

环境保护

从钴钼废催化剂中回收钼的新工艺研究

李国斌, 令玉林

(湖南科技大学化学化工学院, 湖南湘潭 411201)

摘要:研究了从废催化剂中回收钼的新工艺, 首先采用碳酸钠焙烧, 再用热水浸取。分析了催化剂的颗粒度、焙烧条件、浸取条件对浸取率的影响。实验结果表明: 回收钼的最佳工艺条件为, 废催化剂颗粒度 $\leq 122 \mu\text{m}$ 、焙烧温度 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间 2 h 、浸取温度 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 、浸取时间 4 h 、液固质量比 $6:1$ 。在此条件下, 钼的浸取率达到 93% 以上, 产品钼酸钠的纯度达 95% 以上。该工艺具有能耗低, 浸出率高等优点, 具有潜在的应用前景。

关键词:废催化剂; 钼; 碳酸钠

中图分类号: TQ136.1⁺² **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-4990(2006)01-0047-03

The new process for recovery of molybdenum from spent catalysts

Li Guobin, Ling Yulin

(School of Chemistry and Chemical Technology of Hu'nan University of Science and Technology,
Hu'nan Xiangtan 411201, China)

Abstract: A new process for molybdenum recovery from spent catalysts has been studied, which includes the roasting with sodium carbonate first and then the leaching with hot water. The effect of preparation conditions, such as particle size of the spent catalysts, roasting and leaching conditions on the leaching rate of molybdenum has been analyzed. The results of the test show that the optimum technological conditions for recovering molybdenum are the particle size of the spent catalysts $122 \mu\text{m}$, roasting temperature $750 \text{ }^\circ\text{C}$, roasting time 2 h , leaching temperature $75 \text{ }^\circ\text{C}$, leaching time 4 h , the ratio of liquid and solid $6:1$. Under this operation condition, the recovering rate of molybdenum is over 93% and purity of sodium molybdate dihydrate over 95% . The new process has advantages of saving energy and high leaching rate of molybdenum, this process has potential practical prospects.

Key words: spent catalysts; molybdenum; sodium carbonate

随着合成氨工业的发展, 钴钼系列催化剂以其优良的耐硫性能以及低温活性得到广泛的应用, 活性组分为钴和钼, 载体为三氧化二铝。钴钼催化剂的更换周期一般是 $3 \sim 5 \text{ a}$, 每年的报废量相当可观, 仅1997年, 国内氮肥厂消耗的钴钼催化剂就达 0.6 万 t ^[1,2]。因为含有贵稀金属钴、钼以及大量的铝, 将其加以回收, 既能充分利用宝贵资源, 又能保护环境^[3]。国内从废催化剂中回收钼基本上是采用与辉钼矿中提取钼相似的方法(氨浸法), 即用氨水或碳酸铵浸取废催化剂, 由于废催化剂中钼含量一般为 $5\% \sim 10\%$ (质量分数), 远远低于辉钼矿中钼的含量, 因此该法存在单元生产效率低、浸钼所需氨量大、浸取反应时间长、浸出率不高等问题。国外采用酸浸—有机物萃取法, 钼浸取率可达 90% 以

上, 但该工艺过程复杂, 操作费用高。从废催化剂中回收钼的关键环节是提高钼的浸取率, 本文针对废催化剂钼回收工艺中存在的问题, 对如何提高钼的浸取率进行了研究, 采用碳酸钠焙烧—水浸取法回收废催化剂中的钼, 钼的回收率在 93% 以上。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

试验用废催化剂取自某化工厂, 使用后的废催化剂成分复杂, 其主要金属元素的质量分数为: $w(\text{Mo}) = 5.12\%$, $w(\text{Co}) = 1.25\%$, $w(\text{Al}) = 30.32\%$, $w(\text{Fe}) = 0.31\%$, $w(\text{Ca}) = 5.47\%$, 灼烧失重 5.6% 。

浸取试剂为化学纯, 分析试剂均为分析纯, 实验

用水为去离子水。

1.2 试验方法

称取一定量废钴钼催化剂,经过预处理除去固体杂质,粉碎后,加入碳酸钠(为理论用量的2倍)充分混合后,在高温下焙烧一定时间。定量称取经过焙烧后的废催化剂,用热水搅拌浸取,反应完全后过滤、洗涤,此时钼酸钠进入液相,少量的铝酸钠和硅酸钠杂质也进入液相。滤渣中含有钴、铁,用酸溶法回收钴。取滤液分析,计算钼的浸取率。滤液用硫酸中和,调pH=6~7,过滤除去氢氧化铝沉淀;滤液加热后冷却析出硫酸钠晶体,抽滤,将溶液pH调至9,再加热、冷却结晶可得到钼酸钠^[4-5]。

1.3 分析方法

EDTA容量法测定钼的含量,分光光度计测定钼酸钠的纯度。

2 试验结果与讨论

2.1 废催化剂的颗粒度的影响

废催化剂颗粒大小对钼的浸出率有一定的影响,粒度越细,焙烧时钼与碳酸钠粉末反应越充分,转化成可溶性钼酸钠的反应越完全,钼的浸取率越高。焙烧温度为750℃、焙烧时间为2h时,钼的浸取率随废催化剂粒径变化实验结果见表1。从表1的实验结果可知,当废催化剂颗粒度 $\leq 122\ \mu\text{m}$ 时,钼的浸取率可达到93%以上;颗粒度 $\leq 122\ \mu\text{m}$ 后,钼的浸取率变化不大。未经粉碎的废催化剂(粒径3.0~5.0mm),钼的浸取率仅为53%左右。本实验选废催化剂颗粒度为 $\leq 122\ \mu\text{m}$ 。

表1 废催化剂的粒径对钼浸取率的影响

粒径/ μm	钼浸取率/%	粒径/ μm	钼浸取率/%
未破碎	53.6	≤ 150	91.8
≤ 710	61.5	≤ 122	93.3
≤ 415	71.0	≤ 112	93.7
≤ 291	77.8	≤ 100	94.0
≤ 180	84.5		

2.2 焙烧温度对钼浸取率的影响

试验表明:焙烧过程中对钼浸取率最主要的影响因素是焙烧温度,其次是废催化剂的颗粒度和焙烧时间。经过预处理破碎至 $\leq 122\ \mu\text{m}$ 的废催化剂,焙烧时间为2h,其它浸取条件不变的情况下,从400℃升至900℃进行焙烧实验,焙烧温度对钼的浸取率的影响如图1所示。由图1可知,焙烧温度对钼的浸取率有很大的影响,随着温度的升高,废催

化剂中的钼与碳酸钠作用而逐渐转变成水溶性钼酸钠,钼的浸取率随之增加,当温度继续升高超过750℃时,钼的浸取率变化不大。故适宜的焙烧温度为700~750℃。

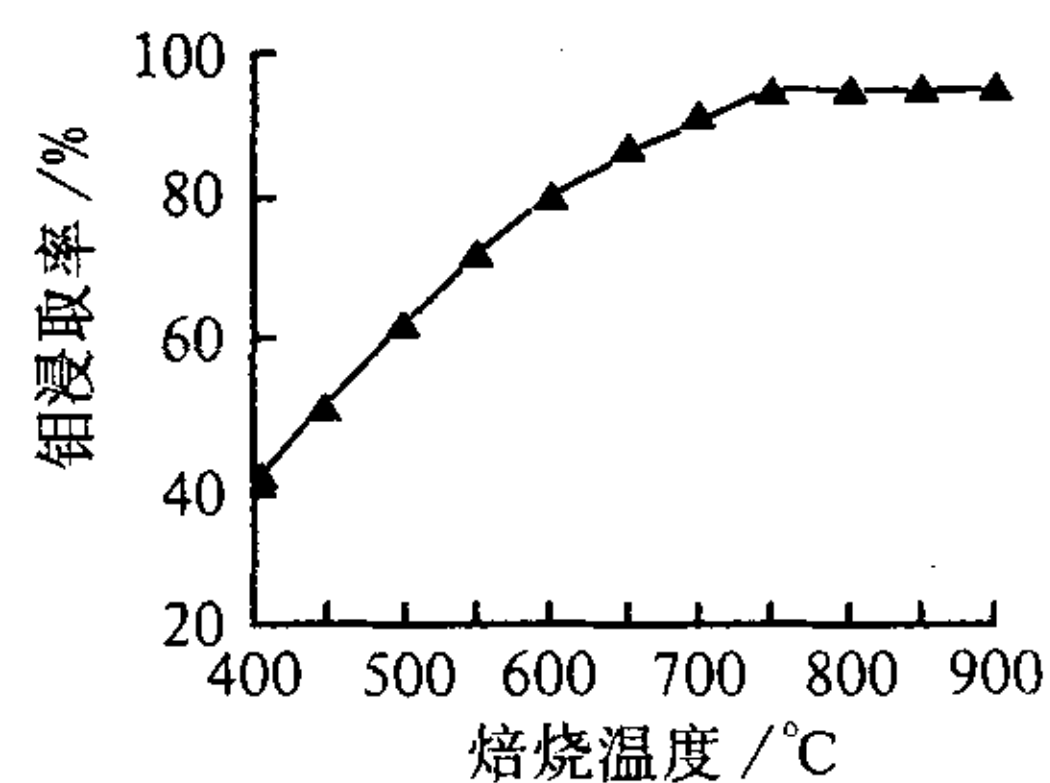


图1 钼浸取率与焙烧温度的关系

2.3 浸取温度对钼浸取率的影响

将 $\leq 122\ \mu\text{m}$ 的废催化剂在固定的条件下焙烧后,用水进行浸取实验,浸取温度对钼的浸出率有显著的影响,其实验结果见图2。从图2可知,随着浸取温度的升高,钼的浸取率也逐渐升高,当温度达到70~80℃时,钼的浸取率平均达到94%,继续升高温度,钼的浸取率增加幅度不大。因此浸取温度控制在75℃左右。

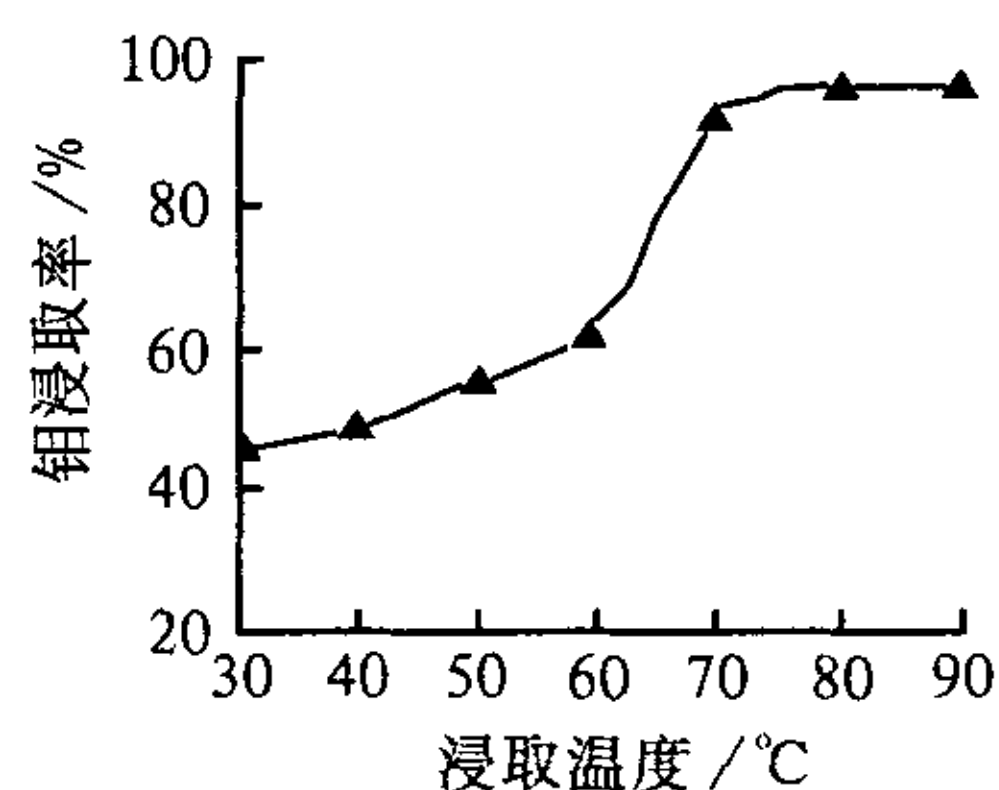


图2 钼浸取率与浸取温度的关系

2.4 浸取时间对钼浸取率的影响

对于液固相反应,浸取时间对浸取率有一定的影响,在焙烧温度为750℃,焙烧时间为2h,催化剂的颗粒度为 $\leq 122\ \mu\text{m}$ 的条件下,浸取温度为75℃时,浸取时间对钼的浸出率的影响结果见图3。从图3可知,随着浸取时间的增加,钼浸取率升高,当浸取时间超过4h后,钼浸取率随着时间的延长变化比较缓慢,故选4h较合适。

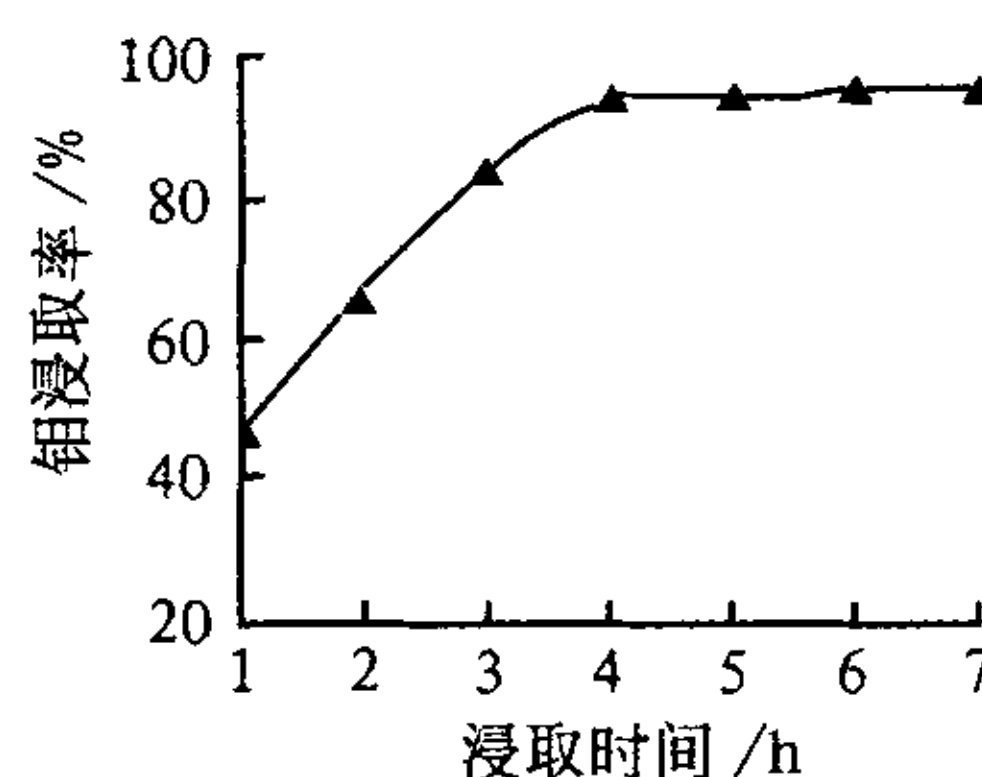


图3 钼浸取率与浸取时间的关系

2.5 液固比影响

浸取的液固比是指浸取液对溶块的质量比,对于固液相反应,液固比对浸出率的影响很显著,在其它条件一定的情况下,液固比增大有利于液固相浸取反应,从而使浸取率增大。但液固比过大,单位体积设备生产能力下降,能耗增加。在其它条件固定时,液固比对钼浸取率影响的实验结果见表2。从表2可知,随着液固比增大钼浸取率随之增大,当达到6:1后,增大的幅度不是很大,因此液固比选取6:1左右较为合适。

表2 液固比对钼浸出率的影响

液固比	浸出率/%	液固比	浸出率/%
1:1	48.7	6:1	93.5
2:1	76.6	8:1	94.1
4:1	86.4	10:1	94.4

3 结论

1)用 Na_2CO_3 焙烧—水浸取法,从废催化剂中回收钼的工艺过程简单可行,钼的浸取率高。

2)实验表明:最佳工艺条件为废催化剂颗粒度

$\leq 120 \mu\text{m}$ 、焙烧温度 750°C 、焙烧时间2 h、浸取温度 75°C 、浸取时间4 h、液固质量比6:1。在此条件下,钼的浸取率达到93%以上,产品钼酸钠的纯度高。此工艺克服了现行工艺中存在的钼浸取率低、工艺过程复杂等问题,使生产周期大大缩短,生产效率得以提高,有较好的开发利用价值。

参考文献:

- [1] 刘锦,蔡永红,任知忠. 碱熔法回收废催化剂中的钴、钼和铝[J]. 化工环保,2004,24(2):134-137
- [2] 汪夏燕. 废触媒回收钴生产氧化钴工艺的研究[J]. 无机盐工业,1998,30(5):33-34
- [3] 孙锦宜,刘惠青. 废催化剂回收利用[M]. 北京:化学工业出版社,2001.5
- [4] 刘公召,隋智勇. 从失活的 $\text{Mo-Ni/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中提取钼的研究[J]. 矿业工程,2001,21(4):55-57
- [5] 李建军,李小云,刘润静. 废钴钼低变催化剂中回收钴的一种新工艺[J]. 矿产综合利用,2001(1):41-43

收稿日期:2005-08-28

作者简介:李国斌(1968—),男,湖南科技大学化学化工学院高级实验师,硕士研究生,已在公开刊物上发表论文13篇。

联系方式:0732-8290045

用废催化剂制备聚硅硫酸铝絮凝剂的方法

本发明涉及一种利用重油催化废催化剂制备无机高分子化合物聚硅硫酸铝絮凝剂的方法,其特征是用质量分数3%的硫酸在酸与废催化剂液固质量比为5~15:1,反应温度为 $80\sim 100^\circ\text{C}$,反应时间为1~2 h,直接酸溶重油废催化剂,然后用所剩的渣与质量分数5%~20%的氢氧化钠在碱与渣液固质量比为10:1,反应温度为 $80\sim 100^\circ\text{C}$,反应时间为1~2 h,制取硅酸盐,最后将铝盐与硅酸盐聚合制得液态聚硅硫酸铝,本发明为工业废渣综合利用提供了一条可行途径,同时为絮凝剂生产提供了原料廉价的工艺路线,用该絮凝剂处理各类废水,其 COD_{Cr} 去除率达到了37%~67%,浊度去除率达到了80%以上,治理效果非常显著,达到了治理目的。 CN,1704350

一种纳米二氧化硅微粒制备方法

本发明提供了一种可在有机介质中分散的纳米二氧化硅微粒制备方法,包括硅酸钠在反应介质中于碱性条件下水解步骤和有机硅化合物修饰水解生成的纳米二氧化硅反应步骤,有机硅化合物在所制备的纳米二氧化硅微粒中所占的质量百分比为5%~80%。制成的纳米二氧化硅具有较强的憎水亲油性,颗粒尺寸达10~100 nm,可降低与非极性介质间的表面张力,易于在非极性溶剂中分散。 CN,1704452

纳米级气相二氧化硅合成装置

本实用新型提供一种纳米级气相二氧化硅合成装置,包括由带有进料口的蜗壳旋转混合器及与此连接的高速射流混合器组成的混合器,与高速射流混合器连接并设置有点火器的合成室,与合成室下端连接的扁形冷却器。该设备合成效率高,合成时间不超过3秒,且能连续生产,生成的纳米二氧化硅不需用沸腾床筛选,经真空脱酸后即达合格产品,平均粒度16~20 nm,比表面 $258 \text{ m}^2/\text{g}$,pH 3.8,二氧化硅质量分数99.8%。其产品主要用于橡胶、塑料、涂料、粘线剂、密封胶、化妆品、医药、电子及航空航天等领域。 CN,2741959

一种以磷矿石为原料生产工业级磷酸的方法

本发明涉及一种以磷矿石为原料生产工业级磷酸的方法,属磷的化合物技术领域。它是将磷矿石破碎、球磨并过筛,再经稀磷酸和浓硫酸分解后过滤,滤液泵入密封的工程塑料反应器中,在搅拌下通入硫化氢使其与各种金属离子充分反应;经过滤除去各种金属硫化物沉淀;滤液泵入另一个带搅拌的反应器中,在搅拌下加入硅酸钠和磷酸钙,反应后经过滤;滤液经活性炭脱色后再过滤;滤液经蒸发浓缩即得工业级磷酸。本发明方法耗能少,污染少,成本低,生产企业效益好。 CN,1699148