

铵盐焙烧-酸浸法从石油重整废催化剂中富集回收铂的研究

董海刚, 赵家春, 杨海琼, 李博捷, 崔浩*

(昆明贵金属研究所, 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 采用铵盐焙烧-酸浸法进行了从石油重整废催化剂中富集回收铂的研究。结果表明, 适宜的铵盐焙烧条件为: 硫酸铵与废催化剂质量比为 7.5, 焙烧温度 350℃, 焙烧时间 5 h; 稀酸浸出条件: 液固比 12.5, 浸出温度 80℃, 硫酸浓度为 0.5 mol/L, 浸出时间 3 h。在上述条件下, 铂的富集倍数达到 274 倍以上。通过 XRD 分析, 焙烧产物的物相主要以硫酸铝铵形式存在, 焙烧产物通过稀酸浸出, 实现铂的富集回收。

关键词: 有色金属冶金; 富集回收; 铂; 废石油重整催化剂; 铵盐焙烧-酸浸

中图分类号: TF833 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)S1-0023-05

Enrichment and Recovery of Pt from Spent Petroleum Reforming Catalyst by Ammonium Salt Roasting-acid Leaching Process

DONG Haigang, ZHAO Jiachun, YANG Haiqiong, LI Bojie, CUI Hao*

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

Abstract: Enrichment and recovery of Pt from spent petroleum reforming catalyst by ammonium salt roasting-acid leaching process were studied. The result showed that, when the roasting suitable conditions as follows: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ to spent catalysts mass ratio 7.5, roasting temperature 350℃, roasting time 5 h; and acid leaching conditions as follow: H_2SO_4 condition concentration 0.5 mol/L, leaching time 3h, leaching temperature 80℃, liquid to solid ratio 12.5, the enrichment of Pt is more than 274 times. Main mineral phase in the roasted product is $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$, the product was leached with acid, realizing enrichment and recovery of Pt by acid leaching.

Key words: nonferrous metallurgy; enrichment and recovery; platinum; spent petroleum reforming catalyst; ammonium salt roasting-acid leaching

铂族金属具有很高的化学稳定性和催化活性, 广泛用于石油化工行业作加氢、脱氢、重整、氧化、异构化、歧化、裂解和脱氨基反应的催化剂。随着国民经济的飞速发展, 石油化工行业含铂族金属催化剂的用量越来越大^[1]。催化剂在使用过程中, 会因中毒、积炭、载体结构变化、金属晶粒聚集或流失等原因而失去活性, 需要定期更换, 产生的废催化剂已成为重要的铂金属二次资源。石油重整催化

剂是以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为载体的铂金属催化剂, 从此类催化剂中回收铂族的方法主要有溶解铂金属法、溶解载体法及全溶法^[2-14]。由于石油重整催化剂在使用过程中会吸附有机物产生积碳及其它杂质, 需要进行预处理; 部分金属铂被氧化或者形成硫化物, 同时, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在高温作用下转化成难溶的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 并包裹部分铂, 使得溶解过程变得困难, 导致铂的回收率低。因此, 本研究根据石油重整催化剂的性

收稿日期: 2014-07-18

基金项目: 国家 863 计划(2012AA062303), 云南省院校合作项目(2013IB020)。

第一作者: 董海刚, 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 稀贵金属冶金。Email: donghaigang0404@126.com

*通讯作者: 崔浩, 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 贵金属冶金新材料。Email: cuihao@ipm.com.cn

质, 提出采用铵盐焙烧-酸浸法从废 Pt/Al₂O₃ 催化剂中富集回收铂。

1 原料及试验方法

1.1 原料

本研究所用废 Pt-Re/ γ -Al₂O₃ 石油重整催化剂的主要成分 Al₂O₃ 含量为 84.92%, Pt 的含量为 0.44%, Re 含量为 0.27%, 其他杂质主要为有机物、积碳、硫等。

1.2 试验方法

根据原料分析结果, 废石油重整催化剂的主要成分为 Al₂O₃, 通过铵盐焙烧、稀酸溶解, 使主体组分 Al₂O₃ 溶解, 其他杂质挥发, 而铂不发生反应, 在渣中富集。本研究的工艺流程见图 1。

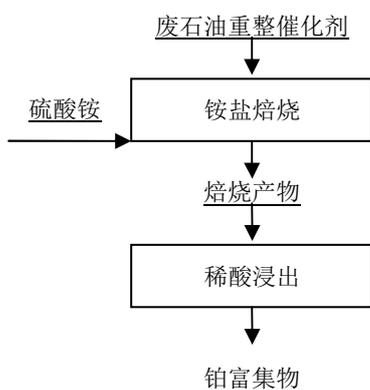


图 1 铵盐焙烧-酸浸富集回收铂工艺流程

Fig.1 Flowsheet of enrichment and Recovery of Pt by ammonium salt roasting-acid Leaching

具体研究方法为: 将细磨的废催化剂和硫酸铵按照一定质量比混合, 置于马弗炉中在一定温度下焙烧至指定时间, 焙烧产物采用硫酸在一定温度下溶解至指定时间, 固液分离, 溶解渣烘干, 称重, 分析渣中铂的含量, 计算铂的富集倍数。

2 结果及讨论

2.1 探索研究

根据废催化剂铵盐焙烧-溶解过程主要是铵盐与载体 Al₂O₃ 发生反应, 生成易溶物溶解后, 铂得到富集。因此, 本研究首先用纯氧化铝代替废催化剂进行前期探索试验, 以确定合理的焙烧制度。整个过程以氧化铝的溶解率作为衡量焙烧-溶解过程

的指标。固定酸溶解条件: 0.5 mol/L H₂SO₄, 液固比 12, 溶解温度 90℃, 溶解时间 3 h, 转速为 200 r/min。

2.1.1 焙烧时间对 Al₂O₃ 溶解率的影响

充足的焙烧时间是保证 Al₂O₃ 在(NH₄)₂SO₄ 焙烧过程中转变成易溶解的 NH₄Al(SO₄)₂ 的必要条件。在硫酸铵与氧化铝质量比为 6.5, 焙烧温度 300℃ 的条件下, 研究了焙烧时间对 Al₂O₃ 溶解率影响, 结果见图 2。

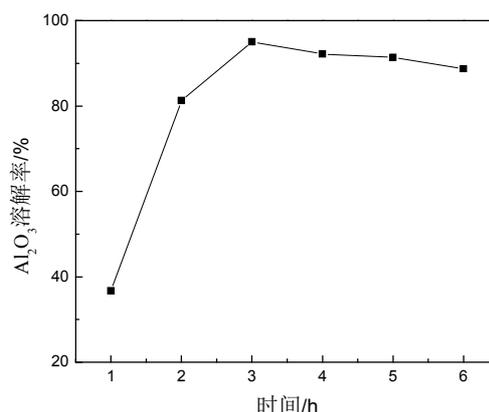


图 2 焙烧时间对 Al₂O₃ 溶解率的影响

Fig.2 Effect of roasting time on Al₂O₃ leaching

由图 2 可以看出, 随着焙烧时间的延长, Al₂O₃ 的溶解率逐渐提高。当焙烧时间在 1~3 h 之间时, Al₂O₃ 的溶解率从 36.7% 增加到 95%; 继续延长反应时间, Al₂O₃ 的溶解率增加不明显。

2.1.2 焙烧温度对 Al₂O₃ 溶解率的影响

在(NH₄)₂SO₄ 与 Al₂O₃ 质量比为 6.5, 焙烧时间 5 h 的条件下, 研究了焙烧温度对 Al₂O₃ 溶解率的影响, 结果见图 3。

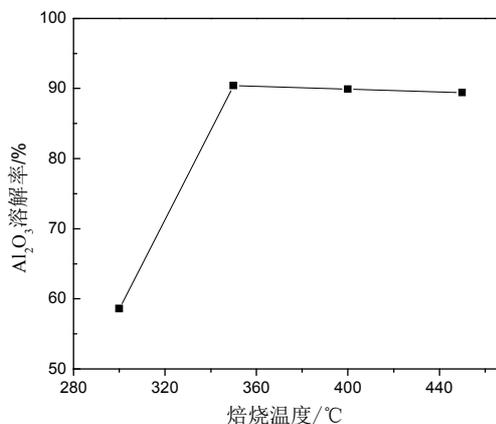


图 3 焙烧温度对 Al₂O₃ 溶解率的影响

Fig.3 Effect of roasting temperature on Al₂O₃ leaching

由图 3 可以看出，随着焙烧温度升高， Al_2O_3 溶解逐渐增加。当焙烧温度从 $300^\circ C$ 提高到 $350^\circ C$ 时， Al_2O_3 的溶解率从 58.6% 增加到 90.4%，继续提高焙烧温度， Al_2O_3 的溶解率变化不大。

2.1.3 硫酸铵/氧化铝质量比对 Al_2O_3 溶解率的影响

在焙烧温度 $350^\circ C$ ，焙烧时间 5 h 的条件下，研究了硫酸铵/氧化铝质量比对 Al_2O_3 溶解率的影响，结果见图 4。

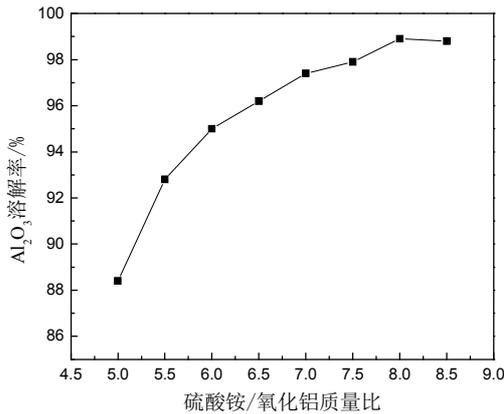


图 4 硫酸铵/氧化铝质量比对 Al_2O_3 溶解率的影响

Fig.4 Effect of mass ratio on Al_2O_3 leaching

由图 4 可以看出，随着 $(NH_4)_2SO_4/Al_2O_3$ 质量比的提高， Al_2O_3 溶解率增加幅度较大。当 $(NH_4)_2SO_4/Al_2O_3$ 质量比为 7.5 时， Al_2O_3 溶解率达到 97.9%。

2.2 铵盐焙烧-酸浸富集回收铂的研究

2.2.1 铵盐焙烧正交试验研究

在探索试验研究基础上，以废石油重整催化为研究对象，根据研究原理，焙烧过程取焙烧温度、焙烧时间和铵盐与废催化剂质量比为 3 个正交因素，设计三因素 4 水平 $L_{16}(4^3)$ 的正交试验，结果见表 1。固定溶解条件： $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ ，液固比 12，于 $90^\circ C$ 溶解 3 h，转速为 200 r/min。通过对正交试验结果分析，结合表 1 的分析结果，可以得出最佳的组合为 A2B4C4，即适宜的焙烧条件为焙烧温度为 $350^\circ C$ ，铵盐与废催化剂质量比 7.5，焙烧时间 5 h。

2.2.2 焙烧产物酸浸研究

废催化剂通过焙烧后， Al_2O_3 转变为易溶解的 $NH_4Al(SO_4)_2$ ，通过稀硫酸溶解，铂不溶解，进入残渣中，实现铂的富集。主要研究了硫酸初始浓度、溶解时间、溶解温度搅拌速度对铂富集效果的影响。

(1) 硫酸初始浓度的影响。在液固比为 12，溶解温度 $90^\circ C$ ，时间为 3 h，搅拌转速 200 r/min，研究了硫酸初始浓度对铂富集倍数的影响，结果如图 5 所示。

表 1 正交试验结果与分析

Tab.1 Results and analysis of orthogonal test

序号	铵盐与废催化剂质量比		时间/h	铂富集倍数
	A	B		
1	350	6	2	62.43
2	350	6.5	3	90.77
3	350	7	4	56.74
4	350	7.5	5	274.19
5	400	6	3	73.93
6	400	6.5	2	53.06
7	400	7	5	230.92
8	400	7.5	4	180.85
9	450	6	4	65.7
10	450	6.5	5	71.94
11	450	7	2	100.35
12	450	7.5	3	202.38
13	500	6	5	57.55
14	500	6.5	4	68.21
15	500	7	3	267.04
16	500	7.5	2	111.96
K1	121.032	64.903	81.950	
K2	134.690	70.995	158.530	T=1968.02
K3	110.093	163.762	92.875	
K4	126.19	192.345	158.65	
极差 R	24.597	127.442	76.700	

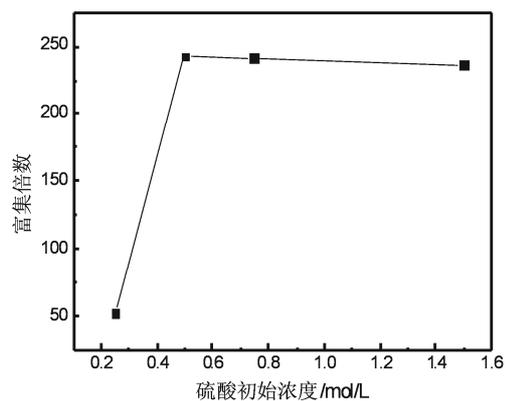


图 5 硫酸初始浓度对铂富集倍数的影响

Fig.5 Effect of the initial concentration of sulfuric acid on Pt enrichment

由图 5 可以看出，随着硫酸初始浓度的提高，铂的富集倍数逐渐增大。当初始硫酸浓度达到 0.2 mol/L 时，铂的富集倍数为 50 倍左右。当初始硫酸

浓度达到 0.5 mol/L 时, 铂富集倍数为 242 以上, 之后继续提高硫酸的浓度, 铂的富集倍数变化不大。提高硫酸浓度, 有利于提高铂的富集倍数, 但硫酸浓度过高, 部分活性高的金属铂会被溶解, 导致铂的富集倍数降低。因此本研究确定, 适宜的硫酸初始浓度为 0.5 mol/L。

(2) 溶解温度的影响。在硫酸初始浓度为 0.5 mol/L, 溶解时间为 3 h, 液固比为 12, 搅拌速度为 200 r/min 的条件下, 研究了溶解温度对铂富集倍数的影响, 结果见图 6。

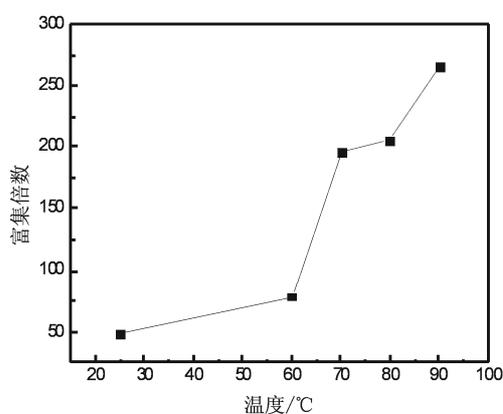


图 6 溶解温度对富集倍数的影响曲线

Fig.6 Effect of leaching temperature on Pt enrichment

从图 6 可以看出, 随着溶解温度的升高, 铂的富集倍数提高幅度明显。当溶解温度为 25°C 时, 铂富集倍数仅仅 47 左右; 当溶解温度达到 90°C 时, 铂的富集倍数达到 265 以上。考虑到实际应用中温度的控制, 选择适宜的溶解温度为 90°C。

2.2.3 溶解时间的影响

在硫酸初始浓度为 0.5 mol/L, 溶解温度为 90°C, 液固比为 12, 搅拌速度为 200 r/min 的条件下, 研究了溶解时间对铂富集倍数的影响, 结果见图 7。

从图 7 可以看出, 随着溶解时间的增加, 铂的富集倍数逐渐增加并趋于平缓。当溶解时间为 1 h 时, 铂富集倍数为 68 左右; 当溶解时间延长至 2 h, 铂的富集达到 257 以上; 之后再延长溶解时间, 铂的富集倍数变化不大。

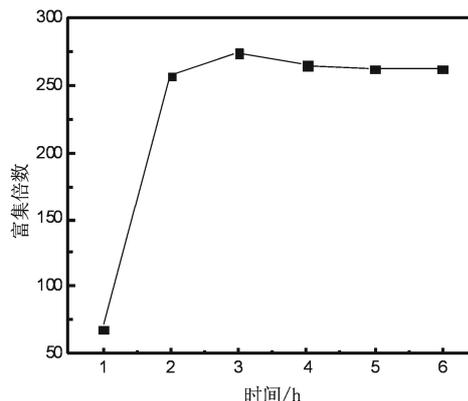


图 7 溶解时间对富集倍数的影响

Fig.7 Effect of leaching time on Pt enrichment factors

2.2.4 液固比的影响

在溶解温度 90°C, 硫酸初始浓度 0.5 mol/L, 溶解时间 3 h, 搅拌速率为 200 r/min 条件下, 研究了液固比对铂富集倍数的影响, 结果如图 8 所示。

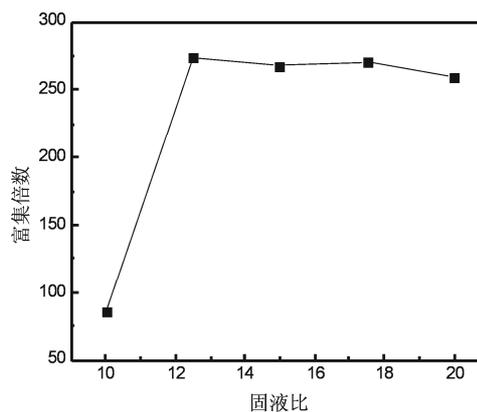


图 8 液固比对铂富集倍数的影响

Fig.8 The effect of liquid/solid ratio on Pt enrichment

从图 8 可以看出, 随着液固比的增大, 铂的富集倍数逐渐升高趋于稳定。当液固比大于 12.5 时, 富集倍数为 274 以上, 继续增加液固比, 铂的富集倍数变化不大。

2.3 焙烧过程物相变化分析

为了进一步阐明焙烧过程的物相变化, 采用 XRD 对不同条件下获得的焙烧产物进行分析, 结果见图 9~10。

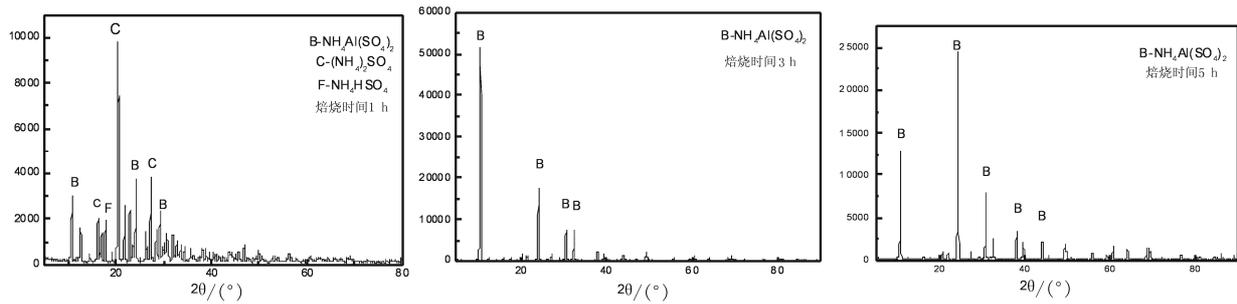


图 9 不同焙烧时间焙烧产物 XRD 分析 (焙烧条件: 温度 350℃, 硫酸铵/废催化剂质量比 7.5)

Fig.9 XRD of product at different time (roasting conditions: temperature 350℃, (NH₄)₂SO₄ to spent catalyst weight ratio 7.5)

由图 9 可以看出, 当焙烧时间为 1 h 时, 焙烧产物中主要物相为 NH₄Al(SO₄)₂、(NH₄)₂SO₄、NH₄HSO₄, 尤其以(NH₄)₂SO₄ 衍射峰最多, 强度最强; 延长焙烧时间至 3 h 时, 焙烧产物中主要物相

为 NH₄Al(SO₄)₂, 且衍射峰强度最强, 其他物相衍射峰消失, 继续延长焙烧时间至 5 h, 焙烧产物中主要物相没有发生变化, 也只有为 NH₄Al(SO₄)₂, 这说明焙烧反应在 3 h 内基本完成。

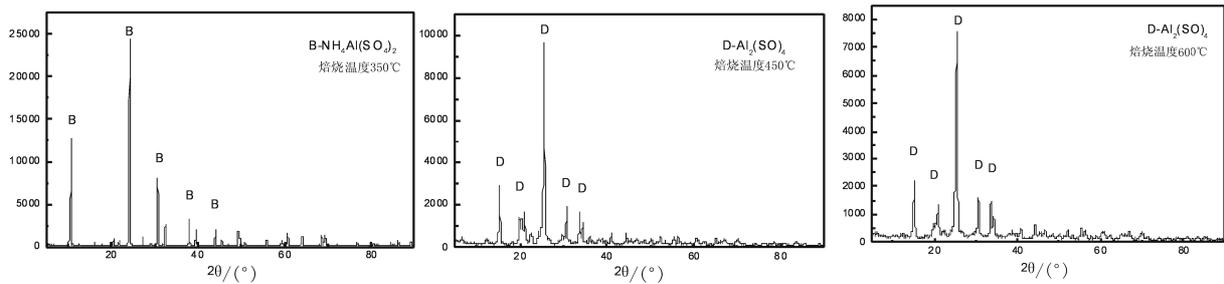


图 10 不同焙烧温度下焙烧产物 XRD 分析 (焙烧条件: 焙烧时间 5h, 硫酸铵/废催化剂质量比 7.5)

Fig.10 XRD of product at different temperature (roasting conditions: time 5h, (NH₄)₂SO₄ to spent catalyst weight ratio 7.5)

由图 10 可以看出, 当焙烧温度为 350℃时, 焙烧产物中主要物相为 NH₄Al(SO₄)₂。当焙烧温度提高到 450℃时, 焙烧产物中主要物相为 Al₂(SO₄)₃。这主要是因为反应:



在标准状态下开始发生反应的温度为 293℃, 因此, 当焙烧温度达到 350℃时, 焙烧产物中主要物相为 NH₄Al(SO₄)₂。当继续温度至 450℃后, NH₄Al(SO₄)₂ 分解, 且会发生下反应(标准状态反应开始发生温度为 356℃):



因此焙烧产物中主要物相为 Al₂(SO₄)₃。

3 结论

铵盐焙烧-酸浸法从废石油重整催化剂中富集回收铂研究表明, 适宜的焙烧条件为: 硫酸铵与废

催化剂质量比为 7.5, 焙烧温度 350℃, 焙烧时间 5 h; 烧产物酸浸出条件: 液固比为 12.5, 浸出温度 80℃, 硫酸初始浓度为 0.5 mol/L, 浸出时间 3 h, 最终铂的富集倍数达到 274 倍以上。焙烧产物的物相主要以硫酸铝铵形式存在, 通过稀酸浸出, 实现铂的富集回收。

参考文献:

- [1] 刘时杰. 铂族金属冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2013: 1-9.
 - [2] 傅建国. 从石油重整废催化剂中回收铂[J]. 中国有色冶金, 2006(2): 43-45.
- Fu J. Recovering platinum in spent catalyst from petrol reforming[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2006(2): 43-45.

(下转第 30 页)