

综合利用与环保

从石油重整废催化剂中回收铂

傅建国

(中国有色工程设计研究总院, 北京 100038)

[摘 要] 介绍一种从石油重整废催化剂中回收铂的工艺。废催化剂采用低温焙烧、浸出、离子交换等方法进行处理, 可制取纯铂, 生产聚合氯化铝产品。该工艺操作简单, 铂回收率高, 对环境无污染。

[关键词] 石油重整; 废催化剂; 回收; 铂; 铝; 低温焙烧; 离子交换

[中图分类号] X75; TF833 [文献标识码] B [文章编号] 1672- 6103(2006)02- 0043- 02

0 前言

铂族金属熔点高、密度大, 化学性质稳定, 耐腐蚀抗氧化, 对气体有较强的吸附能力, 具有较高的催化活性, 催化剂是铂族金属工业应用的主要用途之一。

石油化工是国民经济的重要基础工业, 提供成千上万种产品, 其中 85% 以上产品的生产需要催化剂, 而这些催化剂中又有 50% 以上与铂族金属有关^[1]。随着国民经济的飞速发展, 石油化工行业含铂催化剂的用量越来越大。据统计石油化工行业的催化剂约占铂总消费量的 7% 左右。废催化剂已成为铂族金属重要的二次资源。国家发改委在《资源综合利用目录》中, 特别强调了利用炼油废催化剂回收贵金属的重要性。铂族金属二次资源的综合利用越来越受到重视。

1 石油重整废催化剂的性质

目前工业使用的载体催化剂, 大量的的是以三氧化二铝作为载体的铂金属催化剂。本文所处理的铂金属催化剂由其载体高纯三氧化二铝及活性物质铂组成, 呈颗粒状, 规格约为 $\phi 1.5 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$, 密度 $0.6 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ 。其化学成分质量分数如下(%): Pt 0.2, Al_2O_3 98.5, P_2O_5 0.02, SO_3 0.08, TiO_2 0.14, Fe_2O_3 0.1,

NiO 0.01, SeO_2 0.02, Be_2O_3 0.23。

石油重整催化剂使用一定时间后, 铂的催化活性就会减弱以致失效, 但成分状态不变, 价值犹存。除可回收其中的铂金属外, 还可用来生产水合聚合氯化铝或硫酸铝。

2 传统的回收方法

从废催化剂中回收贵金属的方法有气相转移法(高温氯化挥发法)、载体溶解法、贵金属溶解法、火法熔炼法、机械剥离法、等离子熔融法^[2]等。合理的处理工艺可达到贵金属有效回收及基体再生利用两个目的。

根据石油重整催化剂的特性, 从 Al_2O_3 载体废催化剂中回收铂通常采用两种较传统的处理方法: 溶解铂金属法与溶解载体法。

2.1 溶解铂金属法

溶解铂金属法是首先在 $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ 下焙烧, 除掉废催化剂表面吸附的有机物与表面积碳, 同时使 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变为难于溶解的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 然后用王水或盐酸加氧化剂溶解废催化剂中的铂。该法的优点是 Al_2O_3 载体不被破坏, 可回用; 缺点是铂的溶解不很彻底, 回收率较低。

2.2 溶解载体法

溶解载体法是利用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的可溶性, 用盐酸或硫酸使之溶解, 而铂留于不溶渣中, 然后用王水或盐酸加氧化剂溶解铂。虽然回收率有一定提高, 但操作过程复杂, 载体被破坏不能回用。

[作者简介] 傅建国(1972—), 男, 湖南湘阴人, 学士学位, 工程师, 从事有色冶金工程设计工作。

[收稿日期] 2005- 08- 24

3 新方法

本文提出了 γ - Al_2O_3 与铂全部溶解工艺, 以离子交换树脂吸附铂, 分别得到铂的碱性解吸液与硫酸铝或氯化铝溶液。铂的解吸液经酸化、沉铂及精制后得到纯铂产品, 氯化铝溶液即水合聚合氯化铝产品液, 可作为净水剂用于环保行业, 综合利用好。

3.1 工艺流程

从石油重整废催化剂中回收铂的工艺流程见图 1。

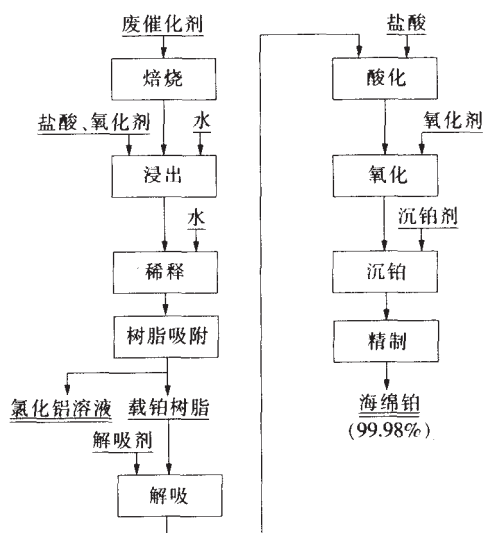


图 1 工艺流程图

3.1.1 焙烧

焙烧的目的是除去废重整催化剂表面的有机物或积碳。将催化剂装入不锈钢盘中, 置入焙烧炉焙烧好后取出送浸出工序。本工艺采用的焙烧炉为兼具隧道窑和反射炉特点的一种综合炉型, 燃料可用焦炭或无烟煤, 具有能耗低、热利用高、焙烧均匀及进出料方便的特点。

3.1.2 浸出

焙烧后的废重整催化剂在浸出釜内用盐酸先浸出铝, 再加入适量氧化剂溶解铂, 生成三氯化铝与氯铂酸混合溶液。主要反应如下:



反应后段加入少量氯酸钠, 保证铂以 PtCl_6^{2-} 的形式存在。为避免 AlCl_3 结晶, 浸出液用水稀释后澄清, 控制水量使三氯化铝溶液为亚饱和溶解状态。上清液送树脂交换分离铂和铝, 少量沉积物返回浸出。

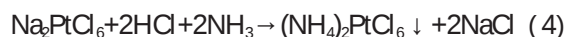
3.1.3 树脂交换

上清液用阴离子交换树脂进行处理, 使 PtCl_6^{2-} 离子吸附到树脂上进行铂的富集并实现与氯化铝溶液分离。富集了铂的树脂用碱液解吸, 产出碱性含铂溶液送沉铂, 解吸后的树脂用盐酸再生后复用。

氯化铝溶液即水合聚合氯化铝产品, 可作为净水剂用于环保行业。该产品既具有中和微小颗粒电荷, 促使废水中悬浮物凝聚的作用, 又可产生水解胶体物质, 对溶于水中的有害离子起吸附絮凝沉淀作用, 能快速形成矾花, 颗粒较大且稳定, 疏水性好, 便于固液分离, 适用于絮凝沉淀或絮凝气浮等多种废水的处理。

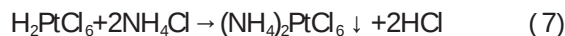
3.1.4 沉铂

碱性解吸液先经盐酸酸化及双氧水氧化后水解过滤, 除去杂质再用沉铂剂沉出粗铂铵盐, 最后经煅烧得到粗海绵铂。沉铂及煅烧主要反应如下:



3.1.5 精制

精制采用氯化铵多次沉淀法^[1]。粗海绵铂先用王水溶解, 溶解液经碱液调 pH 水解除杂后得到纯氯铂酸溶液, 然后用沉铂剂沉出纯的铂铵盐, 再经焙烧即得含 $\text{Pt} \geq 99.98\%$ 的纯海绵铂。反应为:



3.2 技经指标

铂直收率 $\geq 98\%$, 总收率 $>99\%$; 铝直收率 $\geq 96\%$, 总收率 $>98\%$ 。

处理 1 t 催化剂原材料消耗: 工业 HCl 3 t, 工业 NaClO_3 2 kg, 试剂 NH_4Cl 4 kg, 试剂 NaOH 4 kg, 工业用水 20 t, 电 1 200 kWh, 焦炭 600 kg。

4 结束语

(1) 本文提出的焙烧、浸出、澄清、树脂交换、解吸、沉铂以及粗铂精制处理废重整催化剂的工艺, 可以处理任何以 Al_2O_3 为载体含铂废催化剂, 工艺新颖, 易于工业化, 铂回收率高, 产品纯度也高, 并能综合回收铝。

(2) 除焙烧工序外, 其他操作都为全封闭湿法冶金过程, 无废液外排, 渣量甚微, 主要为 SiO_2 及 Al_2O_3 , 无污染并可作为建筑材料。生产过程中产出的微量含酸雾废气, 经吸收处理后可达标排放, 不会造成污染。

(下转第 50 页)

案经济效益比较见表 1。

表 1 方案经济效益比较

方案	原料	原料成本 /万元	运行成本 /万元	产品	销售收入 /万元	收入 合计
配气 制酸法	硫精矿	1 248	1 509	硫酸	5 000	5 864
				硫精矿烧渣	864	
氨—酸 法	液氨	926	935	硫酸铵	1 444	1 577
				硫酸	133	

从表1知, 配气制酸法不仅能使烟气得到彻底治理, 而且每年的经济效益为 3 107 万元, 两年可回收投资。虽然氨-酸法投资低, 但每年却亏损 284

万元。因此, 综合考虑, 配气制酸法是治理金钼集团钼焙烧低浓度 SO_2 烟气的最佳方案。

4 结语

虽然配气制酸法与氨—酸法两种方案治理后的尾气都能达到国家排放标准, 但配气制酸法每年可赢利 3 107 万元, 氨-酸法每年却亏损 284 万元, 而且配气制酸法工艺成熟稳定可靠, 硫精矿以金钼集团自产优质硫精矿作依托, 供应稳定。因此, 综合考虑, 配气制酸法为金钼集团治理低浓度 SO_2 烟气的最优方案。新工艺可将污染环境的低浓度 SO_2 烟气制取硫酸, 变废为宝, 实现了资源的循环利用, 为企业开辟了一条产品延伸的新路子。

Discussion on treatment of gas with low SO_2 from roasting of molybdenum concentrate

ZHU Yong-an

Abstract: The paper describes briefly the processes for treatment of SO_2 -bearing gas, presents status about treatment of gas with low SO_2 from roasting of molybdenum concentrate in Jinduicheng Molybdenum Group and comparison between two treatment processes, i.e. gas mixing acid-making method and ammonia-acid method and points out that the gas mixing acid-making process is the best process for treating the gas with low SO_2 .

Key words: molybdenum concentrate; roasting; low concentration; SO_2 -bearing gas; gas mixing acid-making process; ammonia-acid method

(上接第 44 页)

(3) 聚合氯化铝作为一种高效、不形成二次污染的净水剂, 是目前用于处理工业废水的多种无机净水剂的首选, 具有广阔的市场前景。

(4) 该工艺技术先进, 设备简单, 金属回收率高, 产品质量好, 因此经济效益较好。

[参考文献]

- [1] 刘时杰. 铂族金属矿冶学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
- [2] 日本专利, 特公昭 57-110633, 1981.11.

Recovering platinum in spent catalyst from petrol reforming

FU Jian-guo

Abstract: The paper presents a process for recovering platinum in the spent catalyst from petrol reforming, i.e. by low-temperature roasting, leaching and ion exchange of the spent catalyst, it is possible to produce pure platinum and aluminum polychloride. This process, simple in operating and high in platinum recovery, would cause no pollution to the environment.

Key words: petrol reforming; spent catalyst; recovery; platinum; aluminum; low-temperature roasting; ion exchange

国内最大的电解铅扩建项目提前开建

目前, 由义县双立电解厂投资扩建的年产 3 万 t 电解铅的新厂已经提前破土动工。

据介绍, 义县双立电解厂原来生产能力 1 万 t, 由于市场需求增加, 企业决定扩建, 将年产量提高到 3 万 t。据了解, 扩建项目总投资 4 000 万元人民币, 厂房面积 5 000 m², 新厂址在义县九道岭镇观音堂村。8 月份企业投产后, 预计年销售收入可达到 1.6 亿元, 利润 1 500 万元。本来计划 4 月动工兴建, 但目前已经提前开建。

据了解, 企业所需原料以内蒙古、辽东为主要供应地, 产品销往国内。