

从环氧乙烷用失效催化剂中回收银

王欢, 贺小塘, 郭俊梅, 吴喜龙, 赵雨, 马明涛, 李子璇

(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: 采用流态化浸出技术研究了从环氧乙烷用失效银催化剂中银的工艺。考察了流化状态、硝酸用量、反应时间等参数对银浸出效果的影响, 得到了最佳工艺条件。采用自制流化态溶解装置, 使废催化剂处于流动翻滚状态, 硝酸用量为理论用量的1.2倍, 反应时间不低于1 h, 银的浸出率可达到99.88%。浸出液氯化沉淀后采用传统方法精炼提纯, 得到99.95%纯度的银。

关键词: 冶金技术; 失效催化剂; 银; 回收; 流态化

中图分类号: TF832 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)02-0041-05

Recovering Silver from Spent Catalyst Used in Production of Ethylene Oxide

WANG Huan, HE Xiaotang, GUO Junmei, WU Xilong, ZHAO Yu, MA Mingtao, LI Zixuan
(Sino-Platinum Metals Resources (Yimen) Co. Ltd., State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: For the recovery of silver from spent catalyst used in ethane oxide industry, fluidization technique was introduced to accelerate the leaching of silver from spent catalyst. The influencing parameters on the leaching, such as flow state and nitric acid dosage and reaction time, were studied in order to obtain the optimum process conditions. A 99.88% of the silver leaching rate could be achieved within 1 h when the spent catalyst was in fluid state in a special reactor containing a nitric acid amount 1.2 times as the theoretical one. The silver in the leaching solution was purified by conventional AgCl precipitating method to reach a purity of 99.95%.

Key words: metallurgy; spent catalyst; silver; recovery; fluidization

环氧乙烷是全球产量最大的有机化工产品之一, 2013年全球环氧乙烷生产量约2500万吨, 我国的年产能超过500万吨, 每年实际生产量超过300万吨^[1-2]。目前, 全球工业化生产装置几乎全部采用以银为催化剂的乙烯氧化法生产环氧乙烷, 银催化剂是生产环氧乙烷的核心材料。我国大部分银催化剂都依赖进口, 主要的催化剂供应商包括壳牌公司(Shell)、美国科学设计公司(SD)、美国联合碳化学公司(UCC)等, 近年来已有部分装置使用了燕山石油化工研究院和上海石油化工研究院生产的银催化剂^[2-5]。在使用过程中, 银催化剂的活性逐渐减弱、选择性降低, 导致单位产品生产成本增加^[6-7], 因此

使用一定时间(2~4年)后必须更换催化剂。按照产量推算, 国内每年报废的银催化剂约1000吨, 可回收的银约200吨。

以前报废的催化剂多数以返修的名义送到国外回收处理。由于受到《控制危险废料越境转移及其处置巴塞尔公约》的限制, 失效催化剂作为危险固体废物, 转移、出口变得越来越困难。同时, 随着国内催化剂技术的发展, 国内贵金属回收企业开展失效银催化剂回收业务的机会也越来越大。

本文主要针对环氧乙烷行业的失效银催化剂中银的回收技术展开研究, 围绕这一物料开发实用的回收工艺和装备, 为国内贵金属回收企业开展相关

收稿日期: 2015-08-04

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2012AA063203)、云南省省院省校科技合作项目(2013IB020)

第一作者: 王欢, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属二次资源综合利用。E-mail: hansen918@126.com

业务提供技术支持。

1 实验部分

1.1 原料

实验使用的失效银催化剂来自东北某环氧乙烷生产厂，新催化剂由美国科学设计公司(SD)提供。本次实验使用的失效催化剂已使用 2 年，为灰色拉西环。催化剂单个颗粒高约 8 mm，外径约 8 mm，内孔直径约 3 mm，样品外观见图 1，X 射线荧光光谱成分分析结果列于表 1。



图 1 失效银催化剂图片

Fig.1 A picture of the spent silver catalyst

表 1 废催化剂成分(X 射线荧光光谱法分析)

Tab.1 The composition of the spent catalyst (by XRF)

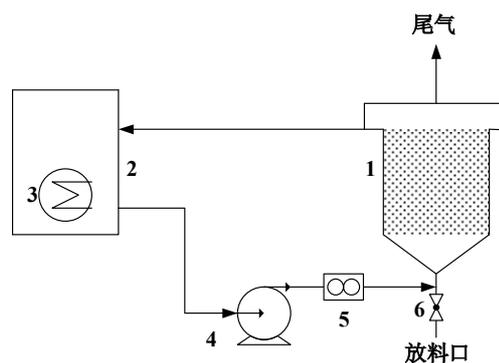
元素	Al ₂ O ₃	Ag	MgO	SiO ₂	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
含量/%	82	14.8	1.4	0.9	0.5	0.1

由表 1 的结果可知，该催化剂的主体是氧化铝和银。由于 XRF 分析仅能提供半定量结果，因此，进一步采用化学法定量分析了银含量，确定其值为 16.38%。用 X 射线衍射仪检测，确定载体氧化铝的晶型为 α 型，难于用酸溶解。

1.2 实验设备

实验所用主要设备为自制的流态化溶解装置，装置示意图如图 2 所示。

图 2 中的流态化反应器为聚丙烯材质，下部为锥形，锥底 Φ 0.1 m，锥高 0.1 m，锥底架有筛板，筛网孔的尺寸为 2×2 mm，中部为圆柱形， Φ 0.1 m，高 0.7 m，中部有效容积约为 5.5 L，上部为圆柱形， Φ 0.2 m，顶部盖子上留有尾气出口。中间槽为聚氯乙烯材质，配有盘管加热器。料浆泵为防腐型气动泵，流量可调节。流量计为非接触式电磁流量计。



1、流态化反应器，2、中间槽，3、加热器，4、料浆泵，5、流量计，6、放料阀

图 2 流态化溶解装置示意图

Fig.2 Schematic of fluidized dissolving device: 1. Fluidization reactor; 2. Intermediate tank; 3. Heater; 4. Mortar pump; 5. Flow meter; 6. Feeding valve

图 2 中，流态化反应器中的料液从上部溢流口进入中间槽，加热后用泵输送进入流态化反应器底部，通过筛网均匀地分散到反应器内，过量的溶液从上部的溢流口流入中间槽，反应产生的尾气从反应器顶部的尾气出口排放。

1.3 实验过程

1.3.1 溶解

称取 2.00 kg 废催化剂放入流态化反应器，在中间槽内加入定量的去离子水和试剂级硝酸，调节加热器功率，控制料液温度，调节料浆泵的流量，将硝酸按照预定流速泵入反应器。反应完毕后停止加热，打开放料阀，放出溶解液。

1.3.2 洗涤

在中间槽内加去离子水，打开料浆泵，用水清洗废催化剂溶解渣，循环 10 min 停止洗涤，打开放料阀，收集洗水。反复清洗 3 次，洗过的溶解残渣烘干，称重后分析银含量。

1.3.3 银的精炼

合并溶解液和洗水，加入氯化钠，得到氯化银沉淀，用水合肼还原得到纯银粉，洗涤烘干后高温铸锭，得到纯银产品，取样分析产品质量。

2 结果与讨论

废催化剂为不规则颗粒，一般来说应破碎磨细后加酸搅拌溶解，黄万抚等^[8]和王敏^[9]均是破碎后再溶解。结合物料的特殊情况，在实际生产中这种方式存在一些问题：1) 破碎、磨细过程中不可避免

地存在粉尘飞扬损失, 由于贵金属含量高、价值高, 应尽量避免物料的损失; 2) 物料的密度较大(经测定, 研磨到 40 目, 堆密度为 2.39 g/cm^3), 溶解过程中需要较大的液固比才能维持良好的搅拌状态, 将增加硝酸的使用量, 而且较大的液固比会影响设备的生产能力; 3) 破碎后的物料粒度较小, 影响过滤和洗涤。因此也有部分研究采用了不破碎、静态溶解的方式处理这类物料^[10-12], 但直接静态溶解不仅溶解速度慢, 而且溶解率不高。张卫^[13]采用静态溶解的方式, 溶解过程长达 1~3 天, 渣中的银含量较高, 且存在反应死角, 甚至出现“新料”的情况。在前人研究的基础上, 本实验采用了流态化浸出的方案, 自制了流态化反应器, 物料不破碎直接浸出, 通过流态化实现动态浸出, 提高浸出效率。

2.1 流量的影响

控制溶解条件, 取废催化剂 2.00 kg, 加入去离子水 3 L、60%试剂级硝酸 1 L, 反应温度设置为 80°C , 调节料浆泵流量, 使物料处于不同的流化状态反应 2 h, 分析溶解渣中银的含量, 结果见图 3。

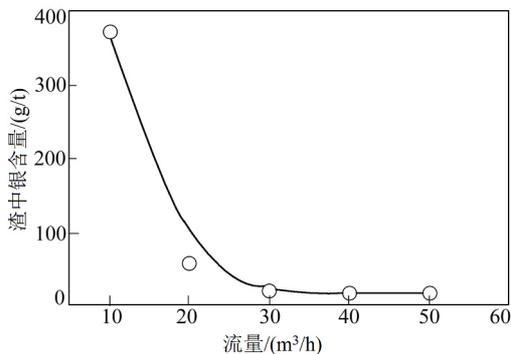


图 3 不同流量下银的溶解效率

Fig.3 Change of dissolution efficiency of silver with different flow rate

从图 3 可以看出, 随着流量增大, 渣中银的含量快速降低, 直至趋于稳定。这与实验观察到的现象一致: 当流量为 $10 \text{ m}^3/\text{h}$ 时, 流化反应器中的固体物料基本处于静止状态, 固液接触不充分, 催化剂内部分银未被浸出。当流量设置为 $20 \text{ m}^3/\text{h}$ 时, 溶液的湍动程度加强, 催化剂颗粒开始流动, 当流量设置为 $30 \text{ m}^3/\text{h}$ 时, 催化剂颗粒已经随着溶液一起在反应器内上下翻动。随着流动状态的改善, 扩散和传质都比较充分, 渣中银的含量已经低于 200 g/t 。在黄万抚等人^[8]和王敏^[9]的研究中, 不溶渣中银的最低含量分别约为 630 g/t 和 260 g/t 。因此, 渣

中银含量低于 200 g/t 已经趋于极限。结合实际情况, 选择 $30 \text{ m}^3/\text{h}$ 的流量为最佳实验条件。

2.2 硝酸用量的影响

取废催化剂 2.00 kg, 加入去离子水 3 L、设定量的 60%试剂级硝酸, 反应温度设置为 80°C , 调节料浆泵的流为 $30 \text{ m}^3/\text{h}$, 反应 2 h, 通过溶解渣中银的含量计算溶解的效率, 结果如图 4 所示。

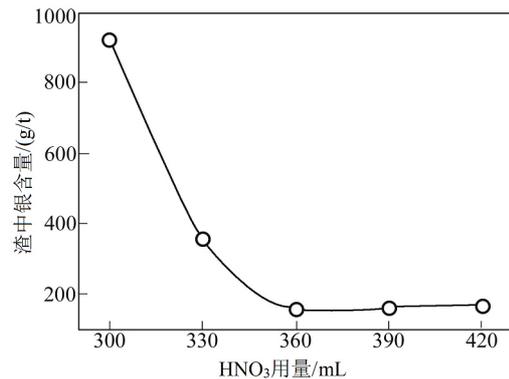
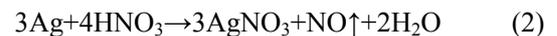


图 4 硝酸用量对银溶解效率的影响

Fig.4 Effect of nitric acid dosage on dissolution rate of silver

由图 4 可知, 硝酸的用量达到 360 mL 后渣中银的含量基本保持稳定, 均在 200 g/t 以下。

银与硝酸的反应方程式为:



当硝酸浓度较高时, 反应以式(1)为主, 当硝酸浓度较低时, 反应以式(2)为主^[14]。本实验使用的硝酸均经过加水稀释, 因此主要的反应为式(2), 硝酸用量比较少。按照式(2)计算, 理论硝酸消耗量约为 300 mL, 由于副反应的存在, 硝酸实际用量高于理论量。由图 4 可知, 在本实验条件下, 硝酸用量为理论量的 1.2 倍(360 mL)时, 就能满足要求, 渣中银含量已经较低。与其他研究^[10, 12]相比, 硝酸用量更少。

2.3 溶解时间的影响

取废催化剂 2.00 kg, 加入去离子水 3 L、60%试剂级硝酸 360 mL, 反应温度设置为 80°C , 调节料浆泵的流为 $30 \text{ m}^3/\text{h}$ 。在不同溶解时间取样, 测定溶解渣中银的含量, 结果如图 5。

由图 5 可以看出, 当反应时间达到 45 min 后, 银基本被溶解完, 渣中银的含量低于 200 g/t , 综合考虑, 选定浸出时长为 60 min, 与静态浸出需要数天相比^[14], 浸出时间已经极大缩短。

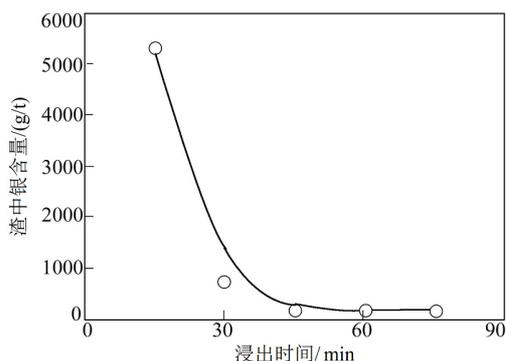


图 5 浸出时间对溶解效率的影响

Fig.5 Effect of leaching time on dissolution rate

综合上述实验结果, 最佳浸出条件为: 调整料浆流速使废催化剂物料处于流动翻滚状态, 硝酸用量为理论用量的 1.2 倍, 反应时间不低于 1 h。按照最佳浸出条件, 进行了 3 次验证实验, 最终渣中银的含量分别为 183 g/t、167 g/t、174 g/t, 含量基本稳定在 200 g/t 以下。按照 200 g/t 计算, 银的浸出率大于 99.88%。

收集的溶解液和洗水合并, 加入氯化钠生成 AgCl 沉淀。静置澄清, 经检测上层清液中银含量低于 0.0005g/L, 上清液排入废水收集池。

2.4 银的精炼提纯

得到白色 AgCl 沉淀采用传统方法^[14-15]精炼提纯银。沉淀加水洗涤数次, 加入碱和水合肼还原, 得到灰白色的海绵银粉。银粉用水洗涤 6 次, 脱除其中的盐, 烘干后放入马弗炉高温熔化, 设置温度为 1100℃, 保温 1 h 后冷却, 得到银白色的金属银锭。取样分析杂质, 产品质量达到国家标准^[16]中 99.95% 银的纯度要求。

3 结论

采用自制反应装置, 以流态化方式浸出废催化剂中的银, 避免了磨料过程的粉尘飞扬损失, 实现了不规则颗粒物料的动态浸出。

通过实验确定了流态化浸出的最佳条件为: 废催化剂物料处于流动翻滚状态, 硝酸用量为理论用量的 1.2 倍, 反应时间不低于 1 h。在最佳浸出条件下, 浸出渣中银的含量可达到 200 g/t 以下, 银的浸出率达到 99.88%。采用流态化技术, 浸出率高, 硝酸消耗量少, 时间更短, 快捷高效。

参考文献:

[1] 赵楠楠. 环氧乙烷生产技术进展及产能现状[J]. 化工

时刊, 2015, 29(5): 23-26.

ZHAO N N. The improvements of the EO production technology and the production capacity status[J]. Chemical industry times, 2015, 29(5): 23-26.

[2] 杨忠兵. 环氧乙烷产业技术现状与展望[J]. 石油化工技术与经济, 2014, 30(6): 52-56.

YANG Z B. Current status of technology of ethylene oxide industry and the prospect[J]. Technology & economics in petrochemicals, 2014, 30(6): 52-56.

[3] 崔小明. 我国环氧乙烷行业现状及发展分析[J]. 石油化工技术与经济, 2014, 30(1): 22-27.

Cui X M. Analysis on current status and development of Chinese ethylene oxide industry[J]. Technology & economics in petrochemicals, 2014, 30(1): 22-27.

[4] 苗静, 王延吉. 乙烯环氧化制环氧乙烷银催化剂研究进展[J]. 工业催化, 2005, 13(4): 44-47.

MIAO J, WANG Y J. Advances in the silver catalysts for epoxidation of ethylene to ethylene oxide[J]. Industrial catalysis, 2005, 13(4): 44-47.

[5] 李胜利, 曹志涛, 张晓琳. 乙烯氧化制环氧乙烷催化剂的技术进展[J]. 化学工业与工程技术, 2013, 34(3): 7-13.

LI S L, CAO Z T, ZHANG X L. Technical progress of catalyst for oxidation of ethylene to ethylene oxide[J]. Journal of chemical industry & engineering, 2013, 34(3): 7-13.

[6] 甘霖, 王弘轶, 朱炳辰, 等. 环氧乙烷合成银催化剂宏观动力学及失活分析[J]. 化工学报, 2001, 52(11): 969.

GAN L, WANG H S, ZHU B C, et al. Global kinetics and deactivation of silver catalyst for ethylene oxide synthesis[J]. Journal of chemical industry and engineering (China), 2001, 52(11): 969.

[7] 刘宗语. 乙烯氧化制环氧乙烷银催化剂研究进展[J]. 当代石油化工, 2012, 17(10): 22-26.

LIU Z Y. Research advances in silver catalyst of preparing ethylene oxide by ethylene oxidation[J]. Petroleum & petrochemical today, 2012, 17(10): 22-26.

[8] 黄万抚, 颜娜, 肖莞华, 等. 从废银催化剂中回收银的研究[J]. 矿业研究与开发, 2014, 34(1): 45-47.

HUANG W F, YAN N, XIAO Y H, et al. Research on recycling silver from waste silver catalyst[J]. Mining R&D, 2014, 34(1): 45-47.

[9] 王敏. 从含银的废催化剂中回收白银[J]. 再生资源研究, 2007(1): 12-13.

WANG M. The recovery of silver from silver-bearing waste catalytic agent[J]. Renewable resources research,

- 2007(1): 12-13.
- [10] 黄又明. 废银催化剂的回收工艺[J]. 现代化工, 2001, 21(4): 36-38.
HUANG Y M. Technology of recycling waste silver catalysts[J]. Modern chemical industry, 2001, 21(4): 36-38.
- [11] 李富荣, 郑远东. 从废银催化剂中回收银的工艺试验[J]. 中国资源综合利用, 2001(9): 10-11.
- [12] 薛福连. 废银催化剂的再生及回收[J]. 上海有色金属, 2004, 25(1): 35-37.
XUE F L. Regeneration and recovery of waste silver catalyst[J]. Shanghai nonferrous metals, 2004, 25(1): 35-37.
- [13] 张卫. 关于废银催化剂回收工艺的研究[J]. 河南科技, 2013(6): 13-15.
- [14] 赵飞, 王欢, 贺小塘, 等. 银的二次资源综合回收[J]. 贵金属, 2013, 34(S1): 42-46.
ZHAO F, WANG H, HE X T, et al. Secondary resources comprehensive recovery of silver[J]. Precious metals, 2013, 34(S1): 42-46.
- [15] 贺小塘. 氯化银还原精炼技术[J]. 黄金, 1998, 19(2): 36-38.
HE X T. Technique of reducing refining of silver chloride[J]. Glod, 1998, 19(2): 36-38.
- [16] 中国有色金属工业标准计量质量研究所. 银: GB/T 4135-2002[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.

【上接第 40 页】

- [12] 吴喜龙, 王欢, 贺小塘, 等. 从失效醋酸乙烯催化剂中回收金和钯[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2014(9): 39-41.
WU X L, WANG H, HE X T, et al. Recovery of gold and palladium from spent vinyl acetate catalys[J]. Nonferrous metals: extractive metallurgy, 2014(9): 39-41.
- [13] 吴喜龙, 赵雨, 贺小塘, 等. 四甲基氯化铵沉淀法分离提纯铂和钯[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2014(1): 50-53.
WU X L, ZHAO Y, HE X T, et al. Separation and purification of platinum and palladium by tetramethyl ammonium chloride precipitation[J]. Nonferrous metals: extractive metallurgy, 2014(1): 50-53.
- [14] 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: CN103276215B[P]. 2014-08-20
- [15] 刘文, 贺小塘, 王欢, 等. 从失效 Pt-V/C 催化剂中回收铂的新工艺[J]. 贵金属, 2014, 35(1): 27-30.
LIU W, HE X T, WANG H, et al. A new technology of recovery platinum from spent Pt-V/C catalyst[J]. Precious metals, 2014, 35(1): 27-30.
- [16] 王贵平, 张令平, 杨理, 等. 贵金属精炼工[R]. 金昌: 金川公司第二冶炼厂, 2000.
- [17] 全国有色金属标准化技术委员会. 海绵铂: GB/T 1419-2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.