

废骨架镍催化剂的回收利用

环丁砜装置在环丁烯砜加氢过程中,用骨架镍作催化剂。此种催化剂是由镍铝合金粉(铝镍含量各占45%以上)和氢氧化钠反应,去掉其中的铝而成骨架镍。经加氢反应,失去活性而排出,即为废骨架镍催化剂。金属镍是我国较缺少的稀有金属,如何回收废镍剂中的镍,是环丁砜装置投产以来的重大课题。

为了变“废”为宝,促进生产发展,我们成立了废镍剂回收小组。在辽阳铁合金厂、锦州铁合金厂的支持和帮助下,先后用酸洗复活再利用、小高炉回收镍、铝热法制镍铝合金等方法进行试验,经过多次反复试验,铝热法取得了可喜的成果。堆积多年的数百吨废镍剂得到了充分回收利用,不仅消脱了废镍剂对环境的污染,而且为国家创造了大量财富。从73年开始,共处理废镍剂约100吨,得到镍合金块约30吨,价值约百万元。

试验与生产

1. 废骨架镍性质及组成 废骨架镍剂为半凝固黑色粘稠物体。由水50%、聚合物及其它20%和骨架镍30%组成。

2. 铝热法试验与生产工艺流程 废镍剂加进迴转窑炉,经过干燥焙烧,将镍焙烧氧化成氧化镍,其它有机物和水份被燃烧蒸发而除去。氧化镍与铝粉、氯酸钾、生石灰按比例混合后再入冶炼炉进行铝热法冶炼,使氧化镍还原成金属镍,并同时与过量铝熔融,得到镍铝合金,冷却后入粉碎机粉碎,再经球磨机研磨,制成120目合金粉末。

3. 工艺条件 焙烧氧化在迴转窑炉中进行。炉温在800—900℃,每炉焙烧氧化需要四小时。进料量300公斤/炉(小型试验);2000—3500公斤/炉(大型回收)。配料比见表1。

表1 铝热法冶炼配料比(公斤)

项 目	小型试验	大型回收生产
氧化镍	10.00	700
铝 粉	10.76	755
氯酸钾	2.62	185
生石灰	1.50	105

结果与讨论

通过多次小型氧化焙烧试验后,得到的氧化镍量平均为61.5%,镍收率平均为

表2 铝热法冶炼小型试验数据

炉 次 号	加 料 量				镍 铝 合 金			收 率 (%)
	氧化镍	铝 粉	氯酸钾	生石灰	重量(公升)	镍(%)	铝(%)	
73—11—5	10	10	2.90	1.50	11.0	45.30	45.50	81.0
6	10	11	2.75	1.50	12.0	41.35	51.89	80.7
7	10	10	2.38	1.50	12.0	44.06	50.45	86.0
8	10	10	2.62	1.50	12.6	43.27	46.88	88.7
9	10	10	2.77	1.50	12.4	47.40	46.10	95.4
11	10	10	2.62	1.93	11.8	47.79	41.14	88.0
12	10	11.24	2.62	1.50	12.8	45.92	47.21	94.5
合 计								87.6

表3 铝热法冶炼大型回收生产数据

炉次号	加料量(公斤)				镍铝合金			收率 (%)
	氧化镍	铝粉	氯酸钾	生石灰	重量(公斤)	镍(%)	铝(%)	
1	500	538	131	75	480	46.80	44.72	73.2
2	700	755	185	105	794	47.59	45.19	87.7
3	700	755	185	105	820	47.39	45.32	90.5
4	700	755	185	105	839	41.10	41.08	92.0
合计	2600	2803	686	390	2933			86.5

注:表2.3氧化镍合镍量以61.5%计。

73.2%。

从表2和表3看出,小型试验与回收生产采用 $\text{NiO}:\text{Al}:\text{KClO}_3:\text{CaO} = 1:1.08:0.265:0.15$ (重量比) 配比,所得镍铝合金的镍收率在85%以上,废镍剂经过氧化,冶炼所得镍铝合金镍总收率在63%左右,合金的镍铝含量符合要求。

回收镍剂制的催化剂在烯矸加氢中使用,效果比1#镍制催化剂差,与2#镍制催化

剂相近,见表4。

由1#镍制催化剂,每吨成本费高达三万八千元以上,而采用氧化—铝热法回收废镍剂而得的催化剂,每吨成本不到三千五百元,因此,此法在经济上是合理的。

改进方面

用铝热法回收废骨架镍是可行的,在烯矸加氢生产中也是可用的。但耗量较高,劳动强度较大,再者如此反复循环使用,杂质含量不断增多,效果将会逐渐降低。为了克服此缺点,现已研究出改进和解决的办法,就是将氧化镍首先冶炼成粗镍(含铝<2%),然后用电解法将粗镍提纯,再将提纯后镍用于制镍铝合金粉。

锦州岩油六厂添加剂车间供稿

表4 烯矸催化加氢效果比较

项 目	1#镍制催化剂	2#镍制催化剂	回收镍制催化剂
催化剂用量 (公斤/吨环丁矸)	80	100—110	110
加氢时间 (时/釜)	4	6	6—7

烟气脱硫的稀硫酸吸收法

日本千代田公司发展的稀硫酸吸收法(简称千代田法),是目前在日本用得较广的烟气脱硫方法。该法的第一个工业装置于1973年投入运行,至今运转正常,问题较少,因此引起了普遍的关注。

化学原理

此法的化学原理比较简单。用2—4%的稀硫酸吸收烟气中的二氧化硫,由于在稀硫

酸中加入了三价铁离子作为催化剂,因此提高了吸收效果,被吸收的二氧化硫则氧化成了硫酸。这部分硫酸可以回收利用,可做成石膏。

上述吸收过程与生成石膏的化学反应式如下:

吸收:

