

含铂族金属炭载体失效催化剂的取样和制样方法研究

赵振波

(中国石化催化剂有限公司 贵金属分公司, 北京 100029)

摘 要: 采用焚烧、球磨混合、研磨取样等工序, 对含铂族金属炭载体失效催化剂的取样、制样研究, 获得的分析样品对失效催化剂的物料具有较好的代表性。经 4 批不同含量的失效含铂族金属炭载体催化剂取样测定, 相对标准偏差($RSD, n=5$)在 0.19%~0.28%之间。

关键词: 铂族金属; 炭载体; 失效催化剂; 取样; 制样;

中图分类号: TF355.2, TP242.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)S1-00183-04

Study on Sampling and Preparation Samples for PGM Spent Catalysts Supported on Carbon

ZHAO Zhenbo

(SINOPEC Catalyst Co. Ltd. Precious Metals Branch, Beijing 100029, China)

Abstract: The sample and sample preparation of platinum-containing metal carbon carrier failure catalyst were studied by using incineration, ball milling, grinding and sampling. The obtained sample was better representative of the material of the failure catalyst. Platinum group metal catalyst on carbon carrier was sampled for failure of batches containing various amounts of 4, the relative standard deviations ($RSD, n=5$) were between 0.19% and 0.28%.

Key words: platinum group metals(PGM); carbon carrier; spent catalysts; sampling; sample preparation

含铂族金属炭载体催化剂具有加氢还原性高、选择性好、性能稳定、反应温度和反应压力低、使用时投料比小、可反复套用、易于回收等特点, 在新能源、精细化工、香料工业、环保工业等领域的加氢还原、异构化、裂化等过程得到广泛应用^[1-3]。

含铂族金属的炭载体催化剂种类繁多, 其含有的贵金属元素主要为铂、钯、铑和钌 4 种; 根据催化剂中含有的贵金属种类可分为单组份、双组份以及单组份掺杂其它元素的催化剂; 载体主要的成分为活性炭、有机物、助催化剂等。失效含铂族金属炭载体催化剂在二次资源废料中占有一定比例, 每年可以回收铂族金属约 30 吨, 商业价值巨大。在实际工业生产分析过程中, 物料的分析结果需具有较高的准确度和精密度, 因此要求样品取样有足够的代表性^[4]。准确的分析结果不完全取决于测定方法本身, 取样具有代表性、制样均匀是准确分析的重

要前提条件。在失效含铂族金属炭载体催化剂中, 铂族金属的含量具有很大的分布差异, 凸显出取样、制样对工业生产过程中大批物料交易的重要性。

失效含铂族金属炭载体催化剂一般以散装交易为主, 成分主要为铂族金属、活性炭、水分、有机物、灰尘和助催化剂, 高价值的铂族金属含量(质量分数)为 0.1%~20%。失效含铂族金属炭载体催化剂在运输过程和取样过程中因为水分挥发和有机物挥发, 造成物料重量的减少和有价值成分铂族金属含量发生变化, 不利于双方交易。废催化剂比重轻、体积大, 液态、固态混杂, 整体或局部浆化, 物料无法均匀化。废催化剂不经过预处理, 直接取样, 样品没有代表性、准确性, 也失去分析检测铂族金属含量的意义。传统的取样方法是失效含铂族金属炭载体催化剂不经过预处理, 直接从废催化剂中取样, 含量分布不均匀、状态复杂、样品没有代表性, 铂

族金属含量确定误差大。取样方法不当会造成交易一方巨大的经济损失,难以达到公平、公正交易的目的。国内相关文献报道对于铂族金属元素的取样分析大多体现在含贵金属的矿石取样研究方面。由于失效含铂族金属炭载体催化剂中贵金属的多样性以及取样、制样条件的不稳定性,目前国内尚无从失效含铂族金属炭载体催化剂的取样、制样技术的规范和标准,解决取样、制样问题是解决准确分析失效催化剂中的铂族金属含量的前提^[5-7]。

1 实验原料

用于取样、制样研究的失效含铂族金属炭载体催化剂的来源为某制药厂提供的含有不同铂族金属元素的失效炭载体催化剂,分别为失效钯炭催化剂、失效铑炭催化剂、失效铂炭催化剂。催化剂的形状主要为小球状、棒状及碎粒状,其中的铂族金属含量各不相同。

2 取样和制样

2.1 取样-制样流程

失效铂族金属炭载体催化剂交易后,运输到回收商处,由回收商回收再利用。交易流程中的每个操作环节必须得到失效催化剂销售、回收双方的认可,并且具有完整的整理、跟踪、记录流程,具体操作流程如图 1 所示。

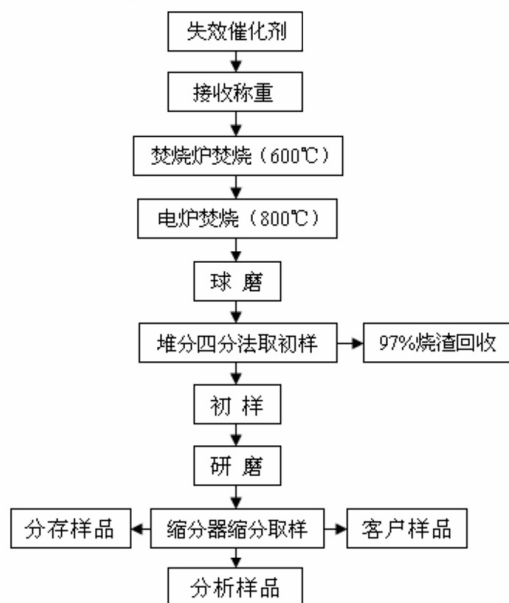


图 1 失效含铂族金属炭载体催化剂的取样、制样流程图

Fig.1 Flow chart of sampling and sample preparation of spent carbon carrier catalyst containing platinum group metal

2.2 接收物料称重

含铂族金属炭载体催化剂在使用失效后会被失效催化剂回收企业回收再处理,经过富集精炼等流程回收失效催化剂中的铂族金属。在回收时首先经过交易双方对需回收的失效催化剂进行称重确认,确认失效催化剂质量后记录并封装。此时的失效催化剂质量数据不能作为交易双方确定其中铂族金属含量的最终依据^[8]。

2.3 一次焚烧

失效含铂族金属炭载体催化剂经过回收交易后在严格的监管过程中被运输到失效催化剂回收工厂,进入工厂经确认后进入一次焚烧程序。失效含铂族金属炭载体催化剂经过焚烧炉焚烧后可去除其中的活性炭、有机物等杂质成分。

进行焚烧时首先将失效含铂族金属炭载体催化剂放在焚烧炉中托盘架上的不锈钢托盘中,并且使放入的物料数量不能超过托盘的 2/3。将放好的失效含铂族金属炭载体催化剂推进焚烧炉中,关闭炉门后进行焚烧。焚烧炉的工作原理是将柴油通过布在焚烧炉中的燃油喷嘴鼓入,同时鼓入空气使柴油雾化,从而使得柴油在焚烧炉内充分氧化燃烧。在失效催化剂中的活性炭、有机物等助燃剂的作用下,产生大量热量将失效催化剂焚烧。

为使失效含铂族金属炭载体催化剂能够在焚烧炉中充分燃烧,通过遍布焚烧炉的无数小风嘴补充适量的空气,使焚烧炉内形成富氧氛围。焚烧过程产生的尾气用风机输送排出一燃烧室,尾气在二次燃烧室 1000℃条件下充分燃烧,达到排放标准后排放。焚烧炉整体形成微负压状态,使得失效催化剂能够在焚烧炉内尽量充分焚烧。

当炉温升至 600℃时,关闭燃油开关,失效催化剂燃烧过程中会释放大量热能,能保持焚烧炉中的温度,使其能够在焚烧炉中自燃。失效含铂族金属炭载体催化剂在焚烧炉中经过 6~8 h 焚烧后,将其从焚烧炉中取出,用铁耙小心翻动,使炭充分燃尽,冷却,完成一次焚烧工作。

2.4 二次焚烧称重

由于大批量的物料在焚烧炉内焚烧完成后并不能保证失效含铂族金属催化剂已经充分焚烧,为确保取样、制样结果的准确度和精密度,需要将焚烧后的焚烧炭灰渣在电炉中进行二次焚烧。二次焚烧时温度控制在 750~850℃,保温 4~6 h,最终使得经过电炉焚烧后的焚烧炭灰渣中炭的含量小于 1%。焚烧完成后将二次焚烧渣称重,记录,最终焚烧渣

的质量作为双方成交的重要依据。

2.5 球磨混合、均匀化

焚烧后的焚烧渣状态及含量不均匀，并不能直接取样。为保证取样的物料能够具有较高的准确度和代表性，需将焚烧渣球磨混合，使焚烧渣均匀化。失效含铂族金属炭载体催化剂经过二次焚烧后的焚烧渣体积小，质量少，并且焚烧渣中铂族金属含量高、价值大。为此使用全封闭干式筒形球磨机对焚烧渣进行球磨，避免球磨过程中的损失。进料前，用吸尘器吸干净球磨机内胆及周边的灰尘，避免污染主体样品^[9]。

为使焚烧渣物料混合充分，球磨后的物料具有良好的均匀化效果，对焚烧渣进行球磨时采用多批次、间歇式球磨方式，每批次含铂族金属焚烧渣的质量在 5~50 kg 范围，球磨一次取一个样品，球磨 30~180 min，使焚烧渣粒度为 40~80 目。

2.6 初样缩分取样

失效含铂族金属炭载体催化剂的焚烧渣经过球磨混合均匀后，采用堆锥四分法采样技术缩分取初样，按焚烧渣质量的 1%~3%取初样。

2.7 研磨混合

初样在圆盘制样机中研磨，物料粒度小于 200 目，混合保证物料均匀。

2.8 缩分器中二次取样

研磨混合得到粒度少于 200 目的焚烧渣细粉在样品缩分器中取 3 个样品，每个样品重量 5~10 g。3 个样品分别是：分析样品、客户样品、封存样品。这 3 个样品检测的铂族金属含量和二次焚烧炭灰的质量作为双方确定铂族金属质量的依据。

3 样品分析

失效含铂族金属炭载体催化剂经过上述方法处理，得到了具有良好代表性的、可供分析的失效催化剂样品。按上述方法，本文对 4 份批量失效含铂族金属炭载体催化剂物料进行制样、取样，所得样品送样分析结果如表 1 所列。由表 1 可见，相对标准偏差在 0.19%~0.28%，并且失效催化剂中含有的铂族金属含量越高分析准确性也越高，Pd/C 批次的相对标准偏差达到 0.19%。

由分析结果可以看出，这种对失效含铂族金属炭载体催化剂的取样、制样方法获得的分析结果具有较高的准确度和精密度，能够使获得的分析样品具有良好的代表性。

表 1 样品中铂族金属含量测定结果

Tab.1 Analysis result of PGM content in the samples

催化剂 批次	催化剂 净重/kg	主体金属含 量结果/%	相对标准 偏差(n=5)/%
Pd/C	2103.65	61.32	0.21
Pd/C	458.85	78.01	0.19
Pt/C	1014.43	31.67	0.25
Rh/C	2619.67	1.06	0.28

4 结论

1) 通过对不同批次的失效含铂族金属炭载体催化剂的取样、制样研究表明，按照这种取样、制样方法，二次焚烧后得到焚烧渣体积小，易均匀，焚烧渣经过多次研磨取样后得到的样品具有良好的代表性。

2) 取样、制样后得到的分析样品的分析检测结果显示，分析准确性较高，分析结果能够为大批量的含贵金属失效催化剂的公平、公正交易提供有力支撑。

3) 通过研究表明，此取样、制样方法切实有效，并且操作过程方便、易于掌握，适用于失效催化剂的大批量物料取样、制样工作。

参考文献：

- [1] 贺小塘, 李勇, 吴喜龙, 等. 等离子熔炼技术富集铂族金属工艺初探[J]. 贵金属, 2016, 37(1): 1-5.
HE X T, LI Y, WU X N, et al. Study on the process of enrichment platinum group metals by plasma melting technology[J]. Precious metals, 2016, 37(1): 1-5.
- [2] 李青. 炭载铂族金属催化剂中铂、钯、铑、钌的化学分析进展[J]. 贵金属, 2015, 36(4): 88-93.
LI Q. Advances in chemical analysis of Pt, Pd, Rh and Ru in PGM catalysts supported on carbon[J]. Precious metals, 2015, 36(4): 88-93.
- [3] 刘文, 贺小塘, 王欢, 等. 从失效 Pt-V/C 催化剂中回收铂族金属的新工艺[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.
- [4] 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.
- [5] 林海山, 唐维学. 二次资源中贵金属分析方法最新应用[J]. 中国无机分析化学, 2011(1): 40-45.
- LIN H S, TANG W X. Application of determination of precious metals in secondary resources[J]. Chinese journal of inorganic analytical chemistry, 2011(1): 40-45.
- [6] 杨洪飏. 失效载体催化剂回收铂族金属工艺和技术[J]. 上海有色金属, 2005(2): 86-92.
- YANG H B. Process and technology for recovering platinum group metals from waste carrier-type catalyst[J]. Shanghai nonferrous metals, 2005(2): 86-92.
- [7] 董守安, 裴锦平, 李振亚, 等. 废催化剂中铂族金属分析的取样研究[J]. 冶金分析, 1998(5): 25-28.
- DONG S A, PEI J P, LI Z Y, et al. Study on sampling of the spent catalyst in platinum group metal analysis[J]. Metallurgical analysis, 1998(5): 25-28.
- [8] 董守安. 贵金属废料取样和溶解方法[J]. 新疆有色金属, 1995(3): 32-34.
- DONG S A. Precious metal waste sampling and dissolution methods[J]. Xinjiang nonferrous metals, 1995(3): 32-34.
- [9] 奥勒德 M, 王耀震. 含贵金属废料的取样和样品的制备[J]. 黄金, 1986, 7(3): 61-64.
- OLED M, WANG Y Z. Sampling and sample preparation of noble metal waste[J]. Gold, 1986, 7(3): 61-64.