

# 从 HDS 废催化剂提钼残渣中回收镍的研究

刘公召<sup>1</sup>, 宋帮勇<sup>2</sup>

(1. 沈阳工业大学理学院, 辽宁 沈阳 110023;  
2. 沈阳化工学院化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

**摘要** 研究了以 HDS 废催化剂提钼后的残渣为原料制备  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的工艺方法, 实验结果表明, 用浓度为  $3\text{mol/L}$ 、摩尔比为 3:1 的盐酸与硝酸混合酸在温度  $373\text{K}$  下浸取残渣 3h, 镍提取率可达 90% 以上。通过调节溶液 pH 值, 可水解除去  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ , 通过加入 NaF 可除去  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$ , 制得的  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  样品纯度可达到 99% 以上。

**关键词** HDS 废催化剂; 残渣; 硫酸镍

中图分类号: X742 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2005)02-0039-04

HDS 废催化剂经焙烧—浸取分离钼和钨后, 剩余残渣量约占废催化剂的 50%, 残渣中含有较多的铝和一定量的镍。国内尚未有对残渣处理利用的报道, 一般都将其堆放起来, 既占地又污染环境。据欧洲专利<sup>[1]</sup>报道, 将残渣干燥脱除水分后, 加入一定比例的焦炭, 在  $2073 \sim 2473\text{K}$  的电弧炉中熔融焙烧还原, 可以制得陶瓷用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和镍合金。研究回收残渣中镍和铝的有效方法, 不但使二次资源得到充分利用, 而且可以避免固体废弃物的污染。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

残渣为 HDS 废催化剂焙烧浸取后, 经过滤、洗涤、干燥后得到<sup>[2]</sup>, 其化学组成见表 1。

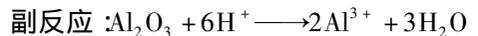
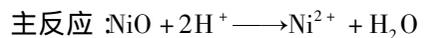
表 1 残渣的主要化学组成/%

$\text{Al}_2\text{O}_3$	NiO	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{MoO}_3$
66.4	9.6	7.2	3.4	1.4	1.3

### 1.2 实验步骤

将事先配好的盐酸、硝酸、硫酸或其中二

种酸的混合物加入反应釜内, 预热到  $373\text{K}$ , 再加入已称重的残渣进行反应, 浸取反应方程式如下所示:



反应后产物在减压下热滤, 滤饼用少量的  $323\text{K}$  热水洗涤。

酸提取物加少量双氧水并煮沸  $5 \sim 10\text{min}$ , 使低价铁全部生成  $\text{Fe}^{3+}$ 。调 pH 值, 使杂质  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等生成沉淀除去。

净化后的提取液用 40% 碳酸钠水溶液调  $\text{pH} = 8.5 \sim 9.0$ , 使镍完全转化成  $\text{NiCO}_3$  沉淀。减压过滤, 滤饼用热水洗涤至呈中性。按计量比加硫酸溶解  $\text{NiCO}_3$  而制得精制  $\text{NiSO}_4$  水溶液, 再经真空蒸发, 冷却结晶, 离心干燥而得成品  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  晶体。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 酸浸取液组成对镍提取率的影响

分别用盐酸、硝酸、硫酸及其混合酸浸取

残渣。浸取液与残渣比例为 3:1( mL: g ), 浸取液浓度为 3mol/L ,浸取时间 3h。浸取实

验结果见表 2。

从表2可知 ,当氢离子的摩尔浓度相同

表 2 酸浸取液组成对镍提取率的影响

项 目	HCl			HNO <sub>3</sub>			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			HCl + HNO <sub>3</sub>			HCl + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
混酸比例 /mol: mol	/			/			/			3:1	1:1	1:3	3:1	1:1	1:3	3:1	1:1	1:3
镍提取率 /%	72.4	75.6	64.3	92.1	89.7	86.4	85.4	82.6	81.3	87.6	85.2	83.5						

时 ,用盐酸或硝酸浸取 ,镍提取率较高 ,而用硫酸时镍提取率较低。这说明除氢离子浓度对镍提取率有影响外 ,酸根离子也起作用。当用两种酸的混合物与残渣反应时 ,镍提取率比单独用其中一种酸要高 ,其中以盐酸与硝酸摩尔比 3:1 时最高 ,这可以解释为各酸根离子的协同效应作用的结果。因此 ,酸浸取液宜采用摩尔比 3:1 的盐酸与硝酸混合物。

### 2.2 反应时间对镍提取率的影响

图 1 给出了氢离子摩尔浓度为 3mol/L ,液固比为 3:1( mL: g ),用摩尔比 3:1 的盐酸与硝酸混合物浸取残渣时 ,镍提取率随反应时间的变化。

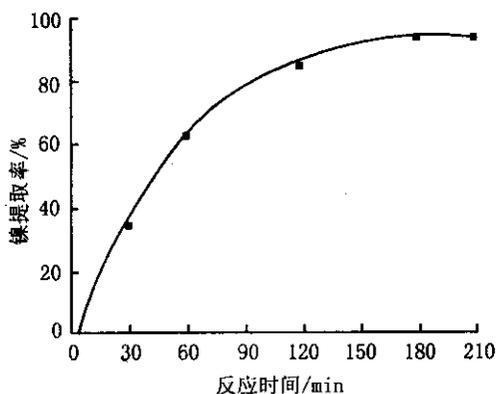


图 1 镍提取率随反应时间的变化

由图 1 可见 ,在浸取反应开始的 1h 内 ,镍提取率增加迅速。当浸取时间达到 3h 后 ,镍提取率约 92% 左右。再延长反应时间 ,对增加镍提取率意义不大。因此 ,反应时间 3h 为宜。在工业实验条件下 ,镍不能完全地从

残渣中浸取出来 ,原因是残渣中的镍除了以可溶于酸的 NiO 形态存在外 ,还有少量镍以不溶于酸的 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 形式存在<sup>[3]</sup>。

### 2.3 酸浓度及酸用量对镍提取率的影响

用摩尔比 3:1 的盐酸与硝酸混合物与残渣反应 3h ,混合物摩尔浓度为 1 ~ 4mol/L ,混酸与残渣比例为 1:1 ~ 5:1( mL: g ),考察酸浓度及酸用量对镍提取率的影响 ,其实验结果见表 3。

表 3 酸浓度和酸用量对镍提取率的影响/%

酸浓度 /mol · L <sup>-1</sup>	液固比				
	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1
1	22.6	43.7	68.1	74.3	78.5
2	45.8	63.4	82.1	84.5	87.7
3	77.5	86.4	91.6	92.1	92.2
4	78.2	86.7	91.6	92.2	92.4

根据酸浸取镍的化学计量式 ,若用浓度为 3mol/L 的混酸浸取 ,其理论酸用量为 1:1 ( mL: g )。但从表 3 可知 ,实际应用为 3:1 ( mL: g )时 ,镍提取率才能达到 91%。从表 3 还知 ,在液固比一定时 ,镍提取率随酸的摩尔浓度增加而增加。适宜的酸浓度为 3mol/L ,适宜的液固比为 3:1( mL: g )。

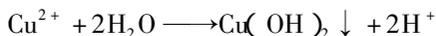
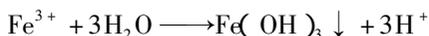
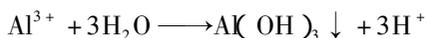
### 2.4 浸取液的提纯

浸取液中的主要杂质有铁、铝等 ,它们是从残渣中进入浸取液的。浸取液的化学组成见表 4。

表 4 酸浸取液元素组成/g · L<sup>-1</sup>

Ni	Al	Fe	Cu	Mg	Ca
19.3	1.2	2.6	0.1	0.04	0.02

通过调节 pH 值,可使  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  水解生成氢氧化物沉淀除去。水解反应方程式如下:



控制 pH 值是水解除去杂质的关键。从文献<sup>[4]</sup>可知, pH 值升高,除铁率增加。当 pH 值超过 6.2 时,因  $\text{Ni}^{2+}$  也发生水解生成氢氧化物沉淀而使镍损失率增加。因此,除杂质时应控制 pH = 6.2,这时铁除去率可达 99.8% 以上,而镍损失率不超过 5%。实验中发现,调 pH 值用的 NaOH 水溶液浓度不能太高,最好不超过 15%。须在搅拌下缓慢滴加,否则会因局部碱浓度过高而造成镍损失率增加。

对于  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  是不能用水解法除去的。但在室温下,  $K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2) = 2.7 \times 10^{-11}$ ,  $K_{\text{sp}}(\text{MgF}_2) = 6.5 \times 10^{-9}$ , 加入 NaF 即可除去  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$ 。对除去 Fe、Al 和 Cu 的溶液按 2g/L 比例加入 NaF,在 353K 下搅拌 30min,冷却后过滤除去  $\text{CaF}_2$  和  $\text{MgF}_2$ 。净化后的溶液组成见表 5。

表 5 净化后溶液的元素组成/g · L<sup>-1</sup>

Ni	Al	Fe	Cu	Mg	Ca
17.2	0.0012	0.002	0.0006	0.003	0.005

从残渣中提取的  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  样品纯度分析结果及企业标准见表 6。从表 6 可见,实验制备的  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  质量可达到企业标准一级品。

### 3 结 论

1. HDS 废催化剂提钒后的残渣可以用酸浸提取其中的镍制备  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。用摩

表 6 样品  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的质量指标/%

指标名称	企业标准		样品
	一级品	二级品	
镍含量(以 Ni 计)	34.2	34.0	34.3
硫酸盐(以 $\text{SO}_2$ 计)	0.02	0.1	0.02
铜(Cu) ≤	0.005	0.01	0.003
铁(Fe) ≤	0.004	0.01	0.004
锌(Zn) ≤	0.05	0.08	/
钙(Ca) ≤	0.005	0.02	0.006
镁(Mg) ≤	0.008	0.015	0.005
铝(Al) ≤	0.005	0.008	0.003

尔比 3:1 的盐酸与硝酸效果最好,在浸取温度 373K,液固比 3:1(mL:g),  $\text{H}^+$  离子浓度 3mol/L,浸取时间 3h 的条件下,镍提取率可达 90% 以上。

2. 提取液中杂质离子  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  可用水解除去。溶液 pH 值越高,杂质的去除越完全,但镍的损失也越多。在 pH = 6.2 时,Fe 除去率能达到 99.8%,而镍的损失不到 5%。 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  可通过生成  $\text{CaF}_2$  和  $\text{MgF}_2$  予以除去。

3. 制取的  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  样品,质量可达到一级品。

### 参考文献:

- [1] Gulf Chemical and Metallurgical Corporation. An integrated process for the recovery of metals and fused alumina from spent catalysts[P]. European patent 077188A1, 1997-07-05.
- [2] 刘公召. 重油加氢脱硫(HDS)失活催化剂中提取钒、钼、镍的研究[D]. 东北大学博士学位论文, 2001, 109.
- [3] E. 丁. 拉钦科, B. K. 涅费多夫, P. P. 阿里耶夫著, 黄志渊等译. 炼油工业加氢催化剂[M]. 北京: 中国石化出版社, 1993.
- [4] 刘公召, 隋智通. 油脂氢化废催化剂中镍的回收与再生[J]. 矿产综合利用, 2001(4).

## Recovery of Nickel from HDS Waste Catalyst after Extracting Vanadium

# 活性煤矸石粉在注浆材料中的应用

王凯

(华东交通大学土木建筑学院,江西 南昌 330013)

**摘要** :由于煤矸石活性差、单独与水反应慢,仅有较弱的胶凝作用,因此采用了多种活性激发复合措施充分激活煤矸石潜在的火山灰反应活性,并探讨了经活化处理过的煤矸石粉在注浆材料中的应用。研究表明,煤矸石经活化处理后,活性有显著的提高,以其作为主要原材料所研制的注浆材料早期强度高,性能优越,符合现行注浆材料检验标准,从而实现了工业废渣大掺量的“资源化”利用,具有良好的社会效益和环境效益。

**关键词** :活性煤矸石粉;注浆材料;资源化利用

**中图分类号** :TB42 X751 **文献标识码** :A **文章编号** :1000-6532(2005)02-0042-05

注浆技术具有施工成本低、工期短、见效快、施工设备简单、需要的空间小等优点,因此在地下工程、矿井建设、土建、水利水电等领域中得到广泛的应用。但当前大多数注浆材料存在用浆量大、成本高、对原材料消耗过度、环境污染严重等问题,无法形成材料生产与环境相协调的产业化格局。为此,国内外材料科学工作者正致力于工业废渣资源化利用研制开发注浆材料,例如粉煤灰速凝注浆材料。煤矸石作为我国排放量最大的一种工

业废渣,因其结构稳定、活性差,长期以来整体利用量不大,综合利用率不高<sup>[1]</sup>。但事实上我国每年用于加固、防渗工程中的注浆材料量又极其巨大,仅平均每米矿井井筒水泥注入量就高达8~14t,最高可达30t<sup>[2]</sup>。因此,如果能把煤矸石作为主要原材料研制注浆材料,无疑仅节约水泥一项就能获得巨大的经济效益,同时也能极大缓解因其长期堆存占用大量土地及其带来的严重环境污染等压力。本研究采用多种活性激发复合技术充

LIU Gong-zhao<sup>1</sup>, SONG Bang-yong<sup>2</sup>

(1. Shenyang University of Technology, Shenyang, Liaoning, China;

2. Shenyang Chemical Engineering Institute, Shenyang, Liaoning, China)

**Abstract** :A technology for recovery of nickel from residue remained in HDS waste catalyst after extracting vanadium was studied. The experimental results indicated that nickel recovery of 90 percent can be obtained when the residue is leaching by 3h at 373K with sulfuric and nitric acid mixture (mole ratio at 3:1 and concentration in 3mol/L). The ions  $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$  and  $Cu^{2+}$  can be removed from the leaching solution by regulating pH value and  $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$  by adding NaF. The purity of the sample  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  is more than 99 percent.

**Key words** :HDS waste catalyst; Residue; Nickel sulfate

收稿日期 2004-05-13 改回日期 2004-06-29

基金项目 河南省教育厅自然科学基金资助项目(20013020)

作者简介:王凯(1976-)男,硕士,讲师。