

煤焦油加氢废钼催化剂中回收钼的实验研究

何如意, 栗 达, 杨昆鹏, 杨忠凯, 李 涛*, 任保增
(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450001)

摘要:为了最大化地回收废钼催化剂、解决废催化剂的处置问题及减少矿物资源的开采,采用 Na_2CO_3 焙烧-水浸法回收废钼催化剂。利用X射线能谱分析、电感耦合等离子体发射光谱分析、火焰原子吸收光谱分析和X射线衍射分析对样品进行表征,保持水浸过程变量不变,对焙烧过程的焙烧温度、 Na_2CO_3 质量和焙烧时间等变量进行优化,并对不同条件下的XRD谱图进行分析。优化后的工艺条件为:焙烧温度为 700°C 、 Na_2CO_3 质量为2 g、焙烧时间为80 min,此条件下钼的回收率可达90.79%。

关键词:废钼催化剂;焙烧;水浸;钼浸取;回收

中图分类号:TQ016

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)11-0139-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.11.029

Experimental study on recovery of Mo from spent molybdenum-based catalyst for hydrogenation of coal tar

HE Ru-yi, LI Da, YANG Kun-peng, YANG Zhong-kai, LI Tao*, REN Bao-zeng
(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to maximize the recovery of spent Mo-based catalyst, solve the disposal problem of spent catalyst and reduce the mining of mineral resources, Na_2CO_3 roasting-water leaching method is used to recover spent Mo catalyst. Spent Mo-based catalyst samples are measured by electronic dispersive spectrometer, inductively coupled plasma atomic emission spectrometer, flame atomic absorption spectroscopy and X-ray diffractometer. Three operating parameters such as roasting temperature, Na_2CO_3 amount and roasting time are optimized in Na_2CO_3 roasting process while water leaching parameters remain unchanged, and XRD patterns are analyzed at different operating conditions. The optimized conditions are obtained as follows: the roasting temperature maintains at 700°C , the dosage of Na_2CO_3 is 2 g and the roasting time is 80 min. Under these optimum conditions, Mo recovery rate reaches 90.79%.

Key words: spent Mo-based catalyst; roasting; water leaching; leaching Mo; recovery

我国的能源现状是“缺油富煤少气”,我国是煤炭资源消费第一大国,全球每年一半的煤炭消耗发生在中国^[1]。为应对我国目前的能源现状,对煤的综合利用显得尤为重要,这就需要大量的催化剂来生产洁净化工产品,随着时间的推移催化剂在使用的过程中会逐渐失活,据统计2018年全球废催化剂的消耗超过 8×10^5 万 $\text{t}^{[2]}$ 。对于失活的催化剂通常有再生、填埋、回收有价金属等多种处理方式。然而,通常再生的周期是有限的,填埋造成严重的资源浪费,回收有价金属是更明智的选择。随着环境问题的日益严重,含油废催化剂已经被列为危险固体废物^[3-4],对于有价金属的回收不仅可以减少我国矿物资源的开采,而且可以有效减少或消除该类废催化剂对人类健康的危害。

根据废催化剂成分的不同,废加氢催化剂的回收方法主要有酸浸^[5-7]、碱浸^[8-9]、盐浸^[10]、焙烧浸取^[11-12],近年来,科学家们提出超声/微波辅助浸取^[13-14]、微生物浸取^[15]、离子液体浸取^[16]等新的回收方法。酸浸、碱浸、盐浸、微生物浸取虽然回收效果较好,但是均过分依赖浸取条件且某些条件在实际操作中较难控制,另外浸取过程复杂且所用溶剂种类较多极有可能会造成二次污染。超声/微波辅助浸取的效果虽然明显优于传统浸取方法,但目前对其机理的研究还不是很明确。离子液体浸取法虽然浸取效率较高,但成本相对较高且所用溶剂难以回收。

笔者采用 Na_2CO_3 焙烧-水浸的方法对废钼催化剂进行回收。为了有效地回收钼,考察了碳酸钠

收稿日期:2020-01-10;修回日期:2020-09-07

基金项目:河南省科技项目(182102210002);河南省高等学校重点科研项目(19A530004)

作者简介:何如意(1994-),男,硕士研究生,主要从事绿色化工技术方面的研究,1499214777@qq.com;李涛(1982-),男,博士,副教授,硕士生导师,主要从事绿色化工技术及化工热力学等方面的研究,通讯联系人,litao912@zzu.edu.cn。

焙烧过程中焙烧温度、 Na_2CO_3 用量和焙烧时间对钼回收率的影响,并对不同条件下生成的熔融产物进行 XRD 分析。

1 实验部分

1.1 实验原料

本实验所用废催化剂样品取自河南省鹤壁市某煤化工企业,首先通过能谱分析(EDS)对废钼催化剂样品进行定性分析;其次,通过电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)和火焰原子吸收法(FAAS)对废钼催化剂样品的主要成分进行分析(本实验所用样品除非特殊说明均为预处理后样品,详见 1.2 节),结果如表 1 和表 2 所示。

表 1 废钼催化剂的 EDS 分析结果

元素	线类型	表观质量分数/%	K 比值	w/%	厂家标准
C	K 线系	23.02	0.23019	41.74	是
O	K 线系	44.66	0.15028	27.43	是
Na	K 线系	0.57	0.00239	0.32	是
Al	K 线系	17.65	0.12680	12.91	是
Si	K 线系	3.95	0.03129	3.11	是
S	K 线系	0.87	0.00745	0.69	是
Ca	K 线系	1.04	0.00925	0.79	是
Ti	K 线系	0.51	0.00511	0.46	是
Cr	K 线系	0.55	0.00547	0.48	是
Fe	K 线系	9.16	0.09157	8.36	是
Mo	K 线系	3.67	0.03669	3.73	是
总量				100	

表 2 样品的主要成分分析结果

元素	Mo	Fe	Al	Ca
w/%	3.72	4.76	9.6	1.97

从表 1 中可以看出,废催化剂所在体系成分复杂。从表 2 中可以看出,钼的质量分数为 3.72%,是重要的钼二次资源的来源。

1.2 样品预处理

首先采用索氏抽提法对含油废钼催化剂进行脱油处理,对于溶剂的选择,经过多次实验,结果如表 3 所示。综合考虑到抽提效率、抽提时间、成本、毒性和溶剂的二次回收等因素,最终采用乙酸乙酯对废催化剂进行脱油处理。脱油后的废催化剂经过烘干、研磨、筛分等步骤得到满足条件的实验样品,而乙酸乙酯则可被回收再次用于废钼催化剂的脱油

过程。为了减小实验误差,所有实验样品均为同一批样品。

表 3 溶剂效果对比

溶剂	正己烷	乙酸乙酯	DMF	甲醇	NMP
抽提率/%	24.83	49.1	60.08	36.66	39.52
时间/h	2	2.5	5.5	8	3

溶剂	水	DMSO	CS_2	苯甲醛
抽提率/%	11.67	44.88	53.42	68.04
时间/h	1	7	6.5	7

注:抽提率=(抽提前样品质量-抽提后样品质量)/抽提前样品质量。

1.3 样品的表征

利用德国 Bruker D8 Advance XRD 光谱衍射仪对处理后样品进行 XRD 分析,管电压为 40 kV,管电流为 100 mA, $K\alpha_1 = 0.154\ 08\ \text{nm}$,衍射角 2θ 为 $5^\circ \sim 90^\circ$,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$,结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,样品中存在的主要晶相分别为二氧化硅、 Fe_{1-x}S 、二硫化钼、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 和 $\text{Ca}_2\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ 。同时对不同焙烧条件下的产品进行 XRD 分析,分析在该条件下所生成的晶相及焙烧过程中不同操作变量对钼回收率影响的原因。

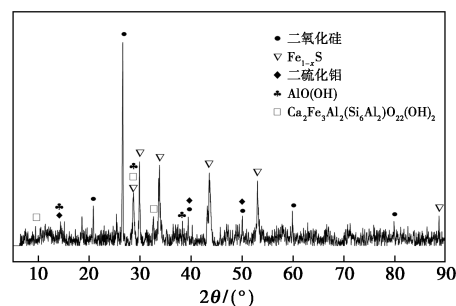


图 1 样品的 XRD 图

1.4 实验方法

将预处理后废催化剂样品与 Na_2CO_3 混合,然后在敞口条件下置于管式炉中加热熔融,样品在裸露空气条件下与 Na_2CO_3 发生反应,使样品中的钼以正六价钼酸钠的形式存在,常温下钼酸钠的溶解度为 $650\ \text{g/L}^{[17]}$ 。理论上,通过水浸可将钼酸钠全部溶于水中,从而将废钼催化剂中的钼以可溶性钼酸钠形式分离回收,而铝和硅等则仍存在于残渣中,剩余残渣用于生产陶瓷或轻砂石^[10],以达到废催化剂的最大化利用。

1.5 计算方法

利用 UV-Vis 1780 可见分光光度计对浸出液中

的钼含量进行测定,由于在不使用其他试剂的条件下钼不能显色,因此钼的含量不能被直接测量。本实验中利用硫氰酸盐分光光度法对浸出液中钼的含量进行测定^[18],为了减小测量误差,每个实验重复3次,取3次测量值的平均值作为最终实验结果,此法所做钼标准工作曲线如图2所示。由图2中可以看出,工作曲线相关系数 $R^2=0.9995\approx 1$,标准曲线方程为 $Y=0.0023X+0.0538$,相关系数 R^2 接近于1,拟合度良好,因此,通过此法可以得到浸出液中钼的质量,从而计算出钼的回收率:

$$\gamma = m_1/m_0 \quad (1)$$

其中: γ 为钼的回收率; m_1 为浸取液中钼的质量; m_0 为原样品中钼的质量。

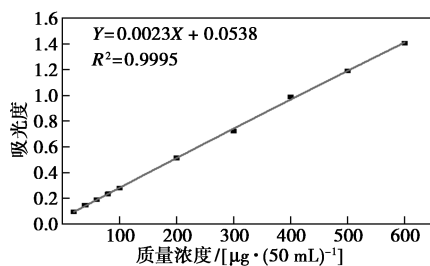


图2 钼标准工作曲线

2 实验结果与讨论

通过 Na_2CO_3 焙烧-水浸实验考察焙烧温度、焙烧时间和 Na_2CO_3 质量(Na_2CO_3 质量/1g样品)3个因素对钼回收率的影响,同时,预实验中还考察了样品粒度及水浸变量等因素对回收过程的影响,结果表明,样品粒度及水浸变量等因素对此回收过程影响较小,因此实验过程中样品粒度及水浸变量等因素保持恒定不变。

2.1 焙烧温度对钼回收率的影响

焙烧实验条件: Na_2CO_3 质量为2g、焙烧时间为80min;焙烧温度分别为400、500、600、700、800℃;水浸实验条件:常温、固液比为0.05g/mL、离心速率为6000r/min、离心时间为10min;浸取液pH(± 0.01)分别为:10.75、11.11、12.05、12.52、12.91。焙烧温度对钼回收率的影响如图3所示。从图3中可以看出,焙烧温度从400℃升高到800℃时,钼回收率从55.26%增加到93.13%,焙烧温度为400~700℃,钼的回收率快速增长,但是在焙烧温度为700~800℃时,钼回收率增长缓慢。从文献[19-20]可知, Na_2CO_3 的熔点为1124K(约为851℃),在不同温度下熔融混合物的XRD图如图4所示。从图4中可以看出,在400~700℃范围内,随

着焙烧温度的升高, Na_2CO_3 衍射峰逐渐减弱,在700℃和800℃时 Na_2CO_3 的衍射峰均几乎不存在,从而可知,在低温条件下钼回收率较低的原因是因为在该条件下原样品并未充分和 Na_2CO_3 反应,若要提高钼的回收率,选取适宜的温度尤为重要。考虑到回收过程的安全、设备和能耗问题,最适宜的焙烧温度为700℃。

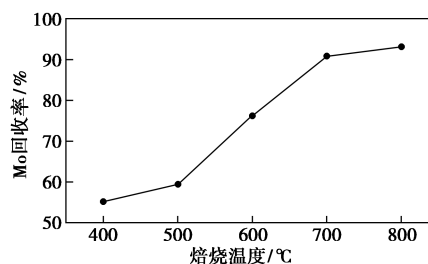
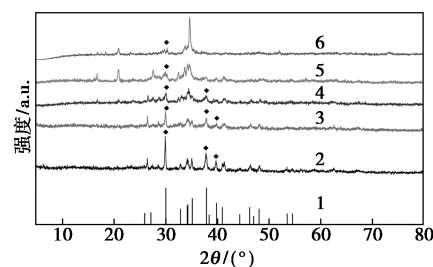


图3 焙烧温度对Mo回收率的影响



1—PDF#18-1208 Na_2CO_3 ; 2—400℃; 3—500℃; 4—600℃; 5—700℃; 6—800℃

图4 在不同温度下熔融混合物的XRD图

2.2 Na_2CO_3 质量对钼回收率的影响

焙烧实验条件:焙烧温度为700℃、焙烧时间为80min; Na_2CO_3 质量分别为0.5、1.0、1.5、2.0、2.5g;水浸实验条件:常温、固液比为0.05g/mL、离心速率为6000r/min、离心时间为10min;浸取液pH(± 0.1)分别为11.59、12.21、12.41、12.57、12.61。 Na_2CO_3 质量对Mo回收率的影响如图5所示。从图5中可以看出, Na_2CO_3 质量从0.5g提高至2.5g,钼回收率从64.6%上升至91.73%,但是 Na_2CO_3 质量在0.5~2.0g范围内时,钼回收率快速增长;在2.0~2.5g范围内,钼回收率基本保持不变。另外,不同 Na_2CO_3 质量下的 CaMoO_4 的XRD谱图如图6所示。从图6中可以看出,随着 Na_2CO_3 质量的不断增加,钼酸钙的衍射峰的强度不断减弱,但钼酸钙的衍射峰一直存在,可见 Na_2CO_3 的质量对钼酸钙的形成有重要影响, Na_2CO_3 质量加大有助于抑制钼酸钙的形成。但 Na_2CO_3 质量太大会增加实验的成本和对设备的腐蚀,为了减小实验成本和

对设备的腐蚀,取最适 Na_2CO_3 质量为 2.0 g。

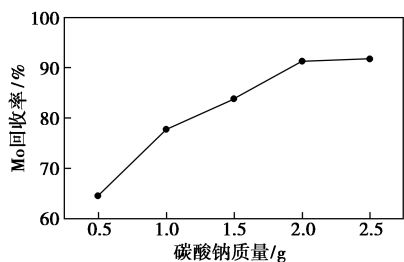
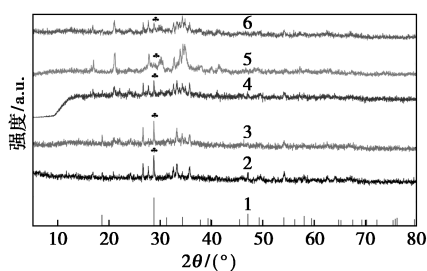


图 5 Na_2CO_3 质量对 Mo 回收率的影响



1—PDF#29-0351 CaMoO_4 ; 2—0.5 Na_2CO_3 ; 3—1.50 Na_2CO_3 ; 4—1.5 Na_2CO_3 ; 5—2.0 Na_2CO_3 ; 6—2.5 Na_2CO_3

图 6 在不同 Na_2CO_3 质量下的 CaMoO_4 的 XRD 谱图

2.3 焙烧时间对钼回收率的影响

焙烧实验条件:焙烧温度为 700°C 、 Na_2CO_3 质量为 2 g;焙烧时间分别为 20(该时间对应工业闪蒸时间)、50、80、110、140 min;水浸实验条件:常温、固液比为 0.05 g/mL、离心速率为 6 000 r/min、离心时间为 10 min;浸取液 pH (± 0.01) 分别为 12.44、12.51、12.52、12.67、12.66。焙烧时间对钼回收率的影响如图 7 所示。从图 7 中可以看出,焙烧时间从 20 min 增加到 140 min,钼回收率从 75.36% 提高到 90.79%;焙烧时间在 20~80 min 范围内,回收率增长相对较快;在 80~140 min 范围内,钼回收率基本保持不变。另外,不同焙烧时间下熔融混合物的 XRD 谱图如图 8 所示。从图 8 中可以看出,在焙烧时间 20~80 min 范围内,钼酸钠的衍射峰强度逐渐增强;在 80~140 min 范围内,钼酸钠衍射峰强度基

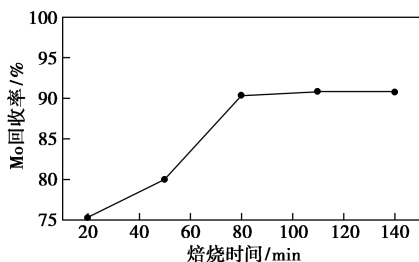
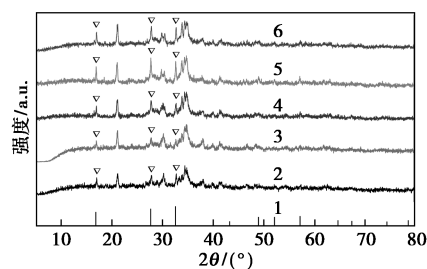


图 7 焙烧时间对钼回收率的影响



1—PDF#12-0773 Na_2MoO_4 ; 2—20 min; 3—50 min; 4—80 min; 5—110 min; 6—140 min

图 8 不同焙烧时间下熔融混合物的 XRD 谱图

本相同,这也与图 7 的实验结果相吻合。由此可见,焙烧时间与反应的深度密切相关。为了减少实验耗时和能源的消耗,选择最宜焙烧时间为 80 min。

2.4 验证实验

3 组验证实验结果如表 4 所示。从表 4 中可以看出,3 组验证实验的结果基本一致,平均回收率达 90.79%。

表 4 验证实验结果

序号	焙烧温度/ $^\circ\text{C}$	Na_2CO_3 质量/g	焙烧时间/ min	回收率/ %	平均/ %
1	700	2	80	91.26	90.79
2	700	2	80	90.79	
3	700	2	80	90.32	

3 结论

(1)从分析结果可以看出,该催化剂成分复杂,回收其中的二硫化钼的最好形式是把钼转变为可溶性钼酸盐的形式,采用 Na_2CO_3 焙烧-水浸法从煤焦油加氢废钼催化剂中回收钼是有效的。

(2)XRD 分析结果表明,焙烧温度、 Na_2CO_3 质量和焙烧时间均为影响钼回收率的重要因素。

(3)对废催化剂回收过程中的焙烧过程的焙烧温度、 Na_2CO_3 质量和焙烧时间进行了详细研究,得出最终优化结果为:焙烧温度为 700°C 、 Na_2CO_3 质量为 2 g、焙烧时间为 80 min,在最优条件下回收率达 90.79%。该方法为含钼废催化剂的最大化利用提供理论指导。

参考文献

- [1] 闫厚春,范雯阳,崔鹏,等.中低温煤焦油的加工利用现状[J].应用化工,2019,48(8):1904-1907.
- [2] Yang C,Zhang J,Chen Y,et al.Efficient removal of oil from spent hydrodesulphurization catalysts using microwave pyrolysis method[J].Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2018,135:169-

- 175.
- [3] Rapaport D. Are spent hydrocracking catalysts listed hazardous wastes[J]. *Hydrocarbon Processing*, 2000, 79(7): 49-49.
- [4] He R, Li D, Yang K, *et al.* Process optimization and modeling of recycling Mo(VI) from spent Mo-Fe₂O₃/Al₂O₃ catalyst by roasting with sodium carbonate using response surface methodology (RSM) [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2020, 87: 105162.
- [5] Marafi M, Rana M S. Refining waste spent hydroprocessing catalyst and their metal recovery [J]. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, 2017, 11(10): 979-983.
- [6] Akcil A, Vegliò F, Ferella F, *et al.* A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash [J]. *Waste Management*, 2015, 45: 420-433.
- [7] Chauhan G, Pant K K, Nigam K D P. Metal recovery from hydroprocessing spent catalyst: A green chemical engineering approach [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(47): 16724-16736.
- [8] Park K H, Mohapatra D, Reddy B R. Selective recovery of molybdenum from spent HDS catalyst using oxidative soda ash leach/carbon adsorption method [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 138(2): 311-316.
- [9] Zhao Z, Guo M, Zhang M. Extraction of molybdenum and vanadium from the spent diesel exhaust catalyst by ammonia leaching method [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 286: 402-409.
- [10] Lei C, Yan B, Chen T, *et al.* Silver leaching and recovery of valuable metals from magnetic tailings using chloride leaching [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 181: 408-415.
- [11] Zhang Y, Su Z, Liu B, *et al.* Sodium stannate preparation from stannic oxide by a novel soda roasting-leaching process [J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 146: 82-88.
- [12] Kar B B, Datta P, Misra V N. Spent catalyst: Secondary source for molybdenum recovery [J]. *Hydrometallurgy*, 2004, 72(1-2): 87-92.
- [13] Yang Y, Xu S, Li Z, *et al.* Oil removal of spent hydrotreating catalyst CoMo/Al₂O₃ via a facile method with enhanced metal recovery [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 318: 723-731.
- [14] Shang H, Liu Y, Shi J C, *et al.* Microwave-assisted nickel and vanadium removal from crude oil [J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 142: 250-257.
- [15] Gholami R M, Mousavi S M, Borghei S M. Process optimization and modeling of heavy metals extraction from a molybdenum rich spent catalyst by *Aspergillus niger* using response surface methodology [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, 18(1): 218-224.
- [16] Imam D M, El-Nadi Y A. Recovery of molybdenum from alkaline leach solution of spent hydrotreating catalyst by solvent extraction using methyl tricaprylammonium hydroxide [J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 180: 172-179.
- [17] Ruiz V, Meux E, Diliberto S, *et al.* Hydrometallurgical treatment for valuable metals recovery from spent CoMo/Al₂O₃ catalyst. I. Improvement of soda leaching of an industrially roasted catalyst [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(9): 5295-5306.
- [18] 蒋克旭, 邓桂春, 姚林. 硫氰酸盐分光光度法测定钼精矿的含钼量 [J]. *稀有金属与硬质合金*, 2010, 38(4): 52-55.
- [19] Kim J W, Lee H G. Thermal and carbothermic decomposition of Na₂CO₃ and Li₂CO₃ [J]. *Metallurgical and materials transactions B*, 2001, 32(1): 17-24.
- [20] Choi I H, Kim H R, Moon G, *et al.* Spent V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst processing for valuable metals by soda roasting-water leaching [J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 175: 292-299. ■

(上接第138页)

参考文献

- [1] 陶汶铭. 难降解有机废水的催化氧化研究 [D]. 太原: 中北大学, 2015.
- [2] 张统. 难生物降解有机污水处理新技术 [J]. *给水排水*, 2017(8): 1-4.
- [3] Behnajady M A, Modirshahla N, Ghanbary F. A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 148(1-2): 98-102.
- [4] Yang L, Hu C, Nie Y, *et al.* Catalytic Ozonation of selected pharmaceuticals over mesoporous alumina-supported manganese oxide [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(7): 2525-2529.
- [5] 张兰河, 高伟围, 陈子成, 等. CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷催化剂的制备及其催化臭氧氧化性能. *无机化学学报*, 2017, 33(6): 985-992.
- [6] 贾秀秀, 何壮, 丁鹏佳, 等. Cu-Mn-Ce/HTS-1 催化剂的制备及其催化臭氧氧化降解布洛芬废水性能 [J]. *科学技术与工程*, 2020, 20(16): 6678-6682.
- [7] Qi Y. Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications [J]. *International Journal of Environmental Studies*, 2010(5): 795-796.
- [8] Jung H, Park H, Kim J, *et al.* Preparation of biotic and abiotic iron oxide nanoparticles (IONPs) and their properties and applications in heterogeneous catalytic oxidation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(13): 4741-4747.
- [9] 周永强, 李青山. 海泡石的组成、结构、性质及其应用 [J]. *化工时刊*, 1999, 13(12): 7-103.
- [10] 侯立臣, 王继徽. 活化海泡石吸附性能研究 [J]. *污染防治技术*, 1999, 12(1): 40-42.
- [11] 张栋林. 温泉. 改性海泡石除磷及除磷过程热力学的研究 [J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(2): 82-84.
- [12] Wang Y, Zhang H, Zhang J, *et al.* Degradation of tetracycline in aqueous media by ozonation in an internal loop-lift reactor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(1): 35-43.
- [13] Hanfeng L U, Zhou Y, Huang H, *et al.* In-situ synthesis of monolithic Cu-Mn-Ce/cordierite catalysts towards VOCs combustion [J]. *Journal of Rare Earths*, 2011, 29(9): 855-860. ■