

废钒触媒提钒工艺研究

赵备备¹, 李兰杰¹, 柳林², 祁健¹, 耿立唐¹, 白瑞国¹

(1. 河钢集团承钢公司, 河北 承德 067102; 2. 中钢设备有限公司, 北京 100080)

摘要: 废钒触媒中通常含五氧化二钒 (V_2O_5) 5% ~ 10%, 本研究系统考察了钠化焙烧 - 水浸、NaOH 浸出和 Na_2CO_3 浸出等工艺对废钒触媒浸出率的影响。试验结果表明, 随着废钒触媒钠化焙烧 Na_2CO_3 含量增加, 钒浸出率也逐渐提高, 当 Na_2CO_3 含量为 12% 时, 钒浸出率为 83.14%, 随着 Na_2CO_3 含量的进一步增加, 钒浸出率升高的趋势变缓, 当 Na_2CO_3 含量为 20% 时, 钒浸出率为 84.49%, 综合考虑生产成本及后续提钒尾渣脱钠, 废钒触媒钠化焙烧的碱含量应控制在 12% 左右; 对比碳酸钠与氢氧化钠直接浸出两种工艺, 两者对废钒触媒的浸出率在浓度为 20% 时, 钒浸出率均在 80% 以上, 但碳酸钠成本低廉, 溶出杂质较少, 且后续对接现有工艺更为容易。

关键词: 废钒触媒; 提钒; 钠化焙烧; NaOH; Na_2CO_3

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.06.018

中图分类号: TF841.3 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 06-0080-04

钒触媒是硫酸生产过程中使用的催化剂^[1]。钒触媒中通常含五氧化二钒 (V_2O_5) 5% ~ 10%, 这是具有催化活性的主要成分。除五氧化二钒外, 触媒中还含有氧化钾 (K_2O) 或氧化钠 (Na_2O) 作为助催化剂以增加钒触媒的活性^[2-3]。

在硫酸生产中, 经过长时间的使用和热的破坏以后, 物理结构发生变化, 以至于衰老失去活性, 不起催化作用而被更换出来的钒触媒, 称为废钒触媒^[4-5]。因废钒触媒含有有毒的 V_2O_5 成分, 所以对于硫酸生产企业来说是有毒的危险固废, 做堆存处理, 历史积累量较大, 对环境造成潜在危害, 亟待处理。结合目前行业中钒触媒与硫酸产能的比例为 6:10000 (一般催化剂)、4:10000 (进口或国内高效催化剂) 计算, 每年将有废弃钒触媒 8000-1 万 t 左右, 其中钒含量 (按 V_2O_5 计) 可达 600t/年左右^[6]。世界各国都十分重视废弃钒触媒中钒的回收工作, 把废弃钒触媒中的钒作为二次资源利用, 既能消除环境污染, 又有较好的经济效益^[7]。

对废钒触媒中钒的回收在国内也作过不少研究, 采用的方法主要有还原浸出 - 氧化沉淀法、酸性浸出 - 氧化沉淀法、碱性浸出 - 沉钒法、钠化焙烧 - 水浸法和高温活化法等^[8]。还原浸出 - 氧化沉钒法加入二氧化硫或亚硫酸钠还原, 缺点是还原剂利用率和五氧化二钒浸出率低, 产品中含二氧化硅较高^[9]。酸性浸出 - 氧化沉钒法是将废钒催化剂倒入盐酸或硫酸溶液中升温浸出, 同时加入氯酸钾氧化四价钒为五价钒, 这种方法氯酸钾和氢氧化钾用量较大, 特别是处理盐酸浸出液时, 过量的盐酸被氧化而放出氯气造成操作环境恶化, 另外还存在产品质量问题^[10]。

本研究以扩充钒资源量、提高河钢承钢五氧化二钒产能为目的, 设计开发适合现有工艺流程及装备的废钒触媒清洁提钒技术, 实现废钒触媒在现有焙烧提钒系统的高效利用。

1 试验

1.1 材料与试剂

收稿日期: 2018-06-06; 改回日期: 2018-07-16

基金项目: 国家重点研发计划水资源高效开发利用专项基金资助项目 (2016YFC0400403)

作者简介: 赵备备 (1988-), 男, 硕士, 工程师, 钒钛化工专业。

通讯作者: 李兰杰 (1983-), 正高级工程师, Tel: 0314-4073257, E-mail: lilanjie20040014@163.com。

原料：山东省某公司提供的废钒触媒。

试剂：NaOH(分析纯)、Na₂CO₃(分析纯)。

1.2 试验设备与分析仪器

焙烧试验设备采用马弗炉，浸出试验装置由锅体、磁力驱动搅拌器、电加热件、热电偶、控制箱等部件组成。Optima 5300 DV 电感耦合等离子体原子发射光谱仪 ICP-OES。

1.3 试验方法

1.3.1 钠化焙烧 - 水浸

废钒触媒钠化焙烧 - 水浸试验过程：将废钒触媒物料进行破碎、球磨、筛分得到粒度在 100 μm 以下的粉状物料。将该粉状钒触媒与 Na₂CO₃ 以不同的比例混合，然后放入到马弗炉中，升温至 800℃，并在该温度下反应 2 h，取出。将焙烧熟料冷却几分钟，取 10 g 焙烧熟料，放入盛有 100

mL 纯水温度为 95℃ 的小烧杯中，放到恒温磁力搅拌器上恒温加热，反应时间 30 min。反应结束后取出，进行过滤，并用去离子水洗涤两次，渣相经过烘干后进行 ICP 分析。

1.3.2 NaOH 或 Na₂CO₃ 浸出

将该粉状钒触媒与 NaOH 或 Na₂CO₃ 以不同的比例混合，放入盛有 100 mL 纯水温度为 95℃ 的小烧杯中，放到恒温磁力搅拌器上恒温加热，反应时间 30 min。反应结束后取出，进行过滤，并用去离子水洗涤两次，渣相经过烘干后进行 ICP 分析。

1.3.3 浸出率计算方法

钒浸出率计算公式如下：

$$\eta = (1 - mT/mR) \times 100 \quad (1)$$

η 为钒浸出率； mR 和 mT 分别为废钒触媒中单质钒的质量和反应终渣中单质钒的质量。

表 1 废钒触媒成分分析 /%

Table 1 Analysis of the composition of spent vanadium catalyst

	Al ₂ O ₃	As ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	V ₂ O ₅	H ₂ O
1#	2.35	0.414	0.59	0.047	1.38	7.9	0.3	0.92	51.43	0.19	6.12	19.32
2#	2.87	0.02	0.55	0.01	0.83	7.1	0.7	4.79	41.9	0.08	5.67	17.47

2 结果与讨论

2.1 废钒触媒物性分析

山东某公司提供的废钒触媒样品，分为两种：一种为直径 1 cm 空心梅花状 (1[#])，另一种为直径 0.3 mm 实心柱状 (2[#])^[11]，颜色呈灰黄色或灰蓝色，表明钒触媒已失去活性^[12]。将上述两样品研磨至 -0.015 mm，进行了 ICP-OES 分析，分析结果见表 1。

由表 1 可知，1[#] 废钒触媒中水含量为 19.32%，其余主要元素为 Si、V、K、Al、Fe，其中以 Si 含量 (以 SiO₂ 计) 为最高，为 51.43%，V 含量 (以 V₂O₅ 计) 为 6.12%，K 含量 (以 K₂SO₄ 计) 为 15.01%，此外还含有少量的砷 (以 As₂O₃ 计)，为 0.414%；2[#] 废钒触媒中水含量为 17.47%，其余主要元素为 Si、V、K、Al、P，其中以 Si 含量 (以 SiO₂ 计) 为最高，

为 41.9%，V 含量 (以 V₂O₅ 计) 为 5.67%，K 含量 (以 K₂SO₄ 计) 为 13.14%，此外还含有极少量的砷 (以 As₂O₃ 计)，为 0.02%。分析可知，两种废钒触媒砷、铬、磷的含量存在较大差异。

表 2 废钒触媒钠化焙烧配料方案

Table 2 Preparation of vanadium catalyst for sodium chemical roasting

序号	废钒触媒 /g	Na ₂ CO ₃ /g	含碱量 /%
1	16	4	20
2	17.6	2.4	12
3	18.2	1.8	9
4	18.8	1.2	6

2.2 钠化焙烧 - 水浸提钒试验

由钠化焙烧实验可知，随着碱 (Na₂CO₃) 量增加，焙烧熟料颜色逐渐变浅，当碱量达到 20% 时，焙烧熟料颜色为灰白色，说明钒触媒中的钒大部分与 Na₂CO₃ 反应生成偏钒酸钠。

表 3 浸出液中各元素浓度 /(mg·L⁻¹)

Table 3 Concentration of each element in the leaching solution

碱含量 *	Al	As	Ca	Fe	K	Mg	P	Si	V
6	14.78	9.035	170.2	4.192	4635	104.4	3.146	8.425	610.9
9	1.358	19.1	175.4	4.269	4521	102.8	14.23	10.95	1618
12	0.578	31.1	142	3.824	3956	89.8	44.8	13.12	1935
20	0.218	54.1	146.6	0.991	4054	59.46	75.73	42.3	1949

* 单位为 %。

由水浸试验可知,随着碱(Na_2CO_3)量增加,溶液颜色逐渐加深,说明溶液中钒浓度在增加,而表3中的数据进一步证明了这一结论。此外,溶液中的硅、磷浓度也随着碱量的增加而逐步增大,但硅、磷浓度都不高,在液固比10:1、碱含量20%的体系中,硅和磷的含量分别为42.3 mg/L, 75.73 mg/L。

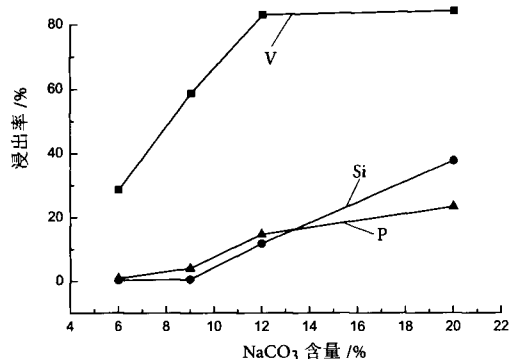


图1 Na_2CO_3 含量对 V、Si、P 元素浸出率的影响
Fig.1 Effect of Na_2CO_3 content on the leaching rate of V, Si, P

由图1可知,随着废钒触媒钠化焙烧碱量增加,钒浸出率也逐渐提高,当碱量为12%时,钒浸出率为83.14%;随着碱量的进一步增加,钒浸出率升高的趋势变缓,当碱量为20%时,钒浸出率为84.49%。而硅、磷的浸出率随碱含量的增加逐渐上升,当碱含量为20%时,硅的浸出率为37.9%,磷的浸出率为23.49%。

综合考虑生产成本及后续提钒尾渣脱钠,废钒触媒钠化焙烧的碱含量应控制在12%左右。

2.3 NaOH 浸出废钒触媒试验

对1[#]、2[#]废钒触媒进行破碎、研磨至-0.15 mm。取20 g 1[#]、2[#]废钒触媒分别加入至100 mL 3%、5%、8%、10%、12%、20%、30%、40%氢氧化钠溶液中,90℃搅拌反应0.5 h 过滤,得到浸出液,试验结果见图2、3。

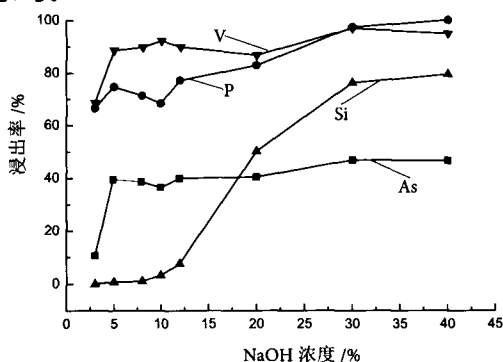


图2 1[#] 废钒触媒主要元素浸出率与 NaOH 浓度关系
Fig.2 Effect of NaOH concentration on the leaching rate of 1[#] spent vanadium catalyst

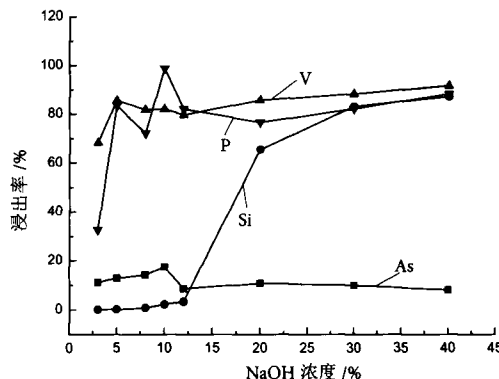


图3 2[#] 废钒触媒主要元素浸出率与 NaOH 浓度关系
Fig.3 Effect of NaOH concentration on the leaching rate of 2[#] spent vanadium catalyst

由图2、3可知,随碱浓度提高,钒浸出率呈升高趋势,但并不明显,即使5%的碱浓度钒浸出率也在80%以上。但随碱浓度升高,液相中的硅含量直线上升,该杂质引入对后续处理造成即为恶劣影响;当碱浓度达到20%以上时,由于大量水玻璃相(硅酸钠)生成,使浆料粘度升高,过滤十分困难,过滤液冷却后完全凝固。

对比两种废钒触媒,第一种浸出过程中砷大量引入液相,而第二种磷大量引入液相,从易处理及环保要求角度考虑,应尽量采购第二种。

2.4 Na_2CO_3 浸出废钒触媒试验

将1[#]、2[#]废钒触媒进行破碎、研磨至-0.15 mm以下。取20 g 1[#]、2[#]废钒触媒分别加入至100 mL 5%、10%、15%、20%碳酸钠溶液中,90℃搅拌反应0.5 h 过滤,得到浸出液。试验结果见图4、5。

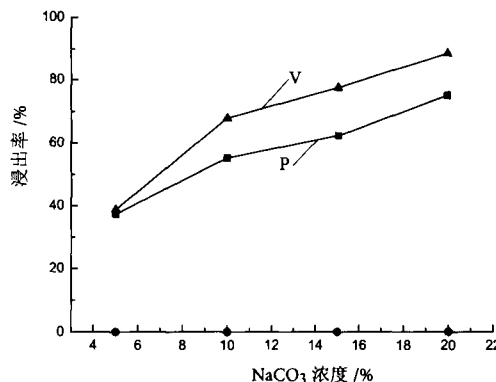


图4 1[#] 废钒触媒主要元素浸出率与 Na_2CO_3 浓度关系
Fig.4 Effect of Na_2CO_3 concentration on the leaching rate of 1[#] spent vanadium catalyst

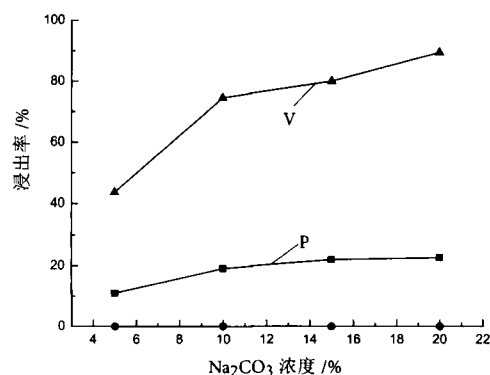


图5 2[#] 废钒触媒主要元素浸出率与 Na₂CO₃ 浓度关系图
Fig.5 Effect of Na₂CO₃ concentration on the leaching rate of 2[#] spent vanadium catalyst

由图4、5可知,随碳酸钠浓度提高,钒浸出率呈升高趋势,20%的碳酸钠浓度钒浸出率在85%以上。随碳酸钠浓度升高,液相中的硅含量无明显增加,维持在10 mg/L以下,磷含量呈升高趋势;但硅、磷含量对比NaOH浸出均有所降低。

对比碳酸钠与氢氧化钠浸出两种工艺,碳酸钠成本低廉,溶出杂质较少,且后续对接现有工艺更为容易。

3 结 论

系统研究了钠化焙烧-水浸、NaOH浸出和Na₂CO₃浸出等工艺对废钒触媒浸出率的影响,试验结果表明:

(1) 随着废钒触媒钠化焙烧碱含量增加,钒浸出率也逐渐提高,当碱量为12%时,钒浸出率为83.14%;随着碱量的进一步增加,钒浸出率升高的趋势变缓,当碱量为20%时,钒浸出率为84.49%。综合考虑生产成本及后续提钒尾渣脱钠,

废钒触媒钠化焙烧的碱含量应控制在12%左右。

(2) 对比碳酸钠与氢氧化钠直接浸出两种工艺,两者对废钒触媒的浸出率在浓度为20%时,钒浸出率均在80%以上,但碳酸钠成本低廉,溶出杂质较少,且后续对接现有工艺更为容易。

参考文献:

- [1] 陈学梅.我国二氧化硫氧化制硫酸的钒催化剂现状和展望[J].硫磷设计与粉体工程,2004(4):12-16.
- [2] 胡建锋.从废钒触媒中提钒新工艺的研究[D].昆明:昆明理工大学,2006.
- [3] 薛泽春,李连之,刘颖.对从废钒触媒中回收五氧化二钒试验的改进[J].牡丹江师范学院学报:自然科学版,2010(3):16-17.
- [4] 湛淑华.影响钒触媒活性的因素[J].内蒙古石油化工,2012(5):40-41.
- [5] 郝喜才,景中建,胡斌杰.从废钒催化剂中回收钒氧化物的研究[J].无机盐工业,2010,42(11):48-50.
- [6] 许碧琼.从废钒触媒中回收钒氧化物[J].化工进展,2002,21(3):200-202.
- [7] 刘波,童庆云,李国良.氧化焙烧法回收废钒触媒中的钒[J].四川大学学报:工程科学版,2002,34(2):112-115.
- [8] 王新文,雷兆敏,段铭有,等.从废钒催化剂中回收精制五氧化二钒的试验研究[J].硫酸工业,1998(2):47-51.
- [9] 刘彬.废钒催化剂综合利用技术研究[D].合肥:合肥工业大学,2012.
- [10] 胡建锋.从废钒触媒中提钒新工艺的研究[D].昆明:昆明理工大学,2006.
- [11] 闫梦甜.钒催化剂的形状优化[D].郑州:河南大学,2015.
- [12] 梁坚.略论钒触媒的颜色变化问题[J].硫酸工业,1978(5):46-50.

Study on Vanadium Extraction Process of Spent Vanadium Catalyst

Zhao Beibei¹, Li Lanjie¹, Liu Lin², Qi Jian¹, Bai Ruiguo¹, Geng Litang¹

(1. Chengsteel Group Co., Ltd., He Steel Group Co., Ltd., Chengde, Hebei, China;

2. Sinosteel Mecc, Beijing, China)

Abstract: The spent vanadium catalyst usually contains five oxidation of two vanadium 5% ~ 10%. The effects of sodium roasting-water leaching, NaOH leaching and Na₂CO₃ leaching on the leaching rate of vanadium catalyst are investigated in this study. The test results show that the leaching rate of vanadium is increased gradually with the increase of Na₂CO₃ content in spent vanadium catalyst. When the Na₂CO₃ content is 12%, the leaching rate of vanadium is 83.14%. With the further increase of Na₂CO₃ content, the trend of vanadium leaching rate increases slowly. When the Na₂CO₃ content is 20%, the leaching rate of vanadium is 84.49%. Considering the production cost and the subsequent removal of sodium from the vanadium tailings, the alkali content of sodium vanadium catalyst roasting should be controlled at about 12%. Compared with the direct leaching of Na₂CO₃ and NaOH, the leaching rate of vanadium catalyst is more than 80%, when the content of NaOH or Na₂CO₃ reaches 20%. But the cost of sodium carbonate is lower than sodium hydroxide, and it is easier to follow the existing process.

Keywords: Spent vanadium catalyst; Vanadium extraction; Soda roasting; NaOH; Na₂CO₃