

从废钒催化剂中回收钒资源的研究*

许碧琼 吴玉通

(华侨大学化工与生化工程系, 泉州 362011)

摘要 研究综合处理废钒氧化剂的 NH_4HCO_3 浸出、灼烧法, 及回收 V_2O_5 获得宝贵的钒资源的生产工艺。

关键词 废钒催化剂, 灼烧, 浸出

分类号 X 78

H_2SO_4 是一种十分重要的基体化工原料, 被誉为“工业之母”。随着工农业生产的发展以及为满足人民物质生活的需要, 硫酸工业高速度发展。在接触法生产 H_2SO_4 的工艺中, SO_2 的氧化均采用钒系催化剂^[1~3]。国产 SI 系钒催化剂 V_2O_5 含量 $3.29 \times 10^{-4} \sim 4.39 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 国外钒系催化剂 V_2O_5 含量 $3.85 \times 10^{-4} \sim 4.39 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由于长期使用, 混合气体中杂质的存在, 使催化剂活性降低, 甚至失去活性, 造成催化剂尚未充分利用就得更换。因此, 各硫酸厂每年都有相当数量的废钒催化剂作为废物而被废弃。按日产 $1 \text{t} \text{H}_2\text{SO}_4$ 的催化剂定额 (250L), 再考虑催化剂使用寿命, 那末一个年产 $18 \text{wt} \text{H}_2\text{SO}_4$ 的硫酸厂每年将有 $9 \sim 10 \text{t}$ 的废钒催化剂。更何况, 我国硫酸生产厂有 400 余家。也就是说, 我国每年将有大量废钒催化剂被堆积。若没有综合处理, 不仅造成环境污染, 而且把宝贵的钒资源作为废物, 造成极大的浪费。 V_2O_5 主要用于制造铁钒合金, H_2SO_4 及有机合成的催化剂, 合成氨工业中脱硫、脱碳过程的助剂等。 V_2O_5 用量大、价格高 (市场价每 tV_2O_5 为 $9 \sim 10$ 万元), 回收利用利润显著。据调查^[4], 全国每年报废的钒催化剂有 $5 \times 10^3 \text{t}$ 左右, 其中含 V_2O_5 约 200t 。因此, 开展废钒催化剂的综合处理, 回收宝贵钒资源的工作是十分有意义的, 将获得显著的经济效益和环境效益。

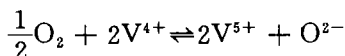
1 从废钒催化剂中回收 V_2O_5

回收 V_2O_5 可用多种方法, 我们着重研究 NH_4HCO_3 浸出回收 V_2O_5 的方法。

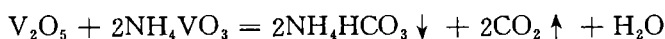
1.1 回收 V_2O_5 工艺原理

新钒催化剂是以 V_2O_5 作为主要活性成分^[1,5], 其化学组成大致为 V_2O_5 $3.29 \times 10^{-4} \sim 4.39 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, K_2SO_4 $9.77 \times 10^{-4} \sim 1.15 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, SiO_2 $8.32 \times 10^{-3} \sim 11.65 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 从废钒催化剂中回收 V_2O_5 首先要把低价钒转化为高价钒。因为钒催化剂中的 V_2O_5 在使用过程中有相当数量已转化为低价钒。其方法是在炉中通氧灼烧, 使其转化为 V (I), 即

* 本文 1994-09-17 收到



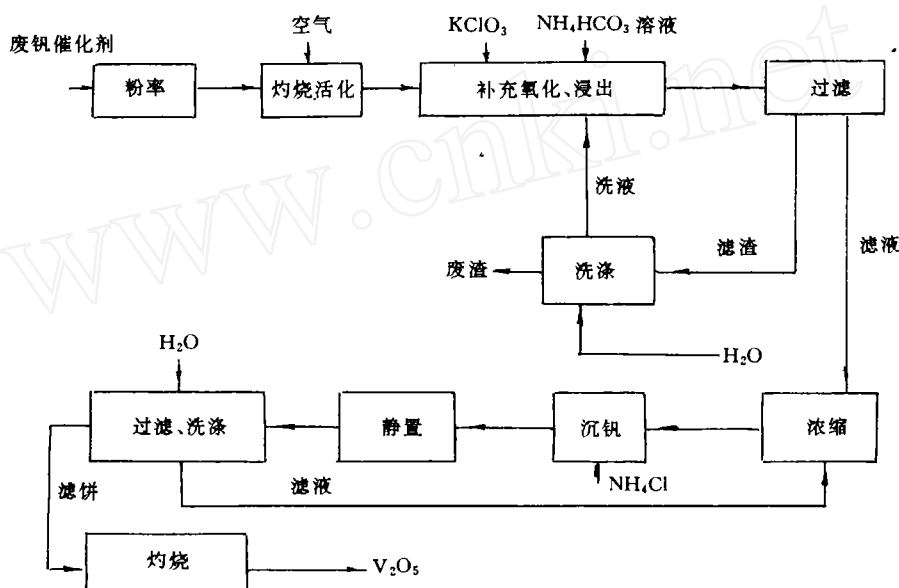
其次把 V_2O_5 与其他组分分开. 在弱碱性碱液中 V_2O_5 溶解转化为偏钒酸盐, 而其他不溶物如 SiO_2 , 尘埃等经过滤除去. 在稀 NH_4HCO_3 溶液中由于所得 NH_4VO_3 浓度较低, 需进行适当浓缩. 在过量 NH_4Cl 存在时, NH_4VO_3 的溶解度急剧降低(当溶液中 $\text{NH}_4\text{Cl} > 0.56 \sim 0.65 \text{ mol} \cdot \text{g}$ 时, NH_4VO_3 的溶解度很低). 在溶液中得到白色的沉淀, 过滤后与溶液中其他杂质分离. 其化学反应方程式为



再者, 把 NH_4VO_3 高温脱 NH_3 后便可得到 V_2O_5 的橙黄色结晶粉末或红棕色针状晶体.

1.2 工艺流程示意图

工艺流程示意图如下附图所示.



附图 NH_4HCO_3 浸出法回收 V_2O_5 流程

1.3 生产工艺过程

(1) 废钒催化剂的粉碎. 为了使废钒催化剂在灼烧和浸出时能充分接触反应, 应先将它破碎研细为 $0.1 \sim 0.2 \text{ mm}$ 左右的细颗粒. (2) 灼烧活化. 把细颗粒的废钒催化剂放在 $650 \sim 700^\circ\text{C}$ 温度条件下通入空气进行灼烧 $2 \sim 3 \text{ h}$, 使 $\text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{5+}$, 同时也改变催化剂的物理结构, 提高其活性和强度, 有利于浸出. (3) NH_4VO_3 的浸出. 先加入少量 KClO_3 , 补充氧化在灼烧中尚未被完全氧化的少量低价钒 (V^{4+}), 使其能溶解, 然后浸入浓度为 $1.01 \times 10^{-3} \sim 1.14 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 的稀 NH_4HCO_3 溶液中, 使 V^{5+} 溶解并转化为 NH_4VO_3 . 溶液中的不溶性物质 (如 SiO_2) 过滤除去. (4) 浓缩. 由于上述过程 (3) 的滤液浓度低, 应加热适当浓缩. (5) NH_4VO_3 的沉淀. 在浓缩液中加入少量 NH_4Cl 固体, 不断搅拌, 使溶液均匀, 可得到白色的 NH_4VO_3 沉淀物, 再静置数小时后可以过滤. 得 NH_4VO_3 滤液可回收. (6) NH_4VO_3 的灼烧. NH_4VO_3 在空气中于 $530 \sim 540^\circ\text{C}$ 温度范围内灼烧约 2 h , 可得到红棕色针状或橙黄色结晶

粉末的 V_2O_5 产品,然后测定中 V_2O_5 纯度^[6]. (7)如果要得到 NH_4VO_3 为最终产品,则只需把 NH_4VO_3 沉淀物干燥即可得产品.

1.4 讨论影响因素

(1)废钒催化剂应破碎研细为细颗粒,增加表面积,保证在灼烧活化及浸出时能充分接触反应.

(2)灼烧活化的温度与时间控制要合适. 温度低、时间短, V^{4+} 转化为 V^{5+} 不完全,影响浸出率. 温度太高、灼烧时间太长,浪费能量又会增加副反应. 通过大量实验事实,认为灼烧温度在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,灼烧时间 3 h 左右比较合适.

(3) V_2O_5 容易吸收水分. 在取样分析和研磨样品操作要迅速,避免影响分析准确性.

(4) NH_4HCO_3 的用量是一个重要因素. 加入 NH_4HCO_3 溶液后,使 V^{5+} 溶解并转化为 NH_4VO_3 ,其用量直接关系到产品产量高低,用量不足转化不完全,产品产量低. 用量太多,浓缩过程中易混入产物中,降低产物纯度. 我们有实验失败的教训. 我们认为 NH_4HCO_3 合适用量约为 $70.88\sim 74.68\text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 产品范围,且要先配制成稀溶液(浓度为 $1.01\times 10^{-3}\sim 1.14\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$)才加入.

(5) NH_4VO_3 的分解条件. 根据大量实验得知, NH_4VO_3 在 $530\text{ }^{\circ}\text{C}$,时间为 2 h 就可以分解为 V_2O_5 . 若时间与温度控制不适当,有可能造成 NH_4VO_3 分解不完全或者导致 V_2O_5 溶解,直接影响产品的得率和质量.

2 实验结果

我们分别用福建省福州硫酸厂、厦门化肥厂的废钒催化剂做几十组实验,探索合适的工艺参数. 然后再做一些同等工艺条件的平行实验,其中 5 组实验结果列于附表.

附表 5 组实验结果比较

项 目	1	2	3	4	5
废钒催化剂用量/g	100.0	100.0	100.0	100.0	150.0
灼烧活化温度/ $^{\circ}\text{C}$	650	650	650	650	650
灼烧活化时间/h	3	3	3	3	3
氯酸钾用量/g	1.5	1.5	1.5	1.5	2.2
$1.14\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}\text{ NH}_4\text{HCO}_3$ 溶液用量/L	0.380	0.370	0.363	0.360	0.590
静置时间/h	3	3	4	4	4
NH_4Cl 用量/g	13.60	13.40	13.79	13.00	19.28
NH_4VO_3 灼烧温度/ $^{\circ}\text{C}$	530	530	530	530	530
NH_4VO_3 灼烧时间/h	2	2	2	2	2
V_2O_5 生成量/g	5.65	5.70	5.71	5.61	8.65
V_2O_5 纯度/ $10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$	5.39	5.27	5.32	5.33	5.31
钒总回收率/(%)	85.14	84.01	85.07	83.73	84.82

实验结果(原材料消耗定额及工艺指标)。(1) 钒总回收率为 84.55%;(2) 钒浸出率为 87.10%;(3) 浸钒率为 95.8%;(4) 原材料消耗。废钒催化剂为 $238.04 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, NH_4HCO_3 (农用级)为 $95.08 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, NH_4Cl (工业级)为 $48.70 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, KClO_3 为少量。

3 结束语

(1) 用 NH_4HCO_3 溶液浸废钒催化剂,回收 NH_4VO_3 及 V_2O_5 的技术是可行的,回收率高,工艺流程简单,容易实施。

(2) 用稀碱溶液浸出钒,对设备腐蚀性小,设备结构简单,造价低。

(3) 原料来源广泛,耗量少,回收成本低,有显著的经济效益。回收每吨 V_2O_5 可获得利润数万元。

(4) 用 NH_4HCO_3 浸出法回收钒资源,既可消除环境污染又实现综合利用,达到变废为宝的目的,具有重要的社会效益和环境效益。

参 考 文 献

- 1 南京化学工业公司催化剂厂. 钒催化剂. 北京:化学工业出版社,1980. 14~78
- 2 陈少武. 二氧化硫的转化和尾气处理. 北京:化学工业出版社,1982. 11~17
- 3 尾崎萃,田丸谦二,田部浩三等编. 催化剂手册(按元素分类). 催化剂手册翻译小组译. 北京:化学工业出版社,1982. 372~389
- 4 石天宝. 化肥废催化剂的回收利用(下). 化工环保,1993. (4):206~210
- 5 陈五平. 硫酸与硝酸. 北京:化学工业出版社,1989. 100~113
- 6 南京化工学院. 硫酸生产分析方法. 北京:北京燃料化学工业出版社,1973. 228~232

Recovery of Vanadium Resource from Waste Vanadium Catalyst

Xu Biqiong Wu Yutong

(Dept. of Chem. & Biochem. Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract For recovering divanadium pentoxide from waste vanadium catalyst, a comprehensive processing including ammonium bicarbonate leaching and burning is adopted.

Keywords waste vanadium catalyst, burn, leaching