

微波预处理对载醋酸锌废触媒锌浸出的影响

张正勇, 张泽彪, 彭金辉, 曲雯雯, 黄孟阳, 张世敏

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 昆明 650093)

摘要: 提出微波预处理废触媒—酸浸提锌新工艺, 测定废触媒在微波场中的温升曲线, 探索微波预处理温度和保温时间对浸出率的影响, 并对微波预处理废触媒机理进行分析。结果表明: 微波预处理可显著提高锌的浸出率, 当微波预处理温度和时间分别为 950 °C 和 12 min 时, 锌的浸出率达到 96.58%。微波预处理打开了堵塞的废触媒孔道, 增大了浸出剂与锌的接触面积。

关键词: 微波预处理; 废触媒; 浸出率

中图分类号: TF 803.21

文献标识码: A

Effects of microwave pretreatment on zinc leaching rate of spent catalyst saturated with zinc acetate

ZHANG Zheng-yong, ZHANG Ze-biao, PENG Jin-hui, QU Wen-wen, HUANG Meng-yang, ZHANG Shi-min

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: A new technology for microwave pretreatment of spent catalyst-leaching of zinc in hydrochloric acid solution was developed and the temperature-rising curves of catalyst was measured under microwave irradiation. The influence of microwave pretreatment temperature and microwave irradiation time on the leaching rate was studied. The mechanism of microwave pretreatment was also studied. The results show that microwave pretreatment can greatly improve the leaching efficiency of spent catalyst saturated with zinc acetate, and the microwave pretreatment temperature and the microwave irradiation time are 46 °C and 12 min, respectively. The leaching rate of Zn reaches 96.58% at above-mentioned conditions. The blind pores can be opened through microwave pretreatment, and the specific area of leaching reagent and zinc increases.

Key words: microwave pretreatment; spent catalyst; leaching rate

在乙炔法生产醋酸乙烯的过程中, 一般采用载有醋酸锌的活性炭为触媒。这些触媒在使用一段时间后失去了催化作用, 导致失效后的废触媒被大量丢弃, 堆积在厂区附近, 对环境造成了极大污染。目前, 处置废触媒的提取锌的方法有: 有机溶液洗涤、无机酸或水浸出等^[1-2]。张皓东等^[3]考察了不同浸取剂种类和用量、温度和浸取时间等因素对醋酸锌浸取率的影响, 在探索出的最佳条件下, 锌的浸出率仅为 40%。韩志萍^[4]以水为浸出剂从废触媒中回收醋酸锌, 提取率仅

达到 9%。上述方法锌提取率低的原因在于废触媒中的醋酸锌与浸出剂接触面积较少, 这是由于在触媒催化时, 会产生有机树脂状聚合物, 这些有机聚合物通过包裹醋酸锌、堵塞活性炭孔道造成触媒失效^[4-5]。因此, 如何增大废触媒中醋酸锌与浸出剂的接触面积, 已成为提高锌浸出率的瓶颈。

近年来, 微波加热逐渐在冶金中得到应用^[6-7], 如矿物经微波预处理后可以有效促进后续浸出反应的进行^[8], 可显著提高矿物的浸出性能和浸出率^[9-12]。

彭金辉等^[13]将微波加热技术应用于废触媒的综合利用中,一方面显著提高了锌的浸出率,同时又制备了优质活性炭,但微波预处理对载醋酸锌废触媒浸出率的系统实验及机理研究还未见文献报道,因此本文作者详细研究了微波预处理对载醋酸锌废触媒浸出率的影响,拟探索合适的微波预处理条件,利用微波加热的高效性、选择性、整体性和均匀性等特点^[14],使废触媒中的树脂状聚合物快速分解,打开活性炭孔道,并对微波预处理废触媒的机理进行初步探讨,为废触媒的综合利用奠定理论基础和提供必要的工艺参数。

1 实验

1.1 实验原料与设备

废触媒取自云南某化工厂,其中含有26%的醋酸锌,废触媒的主要成分如表1所示。实验前在110℃干燥至质量恒定,然后放置干燥器中备用。

表1 废触媒的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of spent catalyst (mass fraction, %)

C	Zn	Fe	Si	Ca	Mg
81.710	8.760	0.500	0.150	0.015	0.007

微波预处理采用自制的微波设备,微波功率为750 W,频率为2 450 MHz,温度可测,实验装置示意图如图1所示。

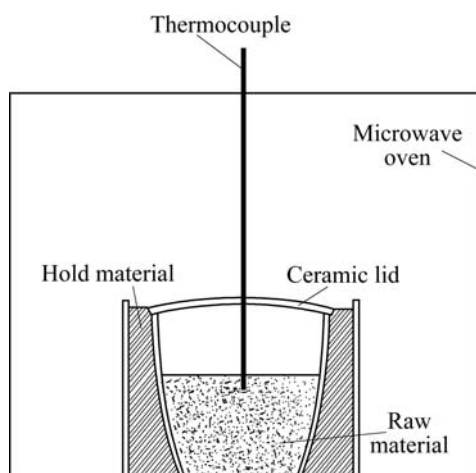


图1 微波预处理实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of microwave pretreatment experiment

1.2 实验方法

取废触媒100 g,置于自制的微波装置内,考察不同预处理温度和保温时间对锌浸出率的影响。本研究中采用的浸出条件为:30 g/L 盐酸,搅拌时间60 min,液固比为4:1,温度为50℃。锌采用EDTA络合滴定法测定;XRD分析利用德国BRUKER D8 ADVANCE型X射线衍射仪(Cu靶)测定;SEM分析采用Philips公司的XL30ESEM-TMP扫描电子显微镜。

2 结果与讨论

2.1 废触媒在微波场中的温升曲线

废触媒的温升曲线如图2所示。由图2可见,微波场中废触媒的温度随时间的增加升高很快,30 min后,温度约1 000℃,这主要是由于废触媒中的活性炭是一种强吸波物质,可在微波场中快速升温^[15]。

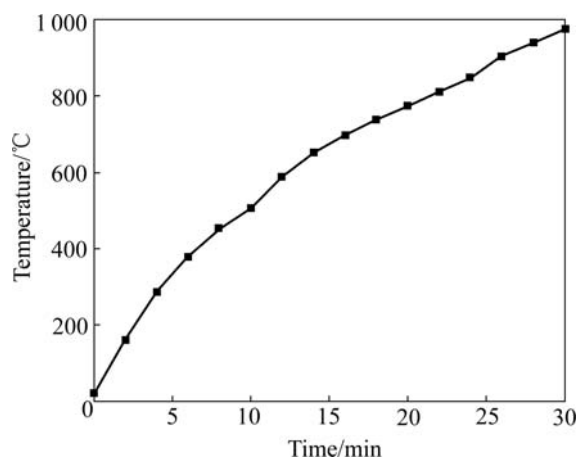


图2 废触媒在微波场中的温升曲线

Fig.2 Temperature rising curve of spent catalyst by microwave heating

2.2 预处理温度对锌浸出率的影响

实验考察了微波预处理温度650、750、850、950和1 050℃对锌浸出率的影响。废触媒到达设定温度后,保温6 min,取出自然冷却后,进行浸出实验。微波预处理温度对锌浸出率的影响如图3所示。

由图3可以看出,提高微波预处理温度,可显著提高锌的浸出率,预处理温度从650℃升高到950℃时,锌的浸出率从71.2%增大到86.9%;当预处理温度为1 050℃时,浸出率为87.5%,增加并不明显;另一方面,醋酸锌分解得到的氧化锌与炭反应,产生一定的锌蒸汽,为了减少锌蒸汽的挥发导致的能量消

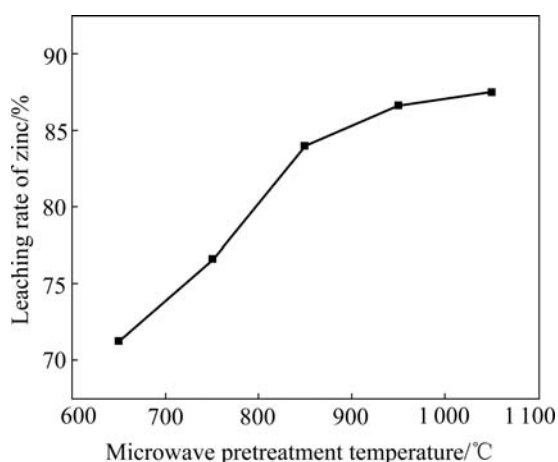


图 3 预处理温度与锌浸出率的关系

Fig.3 Relationship between microwave pretreatment temperature and leaching rate of zinc

耗, 温度不宜超过 950 °C, 故选取微波预处理温度为 950 °C。

2.3 保温时间对锌浸出率的影响

在微波预处理温度为 950 °C 的条件下, 改变保温时间, 进行预处理后样品的浸出实验, 保温时间与锌浸出率的关系如图 4 所示。

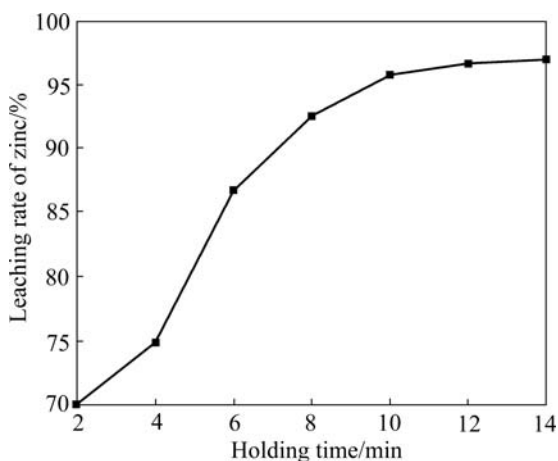


图 4 保温时间与锌浸出率的关系

Fig.4 Relationship between holding time and leaching rate of zinc

由图 4 可知, 随着保温时间的延长, 浸出率逐渐增高, 当保温时间大于 12 min 时, 浸出率变化不大; 当保温时间为 14 min 时, 浸出率 96.95%; 当保温时间为 12 min 时, 浸出率 96.58%。这说明微波预处理保温时间 12 min 足以打开被堵塞的活性炭孔道, 这是

由于微波加热升温速率较高(见图 2), 废触媒在短时间内迅速吸收微波能量, 热量由内向外传递, 使废触媒各部分受热更均匀, 对废触媒中残留的醋酸锌和有机树脂的破坏性更大, 在较短时间内打开被堵塞的废触媒孔道; 继续延长保温时间, 有可能造成预处理样品内部的孔道塌陷、再生后的废触媒内部骨架被烧穿, 从而可能导致得到的活性炭吸附性能降低。

2.4 对比浸出实验

取经 950 °C 微波预处理, 保温 12 min 的样品为浸出样品, 与未预处理的废触媒进行对比浸出, 实验结果表明, 微波预处理对废触媒的浸出率有很大提高, 微波预处理样品的浸出率为 96.58%, 而未预处理的废触媒浸出率仅为 42.35%。这主要是由于微波预处理利用微波快速加热, 内部加热的方式, 迅速打开废触媒被堵塞的孔道, 使锌的化合物暴露在废触媒表面, 这与微波预处理后样品的 SEM 分析结果一致, 增大了废触媒与浸出剂的接触面积, 有利于浸出剂进入废触媒孔道, 有效提高锌的浸出率。

3 微波预处理过程的机理分析

载醋酸锌废触媒的 XRD 和 SEM 分析结果如图 5 和 6 所示。由图 5 中看出, 醋酸锌和残留的有机聚合物充填在活性炭孔道之中, 是导致触媒失活的主要原因。由图 6 可看出, 废触媒中主要含有醋酸锌和活性炭, 微波加热废触媒时, 由于两者的吸波性能不同, 活性炭的吸波能力强, 醋酸锌的吸波能力较弱^[15], 造成它们在微波场中的升温速率不同, 因而会被加热到不同的温度, 从而在废触媒内部会出现明显的局部温差, 在两者的接触面上产生热应力, 当这种热应力达

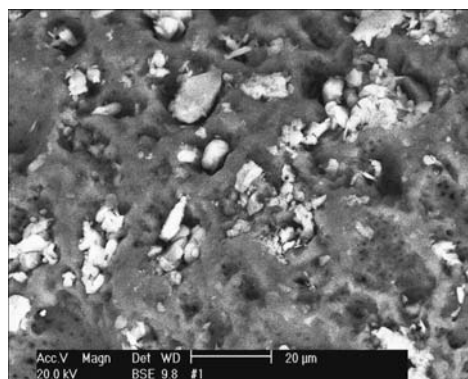


图 5 废触媒的 SEM 像

Fig.5 SEM image of spent catalyst

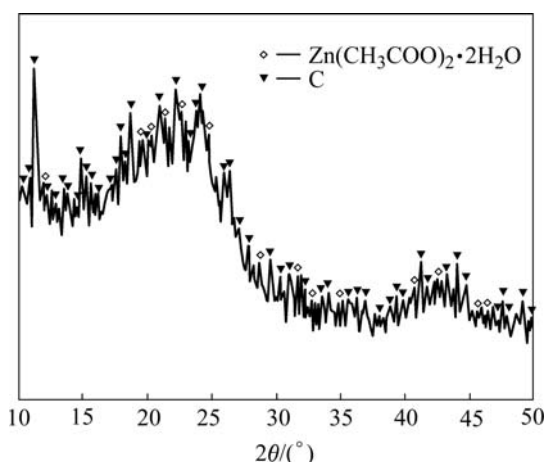


图6 废触媒的XRD谱

Fig.6 XRD pattern of spent catalyst

到一定程度时, 就会在活性炭和醋酸锌界面之间产生缝隙, 易于锌化合物从活性炭孔道之中脱离, 使其在活性炭表面暴露, 增大了废触媒与浸出剂的有效反应面积。

当微波预处理温度达到一定温度时, 醋酸锌逐渐分解为氧化锌, 废触媒经 950°C 预处理、保温 12 min 后样品的 XRD 分析结果如图 7 所示。由图 7 可知, 在 26° 附近明显出现了活性炭的特征衍射峰(002)峰, 这表明随着温度的升高, 醋酸锌逐渐分解和残留有机树脂的分解挥发, 活性炭孔道得以打开, 逐渐恢复吸附性能。图 8 所示为经 950°C 微波预处理保温 12 min 样品的 SEM 像。由图 8 可看出, 随着微波预处理温度的升高, 氧化锌与炭发生反应, 产生的部分锌蒸汽由内而外压出, 使活性炭孔道更加丰富, 造成氧化锌

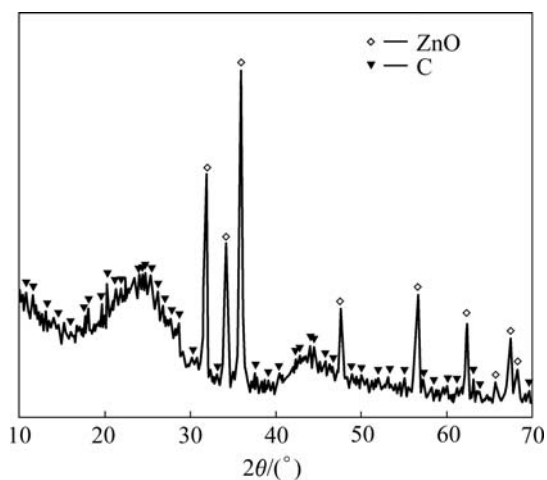


图7 经 950°C 微波预处理、保温 12 min 样品的 XRD 谱

Fig.7 XRD pattern of sample microwave pretreated at 950°C for 12 min

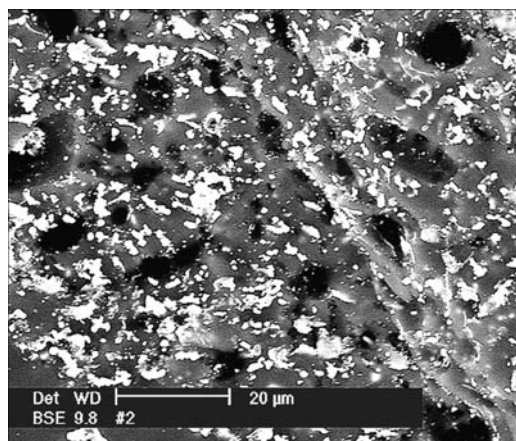


图8 经 950°C 微波预处理、保温 12 min 样品的 SEM 像

Fig.8 SEM image of sample microwave pretreated at 950°C for 12 min

颗粒变小, 增大了锌与浸出剂的接触面积, 从而使微波预处理样品的锌浸出率得到提高。

4 结论

- 1) 废触媒可在微波场中快速升温, 微波预处理可显著提高锌的浸出率。
- 2) 合适的微波预处理温度和保温时间分别为预处理温度为 950°C , 保温时间为 12 min, 在此条件下, 锌的浸出率为 96.58%。
- 3) 废触媒中残留的有机树脂聚合物在微波快速加热下分解, 一方面打开堵塞的活性炭孔道; 另一方面使包裹的醋酸锌重新暴露出来, 易于浸出剂进入废触媒内部与锌反应, 从而提高了锌的浸出率。

REFERENCES

- [1] MARAFI M, STANISLAUS A. Options and processes for spent catalyst handling and utilization [J]. Journal of hazardous Materials, 2003, B101: 123-132.
- [2] DABEK L. Sorption of zinc ions from aqueous solutions on regenerated activated carbons [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, B101: 191-201.
- [3] 张皓东, 谢刚, 董占能, 张俊. 废醋酸锌催化剂回收醋酸锌工艺研究[J]. 云南环境学, 2004, 23(A01): 156-158.
ZHANG Hao-dong, XIE Gang, DONG Zhan-neng, ZHANG Jun. Research on extracting zinc acetate from waste zinc acetate catalyst [J]. Yunnan Environmental Science, 2004, 23(A01): 156-158.

- [4] 韩志萍. 从废活性炭载体中回收醋酸锌的研究[J]. 湖州师范学院学报, 1995, 5: 37-40.
HAN Zhi-ping. A research into the recovery of zinc acetate from absorbent carbon of aging catalyst carrier test [J]. Journal of Huzhou Teachers College, 1995, 5: 37-40.
- [5] 陈晨, 林性怡, 陈晓晖, 郑起. 乙炔法合成醋酸乙烯催化剂的研究进展[J]. 工业催化, 2003, 11(11): 7-12.
CHEN Chen, LIN Xing-yi, CHEN Xiao-hui, ZHENG Qi. Advances in the catalysts for synthesis of vinyl acetate from acetylene and acetic acid [J]. Industrial Catalysis, 2003, 11(11): 7-12.
- [6] HAQUE K E. Microwave energy for mineral treatment processes—A brief review [J]. International Journal of Mineral Processing, 1999, 57: 1-24.
- [7] AL-HARAHSHEN M, KINGMAN S M. Microwave leaching—A review [J]. Hydrometallurgy, 2004, 73(3): 189-203.
- [8] NANTHAKUMAR B, PICKLES C A, KELEBEK S. Microwave pretreatment of a double refractory gold ore [J]. Minerals Engineering, 2007, 20(11): 1109-1119.
- [9] AL-HARAHSEH M, KINGMAN S. The influence of microwaves on the leaching of sphalerite in ferric chloride [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2007, 46(10): 883-888.
- [10] 王一雍, 张延安, 陈霞, 鲍丽. 微波焙烧对一水硬铝石矿浸出性能的影响[J]. 过程工程学报, 2007, 7(2): 317-321.
WANG Yi-yong, ZHANG Yan-an, CHEN Xia, BAO Li. Effects of microwave roasting on leaching behavior of diaspore ore [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2007, 7(2): 317-321.
- [11] KRISHNAN K H, MOHANTY D B, SHARMA K D. The effect of microwave irradiations on the leaching of zinc from bulk sulphide concentrates produced from Rampura-Agucha tailings [J]. Hydrometallurgy, 2007, 89: 332-336.
- [12] ZHU Sheng-dong, WU Yuan-xin, YU Zi-niu, WANG Cun-wen, YU Fa-quan, JIN Si-wei, DING Yi-gang, CHI Ru-an, LIAO Jin-tao, ZHANG Yan. Comparison of three microwave/chemical pretreatment processes for enzymatic hydrolysis of rice straw [J]. Biosystems Engineering, 2006, 93(3): 279-283.
- [13] 彭金辉, 吕传涛, 范兴祥, 宁平, 张世敏, 张利波, 郭胜惠. 一种废醋酸锌触媒剂提取锌的方法. 中国: CN1283815C[P]. 2006-11-8.
PENG Jin-hui, LV Chuan-tao, FAN Xing-xiang, NING Ping, ZHANG Shi-min, ZHANG Li-bo, GUO Sheng-hui. A method of leaching zinc from spent catalyst. CN 1283815C [P]. 2006-11-8.
- [14] JONES D A, LELYVELD T P, MAVROFIDIS S D, KINGMAN S W, MILES N J. Microwave heating applications in environmental engineering—A review [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2002, 34: 75-90.
- [15] 彭金辉, 杨显万. 微波能技术新应用[M]. 昆明: 云南科技出版社, 1997: 55-60.
PENG Jin-hui, YANG Xian-wan. The new applications of microwave power [M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 1997: 55-60.

(编辑 李艳红)