

从 HDS 废催化剂中提取钒和钼的研究

刘公召, 隋智通

(东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110006)

摘要: 用加碱焙烧—水浸取法从加氢脱硫(HDS)废催化剂中提取钒和钼。实验结果表明: 当废催化剂平均粒径小于 0.06080mm, 原料摩尔比为 $\text{Na}_2\text{CO}_3/(\text{V}+\text{Mo})=2.0$, 在温度 1123K 下焙烧 240min, 钒和钼的焙烧浸取收率都可达 90% 以上。

关键词: 加氢脱硫; 废催化剂; 钒; 钼

中图分类号: X742 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2002)02-0039-03

1 前 言

加氢脱硫(HDS)广泛用于石油炼制和化学工业中, HDS 催化剂由活性组份钼、镍、钴和载体氧化铝组成。在使用过程中, 由于原料中金属钒和镍的沉积而逐渐失去活性, 因此大量废催化剂必须排放, 既造成环境污染, 又使有用金属流失。HDS 废催化剂中含有 $\text{Mo}3\%\sim 12\%$, $\text{V}1\%\sim 15\%$, $\text{Co}0\%\sim 3\%$, $\text{Ni}0\%\sim 7\%$, $\text{Al}_2\text{O}_330\%\sim 50\%$ 。从 HDS 废催化剂中提取 Mo、V、Ni、Al 等有用金属, 不仅可以避免固体废物的堆放, 而且使资源得以充分利用, 此项研究工作在国外已引起很大的重视^[1~3]。

国外从资源充分利用及零排放要求出发, 提出了焙烧—有机溶剂萃取法^[4], 其优点是可从废催化剂中提取全部有用金属铝、钒、镍、钼和钴, 但提取工艺复杂, 溶剂回收费用高, 难以实现工业化。本文从国内实际情况出发, 提出加碱焙烧—水浸取工艺, 可从废催化剂中提取两种比较贵重的金属钒和钼,

工艺流程比较简单, 提取费用较低, 具有工业化应用前景。

2 实验

2.1 实验原料

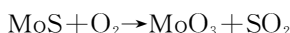
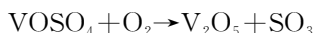
实验用的废催化剂是从中东地区进口的, 外观为黑色条状颗粒, 其化学组成为: $\text{V}_2\text{O}_513.50\%$, $\text{Mo}7.08\%$, $\text{Ni}4.58\%$, $\text{Si}2.52\%$, $\text{Fe}2.32\%$, $\text{C}5.77\%$, $\text{S}6.93\%$, $\text{Al}_2\text{O}_339.20\%$ 。

2.2 提取工艺

提取工艺包括加碱焙烧、水浸取、沉钒和沉钼等步骤, 工艺流程见图 1。

2.2.1 焙烧

废催化剂粉碎后与纯碱按一定摩尔比在高温下焙烧, 使 V、Mo、Ni 先转化成氧化物, 而 V_2O_5 和 MoO_3 又可进一步与纯碱反应生成 NaVO_3 和 Na_2MoO_4 。焙烧发生的化学反应如下:



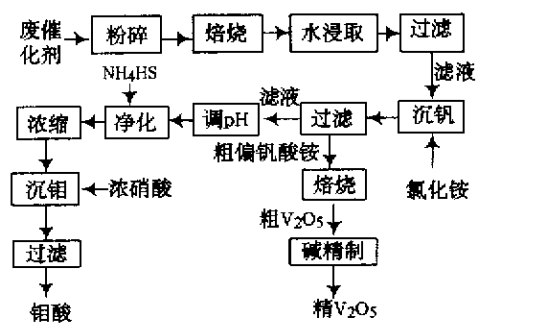
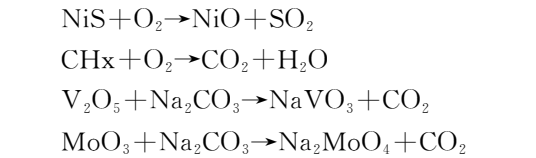


图 1 从 HDS 废催化剂中提取 V 和 Mo 的工艺流程



2.2.2 水浸取

经焙烧后的废催化剂用热水在搅拌下浸取,固液比为 1 : 10。过滤,得到含钒、钼及少量 Al 等杂质的浸取液。

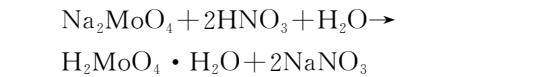
2.2.3 沉钒

浸取液加入氯化铵溶液,得到偏钒酸铵沉淀,经焙烧得粗 V₂O₅,再经碱精制而得纯度大于 98 % 的精 V₂O₅。沉钒反应式为:

$$\text{NaVO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_4\text{VO}_3 \downarrow + \text{NaCl}.$$

2.2.4 沉钼

将沉钒后的滤液调节 pH = 9.0,加 NH₄HS 溶液,使铁、铝、铜、钴等杂质沉淀除去,浓缩后用 98 % 浓硝酸酸化,得到钼酸沉淀,沉钼化学反应式如下:



2.3 分析方法

钒含量测定按 GB4698.12—84,钼含量测定按 GB3825—83,镍含量测定按 YB743—70,铁含量测定按 GB3049—82,铝含量测定按 GB4102.8—83 进行。

3 实验结果与讨论

3.1 焙烧条件对提取率的影响

在相同的水浸取条件下,即:水浸取温度

90℃,浸取时间 8h,固液比 1 : 10,搅拌转速 600r/min 条件下考察焙烧温度、催化剂粒径、焙烧时间及原料配比对钒和钼提取率的影响,结果见表 1 和表 2。

表 1 焙烧温度和催化剂粒径对提取率的影响

平均粒径 /mm	焙烧温度 /K	提取率/%	
		V	Mo
0.05155	923	0.81	0.84
	1023	0.89	0.88
	1123	0.95	0.92
0.06080	923	0.81	0.85
	1023	0.88	0.87
	1123	0.90	0.91
0.07404	923	0.78	0.74
	1023	0.84	0.81
	1123	0.86	0.88
0.08795	923	0.69	0.68
	1023	0.78	0.76
	1123	0.83	0.82

注:焙烧时间 240min,原料摩尔比 Na₂CO₃/(V+Mo)=2.0。

表 2 焙烧时间和原料比对提取率的影响

焙烧时间 /min	原料摩尔比 Na ₂ CO ₃ /(V+Mo)	提取率/%	
		V	Mo
30	1.0	0.52	0.53
	1.5	0.58	0.59
	2.0	0.64	0.61
60	1.0	0.72	0.66
	1.5	0.81	0.80
	2.0	0.82	0.82
120	1.0	0.74	0.68
	1.5	0.82	0.79
	2.0	0.84	0.83
180	1.0	0.77	0.73
	1.5	0.84	0.82
	2.0	0.89	0.84
240	1.0	0.70	0.69
	1.5	0.81	0.78
	2.0	0.95	0.92

注:焙烧温度 1123K,平均粒径 0.05155mm。

废催化剂的焙烧过程是一个气固非均相化学反应过程,在催化剂颗粒内,内扩散与化学反应同时进行。当粒径小于 0.06080mm 时,内扩散影响基本消除,此时,提取率随粒径减小而增大,提取率仅与温度有关。从表 1 可知,当焙烧温度升高时,焙烧反应速度加快,提取率升高。从表 2 数据可知,当 Na_2CO_3 过量($\text{Na}_2\text{CO}_3/(\text{V}+\text{Mo})$ 摩尔比大于 1.5)及反应时间超过 240min 时,焙烧反应才能进行完全,提取率超过 90%。

3.2 沉钒条件对钒提取率的影响

从浸出液中提钒时,钒的提取率与初始钒浓度和 NH_4Cl 加入量有关,图 2 是在 NH_4Cl 加入量为 40g/L 时,初始钒浓度对钒提取率的影响。当钒浓度低于 15g/L 时,因为钒的溶解而损失的数量增加,钒提取率低;当钒浓度大于 20g/L 时,钒提取率可稳定在 95% 左右。图 3 是在浸取液中钒浓度为 25g/L 时, NH_4Cl 加入量对钒提取率的影响。当 NH_4Cl 加入量超过 40g/L 后,钒提取率可达 99% 以上。此时,沉钒后的残液中 V_2O_5 浓度约 0.39g/L,根据 NH_4VO_3 18℃ 时在水中的溶解度为 0.44g/100g 计算,残液中 V_2O_5 浓度应为 0.17g/L。

4 结 论

1. 采用加碱焙烧—水浸取法从 HDS 废

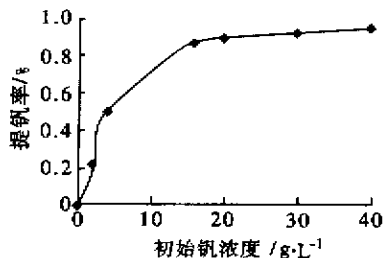


图 2 初始钒浓度对钒提取率的影响

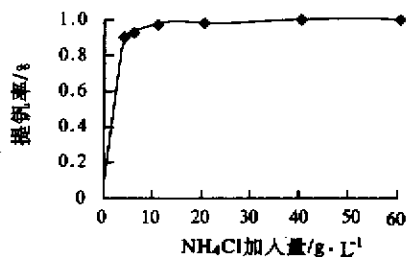


图 3 NH_4Cl 加入量对钒提取率的影响
催化剂中提取钒和钼两种贵重金属,工艺路线简单可行,提取费用低。

2. 当催化剂平均颗粒直径小于 0.06080mm,在温度 1123K 下焙烧 240min,钒和钼的焙烧浸取收率均可达 90% 以上,总回收率可达 85% 以上。

参考文献:

- 1 United States Patent 4,075,277,1978.
- 2 JP Patent 6—248367,1994.
- 3 JP Patent 10—8157,1998.
- 4 United States Patent 5,431,892,1995.

Study on Recovery of Vanadium and Molybdenum from Spent HDS Catalyst

LIU Gong-zhao, SUI Zhi-tong

(Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract: Vanadium and molybdenum can be separated and recovered from spent HDS catalyst by adding sodium carbonate to waste catalyst to roast it and then leach the roasted product with water. When the average diameter of particle is less than 0.06080mm, the effect of diffusion inside the particle on roasting gas-solid phase chemical reaction is negligible. The recovery of vanadium and molybdenum can separately arrive to more than 90% in the roast-leaching process step under the conditions of the molar ratio ($\text{Na}_2\text{CO}_3/(\text{V}+\text{Mo})$) 2.0, roasting temperature 1123K and roasting time 240min.

Key words: HDS; Spent catalyst; Recovery; Vanadium; Molybdenum