

文章编号: 1004-0609(2003)06-1570-04

催化剂中贵金属的低价硫化铝富集法^①

吴国元¹, 戴永年²

(1. 云南大学 材料科学与工程系, 昆明 650091; 2. 昆明理工大学 冶金系, 昆明 650093)

摘 要: 采用挥发废贵金属催化剂中载体三氧化二铝的方法, 在自制的真空炉中富集贵金属。研究结果表明: 在温度为 1 473~1 673 K 时, 真空度大于 666.7 Pa 下, 反应蒸馏 3 h, 可使氧化铝还原 20% 左右, 贵金属富集 1.2 倍; 相同条件下蒸馏 4 次, 可使贵金属富集 1.6 倍, 收率大于 92%; 连续性蒸馏可使贵金属不断富集, 同时贵金属损失极少。

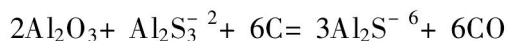
关键词: 低价硫化铝; 催化剂; 贵金属富集

中图分类号: TF 111.3

文献标识码: A

失效催化剂中贵金属的富集是贵金属回收的关键之一。从贵金属催化剂的种类及其结构分析可知: 贵金属催化剂由载体、活性层、贵金属材料组成, 催化剂载体往往由活性碳、 γ - Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 及其它一些成分制成。贵金属以 Pt、Pd、Rh、Au、Ru 为主, 从催化剂中富集贵金属的方法根据其工艺路线的不同可分为^[1~10]: 湿法富集法、火法富集法及气相挥发法。湿法富集流程简短, 但过程中却产生大量的工业废水及废渣, 污染环境; 火法富集过程由于需引入大量的贱金属来捕集和进一步灰吹富集, 最后还需转入溶液进行各贵金属之间的分离提纯, 过程繁冗, 同时还产生大量的熔炼渣, 且富集过程长, 贵金属收率不算高; 气相挥发法有待解决设备腐蚀问题。

根据硫化铝的性质, 硫化铝和氧化铝在碳存在下, 高温可生成低价硫化铝, 低价硫化铝在低温下又分解为硫化铝及金属铝, 反应式如下:



由于某些贵金属催化剂的载体含氧化铝很高或全由氧化铝制成, 所以利用生成低价硫化铝从催化剂载体中制取铝, 一方面可以得到金属铝, 另一方面还可以富集贵金属。本文作者选用含氧化铝较高的棒状催化剂为原料, 对用生成低价硫化铝从载体中提取铝而富集贵金属进行了研究。

1 实验原理

催化剂载体除含三氧化二铝外, 还含氧化硅、氧化镁、氧化铁及其它一些氧化物组分。从热力学分析可知, 铝形成低价化合物的能力较强。应用生成低价硫化铝可自氧化铝中直接制取金属铝, 并使铝以低价硫化铝的形态挥发出来, 而留下包括贵金属和其它物质的残渣。对于氧化铝含量高的载体, 贵金属可得到成倍、十几倍地富集。贵金属作为稳定性极好的金属, 在过程条件下不会挥发造成损失, 这从表 1 各金属的蒸气压和温度的关系可以看出^[11, 12]。

从表 1 可计算出, 当 $T = 1\ 673\ \text{K}$ 时, 上述元素的蒸气压如表 2。从表 2 可知, 即使蒸馏温度在 1 673 K, 上述各元素的蒸气压也很低, 因此在此条件下不会造成贵金属挥发损失。

2 实验

2.1 原料

选用棒状废催化剂, 经球磨达 106 μm , 碳粉 74 μm , 硫化铝在石墨电阻真空炉中通过自制而得 106 μm , 原料成分见表 3。

2.2 实验

棒状催化剂磨细过 106 μm , 称取 4 g 催化剂,

① 收稿日期: 2002-05-08; 修订日期: 2003-03-17

作者简介: 吴国元, (1966-), 男, 副教授, 博士。

通讯联系人: 吴国元, 博士; 电话: 0871-6747734; E-mail: wgy66@163.net

表 1 催化剂常用贵金属的蒸气压和温度的关系

Table 1 Relationships between pressure and temperature of precious metals

Element	Smelting point/ K	Boiling point/ K	Relationship between pressure and temperature	Temperature range/ K
Pd	1 828	3 337	$\lg p = - 19\,800T^{-1} - 0.755\lg T + 13.945$	298~ 3237
Pt	2 042	4 100	$\lg p = - 27\,890T^{-1} - 1.770\lg T + 17.835$	2 042~ 4 100
Rh	2 236	3 970	$\lg p = - 29\,369T^{-1} - 0.880\lg T + 15.625$	298~ 3 970
Au	1 337	3 130	$\lg p = - 19\,280T^{-1} - 1.010\lg T + 14.505$	1 337~ 3 130
Ru	2 607	4 423	$\lg p = - 32\,770T^{-1} + 12.505$	1 940~ 2 377

表 2 $T = 1\,673\text{ K}$ 时部分贵金属的蒸气压

Table 2 Steam pressure of
some precious metals at 1 673 K

Element	Vapor pressure/ Pa
Pd	0.47
Pt	2.88×10^{-5}
Rh	1.70×10^{-5}
Au	0.50
Ru	8.20×10^{-8}

表 3 原料成分

Table 3 Composition of materials

Species	Al ₂ O ₃	Si	Fe	Mg
Catalyst	83.60%	0.380 0%	0.150 0%	0.060 0%
Carbon				
Al ₂ S ₃				
Species	Pd	Pt	C	Al ₂ S ₃
Catalyst	0.015 4%	0.002 7%		
Carbon			≥98%	
Al ₂ S ₃				99%

与碳粉和硫化铝按比例混合均匀,经压团后放入碳坩埚,在指定条件下反应蒸馏一定时间,冷却后称量并计算质量损失。分析残料中的氧化铝含量。同时抽取样品分析残料中的贵金属含量并计算富集率。

为了使贵金属的富集得到较好的结果,确定 5 个温度和 4 个残压为试验的变动值如下: 温度 1 273、1 373、1 473、1 573、1 673 K; 残压: 6.67、66.7、666.7、1 333 Pa; 时间: 3 h。

3 结果与讨论

实验结果列于表 4,表中氧化铝的含量为蒸馏后的混合料经盐酸溶解去除残余硫化铝,并经多次酸洗去除硫化铝,再在 1 123 K 下灼烧后的分析结果。由于氧化铝经高温处理,其状态已从 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,其不溶于盐酸,且催化剂载体中能

溶于盐酸的成分极少,所以所测出的氧化铝含量应当是未反应的氧化铝的量。从反应前后氧化铝的含量可以计算氧化铝的还原率。从热力学分析可知,贵金属在蒸馏过程中并不会发生损失,所以贵金属的富集率可用下式来计算:

$$\alpha = (w_0 \times m_0 / m) / w_0 = w_0 / m$$

式中 w_0 表示催化剂中贵金属的初始含量; m_0 为一次试验的催化剂用量,即 4 g; m 为蒸馏后经酸溶、灼烧后催化剂的质量。

3.1 温度和残压对 Al₂O₃ 还原的影响

从表 4 可知: 随着温度的升高,残料中 Al₂O₃ 的含量不断降低,即氧化铝的还原率不断提高。如在 6.67 Pa 时,当温度从 1 273 K 增到 1 673 K 时,氧化铝含量从 82.4% 降到 79.5%。而在试验残压范围内,残压的变化对残料中氧化铝的含量影响不大。图 1 所示为各温度下氧化铝的还原率随残压的变化。

由图 1 可见,当温度大于 1 473 K 时,一次性实验的氧化铝还原率较高,都在 15% 以上。但与总质量损失相比则要小得多,如 6.67 Pa、1 673 K 时,总质量损失达 27.2%,而还原率却只有 24%。造成这种情况在于硫化铝的过量挥发,且随着温度、真空度的升高,硫化铝的过量挥发越加严重,这和纯氧化铝的还原情况相同。另外和纯氧化铝的还原相比,还原催化剂载体的还原率低一些,这可能是由于催化剂载体中氧化铝的浓度相对较低和其它组分共存状态复杂的缘故。

3.2 温度、残压对贵金属富集倍数的影响

从表 2 可知: 由于在实验条件下,贵金属的蒸气压很小,且贵金属和物料中的组分并不发生化学反应生成易挥发的化合物,所以可以认为贵金属在蒸馏过程中损失极少。这样就可从氧化铝的还原率计算贵金属的富集倍数。从表 4 可知: 氧化铝还原率越高,贵金属的富集倍数越大; 温度、真空度越

表 4 各条件下的实验结果
Table 4 Experimental results

Temperature/ K	Mass loss rate/ %				$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$				Concentration multiple			
	6. 67 Pa	66. 7 Pa	666. 7 Pa	1 333 Pa	6. 67 Pa	66. 7 Pa	666. 7 Pa	1 333 Pa	6. 67 Pa	66. 7 Pa	666. 7 Pa	1 333 Pa
1 273	10. 2	11. 3	10. 6	10. 8	82. 4	82. 2	82. 2	82. 2	1. 08	1. 08	1. 08	1. 08
1 373	13. 6	12. 9	13. 4	13. 2	8. 20	81. 9	81. 7	81. 6	1. 11	1. 10	1. 12	1. 12
1 473	15. 7	16. 4	16. 8	14. 6	81. 7	81. 4	81. 4	81. 6	1. 13	1. 13	1. 12	
1 573	20. 7	19. 5	18. 7	18. 6	80. 8	80. 5	81. 0	81. 2	1. 18	1. 19	1. 15	1. 16
1 673	27. 2	25. 1	25. 7	24. 3	79. 5	79. 8	79. 8	79. 7	1. 25	1. 23	1. 23	1. 24

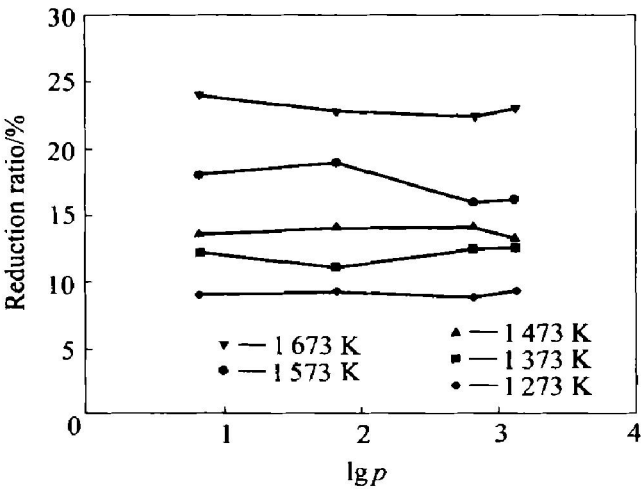


图 1 各温度下还原率随残压的变化
Fig. 1 Changes of reduction ratio with pressure

高, 贵金属的富集倍数越大。当温度为 1 573 K、1 673 K 时, 在试验残压下蒸馏 3 h, 能够富集贵金属 1.2 倍左右。考虑到高温下硫化铝的大量挥发及蒸馏速率等因素, 以蒸馏温度在 1 473~ 1 573 K、真空度大于 666.7 Pa 为宜。

3.3 多次蒸馏的实验结果

从表 4 可见: 在实验各条件下贵金属富集倍数最好的结果为 1.25, 是较低的。但是只要反应物浓度足够大(此处指碳和硫化铝), 时间足够长, 理论上氧化铝可以全部被还原。由于做连续性实验比较困难, 因此以多次蒸馏实验代替连续性实验来考察贵金属的富集率。表 5 为选取较好的实验条件进行多次蒸馏实验结果, 第一次初始催化剂载体为 4 g, 表中的质量损失为每次实验残料经充分酸洗去除残余硫化铝, 在 1 123 K 下灼烧后剩余的质量和初始质量之差。

试样 No. 1 经 4 次蒸馏后, 剩余 2.24 g(经酸洗、灼烧), 贵金属含量为 2 535 g/t, 实际富集倍数为 1.65, 贵金属收率为 92.5%; 试样 No. 2 经 3 次

蒸馏后, 剩余 2.66 g, 贵金属含量为 2 237 g/t, 实际富集倍数为 1.46, 贵金属收率为 96.9%。

表 5 多次蒸馏的实验结果
Table 5 Experimental results for multi-distillation

Number of distillation	Mass loss/ g		Concentration multiple	
	No. 1	No. 2	No. 1	No. 2
I	0.61	0.52	1.18	1.15
II	0.45	0.43	1.15	1.14
III	0.39	0.39	1.15	1.15
IV	0.31		1.14	
Total index	1.76	1.34	1.79	1.50

(No. 1 experiment condition: 66.7 Pa, 1 573 K, 3 h; No. 2 experiment condition: 666.7 Pa, 1 573 K, 3 h)

3.4 存在的问题

用生成低价硫化铝富集废催化剂中的贵金属有较好的效果, 但存在新生铝易被 CO 氧化的问题。实验中得到的铝均为表面被氧化的细小铝颗粒(含铝 96%), 该问题的解决有待进一步的研究。

4 结论

- 1) 富含氧化铝的贵金属催化剂载体可作为铝的重要资源, 利用低价硫化铝直接从氧化铝制取铝的方法处理该种载体, 一方面可还原氧化铝, 另一方面可富集贵金属。根据热力学计算, 贵金属在该过程中损失极小。
- 2) 一次性实验在温度 1 473~ 1 673 K、真空度大于 666.7 Pa 的条件下, 可使氧化铝还原 20% 左右, 贵金属富集 1.2 倍。考虑到硫化铝的过量挥发, 适宜条件应为: 温度 1 473~ 1 573 K, 真空度大于 666.7 Pa。
- 3) 多次蒸馏实验表明: 催化剂载体可通过多次还原蒸馏提高氧化铝的还原率, 从而提高贵金属

的富集倍数。在适宜的条件下蒸馏 4 次, 可使贵金属富集 1.6 倍, 收率大于 92%。

REFERENCES

- [1] 张 骥, 吴 贤. 废催化剂中铂族金属的回收[J]. 贵金属, 1998, 19(1): 39-42.
ZHANG Ji, WU Xian. Methods of platinum group metals recovery from spent carrier catalyst[J]. Precious Metals; 1998, 19(1): 39-42.
- [2] 吴国元, 戴永年. 失效贵金属催化剂中贵金属的富集[J]. 稀有金属, 2002, 26(3): 231-234.
WU Guo-yuan, DAI Yong-nian. Concentration of precious metals in wasted catalyst[J]. Chinese Journal of rare metals, 2002, 26(3): 231-234.
- [3] 吴冠民. 从失效催化剂中回收钯的工艺研究[J]. 贵金属, 1987, 8(3): 11-15.
WU Guan-min. Study on technique for the recovery of Pd from four catalyst scraps[J]. Precious Metals, 1987, 8(3): 11-15.
- [4] 孙萼庭. 从失效催化剂中回收铂的工艺[J]. 贵金属, 1996, 17(2): 32-36.
Sun E-ting. Process for platinum recovery from wasted catalysts[J]. Precious Metals, 1996, 17(2): 32-36.
- [5] 姚 洪, 林贵颜. 从废催化剂 $Pd-Al_2O_3$ 中提取钯[J]. 贵金属, 1997, 18(1): 25-28.
YAO Hong, LIN Gui-yan. Extraction of palladium from wasted $Pd-Al_2O_3$ catalysts[J]. Precious Metals, 1997, 18(1): 25-28.
- [6] 吴国元. 低价硫化铝法自氧化铝炼铝及其应用的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 1999.
WU Guo-yuan. Study on extracting Al from Al_2O_3 by method of sub-sulphide of Al and applications of the method in film and concentration of precious metals from waste catalyst[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 1999.
- [7] 谭庆麟, 阙振寰. 铂族金属[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990. 538-550.
TAN Qing-lin, QUE Zhen-huan. Platinum Metals[M]. Beijing: Metallurgy Industry Publishing House, 1990. 538-550.
- [8] 刘时杰. 铂族金属矿冶学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001. 404-408.
LIU Shi-jie. Mineralogy and Metallurgy of Platinum Metals[M]. Beijing: Metallurgy Industry Publishing House, 2001. 404-408.
- [9] 张方宇, 李永华. 废催化剂中钯的回收[J]. 贵金属, 1997, 18(4): 29-32.
ZHANG Fang-yu, LI Yong-hua. Recovery palladium from wasted catalyst[J]. Precious Metals, 1997, 18(4): 29-32.
- [10] 杨茂才, 孙萼庭. 从含铂废催化剂回收 Pt、Al 的新工艺[J]. 贵金属, 1996, 17(3): 20-23.
YANG Mao-cai, SUN E-ting, et al. A new process for recovery of Pt and Al from Pt-containing wasted catalyst[J]. Precious Metals, 1996, 17(3): 20-23.
- [11] 戴永年, 赵 忠. 真空冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988. 105-108.
DAI Yong-nian, ZHAO Zhong. Vacuum Metallurgy[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1998. 105-108.
- [12] 戴永年. 有色金属真空冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998. 51-53.
DAI Yong-nian. Vacuum Metallurgy of Non-ferrous Metals[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1998. 51-53.

Concentrating precious metals in catalyst with aluminum sub-sulphide

WU Guo-yuan¹, DAI Yong-nian²

(1. Department of Materials Science and Engineering, Yunnan University, Kunming 650091, China;

2. Department of Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The concentration of precious metals in the waste catalyst by reducing Al_2O_3 with sub-sulphide of Al in special vacuum furnace was studied. Under condition of temperature 1 473~1 673 K, vacuum > 666.7 Pa, the reduction ratio of Al_2O_3 can achieve 20%, the concentration multiple is 1.2. For a fixed amount of reactant, the concentration multiple rises to 1.6 through four distillations, and the overall recovery ratio of precious metals surpasses 92%.

Key words: aluminum sub-sulphide; catalyst; concentration of precious metals

(编辑 李艳红)