

从废催化剂回收钨、钼、钴、铝的研究进展评述

张文朴

(北京师范大学,北京 100875)

摘要:评述了我国从废催化剂回收钨、钼、钴、铝的某些研究新进展,并提出多篇文献供参考。

关键词:废催化剂;钨;钼;钴;铝;综合利用

中图分类号:X78 文献标识码:A 文章编号:1008-9500(2005)11-0033-03

Review of Research Progress on Reclaiming Tungsten, Molybdenum, Cobalt and Aluminium from Spent Catalyst in China

Zhang Wenpu

(Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: Some new research progress on reclaiming tungsten, molybdenum, cobalt and aluminium from spent catalyst in China were reviewed and some references were recommended.

Keywords: spent catalyst; tungsten; molybdenum; cobalt; aluminium; comprehensive utilization

0 前言^[1-6]

随着我国工业经济的快速增长,矿产资源的消费需求迅速增加,其增速远远高于国民经济的发展速度,主要矿产的储、产、消矛盾日益突出。另一方面,粗放式生产开发又在极大地浪费资源,同时使环境污染加剧,生态破坏严重。例如,1999年有色金属的平均采选冶综合回收率仅为60.04%,比发达国家低10~15个百分点。面对这种形势,为了全面提高矿产资源对我国工业化发展的保障程度,在充分利用国外资源,实现矿产资源全球配置的同时,我国矿业资源利用方式要实现开发一次资源为主,向一次自然资源、二次再生资源、新型和替代资源开发利用并重的方向转变。

我国钨矿资源居世界之首,2003年末钨(WO₃)储量为140.47万t。根据美国矿物局资料,1994年中国钨储量占世界钨储量的44.3%,到2001年已下降为35.5%。此外,我国钨矿石品位不高,富矿(WO₃含量>1%)或稍好的(WO₃含量0.5%~1%)仅占总储量的1/5。目前主要开采的易选矿(黑钨矿)储量仅占总储量的27.2%,占总储

量70%以上的白钨矿品位较低、复杂共生,选冶难度较大。据中国钨业协会调查,2000年我国钨矿采选总回收率只有43.5%,钨资源的利用存在极大浪费。我国对钨二次资源(废钨)的利用率也相当低,只占钨供应量的10%,世界先进国家这一数字都在30%以上,且国内利用的废钨合金、废硬质合金有2/3以上是从国外进口。据估计,若将废钨的利用率提高到20%,每年就可少消耗我国1.4万吨钨储量。

我国钼资源丰富,已探明的钼金属储量840万t,居世界第二位,钼产品产量居世界第三位,占世界钼总产量的24%~25%。但我国钼业在取得辉煌业绩的同时,也出现开采秩序混乱、回收率低等问题。专家们指出:“中国钼资源虽然丰富,但不能没有危机感。矿产资源为不可再生资源,总有枯竭的一天,中国最老、最大的钼矿山杨矿就是先例。”^[3]

近些年来,我国钼业日益重视一次资源的综合利用和二次资源利用的研发,对从含钼废催化剂回收钼等有色金属的研发尤为关注。但是与国外相比,我国利用钼二次资源的水平尚有较大差

收稿日期:2005-08-11

作者简介:张文朴(1933-),男,教授,中国钨业协会顾问,主要从事钨、钼精细化工及钨、钼废催化剂的回收等方面的教学与研究。

距。例如,美国回收钼的总量为钼总供应量的 30%,1995 年从废催化剂回收钼高达 3 800 t。1988 年以来,西方国家从石油废催化剂回收的钼每年超过 2 400 t。在国内,化肥生产企业和石化企业使用的一些催化剂(如加氢脱硫催化剂)不仅含钼,而且含有我国资源不足的钴,仅 1997 年氮肥厂消耗的钴钼催化剂就达 6 kt,每年各种催化剂的报废量相当可观。国家环保总局已将废催化剂列入危险固体废弃物名录。随意排放废催化剂不仅损失多种有价金属,浪费宝贵资源,更会对环境造成严重污染。

本文拟扼要介绍近几年来我国在废催化剂回收钼钨等有价金属研发上的某些进展,供参考指正。

1 利用废催化剂制钨酸^[7]

钨酸是生产金属钨、含钨催化剂等多种化学品的原料。近年我国专家秦玉楠研制成功一种用含钨废催化剂制取钨酸的新工艺。该工艺过程可分为以下几个主要步骤:

首先,将废催化剂经焙烧使其中的二硫化钨氧化成三氧化钨。焙烧前先在 600~650 °C 下除去水分、有机杂质和积炭,而后在 700~750 °C 下焙烧 8 h。焙烧后的废催化剂含 $WO_3 + WS_2$ 的总量 $\geq 90\%$ 。将其自然冷却并经粉碎后,再跟氢氧化铵溶液作用生成钨酸铵。将所得料液于 56~65 °C 下保温沉降(10 h 以上),使其中硅、铁、砷、磷、氟等难溶物沉淀除去,得钨酸铵溶液。

第二步是制备仲钨酸铵。为保证钨酸制品的纯度,要将钨酸铵溶液用蒸发或(无机酸)中和法除去其中的游离氨,使 pH 下降至 6.2~6.8,令溶解度较小的仲钨酸铵结晶析出。

第三步是用仲钨酸铵制备钨酸。为此采用酸解法,即用比理论量多 5%~10% 的硝酸,于煮沸的条件下使仲钨酸铵分解,经过滤、干燥获得钨酸产品。

2 从废催化剂回收钼、钴、铝^[6,8]

石油工业加氢脱硫用过的废钴钼催化剂($Mo-Co/Al_2O_3$)主要含有(%):钴 1.02、钼 4.92、铝 28.14。考虑到三氧化钼是难溶于水的酸性氧化物,而某些钼的含氧酸盐(典型的是钼酸钠和钼酸铵)可溶于水,因此常将废钴钼催化剂与纯碱

混合经熔融焙烧,使其中的钼转化为钼酸钠,水浸后,进一步经分离、沉淀等步骤,则可回收得到钼、钴、铝,三者的回收率可分别达到 96%、93%、86%。

刘锦等报道采用碱焙烧法从催化剂回收钼、钴、铝的实验研究取得结果。其工艺过程为:将废钴钼催化剂和纯碱按 1:1.8(质量比)混合,于 900 °C 下焙烧 2 h,而后用 2 倍于熔块的沸水浸取,将浸取物经过滤、分离则得含偏钼酸盐与钼酸盐的滤液和含钴、铁的黑渣。用稀硫酸将滤液中和(pH 6~7),可使氢氧化铝析出回收。然后,再将滤液加热浓缩,使硫酸钠晶体析出。将剩余的滤液继续浓缩则得到钼酸钠结晶。用稀硫酸浸煮黑渣,可使钴和铁都进入溶液,用碱调 pH 至 4~5,滤液中的铁呈氢氧化铁沉淀除去。继续用碱调 pH 至 9,则有氢氧化钴沉淀形成,将其分离并加热处理则得氧化钴。

实验结果表明:用该工艺回收钼、钴、铝,金属回收率可达 95% 以上,回收产品纯度高于 97%。可见,这是一种从废催化剂回收钼、钴等有价金属较好的工业方法。

3 用酸浸法从废催化剂回收有价金属^[9]

最近,杨万军等认为:从废催化剂回收钼及其它有价金属,关键是提高其浸出率。根据钼及其它有价金属在盐酸介质中能形成可溶性复盐的原理,他们突破传统工艺,采用酸浸法从废催化剂回收有价金属钼,所用废催化剂含(%):钼 20.73、铋 1.69、磷 2.10、镁 < 3。该酸浸工艺的主要步骤如下:

用盐酸浸取废催化剂→用氨水中和酸浸液使钼呈钼酸析出→用氢氧化钠碱浸钼酸得钼酸钠溶液→在不同 pH 下沉淀净化除去 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 等杂质→将净化后的溶液蒸发析出钼酸钠结晶→烘干→钼酸钠产品。

在此项研究中,同时对传统方法碳酸钠碱熔、氢氧化钠碱浸及氨水浸法进行了平行对比实验。研究结果说明:这些传统工艺的钼浸出率(%)分别是:81.5、94.6、72.2;而新的酸浸法,钼的浸出率高达 98.5%,钼金属总收率达 97.5%。除钼的浸出率和金属总回收率高外,其显著特点是还省去了焙烧工序或高压设备,使生产工艺和设备简化,产品成本降低,而且产品质量稳定。

4 用等离子炉处理废催化剂回收有价金属^[5]

新兴的等离子技术具有温度高、热流密度大、气氛可控的特点,已用于提取冶金。近年,我国专家朱兆鹏等用等离子炉高温热源提高碳的还原能力,熔炼含钼废催化剂,回收有价金属的研究取得进展。

该项研究使用的废加氢脱硫催化剂含(%):钴 1.743、镍 3.09、钼 4.7、钒 12.6、硫 11.2、碳 11.6、铁 0.4。废催化剂入炉前先脱除含量达 30%~35%的油和水,使其挥发分<1%。用焦炭作还原剂,铁鳞和石灰石作造渣剂。实验结果说明:该废催化剂经等离子炉熔炼,可顺利排出铁渣,所得富集合金的金属含量在 70%左右,其主要成分含量(%):钴 5~7、镍 9~11、钼 15~18、钒 30~35、铁 10~15。合金的平均回收率达 93%。预计当生产规模为日处理废催化剂 4.8~5 t 时,处理每吨废催化剂的耗电量 $\leq 3\ 000\ \text{kW}\cdot\text{h}$ 。

该法由于熔炼富集的合金金属品位高,可大为减少进一步分离各种金属的负荷,有望成为从废催化剂回收有价金属的一项先进技术。

5 结束语^[9-12]

上世纪由于科学技术飞速发展,社会空前繁荣,人们发现这在很大程度上是以牺牲自然资源与生态环境为代价。当今必须在合理综合利用资源,大力节约自然资源,保护生态环境的前提下,不断发展国民经济,使社会持续繁荣。

自上世纪起迅速发展的化工和石油业生产中几乎有 80%的化学反应都要用催化剂,发达国家国民经济总产值的 20%~30%直接来自催化剂的应用。每年仅含钼废催化剂就有几千吨从装置中卸下,因此废催化剂中有价金属的回收利用倍受人们的关注。

目前国内对废钴钼催化剂的回收研究较多,已有多种处理这种废催化剂的工艺(如高温高压碱浸、酸浸、等离子熔炼),目前多用碱焙烧法。废催化剂经处理后各种元素的分离与净化也是回收工艺研究的重点。例如,对化学共性较多的钼和钒的分离已有研究报道(详见文献[11])。由于废催化剂的类型、品种不同,元素组成及其价态各异,所以回收工艺的确定要经过具体分析研究。较好的回收工艺显然应是有价成分的回收率

高,各有价成分都要尽量回收利用,回收产品质量稳定,成本低,而且环境效益好,能达到绿色生产要求。

目前,我国废催化剂中有价金属的回收利用亟待进一步加强研发。最近钨业界人士呼吁:要加强废钨的利用,建立国内完善的废钨回收体制,钨制品使用企业建立废钨的回收制度,成立国内废钨回收的专门公司。这种理念不仅对钨,对钼等有价金属的回收都适用。回收企业与研发单位应携手合作,共同为落实科学发展观,促进废催化剂回收利用事业和矿产资源循环经济的发展而努力。

参 考 文 献

- 1 陈传红,等.中国金属矿产与油气战略资源科技发展策略[M].北京:中国农业科技出版社,2003
- 2 孔昭庆.钨价回归与资源危机[J].中国钨业,2005,20(3):1~5
- 3 陈国兴.整合中国钼工业,在 WTO 规则下取得最佳经济效益[J].中国钼业,2003,27(2):11~14
- 4 马宝平.中国钼工业发展报告[J].中国钼业,2004(2):3~6
- 5 朱兆鹏,杨夫清,等.用等离子炉处理含钼废催化剂回收有价金属的研究[J].中国钼业,2003,27(3):14~16
- 6 刘 锦,等.碱熔法回收废催化剂中的钴、钼、铝[J].化工环保,2004,24(2):134~137
- 7 秦玉楠.利用含钨废催化剂生产钨酸的工业实践[J].中国钼业,2003,27(2):29~31
- 8 秦玉楠.废催化剂综合回收有价金属新工艺[J].中国钼业,2004,28(2):36~38
- 9 杨万军,杨晓美,等.从含钼废催化剂中回收有价金属的探讨与实践[J].中国钼业,2005,29(1):35~38
- 10 张文朴.含钼工业催化剂的研究进展[J].中国钼业,1999,23(6):7~9
- 11 施友富,王海北.废催化剂中钼和钒的分离[J].中国钼业,2004,28(2):39~41
- 12 祝修盛.2005 年钨矿产开发及矿产品供需形势分析与对策[J].中国钨业,2005,20(3):6~10

(责任编辑/荆小旦)