

硫酸加压溶解法从氧化铝基废催化剂中回收铂

赵 雨, 王 欢, 贺小塘, 郭俊梅, 韩守礼, 吴喜龙, 李 勇, 李红梅

(贵研资源(易门)有限公司, 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: 研究了硫酸加压溶解法从氧化铝基含铂废催化剂中回收铂。在高压釜中, 反应温度 130℃, 压力 4.5 kg/cm², 时间 4 h, 氧化铝载体的溶解效率较好; 添加 TiCl₃ 溶液可将分散到溶液中的铂浓度降低至 0.0005 g/L 以下; 富集物经溶解-精炼得到纯度大于 99.98% 的海绵铂, 铂直收率为 98.71%。

关键词: 有色金属冶金; 废催化剂; 加压; 硫酸; 铂; 回收

中图分类号: TF833, TF114 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)02-0037-04

Recovering Platinum from Alumina-based Spent Catalysts by Sulfuric Acid Pressure Dissolution

ZHAO Yu, WANG Huan, HE Xiaotang, GUO Junmei, HAN Shouli, WU Xilong, LI Yong, LI Hongmei

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

Abstract: A method of sulfuric acid pressure dissolution to recover platinum from the waste alumina-based catalysts was studied. The selective dissolution was carried out in the autoclave for 4 h at a temperature of 130℃ and under pressure of 4.5 kg/cm², producing a desired result. Platinum dissolved in the solution could be reduced to a concentration of less than 0.0005 g/L by adding TiCl₃ as a reductant. Sponge platinum with a purity of 99.98% was obtained from insoluble substance after the melting-refining process, and the direct recovery of platinum was up to 98.71%.

Key words: nonferrous metallurgy; spent catalyst; pressure; sulfuric acid; platinum; recovery

催化重整是提高汽油质量和生产石油化工原料的重要手段, 近代催化重整催化剂的金属组分主要是铂, 载体为氧化铝。随着国内炼油产业朝着“深、精”加工方向发展, 对高牌号汽油及清洁燃料油的需求量越来越大, 连续重整催化剂在目前及今后相当长的一段时间内, 将得到迅猛发展, 数据显示, 从 2005 到 2015 年, 重整催化剂需求预计增长约 440%, 其中对铂平均需求量在 2005 年的基础上每年增加约 44%^[1-3]。

铂重整催化剂的载体为 γ -Al₂O₃, 由于 γ -Al₂O₃ 的表面积大, 在大多数催化反应的温度范围内稳定性好, 当 γ -Al₂O₃ 被用作载体时, 除可以起到分散和稳定活性组分的作用外, 还可提供酸、碱活性中心, 与催化活性组分起到协同作用, 因此 γ -Al₂O₃

的用途很广, 当前主要用作各种催化剂载体。因中毒、积炭、载体结构变化、金属晶粒聚集或流失等因素导致催化剂失去活性, 催化剂需要定期更换。这些催化剂价值高, 当催化剂使用寿命结束时, 负载在载体上的铂必须回收利用^[4-5]。

从氧化铝基含铂废催化剂中回收铂和其他有价金属一般采用湿法处理。湿法处理主要有酸溶解法和碱溶载体法 2 种方式。酸溶解法包括选择溶解载体法、选择溶解贵金属法和全溶法, 选择溶解贵金属法和全溶法产生得到副产物不能直接生产净水剂 Al₂(SO₄)₃, 废水综合利用成本高。本文采用硫酸加压溶解载体的方法富集废催化剂中的铂, 并对富集物中的铂进行回收^[6-7]。

收稿日期: 2015-07-29

基金项目: 云南省省院省校科技合作项目(2013IB020)

作者简介: 赵 雨, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属二次资源回收。E-mail: 306736970@qq.com

1 实验部分

1.1 实验原料

实验原料为某炼油企业催化重整过程中使用的氧化铝基含铂废催化剂, 有价金属为铂, 主体成分为氧化铝载体, 金属表面包裹有机物和水分。在废催化剂中取 300 kg 混匀后作为实验原料, 单次实验物料重 8 kg, 经分析, 实验原料中铂含量为 3206 g/t, 单次实验含铂 25.648 g。

1.2 实验设备

主要实验设备高压反应釜为威海宏协化工机械有限公司 GSH-200 型, 工作压力-0.1~28 MPa, 最高工作温度: 300℃。其余设备包括电热套、圆底烧瓶、烘箱、电炉等常规实验设备。

1.3 工艺流程

根据物料情况, 先进行煅烧除炭, 然后在硫酸溶液中加压溶解载体 Al_2O_3 , 最后再回收富集物中的铂, 其工艺流程见图 1。

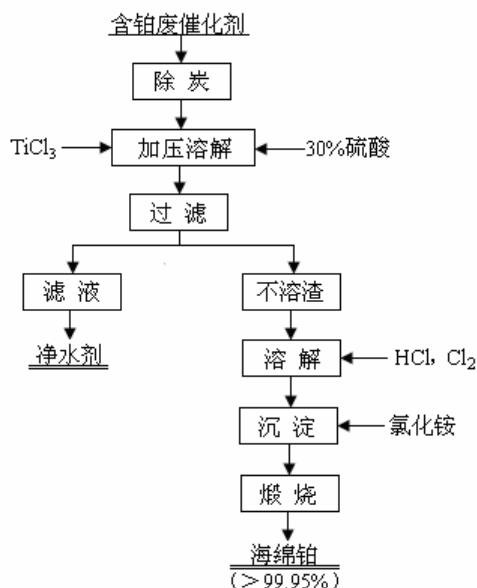


图 1 从含铂废催化剂中铂的工艺流程

Fig.1 Process for recovering platinum from waste catalyst

1.4 测定和计算

每次实验完成后, 收集不溶残渣(主要成分为氧化铝), 烘干后称量不溶残渣质量, 根据实验前物料量和不溶残渣量计算溶解率。溶解液中的铂含量及产品铂中杂质采用 ICP-AES 法测定。

2 结果与讨论

2.1 除炭

重整催化剂在使用过程中会有大量积炭, 使催化剂的活性降低, 必须更换。废催化剂表面的积炭含量约 5%~10%, 会妨碍载体溶解, 污染溶液。为了降低渣率, 提高铂的富集率, 可通过氧化焙烧的方法将废催化剂表面的积炭除去。根据能耗、工艺要求、经济指标综合考虑, 焙烧温度控制在 700℃ 以下, 焙烧后废催化剂含炭量小于 0.2%。

将 8 kg 废催化剂平铺在不锈钢盘中, 料层厚度 10~15 mm, 不能超过托盘容积的 2/3, 托盘送入焚烧炉中于 700℃ 下静态煅烧, 煅烧过程中, 尾气系统用风机输送, 使整个焚烧炉形成微负压, 通过分布在焚烧炉周围的大量小风嘴补充适量的空气, 形成富氧条件, 使废催化剂表面积炭充分自燃, 加速除炭过程。尾气在二次燃烧室 1000℃ 条件下充分燃烧, 达到排放标准^[8-9]。

2.2 硫酸加压溶解

常压下硫酸溶液能溶解失效催化剂中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体, 但溶解效率低, 时间长, 溶解率只有 50%~80%, 而且酸消耗量大, 生产成本低。硫酸加压溶解载体法是在密闭容器上加温、加压条件下进行, 可加快溶解速度, 减少溶解时间和不溶物的数量。

8 kg 含铂废催化剂煅烧除炭后剩余 7.24 kg, 放入 100 L 盛有 30% 硫酸的衬四氟高压反应釜中, 加压溶解废催化剂载体, 固液比 1:6。本实验采用 H_2SO_4 对煅烧除炭后的废催化剂进行溶解。将除炭后的含铂废催化剂投入高压反应釜中, 采用间歇操作, 缓慢升温, 随着温度的升高, 釜内的压力会增大, 硫酸溶解 Al_2O_3 载体的速度会加快^[10-11]。

当采用 30% 硫酸溶解氧化铝载体时, 反应温度和工作压力对硫酸溶解氧化铝载体的溶解速率起着至关重要的作用。反应的速率常数随温度升高及压力增加而很快增大, 当升高反应温度和加大釜内压力都可提高溶解速度。反应温度对 Al_2O_3 溶解率的影响见图 2, 压力对 Al_2O_3 溶解率的影响见图 3。

由图 2 可以看出, 随着反应温度升高, Al_2O_3 的溶解速率逐步增加, 当反应温度达到 130℃ 时, Al_2O_3 的溶解速率趋于平缓, 根据实际情况, 反应温度以 130℃ 为宜。

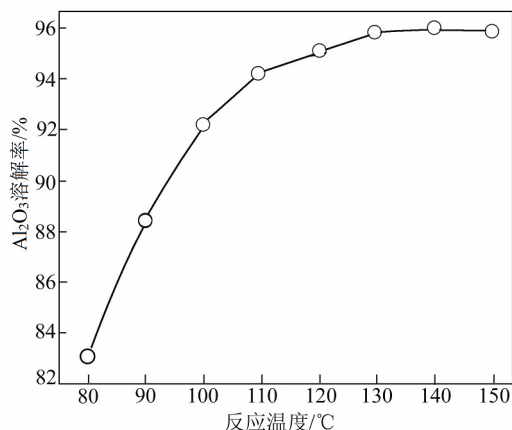
图 2 反应温度对 Al_2O_3 溶解率的影响

Fig.2 The influence of reaction temperature on the dissolving rate of alumina

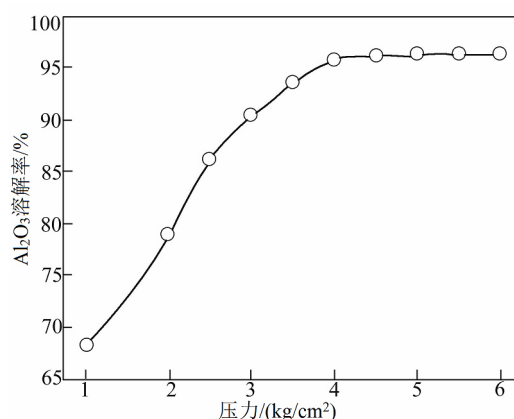
图 3 压力对 Al_2O_3 溶解率的影响

Fig.3 The influence of pressure on the dissolving rate of alumina

由图 3 可以看出,随着反应时工作压力的逐渐加大, Al_2O_3 的溶解速率逐步升高,当工作压力达到 4.5 kg/cm^2 时, Al_2O_3 的溶解速率趋于平缓,根据实际情况,工作压力以 4.5 kg/cm^2 为宜。

反应时间对 Al_2O_3 溶解率的影响见图 4。

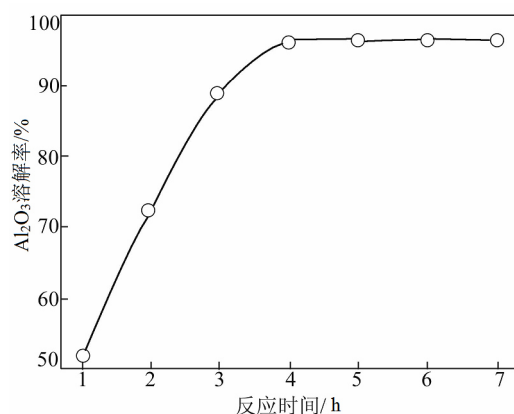
图 4 反应时间对 Al_2O_3 溶解率的影响

Fig.4 The influence of reaction time on the dissolving rate of alumina

由图 4 可以看出,当采用 30%硫酸溶解氧化铝载体时,在反应温度 130°C ,工作压力 4.5 kg/cm^2 ,随着反应时间的增长, Al_2O_3 的溶解效率增加,当反应时间超过 4 h 后, Al_2O_3 的溶解效率趋于平缓。根据实际情况,反应时间以 4 h 为宜。

硫酸加压溶解 Al_2O_3 时,载体 Al_2O_3 表面的铂颗粒极细,部分铂也会被硫酸溶解,造成铂的分散损失,降低铂的回收率。因此硫酸加压溶解载体时,必须加入抑制剂,抑制铂的溶解。本文采用 TiCl_3 作为抑制剂,来抑制铂的分散, TiCl_3 的加入量对铂分散的影响见图 5。

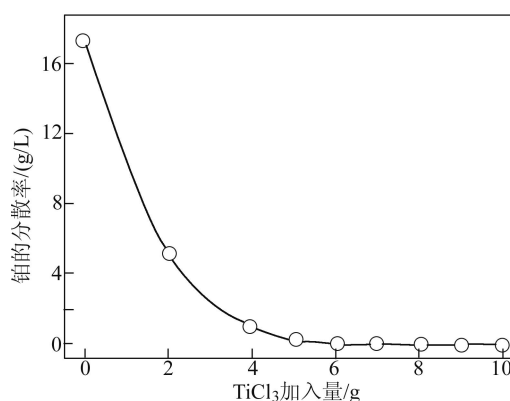
图 5 TiCl_3 的加入量对铂分散的影响

Fig.5 The effect of addition of titanium trichloride on dissolution of platinum

由于 TiCl_3 溶液具有强还原性,加入 TiCl_3 溶液可以降低溶液的电位,使溶液显示出还原性,在一定程度上可以抑制铂的分散。由图 5 可以看出,采用 30%硫酸、 130°C 、压力 4.5 kg/cm^2 溶解氧化铝载体时,经 4 h 反应,随着 TiCl_3 加入量的增加,铂的分散率逐渐降低,当 TiCl_3 的加入量为 9 g 时,铂在溶液中的浓度 $< 0.0005 \text{ g/L}$ 。根据实际情况, TiCl_3 的加入量以 9 g 为宜。

2.3 铂的回收

2.3.1 铂的溶解

硫酸溶解载体后,过滤、洗涤、煅烧(温度 650°C ,时间 4 h),铂的富集物质质量为 681.59 g,铂富集了 10.6 倍。

参照文献[12-14]的方法,本文采用 HCl/Cl_2 体系对铂的富集物进行溶解。此法也称水溶液氯化法,它主要是通入氯气作为氧化剂,提高溶液的氧化电位使贵金属溶解。氯化过程中铂发生氯化溶解:

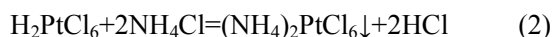


将载体溶解后的铂富集物放入 5 L 玻璃反应釜中, 用 6 mol/L 盐酸浓度, 固液比 1:5 配料, 升温至 95℃ 通 Cl_2 溶解, 反应时间 4 h, 铂的富集物基本全部溶解。过滤、煅烧后, 剩余不熔渣 3.161 g, 铂含量为 0.69%, 折合铂 0.022 g, 铂的溶解率为 99.9%。

2.3.2 铂的提纯

铂的提纯方法有多种, 归纳起来有: 熔盐电解法、氯化铵反复沉淀法、氯化羰基法、溴酸钠水解法等。氯化羰基法、熔盐电解法由于工艺过程复杂, 操作繁琐, 大规模生产受到限制, 因此在工业上没有得到应用; 氯化铵反复沉淀法是传统的经典方法, 可将铂提纯至 99.95% 以上, 而且技术条件易控制, 产品质量稳定^[15-16]。

本实验采用氯化铵反复沉淀法提纯铂。将溶解后的含铂溶液冷却至室温, 过滤除去不溶物。滤出的铂溶液, 控制含铂 50~80 g/L, 加热至沸, 加入 7.5 g 氯化铵, 使铂呈氯铂酸铵沉淀:



沉淀完毕后, 冷却并过滤出氯铂酸铵, 铂盐用盐酸酸化的 NH_4Cl 溶液洗涤, 上述过程反复 3 次。

将氯化铵反复沉淀 3 次所得到的氯铂酸铵装入坩埚, 移入马弗炉中, 逐步升温煅烧, 反应为:



分解完毕后将炉温提至 750℃, 恒温 2~3 h 降温出炉。海绵铂^[17]从坩埚内取出, 送样分析, 其纯度 $\geq 99.98\%$, 称重为 25.317 g, 铂的直收率为 98.71%。

3 结论

1) 采用 30% 硫酸对废催化剂载体进行加压溶解, 反应温度 130℃, 压力 4.5 kg/cm², 时间 4 h 时, 氧化铝载体的溶解效率最好。

2) 通过添加抑制剂 TiCl_3 溶液, 能够有效的防止铂的分散, 铂在溶液中的浓度 < 0.0005 g/L, 提高铂的回收率。

3) 采用 HCl/Cl_2 体系对硫酸溶解载体后的铂进行溶解, 氯化铵反复沉淀法对铂进行提纯, 海绵铂产品纯度 $\geq 99.98\%$, 铂直收率为 98.71%。

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 T, GUO J M, 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] 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 T. Research progress of PGMs recovery from waste petrochemical catalyst[J]. Precious Metals, 2013, 34(S1): 35-41.

[3] MATTHIAS G, HORST M, JOACHIM K. Technological aspects in PGM refining[J]. World of metallurgy-erzmetall, 2006, 59(2): 81-86.

[4] 马斯列尼茨基 U H. 贵金属冶金学[M]. 北京: 原子能出版社, 1992.

[5] 托马斯 J L, 布雷姆 G F. 贵金属回收方法: CN 102212696A[P]. 2011-10-12.

[6] GUO J M, HE X T, WANG H, et al. Reviews of metallurgical technology to recovery platinum group metals from secondary resource in China[J]. Precious metals, 2012, 33(S1): 18-23.

[7] 王金利, 刘洋. 国内废催化剂中铂的回收及提纯技术[J]. 化学工业与工程技术, 2011, 32(1): 20-24.

WANG J L, LIU Y. Domestic technologies for recovery and purification of platinum from waste catalyst[J]. Journal of chemical industry & engineering, 2011, 32(1): 20-24.

[8] 杨洪飏, 何蔼平, 刘时杰. 从失效载体催化剂回收铂的工艺研究[J]. 贵金属, 2005, 26(4): 9-13.

YANG H B, HE A P, LIU S J. Study on the process for recovery of Pt from spent supported catalysts[J]. Precious metals, 2005, 26(4): 9-13.

[9] 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.

FU J G. Recovering platinum in spent catalyst from petrol reforming[J]. China nonferrous metallurgy, 2006(2): 43.

[10] LEE J C, JEONG J K. 硫酸溶解法从废石油催化剂中回收铂[J]. 中国资源综合利用, 2002(5): 16-20.

[11] 王明, 戴曦, 郭建辉, 等. 烧结-溶出法从废催化剂中回收铂[J]. 贵金属, 2011, 32(4): 6-10.

WANG M, DAI X, WU J H, et al. Recovery of platinum from spent catalysts by sintering-leaching[J]. Precious metals, 2011, 32(4): 6-10.