

失活硫酸催化剂两步法选择性 清洁提钒研究

贾美丽^{1,2}, 杜浩², 张懿², 王少娜^{2*}, 李兰杰³, 祁健⁴, 周冰晶⁴, 赵备备⁴

(1. 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110004; 2. 中国科学院过程工程研究所, 战略金属资源绿色循环利用国家工程研究中心, 北京 100190; 3. 河北河钢材料技术研究院有限公司, 河北 承德 067102; 4. 承德钒钛新材料有限公司, 河北 承德 067102)

摘要:针对失活硫酸催化剂直接酸浸、碱浸工艺选择性差, 后续分离代价高、介质难回用的问题, 使用两步法选择性提钒新工艺, 利用钾、硫的强水溶性特点, 研究了水洗温度、pH 值对钾、硫浸出的影响, 发现在温度 40~60 °C、pH 值 3~5 水洗条件下, 钾、硫的浸出率分别达到 80%、96% 以上, 而钒的损失率控制在 10% 以内, 实现了钒与钾、硫的选择性分离; 第二步利用钒、硅在碱介质中的溶出特性, 研究了碱浸温度、时间、液固比及碱液浓度对提钒效果的影响, 发现采用 5% NaOH 溶液在 80 °C、L/S=5 条件下反应 30 min 可实现失活硫酸催化剂中钒 95% 以上的浸出, 而硅基本不浸出, 实现了钒、硅的选择性分离。含钒浸出液可经钙化-铵化工艺制备得到偏钒酸铵产品, NaOH 介质返回提钒阶段循环使用, 介质封闭。

关键词:失活硫酸催化剂; 提钒; 碱浸; 偏钒酸铵

中图分类号: TF841.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)05-0009-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.05.002

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Research on the vanadium extraction from deactivated sulfuric acid catalyst featured with two-step and selectively

Jia Meili^{1,2}, Du Hao², Zhang Yi², Wang Shaona^{2*}, Li Lanjie³, Qi Jian⁴, Zhou Bingjing⁴, Zhao Beibei⁴

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, Liaoning, China; 2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, National Engineering Research Center of Green Recycling for Strategic Metal Resources, Beijing 100190, China; 3. Hebei He Steel Material Technology Research Institute Co., Ltd., Chengde 067102, Hebei, China; 4. Chengde Vanadium Titanium New Material Co., Ltd., Chengde 067102, Hebei, China)

Abstract: Based on the limited selectivity exhibited by current direct acid leaching and alkaline leaching processes for deactivated sulfuric acid catalysts, resulting in costly subsequent separation and challenging medium reuse, a new two-step process for selective extraction of vanadium was adopted. Using the strong water solubility of potassium and sulfur, the influence of washing temperature and pH value on leaching of potassium and sulfur was studied. It was found that potassium and sulfur can be removed more than 80% and 96% respectively by water washing under the condition of temperature 40~60 °C and pH 3~5, while the loss rate of vanadium was controlled within 10%. Thus, the selective separation of

收稿日期: 2024-06-21

基金项目: 河北省科技重大专项项目(23293801Z)。

作者简介: 贾美丽, 1991 年出生, 女, 山西吕梁人, 博士, 研究方向为含钒废催化剂中钒的提取, E-mail: 18216405130@163.com; * 通讯作者: 王少娜, 1979 年出生, 女, 山西长治人, 博士, 副研究员, 研究方向为含钒资源高效清洁利用, E-mail: shnwang@ipe.ac.cn。

vanadium from potassium and sulfur was realized. In the second step, based on the leaching characteristics of vanadium and silicon in an alkali medium, the effects of leaching temperature, time, liquid-solid ratio and alkali concentration on vanadium extraction were studied. It was found that after reaction with 5% NaOH solution at 80 °C and L/S = 5 for 30 min, more than 95% vanadium was deactivated from the sulfuric acid catalyst, while the silicon leaching rate kept almost zero. The vanadium-containing leaching solution can be handled by calcification and ammonium process to obtain ammonium metavanadate products. The NaOH solution can be recycled to vanadium extraction step and wastewater zero emission was achieved.

Key words: deactivated sulfuric acid catalyst, extraction of vanadium, alkaline leaching, ammonium metavanadate

0 引言

钒是重要的战略金属,广泛应用于高端钢铁、合金材料、化工、液流电池等领域^[1-3]。失活硫酸催化剂是重要的含钒二次资源,我国每年生产硫酸过程中产生的失活硫酸催化剂约 0.8~1 万 t,占据了含钒废催化剂三分之一的市场^[4],其中钒含量约为 5%~10%(以 V_2O_5 计),钒、硅、硫、钾多种元素共存,赋存状态复杂。基于失活硫酸催化剂中钒均为高价钒特性,目前已初步形成了以直接酸浸/碱浸为代表的提钒工艺,钒的回收率可达 90% 以上。Erust 等人^[5]以 0.5 mol/L 的草酸、0.1 mol/L 的柠檬酸和 0.8 mol/L 的硫酸为浸出剂,50~80 °C 的反应温度下,在废硫酸催化剂中加入过氧化氢 (H_2O_2) 反应 120 min,分别浸出了 68%、95% 和 93% 的钒;Khorfan 等人^[6]使用 2.8 mol/L 的硫酸,在 100 °C 下对废硫酸催化剂浸出 60 min,浸出 97% 的钒;Wahoud 等^[7]用 2.5 mol/L 的硫酸在 90 °C 下浸出 90 min,钒的浸出率为 90%。但硫酸、柠檬酸、酒石酸、草酸等介质浸出时选择性差,导致催化剂中 V、Si、K、Na、As、Ni、Fe 等元素同时进入浸出液,后续分离代价大^[4]。碱性溶液可以有效溶解五价钒,通过控制碱浓度,使 Si、Ni、Fe 等杂质留在渣中,如赵备备等人^[8]使用 Na_2CO_3 直接浸出失活硫酸催化剂,在 12% Na_2CO_3 , 90 °C, L/S = 10/1 条件下钒的浸出率达到 80% 以上,铁几乎未浸出;Mousa 等人^[9]使用 4 mol/L 的氢氧化钠,在 100 °C 条件下浸出 5 h,从废硫酸催化剂中浸出 99% 的钒;Mazurek 等人^[10]报道,使用 2 mol/L 氢氧化钾在 40 °C 下浸出 4 h,从废硫酸催化剂中回收了 87% 的钒。但由于失活硫酸催化剂中含有大量硫、钾,且为酸性物质,直接碱浸不仅消耗大量的碱,而且浸出液中含硫、钾高,提钒后的碱浸废液难以回用。笔者提出了一种失活硫

酸催化剂先水洗脱硫钾、后清洁提钒的两步法选择性提钒新工艺,可实现废催化剂中钒与硫、钾、硅的选择性提取分离,碱介质闭路循环。

1 试验部分

1.1 试验原料和仪器

试验所用失活硫酸催化剂如图 1 所示,其外形为空心梅花状。对失活硫酸催化剂的 XRD 物相分析结果如图 2 所示,结合文献 [11] 对失活硫酸催化剂的研究可知,废催化剂载体为 SiO_2 ,钒以高价态形式存在,钾、硫主要以水溶性硫酸钾 (K_2SO_4) 和焦硫酸钾 ($K_2S_2O_7$) 形式存在。



图 1 失活硫酸催化剂样品外观形貌
Fig. 1 Sample appearance of deactivated sulfuric acid catalyst

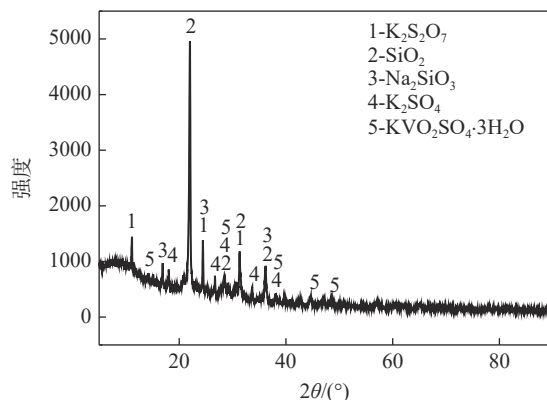


图 2 失活硫酸催化剂 XRD 分析结果
Fig. 2 XRD result of deactivated sulfuric acid catalyst

失活硫酸催化剂的 ICP-OES 成分分析结果如表 1 所示。从表 1 可知, 失活硫酸催化剂中 Si、K 和 S 的含量较高。其中 SiO_2 含量达 53.04%; SO_3

次之, 含量为 19.92%; K_2O 含量超过 10%, 为 11.73%; Na_2O 和 V_2O_5 含量分别为 5.31% 和 5.23%, 另含少量的 Al、Ca、Fe 等元素。

表 1 失活硫酸催化剂成分分析结果
Table 1 Result of ICP analysis of deactivated sulfuric acid catalyst

Na_2O	SiO_2	V_2O_5	K_2O	MgO	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	P_2O_5	As_2O_3	SO_3
5.31	53.04	5.23	11.73	0.17	0.20	0.10	1.21	1.62	1.45	0.02	19.92

进一步对失活硫酸催化剂中的钒进行价态分析, XPS 分析结果如图 3 所示。由图 3 可知, 失活硫酸催化剂中钒都以五价形式存在, 无其他价态, 说明失活硫酸催化剂中的钒为易浸出的高价钒, 无需氧化即可通过酸/碱直接浸出进入溶液。

采用玻璃反应釜对失活硫酸催化剂进行搅拌水洗及提钒反应; 用真空抽滤泵进行液固分离; 采用电感耦合等离子体发射光谱法 (Avio 200 Max ICP-OES) 分析溶液中的各成分浓度; 采用 X 射线衍射仪 (PANalytical B. V.) 对最终得到的偏钒酸铵晶体进行了表征; 采用扫描电镜 (JSM-7 610F) 进行了表面形貌分析。

1.2 废催化剂两步法选择性提钒工艺设计

通过对水洗脱硫、钾, 水洗后废催化剂碱浸提钒及后续钒酸钠钙化, 钒酸钙碳化铵化以及偏钒酸铵结晶的研究, 形成以水洗脱硫钾-碱浸提钒为特点

的两步法清洁提钒工艺, 工艺流程如图 4 所示。该工艺可实现钒与硫、钾、硅的选择性分离, 且全过程水洗液、碱介质、铵介质可实现闭路循环, 无高盐氨氮废水排放, 清洁环保。

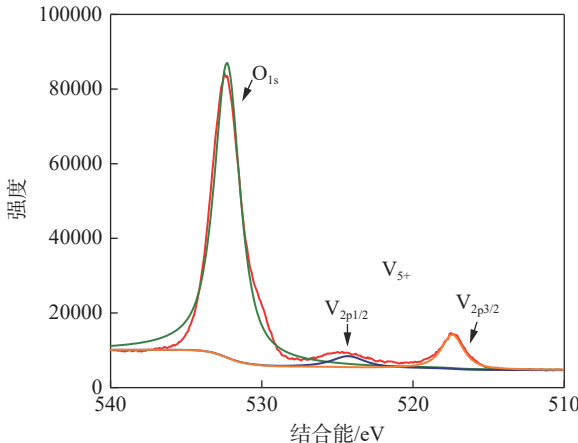


图 3 失活硫酸催化剂 XPS 分析
Fig. 3 XPS spectrum of deactivated sulfuric acid catalyst

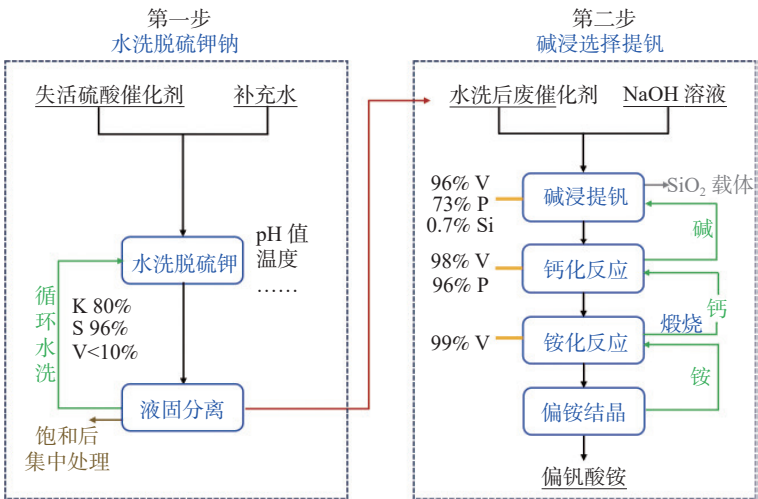


图 4 失活硫酸催化剂两步法清洁提钒工艺设计
Fig. 4 Design of vanadium extraction process by two-stage cleaning with deactivated sulfuric acid catalyst

1.3 试验方法

将失活硫酸催化剂按一定液固比加入水中, 调节溶液的 pH 值至设定值(用硫酸、NaOH 溶液进行

调节), 将调整好 pH 值的溶液置于玻璃反应釜中, 在设定温度下反应 1 h 后液固分离, 取一定质量水洗后的废催化剂加入相同体积不同浓度的 Na-

OH 溶液中,一定温度下搅拌反应一定时间后,液固分离,得到碱浸液和尾渣;向碱浸液中加入氧化钙反应后,液固分离得到钒酸钙固体和钙化后溶液,将钙化后溶液返回碱浸工序循环利用,钒酸钙加入 NH_4HCO_3 溶液中反应,钒铵化转型为偏钒酸铵溶液,再经降温结晶得到偏钒酸铵。

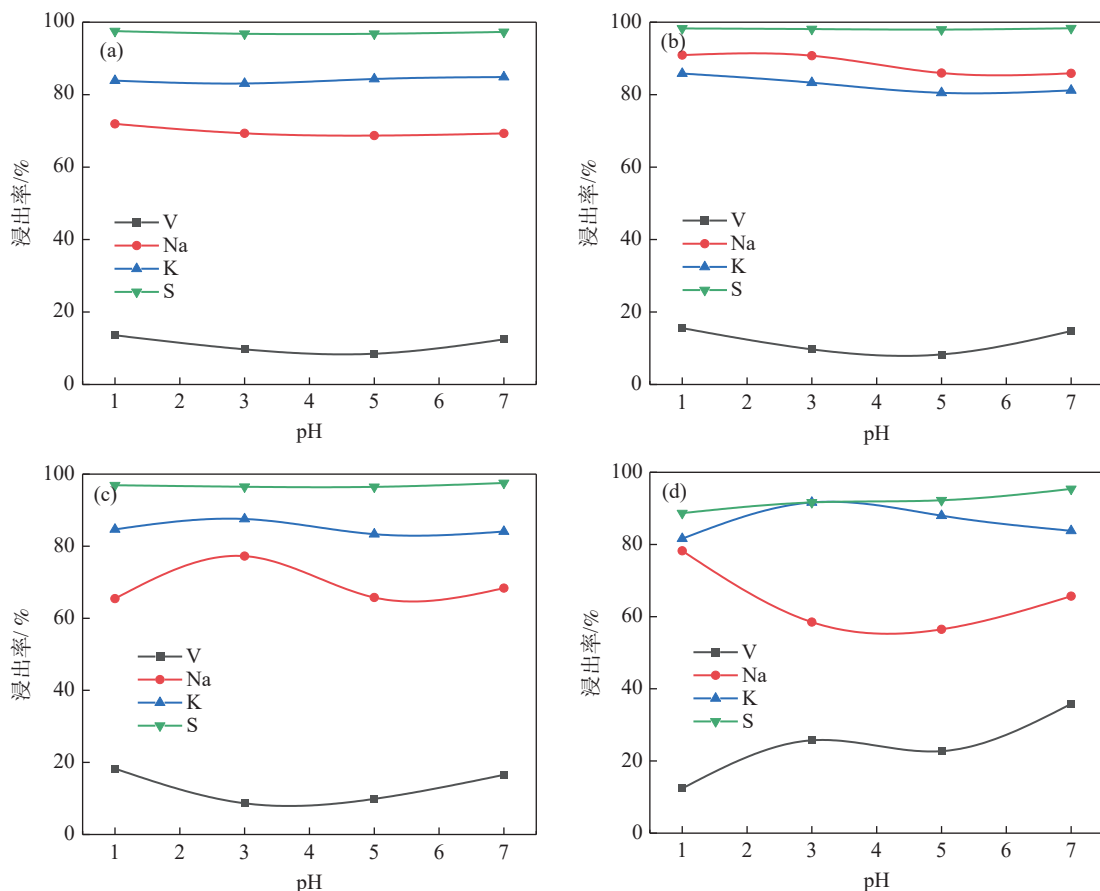
2 结果与讨论

2.1 pH 值及温度对失活硫酸催化剂水洗的影响

在液固比 4:1,水洗时间 30 min 条件下,考察了不同温度 (15 ~ 95 °C) 及 pH 值 (1 ~ 7) 对失活硫酸催化剂中 Na、K、S、V 浸出率的影响,结果如图 5 所示。

从图 5 可知,水洗工艺对 S、K 的脱除效果显著,在各温度、pH 值条件下,S 元素的浸出率均达到 85% 以上,40 °C 时 S 的浸出率接近 98%,脱硫效果较好;K 的浸出率在不同温度下呈现出不同的变化趋势,随着反应温度的升高,K 浸出率的变化趋势从先降后升逐渐转变为先升后降,尽管在 40 °C、pH

值为 5 时 K 的浸出率最小,但也达到 80%;失活硫酸催化剂中的 Na 同样以水溶性 Na_2SO_4 形式存在,使得水洗对 Na 也有一定脱除效果,在 40 °C 时其浸出率甚至超过 K,达到 85% 以上;在 40 ~ 60 °C 范围,随浸出溶液 pH 值升高,V 的浸出率呈现“两头高、中间低”的变化趋势,pH 值 3 ~ 5 时 V 的浸出率低于 10%。这是由于失活硫酸催化剂中的 S 主要是吸附在基体上的 SO_3 、 SO_2 以及和 V、Na、K 等形成的化合物,因此很容易进入水溶液,使溶液 pH 值降低^[12],当水洗液 pH 值为 1 ~ 2 时,钒以 VOSO_4 形态存在于水洗液中,由于钒的浸出率受 pH 值影响明显,且钒在酸溶液中的溶解度随 pH 值升高而降低,当 pH 值大于 3 后,进入溶液的钒会水解进入渣中,当 pH 值达到 5 以后,钒再次以 $\text{K}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ 形式溶解,而硫的浸出率受 pH 值的影响很小^[13]。在 pH 值 3 ~ 5 范围,经过水洗,渣中钾硫含量大幅减少,使得渣中钒品位相对提高。而高温条件下,五价钒在溶液中的溶解度变大,使得大量钒溶解进入溶液,造成钒与钾、硫混合(图 5(d))。



(a) 15 °C; (b) 40 °C; (c) 60 °C; (d) 95 °C

图 5 pH 对失活硫酸催化剂中元素浸出率的影响

Fig. 5 Effect of pH on leaching rate of elements from deactivated sulfuric acid catalyst

因此, 在合适的水温下, 通过加入 NaOH 来调节 pH 值, 使得 V 保留在渣中, 而绝大部分 S、K 进入溶液, 达到钒与硫钾分离的目的。综合温度及 pH 值对 Na、K、S、V 浸出率的影响, 选择水洗温度

40 ~ 60 ℃、pH 值 3 ~ 5 为失活硫酸催化剂脱硫钾优化条件, 此条件下 S 的浸出率为 96%, K 的浸出率约 80%, Na 的浸出率超过 65%, V 的损失率小于 10%, 获得的水洗液成分如表 2 所示。

表 2 最佳水洗条件下失活硫酸催化剂水洗液成分
Table 2 Composition of water lotion of deactivated sulfuric acid catalyst under optimal water washing condition

温度/℃	pH	含量/(g·L ⁻¹)										
		Na ₂ O	SiO ₂	V ₂ O ₅	K ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	S
40	3	11.56	<检测下限	0.70	22.00	0.50	0.42	<检测下限	0.31	1.92	0.07	17.03
	5	13.60	<检测下限	0.17	23.41	0.49	0.42	<检测下限	0.02	1.85	0.03	17.11
60	3	8.50	<检测下限	0.10	19.80	0.38	0.30	<检测下限	0.32	1.39	<检测下限	13.85
	5	8.54	<检测下限	0.24	19.25	0.36	0.30	<检测下限	<检测下限	1.05	0.02	13.55

从表 2 可以看出, 水洗液中主要成分是钠、钾、硫, 含少量的钒、铝、磷、镁、钙等。失活硫酸催化剂中 Si、Ti 基本没有被浸出。因此, 通过控制水洗条件可实现 Na、K、S 的预脱除, 有少部分 Al、P 可随着水洗进入溶液。

2.2 水洗后废催化剂 NaOH 溶液提钒研究

物相分析表明, 失活废催化剂中钒以五价存在, 可以在不添加氧化剂条件下实现其在碱液中的溶出。由于 NaOH 浸出工艺最大的限制因素是对 Si 的溶解, 因此, 首先研究了 NaOH 浓度对水洗后废催化剂中 V、Si 浸出的影响, 试验条件为: NaOH 浓度 3% ~ 40%, 液固比 5, 反应温度为 80 ℃, 反应时间 1 h, 试验结果如图 6 所示。

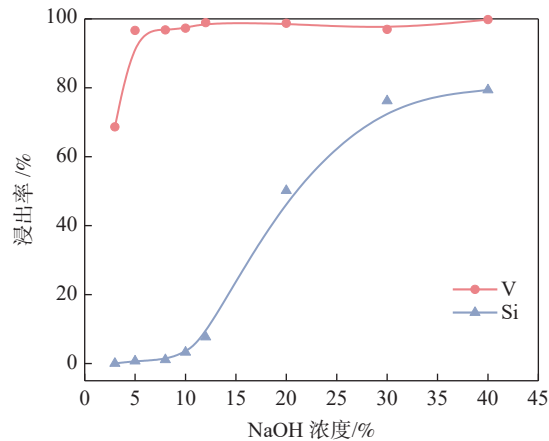


图 6 NaOH 浓度对失活硫酸催化剂主要元素浸出率影响
Fig. 6 The effect of NaOH concentration on the leaching rate of main elements in deactivated sulfuric acid catalyst

由图 6 可知, NaOH 溶液浓度为 3% 时, V 的浸出率为 68.64%, 由于在低碱浓度下反应所需碱量不足, 钒浸出率较低。当碱浓度达到 5% 后, V 的浸出率急剧升高至 96.6%, 随碱浓度继续升高, 钒浸出率呈平稳趋势。碱液浓度低于 10% 时, Si 的浸出率随碱浓度升高呈缓慢增大, 当 NaOH 浓度大于 10% 后,

水洗后废催化剂中的 Si 被大量浸出, 此时由于大量水玻璃相(硅酸钠)生成, 使浆料粘度升高, 过滤困难^[8]。因此, 可以选择在 NaOH 浓度 5% 进行钒的浸出。此条件下 V 的浸出率为 96.6%, Si 浸出率为 0.7%。

其次研究了浸出温度、时间及液固比对水洗后废催化剂中主要成分 V、Si、P、Al 浸出的影响, 试验条件为: NaOH 浓度 5%, 液固比 3 ~ 10, 反应温度为 40 ~ 100 ℃, 反应时间 10 ~ 90 min, 试验结果如图 7 所示。由图 7(a) 可知, 在氢氧化钠浓度 5%、浸出时间 1 h、浸出液固比 5:1 条件下, 各元素浸出率开始随反应温度上升而缓慢升高, 提高温度会加快水洗后废催化剂中金属盐和氧化物等与氢氧化钠的反应速度, 提高钒、铝、硅、磷的溶解度; 当温度升高至 80 ℃ 后, 硅的浸出率明显升高, 而磷和铝的浸出率开始下降, 这是由于高温促进水洗后废催化剂中石英载体的溶解, 大量溶解的 SiO₂ 与氢氧化钠溶液反应生成硅酸钠, 使得溶液的粘度变大, 从而增大了水洗后废催化剂中溶解扩散到碱溶液中的阻力, 使得钒、铝、磷的浸出率下降^[14-15]。因此, 浸出温度选择 80 ℃ 为宜。

将水洗后废催化剂与 5% 氢氧化钠溶液以不同的液固比打浆, 在浸出温度 80 ℃、浸出时间 60 min 条件下浸出, 从图 7(b) 结果可知, 液固比从 3:1 增大到 5:1 时, 钒浸出率从 74.85% 提高到 92.37%, 即液固比增大使钒浸出率显著提高, 铝和磷的浸出率同样大幅提升。因为液固比增大提高了浆料的流动性, 使得废催化剂的浸出更容易; 当液固比继续增大, 浸出率的升高变得缓慢, 此时浸出液中的氢氧化钠含量远高于水洗后废催化剂反应所需的理论用量, 使得钒、磷等元素的浸出比较充分, 浸出剂氢氧化钠大量过剩减弱了液固比的影响, 由于浸出液固比增大同时会大量浪费水资源, 不利于工业应用^[14-15]。综合考虑, 选择液固比 5:1。

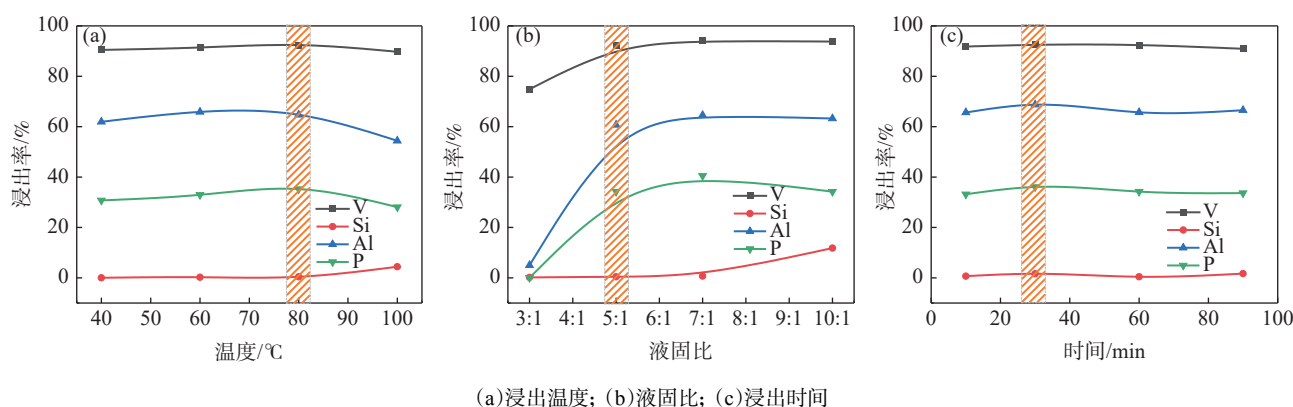


图7 NaOH 浸出失活硫酸催化剂工艺条件的选择

Fig. 7 Selection of process conditions for NaOH leaching of deactivated sulfuric acid catalyst

由图7(c)结果可知,时间对于浸出率影响不大,合适的浸出剂浓度和浸出级数可使钒的浸出率达90%以上,反应10 min大部分钒已反应进入溶液。选择30 min浸出时间保证反应彻底。

进一步验证了在优化条件下:NaOH浓度5%,液固比5,反应温度为80℃,反应时间30 min,NaOH溶液浸出提钒的稳定性,试验结果如图8所示。从图8可以看出,废催化剂碱浸提钒率均达到95%以上,效果稳定。

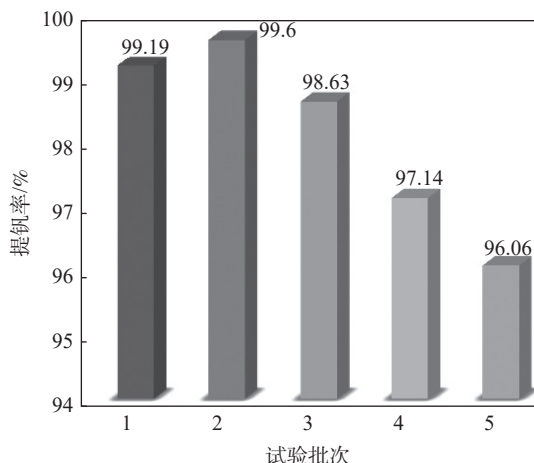


图8 不同批次碱浸提钒效果

Fig. 8 Vanadium extraction results from different batches of alkali leaching

2.3 NaOH 浸液中钒的转化提取

NaOH溶液浸出后,溶液中主要成分为V和少量的P、Al、Si,为了实现NaOH溶液中钒的清洁转化,根据前期研究,可采用钙化-铵化工艺^[16],反应方程见式(1)~(2),工艺如图9所示。钙化-铵化工艺原理为:

1) 钙化反应:向含钒碱浸液中加入CaO,钙与钒发生反应生成钒酸钙,液固分离后得到钒酸钙和

碱溶液,碱溶液可返回至碱浸提钒阶段循环使用。

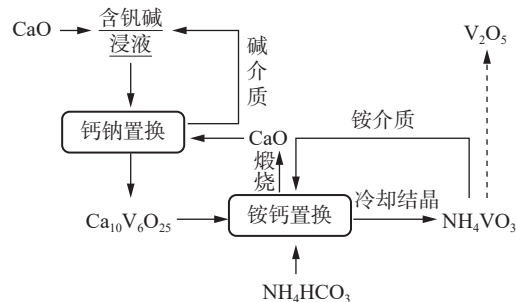


图9 NaOH 介质中钒产品转化路线

Fig. 9 Roadmap for conversion of vanadium products in NaOH medium

2) 铵化反应:将获得的钒酸钙与 NH_4HCO_3 溶液反应,利用 NH_4^+ 置换钒酸钙中的 Ca^{2+} ,使其形成 NH_4VO_3 进入液相,后续通过结晶分离的方式得到偏钒酸铵产品。

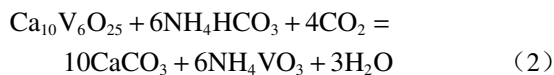
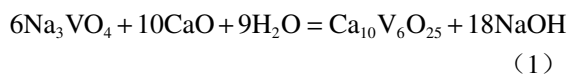


图10为含钒碱浸液中不同元素对应的钙化反应热力学结果。由图10可知,在温度考察范围内,V、P对应钠盐的钙化反应 $\Delta_r G^\theta$ 均小于零,表明其在热力学上均可行,Al的钙化反应的 $\Delta_r G^\theta$ 大于零,即铝酸钠不发生钙化反应。对比钙化反应的 $\Delta_r G^\theta$ 发现, $\Delta_r G^\theta_{\text{P}} < \Delta_r G^\theta_{\text{V}} < \Delta_r G^\theta_{\text{Si}}$,且P的钙化反应 $\Delta_r G^\theta$ 远小于零。因此,碱浸液中的磷酸根易与钙离子结合形成磷酸钙沉出,优先于钒的钙化反应发生,如图11所示。

图12显示磷酸钙的铵化反应 $\Delta_r G^\theta$ 在温度考察范围大于零,即磷酸钙的铵化反应不可进行,而钒酸

钙可发生铵化反应。因此, 钙化阶段生成的磷酸钙在铵化过程不发生反应, 从而实现 V 和 P 的分离。表 3 是采用文献中钙化铵化优化条件^[16] 反应后得到的液相及固相成分。

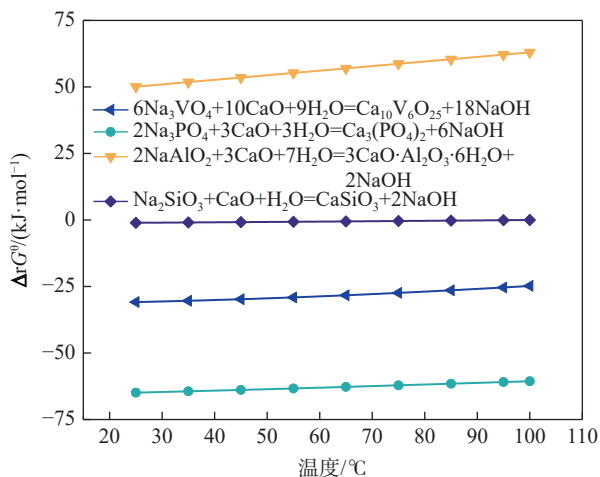


图 10 钙化反应吉布斯自由能变

Fig. 10 Gibbs free energy change of calcification reaction

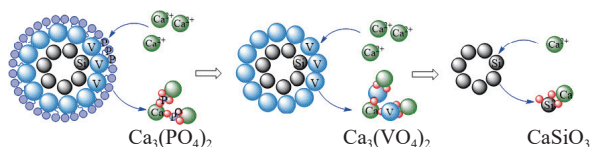


图 11 V、Si、P 发生钙化反应优先级

Fig. 11 Priority of V, Si, P in calcification

从表 3 中可知, NaOH 浸出液中主要成分是 Na、V 和 P, 以及少量 Si 和 Al, 经过钙化反应, V 和 P 转变成钙化物, 其余杂质留在钙化后碱液中; 将此钙化物加入碳酸氢铵溶液中, 钒酸钙发生铵化反应, 钒以 NH_4VO_3 形式进入溶液; 将磷酸钙溶度积与碳酸钙溶度积比较可知 ($K_{\text{sp}}\text{CaCO}_3 = 2 \times 10^{-9}$, $K_{\text{sp}}\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 2.07 \times 10^{-33}$, $K_{\text{sp}}\text{CaHPO}_4 = 4.3 \times 10^{-3}$), 磷酸钙不可发生反

应转化为碳酸钙, 少量磷以 HPO_4^{2-} 形式进入溶液, 大部分磷留在渣中, 从而实现 V 和 P 的分离, 获得纯度较高的偏钒酸铵溶液。

得到的偏钒酸铵溶解度受温度和介质浓度影响显著, 采用冷却结晶的方式从溶液中将偏钒酸铵分离, 即得到偏钒酸铵晶体, 将所得偏钒酸铵于 90 °C 干燥后进行成品表征, 如图 13 所示, 偏钒酸铵晶体呈规则棱柱状, 颗粒均匀无其它杂质物相衍射峰。

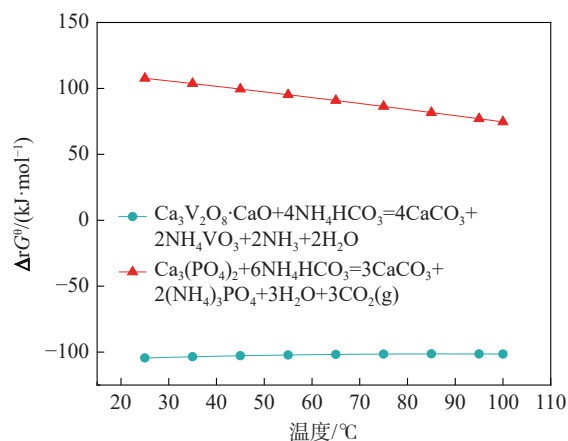


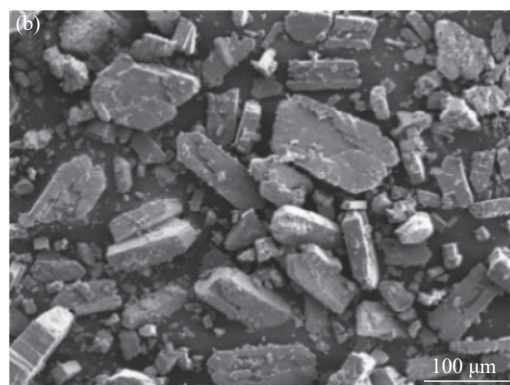
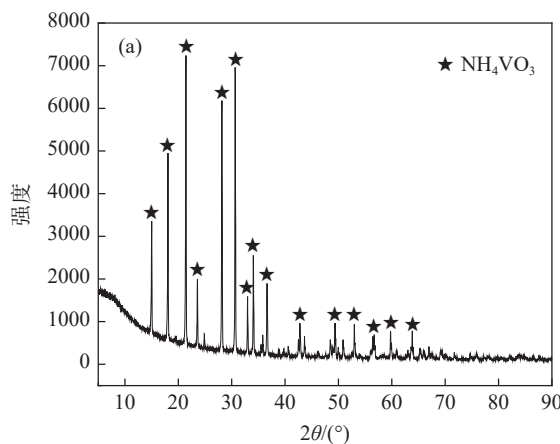
图 12 铵化反应吉布斯自由能变

Fig. 12 Gibbs free energy change for ammonium reaction

表 3 NaOH 浸液钙化铵化成分变化

Table 3 Changes of calcified ammonium compositions in NaOH infusion

成分	含量/(g·L ⁻¹)			含量/%	
	NaOH 浸出液	钙化后碱液	铵化后液	钒酸钙	碳酸钙
Na ₂ O	34.95	34.82	0.02		
SiO ₂	0.39	0.32	0.06	0.17	0.99
Al ₂ O ₃	0.58	0.55			
P ₂ O ₅	3.11	0.28	0.18	8.34	6.85
V ₂ O ₅	16.22	0.52	29.45	40.38	1.55



(a)XRD 表征; (b)SEM 形貌

图 13 NH_4VO_3 结晶产物的表征

Fig. 13 XRD (a) and SEM (b) of NH_4VO_3 crystallization products

3 结论

笔者提出了失活硫酸催化剂两步法选择性清洁提钒新工艺,得出以下结论:

1) 失活硫酸催化剂组分复杂,杂质Na、K、S含量高,且以水溶性物相存在,可通过水洗脱除。废催化剂中钒为易浸出的高价钒,无需氧化即可通过酸/碱直接浸出进入溶液。

2) 通过控制水洗条件可实现硫、钾的高效脱除,

在反应温度40~60℃、pH值3~5范围,S的浸出率最佳,达到96%以上,K的浸出率约80%,Na的浸出率超过65%,V的损失率控制在10%以内。

3) 通过控制NaOH浓度可实现水洗废催化剂中钒、硅的高效分离,在5%NaOH溶液、反应温度80℃条件下,废催化剂中钒可浸出95%以上,而Si基本不浸出。经5%NaOH溶液浸出提钒后获得的浸出液可经钙化-铵化工序制备得到偏钒酸铵产品,碱介质、铵介质可循环利用。

参考文献

- [1] Hou Shuai, Tian Ying, Li Yungang. Research progress in preparation methods of vanadium metal[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2022, 50(6): 22-26.
(侯帅, 田颖, 李运刚. 金属钒制备方法的研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2022, 50(6): 22-26.)
- [2] Zeng Lingyun. Analysis and suggestions on the mining situation of vanadium resources in China[J]. Mineral Resources, 2020(16): 80-81.
(曾凌云. 我国钒矿资源开采形势分析与建议[J]. 世界有色金属, 2020(16): 80-81.)
- [3] Sun Ying, Zhang Ting'an, Lü Guozhi, *et al.* Separation of vanadium and iron from vanadium-bearing acidic solution by anion extraction[J]. Non-ferrous Metals (Smelting Part), 2021(4): 41-47.
(孙颖, 张延安, 吕国志, 等. 含钒酸性溶液阴离子萃取分离钒铁的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(4): 41-47.)
- [4] Chen Bingxu, Du Hao, Li Lanjie, *et al.* Research progress on resource utilization on deactivated sulfuric acid catalyst[J]. Hebei Metallurgy, 2022(10): 1-8, 20.
(陈炳旭, 杜浩, 李兰杰, 等. 失活硫酸催化剂资源化利用研究进展[J]. 河北冶金, 2022(10): 1-8, 20.)
- [5] Erust C, Akcil A, Bedelova Z, *et al.* Recovery of vanadium from spent catalysts of sulfuric acid plant by using inorganic and organic acids: Laboratory and semi-pilot tests[J]. Waste Management, 2016, 49: 455-461.
- [6] Khorfan S, Wahoud A, Reda Y. Recovery of vanadium pentoxide from spent catalyst used in the manufacture of sulphuric acid[J]. Periodica Polytechnica Chemical Engineering, 2001, 45(2): 131-137.
- [7] Wahoud A, Alouche A, Abdulkake M. Sulfuric acid baking and leaching of spent sulfuric acid catalyst[J]. Periodica Polytechnica Chemical Engineering, 2011, 55(1): 31-34.
- [8] Zhao Beibei, Li Lanjie, Liu Lin, *et al.* Study on vanadium extraction process of spent vanadium catalyst[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(6): 80-83.
(赵备备, 李兰杰, 柳林, 等. 废钒触媒提钒工艺研究[J]. 矿产综合利用, 2019(6): 80-83.)
- [9] Mousa K M, Kouba S K. Study on vanadium recovery from spent catalyst used in the manufacture of sulfuric acid[J]. Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering, 2010, 11(2): 49-54.
- [10] Mazurek K, Grzesiak P, Drużyński S, *et al.* Method of utilization of the spent vanadium catalyst[J]. Polish Journal of Chemical Technology, 2018, 20(3): 31.
- [11] Romanovskaia E, Romanovski V, Kwapinski W, *et al.* Selective recovery of vanadium pentoxide from spent catalysts of sulfuric acid production: Sustainable approach[J]. Hydrometallurgy, 2021(200): 200.
- [12] Dongseo L, Sung Ho J, Shin D, *et al.* Recovery of vanadium and cesium from spent sulfuric acid catalysts by a hydrometallurgical process[J]. Green Chemistry, 2022, 24(2): 790-799.
- [13] Hu Jianfeng. Study on new technology for extracting vanadium from waste vanadium catalyst[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2006.
(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.)
- [14] Jin Xiuju. Vanadium extraction from stone coal by oxidizing roasting-compound alkaline leaching method[D]. Changsha: Hunan University, 2015.
(金秀举. 石煤钒矿氧化焙烧—复合碱浸提钒工艺研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2015.)
- [15] Ke Zhaohua, Li Qinggang, Zeng Chengwei. Vanadium extraction from carbonaceous shale by blank roasting-pressurized high temperature alkali leaching[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2011, 39(2): 10-13.
(柯兆华, 李青刚, 曾成威. 空白焙烧-加压高温碱浸法从石煤中提钒的试验研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2011, 39(2): 10-13.)
- [16] Wang Shaona, Du Hao, Zheng Shili, *et al.* New technology from sodium vanadate oxide by calcification and carbonization-ammonium process[J]. CIESC, 2017, 68(7): 2781-2789.
(王少娜, 杜浩, 郑诗礼, 等. 钒酸钠钙化-碳化铵沉法清洁制备钒氧化物新工艺[J]. 化工学报, 2017, 68(7): 2781-2789.)

编辑 唐肖