

从废石油催化剂中回收钒和钼的试验研究

陈兴龙, 肖连生, 徐 劼, 汪劲松
(中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 介绍了苏打焙烧-水浸法从废石油催化剂中提取钒和钼的工艺。通过水解除铝、加氯化铵沉钒和离子交换法富集钼, 可回收得到较纯的钒酸铵和钼酸铵。试验结果表明: 原料中 $\text{Na}_2\text{CO}_3/(\text{V} + \text{Mo})$ 的摩尔比为 1.5, 焙烧温度为 800 °C、时间为 1 h, 用 80 °C 水浸取 1 h, 钒和钼的浸取率分别达到 97.4% 和 98.5%。在 pH = 8.5, 加氨系数为 4 倍理论量时进行沉钒, 钒的沉淀率达 98.6%, 而钼的共沉淀率只有 0.5%, 产出的 V_2O_5 的纯度达到 98%。

关键词: 废催化剂; 金属回收; 钒; 钼

中图分类号: TF111.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253 - 6099(2004)03 - 0047 - 03

A Study on Recovering Vanadium and Molybdenum from Spent Catalyst

CHEN Xing-long, XIAO Lian-sheng, XU Jie, WANG Jin-song

(School of Metallurgical of Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: A description is made of the process of extraction of vanadium and molybdenum from spent catalyst by soda roasting and water leaching. Purer ammonium vanadate and ammonium molybdate can be obtained by aluminium removal by hydrolysis, precipitating V with NH_4Cl and concentrating Mo by ion exchange from the leach liquor. The test results show that 97.4% of vanadium and 98.5% of molybdenum can be recovered by leaching at 80 °C for 1 hour at a $\text{Na}_2\text{CO}_3/(\text{V} + \text{Mo})$ molar ratio 1.5 and a roasting temperature of 800 °C. At pH 8.5 and $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{V}_2\text{O}_5$ ratio 4, 98.6% of vanadium can be precipitated with a moco-precipitation of only 0.5% and V_2O_5 purity of 98%.

Key words: spent catalyst; metals recovery; vanadium; molybdenum

钒在世界上属资源紧缺金属之一^[1]。目前世界上供应的钒 70% 以上是以富钒铁渣、废催化剂和石煤煤灰为原料生产的^[2]。由于石油中含有钒, 在石油提炼加氢脱硫过程中, 这种金属很容易吸附在催化剂上, 造成催化剂失效^[3]。据统计全世界每年产生的废催化剂约为 50 万 ~ 70 万 t, 这是提取钒、钼、镍的宝贵资源。国外非常重视这方面的研究。美、日等国已建立了专门的工厂来回收废催化剂中的 V、Mo 等金属^[4-6]。

我国在石煤提钒方面研究较多^[7-9], 而对从石油废催化剂中回收钒钼的研究工作在近年才开始起步。先后有人试验了“氧化还原全湿法冶金工艺提取炼油废催化剂中钒、钼、镍”和“加碱焙烧、水浸、沉钒和钼”工艺。国内某厂还进行了工业试生产, 钒的浸出率 75% ~ 85%, 回收率只有 72% 左右, 而钼的回收率只有 50% 左右, 工艺水平同国外相比还有较大差距^[10-12]。本文在钠化焙烧-水浸法处理石油废催化剂的基础上, 提出了溶液除杂和选择性沉钒再离子交换富集回收钼

的工艺, 取得了较好的工艺指标, 具有工业应用价值。

1 试验原理及方法

1.1 试验原料

试验采用的原料来自于国内某石油精炼厂, 其成分见表 1。

表 1 废石油催化剂的成分(质量分数)/%

V_2O_5	Mo	Ni	Co	Fe	C	S	油类碳氢化合物	氧化铝及陶瓷体
18	3	28	<0.5	1	10	10	25	余

1.2 试验工艺及原理

从石油催化剂中回收钒钼的工艺过程包括空烧脱油, 球磨, 苏打焙烧-水浸, 除铝, 沉钒和离子交换富集钼等步骤, 工艺流程见图 1。

由于废催化剂含有大量的粘性油品, 先将其在空

① 收稿日期: 2003-12-21

作者简介: 陈兴龙(1961 -), 男, 湖南长沙人, 高级工程师, 硕士研究生, 主要从事稀有金属冶金的科研与管理工

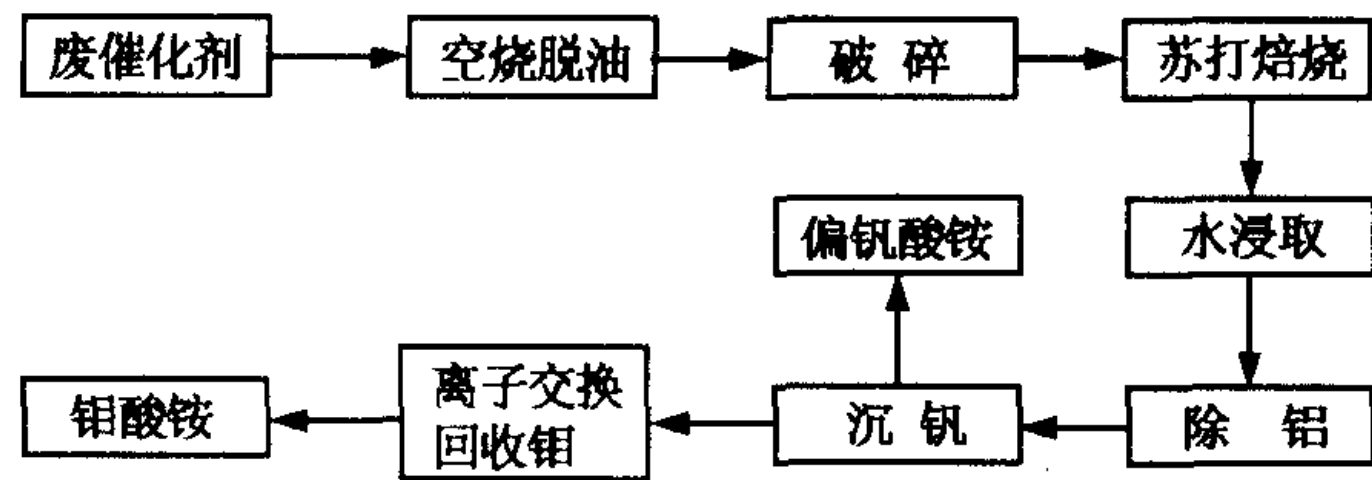


图1 废石油催化剂回收钒、钼的试验流程

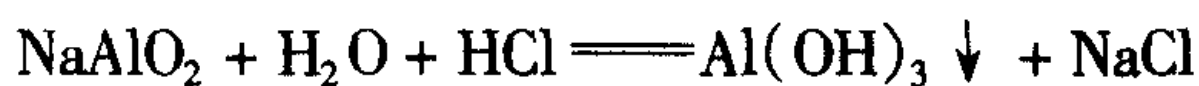
气中点燃于 500 ~ 650 °C 进行燃烧,烧掉其中的碳和油类,并使其中的吡啶化合物形式存在的钒和镍氧化为氧化钒和氧化镍,大部分钼也转化为氧化钼,经空烧脱油后的废催化剂更有利于破碎。

破碎后的废催化剂与一定比例的碳酸钠混合,在高温下焙烧,发生如下反应:



焙烧料用热水浸出,钒和钼的钠盐溶于水中经过滤后进入浸取液,而少量的铝也进入浸取液中。

用酸调节浸取液的 pH 值,使 NaAlO_2 水解析出 $\text{Al}(\text{OH})_3$:



经除铝后的溶液再调 pH 至 8 ~ 9 之间,加入氯化铵,钒以偏钒酸铵的形式沉淀析出:



此时的钼以 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 的形式存在,不会沉淀析出,仍在溶液中。沉钒后的溶液中钼含量较低,如直接沉淀多钼酸铵,钼直收率低,采用离子交换法进行浓缩富集,可以获得 Mo 浓度高达 130 g/L 的钼酸铵溶液。

1.3 分析方法

钒的含量按 YB/T547.1-4-95 标准进行测定;钼的含量按硫氰酸盐比色法测定;铝含量测定按 GB4102.8-83 进行。

2 试验结果与讨论

2.1 焙烧条件对钒、钼浸出率的影响

经空烧脱油后的废催化剂,烧失量为 34%,含 V_2O_5 达到 26.1%, Mo 为 4.53%, Ni 为 4.33%, S < 0.5%,余为 Al_2O_3 。将废催化剂破碎至 -0.13 mm(110 目),按不同摩尔比量配入 Na_2CO_3 ,在不同的温度下进行焙烧。焙烧料在 80 °C 热水中,固液比为 1:5 的相同条件下浸取 1 h,试验结果见表 2。

从试验结果看,加大苏打用量、提高温度均能提高钒和钼的浸取率。在 800 °C 的温度下焙烧 1.5 h, Na_2CO_3 加入量为理论量的 1 ~ 1.5 倍时,钒和钼的浸

表2 焙烧条件和苏打用量对浸取率的影响

焙烧条件		配料摩尔比 $\text{Na}_2\text{CO}_3/(\text{Mo} + \text{V})$	V_2O_5 浸取率/%	Mo 浸取率/%	废催化剂失效率/%
温度/°C	时间/h				
800	1.5	1.0	95.61	98.31	35.71
800	1.5	1.5	97.43	98.50	42.90
800	1.5	2.0	97.48	98.58	56.80
800	1.5	2.5	98.77	99.04	66.10
700	2	1.5	75.7	92.1	—
750	1.5	1.5	94.35	98.45	—
800	1.5	1.5	97.43	98.50	—
850	1.5	1.5	98.2	99.0	—

取率就能达到 97% 和 98% 以上。虽然 Na_2CO_3 用量加大能进一步提高 V_2O_5 的浸取率,但会造成大量的 Al 进入溶液中(从废催化剂浸出前后的失重率可以证明),对后面的净化工序带来困难。

2.2 净化除铝

取上述浸出液,用盐酸将 pH 调至 10,煮沸 10 min,有大量沉淀生成,冷却后过滤,得白色沉淀和无色透明的溶液,净化除铝的结果见表 3。

表3 净化除铝的试验效果

除铝率/%	V_2O_5 共沉淀率/%	Mo 共沉淀率/%	滤渣含水量/%
97.8	2.21	5.87	92.3

从试验结果看,中和除铝时,钒、钼有少量的共沉淀,可能是由于溶液吸附在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀物上造成的。滤渣含水量过大可以增加此工序钒、钼的共沉淀损失。生产中采取措施降低滤渣含水量和加强对渣的洗涤,可以降低钒、钼的共沉淀损失。

2.3 铵盐沉淀法沉钒

净化除铝后的溶液含 V_2O_5 39.8 g/L, Mo 8.25 g/L,利用该溶液进行了各种条件下的沉钒试验。

2.3.1 pH 值对偏钒酸铵沉淀的影响 在加铵系数 $K_{\text{NH}_4\text{Cl}}[\text{NH}_4\text{Cl} \text{ 加入量}(\text{g})/\text{料液中 } \text{V}_2\text{O}_5 \text{ 的量}(\text{g})]$ 为 4,沉钒温度为 80 °C,沉淀反应时间为 45 min 的条件下,用浓盐酸调节溶液至不同的 pH 值,沉钒结果见图 2。

从图中可以看出,pH 值在 8 ~ 8.5 左右时沉钒效

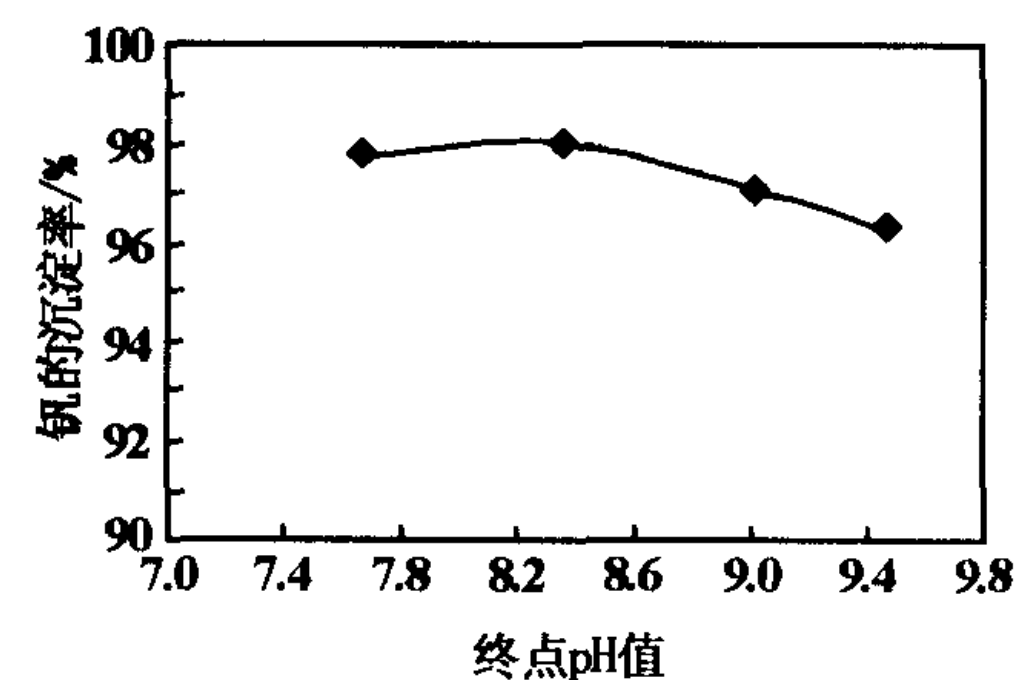


图2 pH值对偏钒酸铵沉淀的影响

率最佳。这时溶液中的钒主要以偏钒酸($V_4O_{12}^{4-}$)的形态存在,易与 NH_4^+ 生成 NH_4VO_3 沉淀析出,而钼在此pH值下,以 MoO_4^{2-} 形式存在,其铵盐的水溶性大,不会析出,从而实现钒钼分离。

2.3.2 加铵系数对偏钒酸铵沉淀的影响 将除铝后的溶液加热至 $80\text{ }^\circ\text{C}$,用浓盐酸调节pH至8.35左右,加入不同数量的 NH_4Cl ,保温45 min,再静置1 h过滤,得偏钒酸铵沉淀,试验结果见图3。

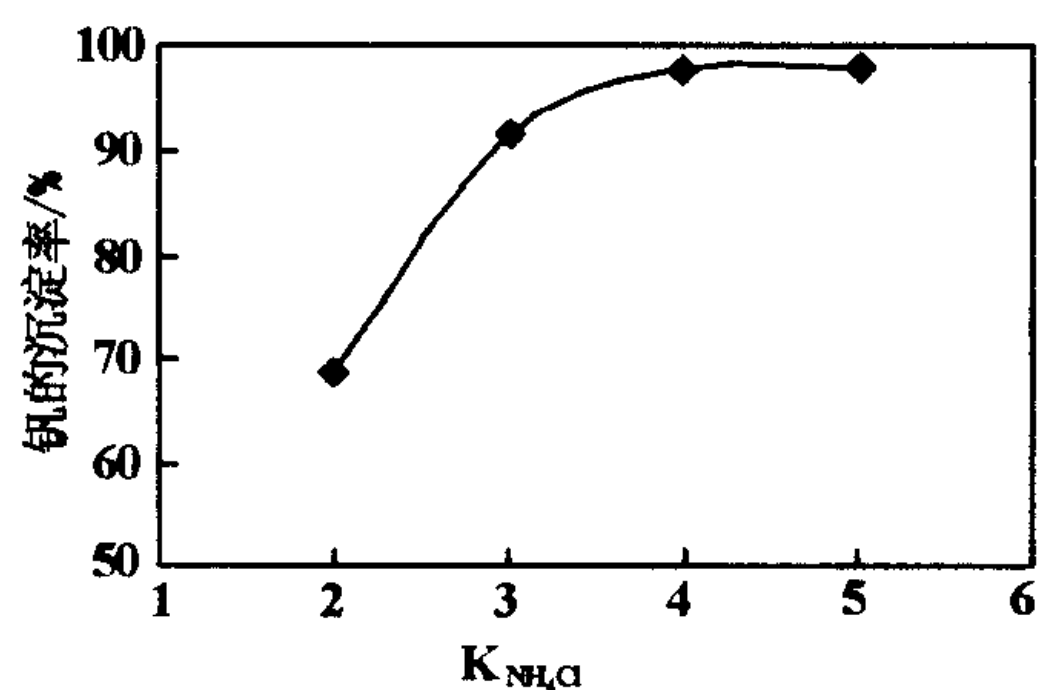


图3 加铵系数对偏钒酸铵沉淀的影响

从图3可以看出,随着 NH_4Cl 加入量的增加,钒的沉淀率增加。但当加铵系数 $K_{NH_4Cl} > 4$ 时,沉钒率没有明显提高,再增加 NH_4Cl 加入量只会造成试剂的浪费。取 $K_{NH_4Cl} = 4$ 可获得满意的沉钒效果。

2.3.3 温度对偏钒酸铵沉淀的影响 在pH=8.35、 $K_{NH_4Cl} = 4$ 的沉钒条件下,考察了不同温度条件下偏钒酸铵沉淀情况,试验结果见图4。

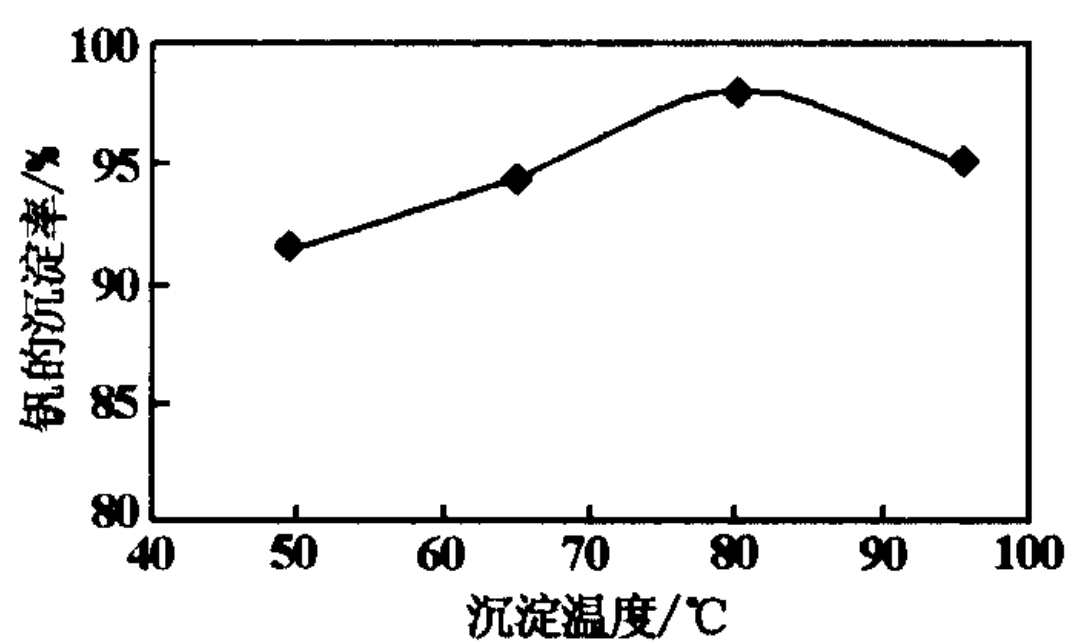


图4 温度对偏钒酸铵沉淀的影响

从图4可以看出,最佳的沉钒温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 。升高温度有利于沉淀反应进行,也可使沉淀物颗粒变大,容易过滤。但温度大于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时,可能由于溶液中氨的挥发加剧, NH_4^+ 浓度降低,加之 NH_4VO_3 的溶解度会随温度升高而增大,反而导致沉钒率下降。

2.3.4 沉钒时钒、钼分离效果考察 将除铝后的溶液(V_2O_5 39.8 g/L, Mo 8.25 g/L,)在pH=8.3、加铵系数为4、温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下进行沉钒试验,沉淀反应时间45 min,静置1 h后过滤,试验结果见表4。

表4 沉钒过程中对Mo的分离结果

沉淀前溶液中 V_2O_5/Mo	沉淀母液中 V_2O_5/Mo	V_2O_5 沉淀率 /%	Mo 沉淀率 /%
4.83	0.012	98.64	0.53

在最佳的沉钒条件下, V_2O_5 基本沉淀完全,Mo的共沉淀很少,基本上实行了钒、钼分离。沉淀的偏钒酸铵焙烧后得到的氧化钒中 V_2O_5 含量达到98%。

2.4 离子交换回收钼

将沉钒后的母液加盐酸调pH=3,采用D314树脂在常温下吸附Mo,吸附柱为 $\varnothing 12\text{ mm} \times 220\text{ mm}$ 的玻璃柱,吸附接触时间为90 min,当流出液中Mo达到0.1 g/L时,停止吸附,负载树脂用水洗至近中性,再用3 mol/L氨水解析,得到的钼酸铵溶液Mo浓度为128 g/L,树脂的吸附容量达到78 mg/mL。

3 结 论

1) 采用苏打焙烧-水浸法处理废石油催化剂, $Na_2CO_3/(V+Mo)$ 的摩尔比为1.5,焙烧温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、时间为1 h,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下用水浸取1 h,钒和钼的浸取率分别达到97.4%和98.5%。

2) 在pH=8.5,加铵系数为4倍理论量时进行沉钒,钒的沉淀率达98.6%,而钼的共沉淀率只有0.5%,产出的 V_2O_5 的纯度达到98%。

3) 用D314树脂吸附Mo,将溶液pH调至3,吸附接触时间为90 min,树脂的吸附容量达到78 mg/mL。用3 mol/L氨水解析负Mo树脂,得到的钼酸铵溶液Mo浓度为128 g/L。

参考文献:

- [1] 周学清. 钒的萃取[J]. 湿法冶金, 1993(2): 30-37.
- [2] 杨守春, 摘译. 钒[J]. 现代材料动态, 2002(12): 14.
- [3] 姜世松. 石油中镍钒存在形态及脱除方法[J]. 石油化工腐蚀与防护, 1996(4): 199-201.
- [4] 孟宪红, 李悦, 李英. 催化剂中金属的回收[J]. 化工环保, 1996(4): 199-201.
- [5] United States Patent, 5431892, 1995.
- [6] JP Patent, 10-8157, 1998.
- [7] 邓庄云. 石煤钠化焙烧、酸浸、离子交换提钒工艺研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 1993(4): 27-33.
- [8] 王永双, 李国良. 我国石煤提钒综合利用综述[J]. 钒铁, 1993(40): 21-23.
- [9] 王含渊, 孟含中. 含钒石煤钠化焙烧的研究[J]. 化工冶金, 1993(4): 338-346.
- [10] 朝阳, 春晖. 从废催化剂中提钒钼的试验[J]. 铁合金, 2001(2): 29-31.
- [11] 刘公召, 隋智运. 从HDS废催化剂中提取钒和钼的研究[J]. 矿产综合利用, 2002(2): 39-41.
- [12] 刘公召, 安源, 隋智通. HDS废催化剂碱浸取提钒的动力学研究[J]. 矿冶工程, 2004, 24(2): 65-68.