3) 加入适量的硫酸亚铁可将铂的溶解率从 56.1%降低到 0.8%，溶液中铂的浓度降低到 0.001 g/L 以下。

参考文献:

- [1] 贺小塘, 郭俊梅, 王欢, 等. 中国的铂族金属二次资源及其回收产业化实践[J]. 贵金属, 2013, 34(2): 82-89.
He X, Guo J, Wang H, et al. Reviews of platinum group metals secondary resource and recycling industries in China[J]. Precious Metals, 2013, 34(2): 82-89.
- [2] 吴喜龙, 王欢, 贺小塘, 等. 玻纤工业用铂铑合金漏板的提纯工艺[J]. 贵金属, 2013, 34(2): 48-50.
Wu X, Wang H, He X, et al. Recovery of platinum-rhodium alloy bushing used in glass fiber industry[J]. Precious Metals, 2013, 34(2): 48-50.
- [3] 贺小塘. 从石油化工废催化剂中回收铂族金属的研究进展[J]. 贵金属, 2013, 34(S1): 35-41.
He X. Research progress of PGMs recovery from waste petrochemical catalyst[J]. Precious Metals, 2013, 34(S1): 35-41.
- [4] 张广林, 孙殿. 炼油催化剂[M]. 北京: 中国石化出版社, 2012.
- [5] 侯美生. 中国炼油技术: 3 版[M]. 北京: 中国石化出版社, 2011.
- [6] 张方宇, 王海翔, 李耀星, 等. 从重整催化剂中回收铂、铼[J]. 中国物资再生, 1999(2): 2-4.
Zhang F, Wang H, Li Y, et al. The recovery of platinum, rhenium from reforming waste catalyst[J]. China Materials Recycling, 1999(2): 2-4.
- [7] 谭明亮, 王欢, 贺小塘, 等. 离子交换技术在铂族金属富集、分离提纯中的应用[J]. 贵金属, 2013, 34(S1): 30-34.
Tan M, Wang H, He X, et al. The application of ion exchange technology in the separation and purification of PGMs[J]. Precious Metals, 2013, 34(S1): 30-34.
- [8] 张方宇, 王海翔, 姜东, 等. 从废重整催化剂中回收铂、铼、铝等金属的方法: 中国, CN00136509.6[P]. 2000-12-29.
- [9] Anton G J, Aitani A M. Catalytic Naphtha Reforming: 2nd edition[M]. New York: Marcel Dekker, 2004.
- [10] Llorens D. The life cycle of reformer catalyst[C]//IPMI 31th International Precious Metals Conference, USA: IPMI, 2007.
- [11] Born S, Lupton D, Grehl M, et al. Rhenium-on the way to becoming a precious metal[C]//International Precious Metals Institute 26th Annual Meeting, USA: IPMI, 2002.
- [12] Mishra R K. PGM recovers by atmospheric and autoclave leaching of alumina bead catalyst[C]//International Precious Metals Institute 7th Annual Meeting, USA: IPMI, 1987: 177-195.
- [13] Mishra R K. A review of platinum group metals recovery from automobile catalytic converters[C]//International Precious Metals Institute 17th Annual Meeting, USA: IPMI, 1993: 449-473.
- [14] 周令治, 陈少纯. 稀散金属提取冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 317-321.
- [15] 贺小塘, 韩守礼, 王欢, 等. 一种从废催化剂中回收贵金属的方法: 中国, CN201310214870.4[P]. 2013-06-03.
- [16] 贺小塘, 李勇, 王欢, 等. 一种从氧化铝基废催化剂中富集铂族金属的方法: 中国, CN201310104285.9[P]. 2013-03-28.
- [17] 李红梅, 贺小塘, 赵雨, 等. 铼的资源、应用和提取[J]. 贵金属, 2014, 35(2): 77-81.
Li H, He X, Zhao Y, et al. Resources, application and extraction status of rhenium[J]. Precious Metals, 2014, 35(2): 77-81.
- [18] 杨志平, 李庸华, 唐宝彬. 从废催化剂中回收铂铼的工艺研究[J]. 湿法冶金, 1999(2): 9-13.
- [19] Bousa M, Kurilla P, Vesely F. PGM catalysts treatment in plasma heated reactors[C]//IPMI 32th International Precious Metals Conference, USA: IPMI, 2008.
- [20] Christian Hagelucken. Serving the PGM life cycle-the new alignment of the dmc² refinery at Hanau, Germany[C]//IPMI 25th International Precious Metals Conference. USA: IPMI, 2001.