

DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-39676

引文格式: 马致远, 刘勇, 吕建芳等. 废催化剂微波-超声波强化处理工艺中稀有金属的行为[J]. 中国有色金属学报, DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-39676

MA Zhi-yuan, LIU Yong, LV Jian-fang. Behaviors of rare metals in process of microwave-ultrasonic enhanced treatment of spent catalyst[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-39676



废催化剂微波-超声波强化处理工艺中稀有金属的行为

马致远^{1,2,3}, 刘勇^{1,2,3}, 吕建芳^{1,2,3}, 吕先谨^{1,2,3}, 周吉奎^{1,2,3}, 刘牡丹^{1,2,3}

(1. 广东省科学院 广东省资源综合利用研究所, 广州 510650;

2. 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广州 510650;

3. 广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室, 广州 510650)

摘 要: 针对国内某石化企业废石化催化剂处理过程中出现的产品纯度低、污染大等问题, 提出了一种微波-超声波强化处理废催化剂的工艺, 采用物质流方法对工艺中稀有金属钒、钼元素的行为进行研究。研究表明: 采用微波-超声波强化处理工艺, 可制备高纯 V_2O_5 产品(>99.9%)和普通 V_2O_5 产品(>99%), V 的直收率为 91.32%, 未有效回收的钒主要分散在浸出渣、净化沉淀渣、萃钒余液和二段反萃液沉淀母液中, 共占原料钒的 7.58%。同时可以制备合格的钼酸铵产品, Mo 的直收率为 91.68%, 未有效回收的钼主要分散在浸出渣、净化沉淀渣、负载钒有机相、萃钼余液和沉钼母液中, 共占原料钼的 7.99%。本工艺的特色主要体现在微波强化浸出和超声波强化反萃工序。微波强化浸出工艺中, 钒和钼的浸出效率得到明显提高, 这与反应的温度体系、矿物宏/微观结构变化以及高价钒含量的提高有密切关系。超声波反萃工艺可明显缩短反萃时间, 并且超声波技术可降低晶体的团聚程度, 有效消除氯化铵反萃过程中团聚晶体堵塞管道的现象。

关键词: 废催化剂; 微波; 超声波; 钒; 钼

中图分类号: TF 19

Behaviors of rare metals in process of microwave-ultrasonic enhanced treatment of spent catalyst

MA Zhi-yuan^{1,2,3}, LIU Yong^{1,2,3}, LV Jian-fang^{1,2,3}, LV Xian-jin^{1,2,3}, ZHOU Ji-kui^{1,2,3}, LIU Mu-dan^{1,2,3}

(1. Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China;

2. State Key Laboratory of Separation and Comprehensive Utilization of Rare Metals, Guangzhou 510650, China;

3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Development and Comprehensive Utilization of Mineral Resources,

基金项目: 广东省科学院发展专项资金项目(2016GDASRC-0201, 2017GDASCX-0841, 2016GDASPT-0104, 2017GDASCX-0109); 国家自然科学基金资助项目(21607138); 广州市珠江科技新星项目(201806010016)资助
通信作者: 吕建芳, 工程师, 博士; 电话: 020-61086451; Email: 576105498@qq.com

Abstract: Aiming at the problems of low product purity and high pollution in the treatment process of spent petrochemical catalyst for a petrochemical enterprise in China, a microwave-ultrasonic enhanced process for spent catalyst treatment was proposed, and the behavior of vanadium and molybdenum in the process was studied by material flow method. The results show that high purity V_2O_5 product ($> 99.9\%$) and common V_2O_5 product ($> 99\%$) can be prepared by microwave-ultrasonic enhanced treatment process. The direct yield of V is 91.32%. The ineffective recovery of vanadium is mainly dispersed in leached residue, purified precipitation residue, vanadium extraction raffinate and second stage back-extraction solution precipitated solution, accounting for 7.58% of vanadium in the raw material. At the same time, qualified ammonium molybdate product can be prepared. The direct yield of Mo is 91.68%. The ineffective recovery of molybdenum is mainly dispersed in leached residue, purified precipitation residue, loaded vanadium organic phase, molybdenum extraction raffinate and molybdenum precipitated solution, accounting for 7.99% of molybdenum in the raw material. The characteristics of this process are mainly reflected in microwave enhanced leaching and ultrasonic enhanced back-extraction process. In the microwave enhanced leaching process, the leaching efficiency of vanadium and molybdenum is obviously improved, which is attributed to the temperature system of the reaction, the macro/microstructure change of the mineral and the increase of the high valence state vanadium content. Ultrasonic back-extraction technology can obviously shorten the back-extraction time. Moreover, ultrasound can reduce the agglomeration degree of crystals and effectively eliminate the phenomenon of the agglomeration crystals blocking the pipes in the ammonium chloride back-extraction process.

Keywords: spent catalyst; microwave; ultrasonic; vanadium; molybdenum

Foundation item: Project(2016GDASRC-0201, 2017GDASCX-0841, 2016GDASPT-0104, 2017GDASCX-0109) supported by GDAS Project of Science and Technology Development; Project(21607138) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(201806010016) supported by the Pearl River Nova Program of Guangzhou

Corresponding author: LV Jian-fang; Tel: +86-020-61086451; E-mail: 576105498@qq.com

在现代石油和化学产业中, 90%以上的化学反应需通过催化过程实现, 如石油的催化裂化、烷基化、加氢脱硫等过程^[1]。大多数石化催化剂是以氧化铝为载体, 以钒、钼、镍、钴等氧化物为活性组分烧结而成^[2]。石化催化剂经过长时间的使用, 逐渐受到原油中碳、硫等杂质的污染而失去活性。由于含有大量对环境有害的成分, 废石化催化剂已被归类为有害固体废弃物, 需无害化处理^[3]。另一方面报废的石化催化剂中含有大量贵重的稀有金属资源, 其含量远高于矿产资源中相应金属的品位, 对其循环利用有着巨大的经济效益、社会效益和环境效益^[4]。废石化催化剂中钒和钼的回收价值最大。五氧化二钒是世界上最紧缺的资源之一, 特别是高纯五氧化二钒是制备液流电池用高纯电解液的优质原料, 同时, 高纯五氧化二钒还是制备钒铝合金的优质原料, 是航空航天领域的重要基础材料, 在新能源、新材料领域发挥着重要作用^[5-7]。钼的主要产品钼酸铵在冶金工业中主要是生产高纯钼粉、钨钼合金、钼丝等的原料, 其次是在化工行业中用于制作高分子化合物催化剂, 在化工和金属材料领域发挥着重要作用^[8]。传统回收废催化剂中钒和钼的工艺可分为火法工艺、湿法工艺和火法-湿法联合工艺, 其中比

较成熟的工艺为火法-湿法联合工艺,主要采用焙烧-浸出-净化-沉淀的方法进行钒和钼的回收,此工艺具有回收率高的优点,但同时存在产品纯度低、环境污染大等问题,难以实现高纯五氧化二钒产品的生产,因此,研发废催化剂的高效处理工艺具有重要意义^[9]。近年来,微波、超声波等外场技术已在矿物加工、浸出、溶剂萃取等领域应用并取得了较好的发展。微波技术由于独特的加热原理,具有加热效率高、绿色环保等优点^[10-14];超声波技术在反应过程中具有机械效应、热效应和空化效应,对于改善冶金多相反应具有显著作用^[15]。

本论文提出了一种废催化剂微波-超声波强化处理工艺,可从废催化剂制备高纯 V_2O_5 产品(>99.9%)、普通 V_2O_5 产品(>99%)和钼酸铵产品,采用物资流方法^[16-18],对微波-超声波强化处理过程中稀有金属钒、钼元素的行为和主要机理问题进行研究,对于废催化剂高效绿色处理工艺的研发具有一定的指导作用。

1 实验

本研究以国内某石化企业提供的已经过脱油处理的废石化催化剂为原料,实验室规模下,对一种废催化剂微波-超声波强化处理工艺的主要工序如微波浸出、钒萃取反萃、沉钒煅烧、钼萃取反萃、加酸沉钼等进行模拟实验研究,对各工序所得固液产物进行元素含量分析,得出主要稀有金属钒和钼的分布走向图,为废催化剂处理工艺的改进提供指导。本文采用的试剂均为分析纯,图 1 为处理工艺流程图。

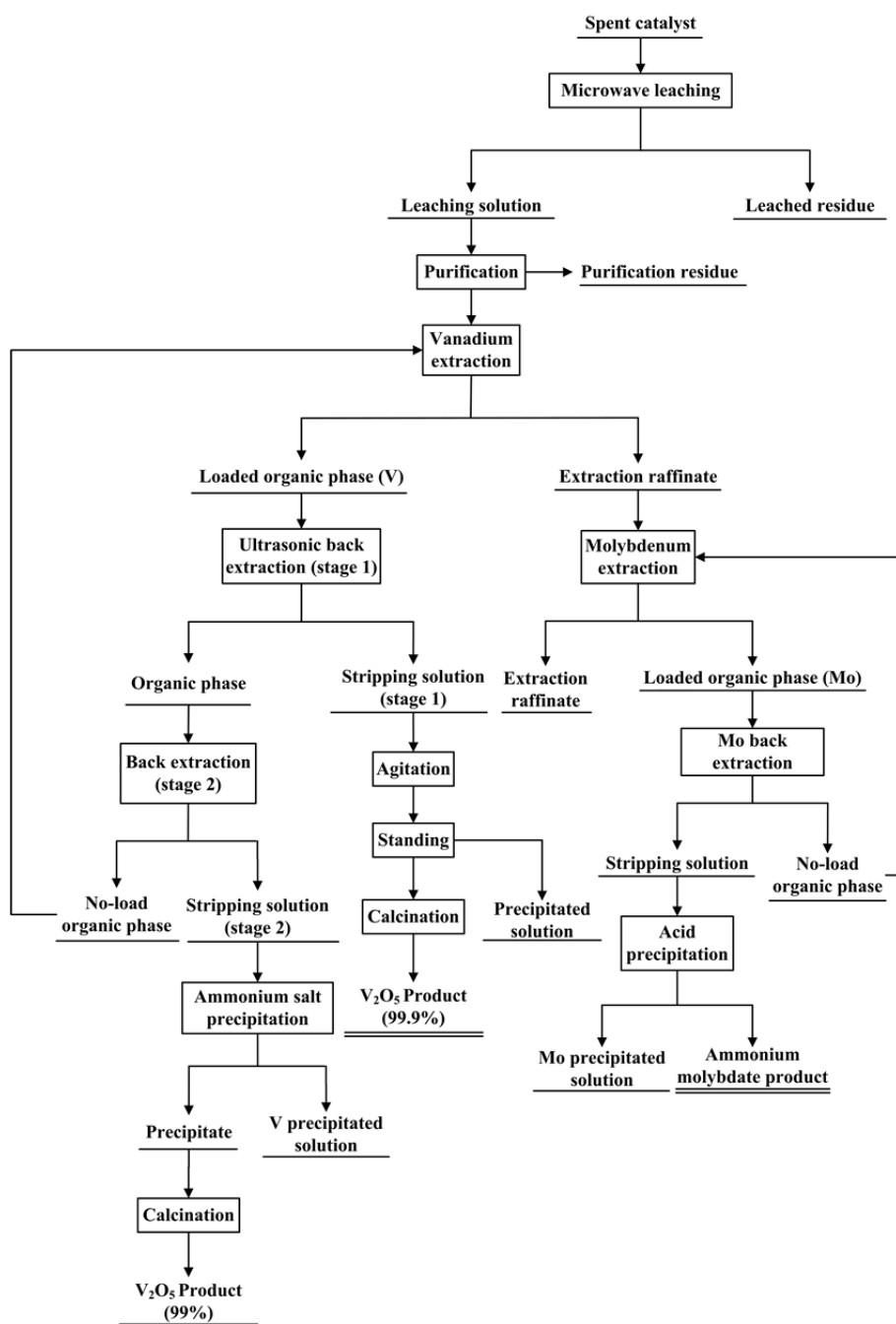


图 1 工艺流程图

Fig.1 Process flow diagram

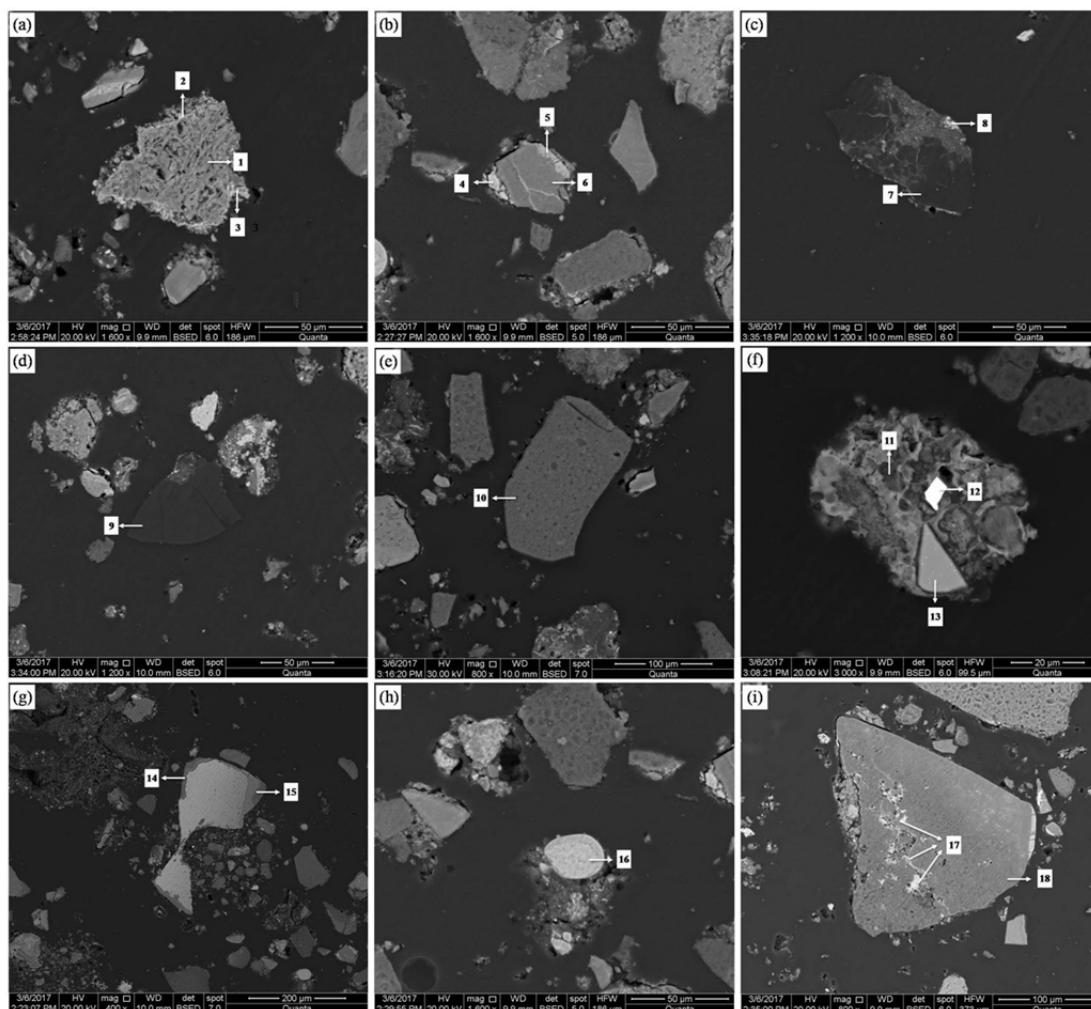
1.1 实验材料

实验采用的废催化剂^[19], 含有 Al、V、Ni、Mo、C、S 等元素, 其主要成分见表 1。废催化剂主要含有的稀有金属为钒和钼, 重金属为镍, 轻金属为铝, 还含有碳、硫、硅等非金属物质。对原料进行了扫描电镜分析, 如图 2 所示, 废催化剂中钒主要以 V-O 物相、V-Fe-Al-Si-S-O 物相、Fe-V-Al-S-O 物相、Al-V-S 物相和 Al-V-S-O 物相的形式存在; 铝主要以 Al₂O₃ 和铝钒氧化物的形式存在; 碳和硫主要以 C-S 物相和单质 S 存在。可以看出, 废催化剂物质组成十分复杂, 相互混杂, 包裹现象严重, 增加了提取有价金属的难度。

表 1 废催化剂的主要化学组分(质量分数/%)

Table 1 Main elements and composition of spent catalyst (mass fraction/%)

V ₂ O ₅	Ni	Mo	C	S	Al ₂ O ₃	SiO ₂
14.91	2.94	1.73	16.2	6.98	29.83	1.24



1.SiO₂ 2.V-Fe-Al-Si-S-O phase 3.Fe-V-Al-S-O phase 4,5,8,16,17.V-O phase 6,10,13,18.Al₂O₃
7,9.C-S phase 11.S 12.BaSO₄ 13.Fe-Si-O phase 14.Al-V-S phase 15. Al-V-S-O phase

图 2 废催化剂 SEM 形貌图

Fig.2 SEM morphology of spent catalyst

1.2 微波浸出工序

微波浸出工序采用的实验设备型号为XH-200A(北京祥鹤科技发展有限公司,2450 MHz , 1000 W), 采用本人已发表论文中最优微波浸出条件^[19], 往微波设备专用三口球形烧瓶分别加入 50 g 废催化剂和浓度为 87.51 g·L⁻¹ 的 NaOH 溶液, 控制微波功率为 648 W, 固液比为 0.20 g·mL⁻¹, 在目标温度 90℃ 条件下搅拌反应 13.5 min。浸出完成后, 进行真空过滤, 由于微波浸出设备炉腔尺寸的局限性, 一次处理的量最多只能 50 g 废催化剂。为了后续工序原料充足, 所以总共进行 20 次重复实验, 共加入 1000 g 废催化剂, 浸出渣采用纯水洗涤, 最后将溶液定容至 6.0 L, 烘干后的浸出渣质量为 574.31 g。结合相应元素的检测结果, 根据式(1)计算出在

微波浸出工序中稀有金属元素(钒和钼)在产物中的质量分配比, 下同。

$$R_i = \frac{m_i}{m_{s+l}} \quad (1)$$

式中: R 为分配比; m 为质量; i 代表 s (固体)或 l (液体)。

1.3 钒萃取工序

浸出液中含有较多的杂质, 影响萃取分离效果, 需先进行净化除杂。采用调节 pH 值的方法进行溶液的净化除杂, pH 值控制在 8.5, 沉淀完成后, 进行真空过滤, 沉淀渣采用纯水洗涤, 最后将溶液定容至 6.0 L, 烘干后的沉淀渣质量为 40.5 g。

固液分离后的含钒溶液采用 N263+仲辛醇+煤油体系萃取, 工艺条件: 初始 pH 8.5、萃取剂浓度 30%、仲辛醇浓度 5%、时间 3 min、相比(O/A) 1/1, 进行三级逆流萃取, 获得负载有机相 6.0 L, 萃余液 6.0 L。

1.4 钒反萃工序

为了制备高纯 V_2O_5 的同时兼顾钒的反萃率, 设计两段反萃工艺。一阶段反萃主要目的是获得纯度 99.9%以上 V_2O_5 产品, 为了降低产品杂质含量, 采用氯化铵作为反萃剂, 但传统氯化铵反萃过程中容易出现结晶团聚现象, 从而堵塞管道, 而超声波技术能够克服此困难, 由于超声波独特的机械效应、热效应和空化效应, 不仅可以解决堵塞问题, 而且反萃效率也能得到提高, 一段反萃条件为超声波频率为 25 kHz, 超声波功率为 500 W, 氯化铵浓度 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、相比(O/A) 5/2、时间 1 min; 二阶段采用 NaOH 和 NaCl 作为反萃剂进行反萃实验, 反萃条件为 NaOH 浓度 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、NaCl 浓度 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、相比(O/A) 3/2、时间 3 min。经过一级 NH_4Cl 反萃+三级 NaOH、NaCl 逆流反萃工艺处理后, 获得一段反萃液 2.4 L, 二段反萃液 4.0 L。

1.5 沉钒煅烧工序

由于一段反萃工艺采用的反萃剂为氯化铵溶液, 超声波处理后溶液浑浊, 但不堵塞管道, 为了使反萃液中钒沉淀更加完全, 常温搅拌 5 min 后, 静置 30 min, 进行真空过滤, 采用马弗炉对沉淀物进行煅烧, 煅烧温度 550°C , 时间 2 h, 最后获得含量 > 99.9%高纯 V_2O_5 产品 86.15 g, 沉淀母液定容 2.4 L。

由于二段反萃液为碱性, 所以采用弱碱性铵盐沉淀法进行沉钒实验。在初始 pH 8.5, 加铵系数(实际/理论) 2.5 的条件下搅拌 1 h 后, 进行真空过滤, 采用马弗炉对沉淀物进行煅烧, 煅烧温度 550°C , 时间 2 h, 最后获得含量 > 99%普通 V_2O_5 产品 50.54 g, 沉淀母液定容 4.0 L。

1.6 钼萃取反萃工序

采用 N235-煤油体系对萃钼工艺萃余液进行萃取实验, 萃取条件为初始 pH 2.0, 萃取剂浓度 20%, 仲辛醇浓度 10%, 相比(O/A) 1/6, 时间 3 min, 获得负载有机相 1.0 L, 萃余液 6.0 L。

采用氨水作为反萃剂进行反萃实验, 反萃条件为相比(O/A) 5/1, 氨水浓度(v%) 10%, 时间 5 min, 获得反萃液 0.2 L。

1.7 沉钼工序

将钼反萃溶液倒入烧杯中, 遵循先快后慢的原则往溶液中加入浓盐酸调节 pH 为 2, 温度 45°C 条件下搅拌 30 min, 溶液出现有大量的结晶, 搅拌结束后, 自然降温, 然后过滤, 采用 pH=2 的盐酸溶液洗涤, 得到的晶体放在烘箱里面烘干, 获得钼酸铵产品 26.13 g, 沉淀母液定容 0.2 L。

2 稀有金属元素的物质流分析

根据废催化剂处理过程中各个工序的元素分配情况, 可计算出各工序产物中稀有金属钒、钼的质量与废催化剂中相应元素的质量之比, 结果如表 2 所示。

表 2 废催化剂处理过程中产物的稀有金属元素分配表

Table 2 Rare metal element distribution ratios in treatment process for spent catalyst

Sample	Distribution ratio / %	
	V	Mo
Spent catalyst	100	100
Microwave leaching solution	97.55124	97.78245
Microwave leached residue	2.44876	2.21755
Purification solution	93.92233	95.04454
Purification residue	3.62891	2.73791
Loaded organic phase (V)	93.41515	0.94094
Extraction raffinate (Mo)	0.50718	94.10360
Organic phase (stage 1)	34.89990	0.76941
Stripping solution (stage 2)	34.66258	0.12580
No-load organic phase	0.23732	0.64361
Precipitate	33.66430	0.07060
V precipitated solution	0.99828	0.05520
V ₂ O ₅ product (99%)	33.59360	0.07045
Calcination loss	0.07070	0.00015
Stripping solution (stage 1)	58.51525	0.17153
Precipitate	57.86573	0.07244
V precipitated solution	0.64952	0.09909
V ₂ O ₅ product (99.9%)	57.72685	0.06241
Calcination loss	0.13888	0.01003
Loaded organic phase (Mo)	0.48365	93.30372
Extraction raffinate	0.02353	0.79988
Stripping solution (Mo)	0.24778	92.97716
No-load organic phase	0.23587	0.32656
Ammonium molybdate product	0.00192	91.67548
Mo precipitated solution	0.24586	1.30168

2.1 稀有金属钒的走向

根据表 2 结果可以绘制稀有金属元素钒和钼的走向分布图，图 3 为钒的走向分布图。由图 3 可以看到，采用微波-超声波强化处理工艺，可以制备两种 V₂O₅ 产品：高纯 V₂O₅ 产品(>99.9%)和普通 V₂O₅ 产品(>99%)，直收率分别为 57.73%和 33.59%，V 的总直收率为 91.32%，工艺的优势主要体现在微波强化浸出和超声波强化反萃工序，未有效回收的钒主要分散在浸出渣、净化沉淀渣、萃钒余液和二段反萃液沉淀母液中，共占原料钒的 7.58%。

图 3 废催化剂处理工艺中钒的分布

Fig. 3 Distribution of vanadium in treatment process for spent catalyst

微波强化浸出工序：参考作者已发表文献^[2, 19]，在相同反应时间(13.5 min)的条件下，微波强化浸出的浸出效果优于传统浸出，微波强化浸出时，V 浸出率为 97.55%，明显高于传统浸出 66.23%，将传统浸出时间延长到 30 min，NaOH 浓度提高到 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，V 浸出率为 75.68%，仍然明显低于微波强化浸出，这与反应体系固液温度差和矿物宏/微观结构变化有密切关系，根据扫描电镜分析可推断出微波强化浸出模型。图 4 为微波辅助浸出模型，(a)图为未包裹矿物微波强化浸出示意图，矿物沿着微波裂缝与本体分离，增大了矿物的反应表面积，促进固液反应的进行，提高有价金属浸出速率；(b)图为包裹矿物和被包裹矿物同时形成裂缝时的浸出模型，包裹矿物和被包裹矿物同时沿着裂缝与本体相分离，增大了固体的反应表面积，同时也使被包裹的矿物暴露出来，与溶液反应，促进浸出；(c)图为包裹矿物形成裂缝、被包裹矿物不形成裂缝时的浸出模型，包裹矿物沿着微波裂缝与被包裹矿物相分离，增大了矿物与溶液反应的表面积，同时被包裹的矿物得到暴露，提高浸出速率。

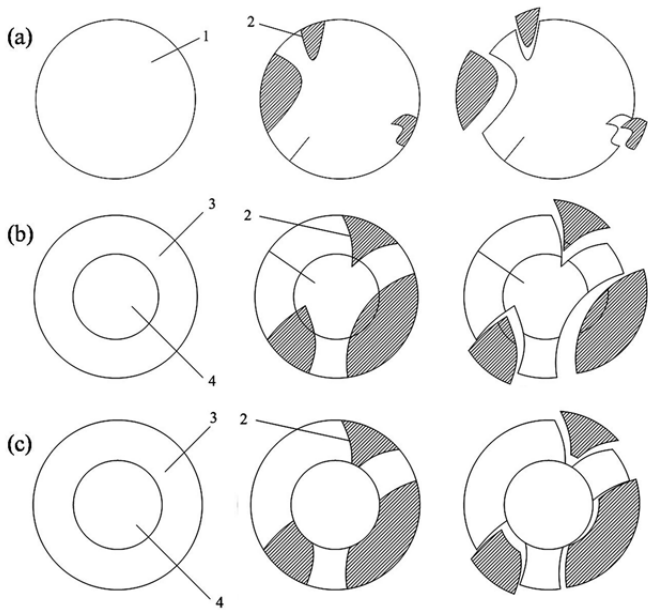
由于钒的价态对浸出的影响较大，对原料和微波照射后的废催化剂中不同价态钒的含量百分数进行了测量，如表 3 所示，微波照射条件：微波功率 648 W，时间 5 min，可以看出原料中三价、四价和五价的钒含量占总钒含量的百分比分别为 2.85%、26.93%和 70.22%，低价态的钒含量百分比还有接近 30%，处理难度较大，必须使低价钒转变为可溶性的高价态钒才能有效实现钒的充分溶出，而经过微波处理后的废催化剂，三价和四价的钒含量共占 7.77%，低价钒的含量明显降低，高价钒的含量的提高能够促进浸出反应的进行。

表 3 微波处理前后废催化剂中不同价态钒的分布

Table 3 Distribution of vanadium with different valences in spent catalysts before and after microwave treatment

Valence state of vanadium	Mass fraction / %	
	Spent catalyst	Spent catalyst (microwave treatment)
Trivalent vanadium	2.85	2.64
Tetravalent vanadium	26.93	5.13
Pentavalent vanadium	70.22	92.23

废催化剂经过碱性浸出，钒、钼和少部分铝被浸出提取，过滤后的不溶物为富含镍和铝的原料，可采用酸浸工艺进行回收，由于非本研究主要工序，此处不详细讲述。



1. 矿物 2. 裂缝 3. 包裹矿物 4. 被包裹矿物

1. Mineral 2. Crack 3. External mineral 4. Encased mineral

图 4 微波辅助浸出模型

Fig. 4 Microwave assisted leaching model

钒萃取工序：首先采用调节 pH 值的方法进行溶液的净化除杂，由于共沉淀的原因，原料中 3.63% 的钒进入沉淀渣中，沉淀渣中含有钒、铝、钼等有价金属，可进一步回收。萃取工序钒的萃取率为 99.46%，萃取效果良好。

钒反萃工序：反萃工序分为两段，第一段工序采用超声波反萃，与传统的萃取反萃技术相比较，超声波萃取反萃技术具有效率高、速度快的优点，表 4 为传统反萃与超声波强化反萃的对比结果，在其他工艺条件相同的情况下，超声波反萃效果优于传统反萃，在反萃时间为 1 min 时，传统反萃工艺中钒的反萃率为 46.88%，超声波强化反萃率为 62.64%，将传统反萃时间延长至 3 min，可达到与超声波反萃 1 min 的效果；并且超声波技术对于特定的反应体系有独特的优势，例如在反萃过程中容易形成结晶团聚的情况，加入超声波可降低晶体的团聚程度，有效解决团聚晶体堵塞管道的问题，这与 Jordens^[20]等学者的研究一致，可通过调节

超声波的条件降低团聚程度，而不影响单晶的形态。第二段反萃工艺中，钒的反萃率可达到 99.32%，效果良好。

表 4 传统反萃与超声波强化反萃的对比实验

Table 4 Comparison between traditional back extraction (TBE) and ultrasonic enhanced back extraction (UEBE) of spent petrochemical catalyst

Condition	Ultrasonic power /W	Time/min	V back extraction rate /%
TBE	-	3.0	62.68
TBE	-	1.0	46.88
UEBE	500	1.0	62.64

沉钒煅烧工序：一段反萃采用超声波反萃，加入氯化铵为反萃剂，可直接制备出纯度较高的偏钒酸盐，焙烧后产出高纯 V_2O_5 产品，高纯 V_2O_5 产品主要化学分析如表 5 所示。铵盐沉淀法是一种主要的回收钒的方法，可分为弱碱性铵盐沉淀法、弱酸性铵盐沉淀法和酸性铵盐沉淀法等。由于本实验中二段反萃液为碱性，所以采用弱碱性铵盐沉淀法进行沉钒实验。弱碱性铵盐沉淀法是基于弱碱性偏钒酸盐溶液与铵盐作用生成偏钒酸铵的反应。铵盐的选择主要考虑到尽量不引入新的杂质或者引入的杂质易处理，常采用的铵盐有硫酸铵和氯化铵，由于反萃采用氢氧化钠和氯化钠为反萃剂，为了不引入其他阴离子，采用氯化铵作为沉钒剂。由于在弱碱性钒溶液中，钒是以偏钒酸盐($NaVO_3$)形式存在，主要按照反应式(2)进行：



对沉淀物进行焙烧，可获得的普通 V_2O_5 产品主要化学分析如表 5 所示。如表 5 所示，与国标 GB3283-87 对比，所获得的高纯和普通 V_2O_5 产品中 V_2O_5 的含量分别高于 99.9%和 99%，并且杂质的含量也符合行业标准。根据两种产品中钒的含量计算，产品富集了催化剂中 91.32% 的钒，具有良好效果。

表 5 五氧化二钒产品化学分析 (质量分数/%)

Table 5 Chemical analysis of vanadium pentoxide products (mass fraction/%)

Element	V_2O_5	Na	K	As	P	Si	S	Fe	Mo
High-pure	>		<	<			<		<
V_2O_5 product	99.9	0.004	0.001	0.001	0.003	0.006	0.002	0.004	0.001
General V_2O_5 product	> 99	0.059	0.015	< 0.001	0.013	0.048	0.002	0.017	< 0.001
GB3283-87	> 99	$Na_2O + K_2O < 1$	< 0.01		< 0.05	< 0.15	< 0.01	< 0.20	-

钼萃取反萃工序：进入到钼萃取反萃工序的钒占原料的 0.51%。

沉钼工序：进入到沉钼工序的钒占原料的 0.25%，大部分存在于沉钼母液中，但总体损失率不高。

2.2 稀有金属钼的走向

图 5 为钼的走向分布图。由图 5 可以看到，采用微波-超声波强化处理工艺，可以制备合格的钼酸铵产品，Mo 的总直收率为 91.68%，未有效回收的钼主要分散在浸出渣、净化沉淀渣、负载钒有机相、萃钼余液和沉钼母液中，共占原料钼的 7.99%。

图 5 废催化剂处理工艺中钼的分布

Fig. 5 Distribution of molybdenum in treatment process for spent catalyst

微波强化浸出工序：与钒浸出效果一致，微波强化浸出钼的效果优于传统浸出，如表 6 所示，在相同时间条件下，微波强化浸出时，Mo 浸出率为 97.78%，明显优于传统浸出(65.12%)，适当延长时间和增加溶剂浓度，Mo 浸出率仍然低于微波强化浸出。浸出渣分布了一部分钼，约为 2.22%，为了进一步提高钼的回收率，需加强对浸出渣中钼的综合回收工作。

表 6 废催化剂传统浸出与微波辅助浸出的对比实验

Table 6 Comparison between traditional(TL) and microwave enhanced leaching(MEL) of spent petrochemical catalyst

Condition	Microwave power/W	Reaction time/min	NaOH concentration /($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Mo leaching efficiency /%
TL	-	13.50	87.51	65.12
TL	-	30	100	80.36
MEL	648	13.50	87.51	97.78

钒萃取工序：溶液的净化除杂过程中，由于共沉淀的原因，原料中 2.74%的钼进入沉淀渣中，沉淀渣可进一步回收。由于共萃的原因，萃取工序中钼的萃取率为 0.99%，负载钒有机相中分布了 0.94%的钼，总体钒/钼分离系数为 18420，钒/钼分离效果良好。

钒反萃工序：第一段反萃工序中，反萃液中分布了 0.17%的钼。第二段反萃工艺中，反萃

液中分布了 0.13%的钼，整体分布率低。

钼萃取反萃工序：进入到钼萃取反萃工序的钼占原料的 94.10%。钼的萃取率和反萃率分别为 99.15%和 99.65%，萃取反萃效果良好，0.80%和 0.33%的钼分别分布于萃余液和空载有机相中。

沉钼工序：进入到沉钼工序的钼占原料的 92.98%，经过沉钼工艺处理后，钼酸铵产品中富集了 91.68%的钼，但仍然有 1.30%的钼分布在沉钼母液中。将制备的钼酸铵产品进行了化学分析，如表 7 所示，其中 Mo 含量为 60.7%，由此可推算所制备的钼酸铵产品中四钼酸铵 $((\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13})$ 的纯度为 99.26%。四钼酸铵产品颜色纯白，流动性较好，产品质量良好，符合国家标准 GB/T 3460-2007-MSA-3 《钼酸铵》标准。图 6 为产品的 XRD 分析，可以看出，图谱中无其他杂质峰，表明产品杂质含量低。

表 7 钼酸铵产品化学分析及标准(质量分数/%)

Table 7 Chemical analysis and standard of ammonium molybdate products (mass fraction/%)					
Element	MSA-0	MSA-1	MSA-2	MSA-3	Product
Mo	The molybdenum contents of ammonium tetramolybdate and ammonium heptamolybdate are not less than 56% and 54%, respectively				60.7
Al	0.0005	0.0005	0.0006	0.0010	< 0.001
Bi	0.0005	0.0005	0.0005	0.0006	0.0006
Ca	0.0008	0.0008	0.0010	0.0020	0.0012
Cd	0.0005	0.0005	0.0005	0.0006	0.0006
Cu	0.0003	0.0003	0.0005	0.0006	0.0005
Fe	0.0006	0.0006	0.0008	0.0010	0.0010
Mg	0.0006	0.0006	0.0006	0.0010	< 0.001
Ni	0.0003	0.0003	0.0005	0.0008	0.0007
Na	0.0010	0.0010	0.0030	0.0050	0.0040
P	0.0005	0.0005	0.0005	0.0010	0.0006
Pb	0.0005	0.0005	0.0005	0.0006	0.0005
Sn	0.0005	0.0005	0.0005	0.0006	0.0006
Si	0.0005	0.0005	0.0010	0.0020	< 0.001
Sb	0.0005	0.0005	0.0005	0.0006	0.0005
Mn	0.0003	0.0003	0.0006	0.0008	0.0007
K	0.010	0.010	0.040	0.080	0.030
W	0.015	-	-	-	< 0.001
As	0.0005	-	-	-	< 0.001

图 6 钼酸铵产品 XRD 分析

Fig. 6 XRD analysis of ammonium molybdate product

3 结论

针对国内某石化企业提供的已经过脱油处理的废石化催化剂，提出了一种微波-超声波强化处理工艺，并且采用物质流方法对工艺过程中的稀有金属钒和钼的行为进行研究，获得钒和钼的分布规律。

(1) 采用微波-超声波强化处理工艺，可以制备两种 V_2O_5 产品：高纯 V_2O_5 产品(>99.9%)和普通 V_2O_5 产品(>99%)，直收率分别为57.73%和33.59%，V的总直收率为91.32%。未有效回收的钒主要分散在浸出渣、净化沉淀渣、萃钒余液和二段反萃液沉淀母液中，共占原料钒的7.58%。

(2) 采用本研究方案，可以制备合格的钼酸铵产品，Mo的总直收率为91.68%，未有效回收的钼主要分散在浸出渣、净化沉淀渣、负载钒有机相、萃钼余液和沉钼母液中，共占原料钼的7.99%。

(3) 本工艺的优势主要体现在微波强化浸出和超声波强化反萃工序。微波强化浸出可明显提高浸出效率，这与反应体系固液温度差、矿物宏/微观结构变化以及原料中高价钒含量的提高有密切关系。超声波反萃效果优于传统反萃，反萃时间明显缩短，并且超声波技术对于本研究的反萃体系有独特的优势，可降低晶体的团聚程度，有效解决氯化铵反萃过程中管道堵塞问题。

REFERENCES

- [1] 刘健, 邱兆富, 杨骥, 曹礼梅, 张巍. 我国石油化工废催化剂的综合利用[J]. 中国资源综合利用, 2015, 33(6): 38-42.
Liu Jian, Qiu Zhao-fu, Yang Ji, Cao Li-mei, Zhang Wei. The comprehensive utilization of spent petrochemical catalysts in China[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2015, 33(6): 38-42.
- [2] MA Z Y, LIU Y, ZHOU J K, LIU M D, LIU Z Z. Recovery of vanadium and molybdenum from spent petrochemical catalyst by microwave-assisted leaching[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2019, 26(1):35-42.

- [3] Banda R, Nguyen T H, Sohn S H, Lee M S. Recovery of valuable metals and regeneration of acid from the leaching solution of spent HDS catalysts by solvent extraction[J]. Hydrometallurgy, 2013, 133: 161-167.
- [4] AKCIL A, VEGLIÒ F, FERELLA F, OKUDAN M D, TUNCUK A. A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash[J]. Waste Management, 2015, 45: 420-433.
- [5] KOLOGRIEVA U A, VOLKOV A I, KIRICHENKO A S, ERMOLOV V M, MIRAKOVA M G. Development of a production scheme for utilizing vanadium pentoxide hydrometallurgical production waste[J]. Metallurgist, 2019, 63(3-4): 813-818.
- [6] 李晏廷, 魏昶, 李存兄, 邓志敢, 李兴彬, 樊刚. 在压力场下从石煤中提取五氧化二钒的工艺[J]. 中南大学学报:自然科学版, 2010, 41(4):1268-1275.
LI M T, WEI C, LI C X, DENG Z G, LI X B, FAN G. Technics for vanadium pentoxide extraction from black shale in pressure field[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2010, 41(4):1268-1275.
- [7] 张小云, 覃文庆, 田学达, 陈燕波, 谷雨, 习晓光. 石煤微波空白焙烧-酸浸提钒工艺[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(4):908-912.
ZHANG X Y, QIN W Q, TIAN X D, CHEN Y B, GU Y, XI X G. Microwave roasting-acidic leaching technique for extraction of vanadium from stone coal[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(4):908-912.
- [8] 李飞, 陈星宇, 何利华, 吴金玲. 氢氧化钠分解不溶性钼酸盐的浸出热力学[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(11): 229-235.
LI F, CHEN X Y, HE L H, WU J L. Leaching thermodynamics of decomposing sparingly soluble molybdate by sodium hydroxide[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(11): 229-235.
- [9] Barik S P, Park K H, Parhi P K, Parka J T, Nama C W. Extraction of metal values from waste spent petroleum catalyst using acidic solutions[J]. Separation & Purification Technology, 2012, 101: 85-90.
- [10] MA Z Y, YANG H Y, HUANG S T, LV Y, XIONG L. Ultra fast microwave-assisted leaching for the recovery of copper and tellurium from copper anode slime[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2015, 22(6): 582-588.
- [11] Zhang X L, Sun C B, Xing Y, Kou J, Su M. Thermal decomposition behavior of pyrite in a microwave field and feasibility of gold leaching with generated elemental sulfur from the decomposition of gold-bearing sulfides[J]. Hydrometallurgy, 2018, 180: 210-220.
- [12] He A X, Chen G, Chen J, Peng J H, Srinivasakannan C, Ruan R S. A novel method of synthesis and investigation on transformation of synthetic rutile powders from Panzhihua sulphate titanium slag using microwave heating[J]. Powder Technology, 2018, 323(1): 115-119.
- [13] Tian L, Xu Z F, Chen L J, Liu Y, Zhang T A. Effect of microwave heating on the pressure leaching of vanadium from converter slag[J]. Hydrometallurgy, 2019, 184: 45-54.
- [14] Jeroen S, Thomas A A. Combined microwave assisted roasting and leaching to recover platinum group metals from spent automotive catalysts[J]. Minerals Engineering, 2020, 146(1): 1-7.
- [15] Behera S S, Panda S K, Mandal D, Parhi P K. Ultrasound and Microwave assisted leaching of neodymium from waste magnet using organic solvent[J]. Hydrometallurgy, 2019, 185: 61-70.
- [16] YAN L Y, WANG A J, CHEN Q S, LI J W. Dynamic material flow analysis of zinc resources in

- China[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2013, 75: 23-31
- [17] WANG P, JIANG Z Y, GENG X Y, HAO S Y. Dynamic Material Flow Analysis of Steel Resources in China Based on Circular Economy Theory[J]. Advanced Materials Research, 2013, 813: 64-71.
- [18] HAO H, LIU Z W, Zhao F Q, GENG Y, SARKIS J. Material flow analysis of lithium in China[J]. Resources Policy, 2017, 51: 100-106.
- [19] 马致远, 刘勇, 周吉奎, 刘牡丹, 刘珍珍. 响应曲面法优化废催化剂中微波浸出钒的工艺[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(6): 1308-1315.
- MA Z Y, LIU Y, ZHOU J K, LIU M D, LIU Z Z. Optimization of microwave assisted leaching of vanadium from spent catalyst based on response surface methodology[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(6): 1308-1315.
- [20] JORDENS J, GIELEN B, XIOURAS C, HUSSAIN M N, STEFANIDIS G D, THOMASSEN L C, BRAEKEN L, GERVEN T V. Sonocrystallisation: Observations, theories and guidelines[J]. Chemical Engineering and Processing, 2019. 139: 130-154.