



废钒系催化剂回收利用技术路径分析及选择

赵备备^{1,2,3}, 李兰杰^{1,4*}, 祁健^{1,2}, 马瑞峰^{1,2}, 王海龙^{1,2}, 赵亮¹

(1. 承德钒钛新材料有限公司, 河北承德 067102; 2. 河北省钒钛产业技术研究院, 河北承德 067102; 3. 河北省钒钛新材料重点实验室, 河北承德 067102; 4. 河钢材料技术研究院, 河北石家庄 050023)

摘要:在推进制造业绿色化发展过程中, 废钒系催化剂的综合回收利用有着广阔的发展前景, 是实现钒产业循环经济的迫切需求, 探究低污染、低能耗、短流程、高效益、全回收、适于大规模运用的新工艺是废钒系催化剂回收利用技术的发展方向。通过分析现有废钒触媒和废钒钛系脱硝催化剂回收利用的主要方法、原理、途径及优缺点, 可知目前研究工作的重点还是在降低工艺成本、简化工艺流程的前提下尽可能减少二次污染的产生, 并进一步提高金属回收效率。机械预处理、先进的氧化工艺和选择性浸出等新技术值得进一步研究。基于承钢公司现有提钒钛工艺与设备, 对废钒触媒和废钒钛系脱硝催化剂回收利用钒、钛等有价值金属元素进行研究, 并结合环保政策及建设成本等因素, 提出了适宜的废钒系催化剂回收利用技术路线。

关键词:钒触媒; SCR脱硝催化剂; 提钒; 钠化焙烧; 碱浸; 五氧化二钒

中图分类号: TF841.3.X757

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)02-0085-09

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.02.013

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
聊科研
与作者互动

Analysis and selection of technical paths for recycling and utilization of waste vanadium catalysts

Zhao Beibei^{1,2,3}, Li Lanjie^{1,4*}, Qi Jian^{1,2}, Ma Ruifeng^{1,2}, Wang Hailong^{1,2}, Zhao Liang¹

(1. Chengde Vanadium Titanium New Material Co., Ltd., Chengde 067102, Hebei, China; 2. Hebei Vanadium Titanium Industrial Technology Research Institute, Chengde 067102, Hebei, China; 3. Hebei Key Laboratory of Vanadium Titanium New Materials, Chengde 067102, Hebei, China; 4. HBIS Group Materials Technology Research Institute, Shijiazhuang 050023, Hebei, China)

Abstract: In order to promote the green development of manufacturing industry, the comprehensive recycling and utilization of waste vanadium catalysts has broad prospects, and is an urgent need to realize the circular economy of vanadium industry. Exploring a new process with low pollution, low energy consumption, short process, high efficiency, full recovery and suitable for large-scale application is the development direction of waste vanadium catalyst recycling and utilization. By analyzing the main methods, principles, approaches and advantages and disadvantages of the existing waste vanadium catalysts and waste vanadium titanium denitrification catalysts, it can be seen that the current research focus

收稿日期: 2023-11-28

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目(B2022318001); 承德国家可持续发展议程创新示范区建设科技专项(202008F026)。

作者简介: 赵备备, 1988年出生, 男, 山东德州人, 硕士, 高级工程师, 主要工作方向为钒钛资源清洁提取, E-mail: zhaobeibei@hbisco.com; *通讯作者: 李兰杰, 1983年出生, 男, 山东潍坊人, 博士, 正高级工程师, 主要研究方向为钒钛资源清洁提取及深加工, E-mail: lilanjie20040014@163.com。

is to reduce the secondary pollution as much as possible and further improve the metal recovery efficiency under the premise of reducing the process cost and simplifying the process flow. New technologies such as mechanical pretreatment, advanced oxidation process and selective leaching are worthy of further study. Based on the existing technology and equipment of vanadium and titanium extraction in Cheng Iron and Steel Company, the recovery and utilization of valuable metal elements such as vanadium and titanium were studied in the waste vanadium catalyst and vanadium and titanium denitrification catalyst, and the appropriate technical route of recovery and utilization of vanadium and titanium catalysts was proposed in combination with environmental protection policy and construction cost.

Key words: vanadium catalyst, SCR denitration catalyst, vanadium extraction, sodium roasting, alkali leaching, vanadium pentoxide

0 引言

钒是我国重要的战略资源,广泛应用于钢铁冶金、绿电储能、化工环保、航空航天、国防、光电材料、颜料涂料、生物医药等领域^[1-2],在国防建设和国民经济发展中的重要作用不可替代。目前,世界上提钒的主要工业矿物原料为钒钛磁铁矿^[3-5]和石煤^[6],随着钒储能^[7]、航空航天、环保催化等领域对钒的需求量增加以及含钒固废资源的积累,相关工作者也开始对含钒废催化剂进行提钒研究,以期回收其中的有价金属资源。

含钒废催化剂主要分为两类:①化工含钒废催化剂,来源于硫酸生产、烟气脱硝、有机化工合成等领域,这些领域使用的催化剂主要以含钒化合物(主要是钒氧化物 VO_x)为活性组分,由于受金属中毒、灰分堵塞、热老化、机械强度减弱等因素^[8-9]影响,造成化学或物理结构变化致使催化剂失活。钒触媒是硫酸生产过程中使用的催化剂,含 V_2O_5 为 5%~10%;脱硝催化剂是燃煤电厂、钢铁、水泥、玻璃等行业烟气脱除氮氧化物用的催化剂,钒钛系 SCR 脱硝催化剂中含 V_2O_5 为 0.6%~4%,含 TiO_2 为 70%~95%,具有极高的回收利用价值。②炼油含钒废催化剂来源于石油加工中的催化裂化或重油加氢工序,炼油催化剂本身不含钒,而是由于原油中的钒以 V_3S_4 或其他钒化合物的形式沉积在催化裂化或重油加氢催化剂表面致使催化剂失活^[10],炼油废催化剂中含 V_2O_5 为 10%~20%,是一种较为经济的提钒原料。当前,全球每年产生含钒废催化剂约为 80 万 t,其中,炼油废催化剂约为 41.5 万 t,化工废催化剂 33.5 万 t。

含钒废催化剂的综合回收利用有着广阔的发展前景,探究低污染、低能耗、短流程、高效益、全回

收、适于大规模应用的新工艺是废钒系催化剂回收利用技术的发展方向。笔者归纳总结分析了废钒触媒和废钒钛脱硝催化剂回收利用的主要方法、原理、途径及优缺点,并根据承钢公司现有提钒工艺与设备优势,提出了适宜的废钒系催化剂回收利用技术路线。

1 典型废钒系催化剂回收利用技术

目前,国内外有关废钒系催化剂处理主要包括有价元素回收利用、失活催化剂再生^[11]和填埋处理等。催化剂再生存在有毒清洗液处理困难、再生后催化活性降低、使用寿命短、机械强度变低等问题^[12],填埋处理不仅造成有价元素的浪费,也会对土壤、水源等产生污染^[13],而有价元素回收利用可实现废钒系催化剂中有价组元的提取及再利用,是解决废钒系催化剂堆存的最终、最有效的办法。

1.1 废钒触媒回收利用技术

废钒触媒中的钒元素除了以 V_2O_5 形式存在以外,还有一部分以四价钒化合物 VOSO_4 的形式存在,约占全部钒含量的 30%~70%^[14]。废钒触媒中钒的提取方法包括硫酸浸出法、钠化焙烧-水浸提钒法、碱浸提钒法、空白高温氧化-铵盐浸出法等。

1.1.1 硫酸浸出法

硫酸浸出法是用硫酸溶液对废钒触媒进行提钒的方法,采用硫酸浸出法可减少浸出过程中引入其他杂质,按工艺不同可以分为还原酸浸法^[15-17]、直接酸浸法^[18]、氧化酸浸法^[19]等。

还原酸浸法需要加入二氧化硫或亚硫酸钠等还原剂将硫酸浸出液中五价钒还原为四价钒,存在还原剂利用率低、硅浸出率高、产品纯度低等问题;直接酸浸法存在对特定元素的选择性差,浸出液中钾、硅等杂质含量高,影响后续铵盐沉钒过程中沉钒率

及产品质量等问题;氧化酸浸法需要加入氯酸钾等氧化剂对硫酸浸出液进行氧化,并用氢氧化钾调节pH值,对于氢氧化钾和氯酸钾的消耗量较大^[20-21]。

1.1.2 钠化焙烧-水浸提钒法

钠化焙烧-水浸提钒工艺是钒渣提钒主流工艺,同样也适用于废钒触媒提钒,向废钒触媒中加入纯碱进行混料,再经过高温氧化焙烧^[22-23],使四价钒转化为五价钒,并与碳酸钠反应生成水溶性钒盐,然后水浸生成钒酸钠溶液,再通过酸性铵盐沉钒或弱碱性铵盐沉钒-煅烧工序制备五氧化二钒。

该法的主要优点在于用水进行浸取,浸出剂便宜,然而也存在着工艺流程长、废水处置成本高、高温烟气中的硫^[24]、砷等需要进行脱除等问题。

1.1.3 碱浸提钒法

碱浸提钒法是用氢氧化钠、碳酸氢钠或碳酸钠溶液对废钒触媒进行提钒的方法。

蒋馥华等^[25]利用地下天然碱(Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的混合水溶液)对废钒触媒进行直接浸取,并加入氧化剂氯酸钾将其中的四价钒氧化为五价钒,浸出率可达到89%,浸出液中钒浓度为15~16 g/L。再调节溶液pH值至8.5,用强碱型阴离子交换树脂进行吸附,在pH值7.5条件下用NaCl将钒洗脱,然后进行铵盐沉钒、煅烧脱氨得到纯度99.5%的五氧化二钒。

该方法具有浸出率较高的优点,但后续浸出液除杂精制过程较为复杂,酸、碱消耗量较大,离子交换树脂“中毒”后再生困难。

1.1.4 空白高温氧化-铵盐浸出法

空白高温氧化-铵盐浸出法是在高温、无钠盐添加条件下将废钒触媒中的四价钒氧化为五价钒,再用铵盐浸出五价钒,得到钒酸铵溶液的方法。

许碧琼^[26]对废钒触媒进行无添加剂高温氧化-碳酸氢铵浸出-离子交换除杂-氯化铵沉钒研究,最佳工艺条件为氧化温度850℃,氧化时间3h,浸出温度72~75℃,浸出时间2h,离子交换除杂pH=8,氯化铵沉钒pH=8,得到的产品纯度可达98%,钒回收率达91%。莫亚枝^[27]通过对废钒触媒进行活化焙烧、稀碳铵液浸出、氯化铵沉钒和偏钒酸铵脱氨等过程而得到含量为97.6%的优质 V_2O_5 产品。

空白高温氧化-铵盐浸出法工艺流程短,弱碱液浸出,溶入的金属杂质很少,可一步制得高纯五氧化二钒产品,所用药剂廉价易得,而且条件温和,对设备无腐蚀性,可用普通钢材的简便设备,造价低,使

用周期长。存在的问题为铵盐浸出尾渣中含氨量高,氨气味较大,对周围环境影响大。李建池^[28]和蒋馥华^[29]将此方法进行了工业化试验,具有良好的经济效益。

对废钒触媒回收利用技术进行了总结及对比,如表1所示。由表1可知,四种方法均有较高的提钒率,若已建有钠化焙烧提钒产线,则利用原有产线进行提钒即可,但须新建危废贮存厂房并安装监控设施。如需新建产线,则湿法提钒工艺较为可行,具有工艺流程短,投资成本低,介质可循环,金属回收率高的优点。

表1 废钒触媒回收利用技术对比
Table 1 Comparison of recycling and utilization technologies for waste vanadium catalysts

工艺	条件	浸出率/%
酸浸提钒法	还原酸浸 ^[16]	① 98.5
	还原酸浸 ^[17]	② 98
	直接酸浸 ^[18]	③ 95
	氧化酸浸 ^[19]	④ 95.1
钠化焙烧-浸出提钒 ^[22]	⑤	95.2
碱浸提钒法	Na_2CO_3 和 NaHCO_3 混合浸出 ^[25]	⑥ 89
	两段逆流碱浸法 ^[9]	⑦ 81.24~87.97
空白高温氧化-铵盐浸出法 ^[26]	⑧	91

注:由于各研究所采用的废钒触媒的物理性质、化学成分不尽相同,对比数据仅供参考。条件:①50℃, $\text{SO}_2/\text{V}=1.5$ mol-equiv; ②30℃, pH=1 H_2SO_4 , 0.01 mol/L Na_2SO_3 ; ③80~85℃, S/L=2.5, 硫酸:水=4.73:100; ④50℃, 0.5 mol/L H_2SO_4 , 0.1 mol/L H_2O_2 ; ⑤废钒触媒粒度140 μm, 氧化焙烧温度800℃, 焙烧时间2h; 水浸pH值8~8.5, 渣碱浸pH值12; ⑥ Na_2CO_3 质量分数14.2%, NaHCO_3 质量分数15.3%, 液固比3:1, 固体废物中w(KClO_3)0.9%, pH11~12, 80~90℃, 1h; ⑦一段:液固液比为1:4, 80℃, 45 min, 终点pH值控制13~14; 二段:加碱量为原料五氧化二钒含量的1.2~1.3倍, 80℃, 2h, 固液比1:4; ⑧氧化温度850℃, 氧化时间3h, 浸出温度72~75℃, 浸出时间2h。

1.2 废钒钛系脱硝催化剂回收利用技术

脱硝催化剂主要用于燃煤电厂、钢铁^[30-31]、水泥、玻璃等行业的烟气脱硝。目前市场上常用的脱硝催化剂多为具有较高活性和选择性的钒钛系催化剂,市场占有率90%以上。钒钛系SCR催化剂主要元素包括钒、钛、钼或钨,其各元素比例受烟气成分以及氮氧化物排放限制的影响而略有不同^[32],活性组分为五氧化二钒,占比0.6%~4%;载体组分为二氧化钛,占比为75%~95%;此外为提高抗毒性及耐热性,还会加入钨、钼等元素。废脱硝催化剂中钒的提取方法包括直接酸浸法、直接碱浸法、高温碱熔法、直接合金化法等。

1.2.1 直接酸浸法

直接酸浸法是用硫酸、硝酸、盐酸等无机酸或

草酸、酒石酸等有机酸对钒钛系催化剂中钒、钨、钼等元素进行浸出,然后再进行分离提纯的方法。

陈凤桥^[33]、武文粉^[34]、安家康^[35]分别研究了草酸浸出工艺,得到钒的最大浸出率分别 97%、85%、73.7%。郑怡琳^[36]等研究了酒石酸浸出工艺,在酒石酸浓度为 0.5 mol/L、温度为 100 ℃、液固比为 10 mL/g、浸取时间为 180 min 时,钒和钨的浸出率分别为 44.00% 和 9.00%。李力成等^[37]研究了盐酸、硫酸、硝酸和草酸对废弃脱硝催化剂中钒的浸出效果,结果表明盐酸的提钒效果最佳,可将五氧化二钒含量降至 0.191%,几种酸的提钒效果由大到小的顺序依次为盐酸、草酸、硫酸、硝酸。

直接酸浸法的优点为几乎能浸出所有金属,但对特定元素的选择性差,酸浸液杂质较多,获得五氧化二钒产品的代价较大,废液难处理,对酸浸设备的耐腐蚀性要求高。

1.2.2 直接碱浸法

碱性浸出法是用氢氧化钠或碳酸钠等强碱或弱碱盐将催化剂中的钒、钨和钼等元素溶解为可溶性的钒(钨)酸钠,再通过分离提纯分别回收钒、钨等元素的方法。

唐丁玲^[38]在 NaOH 浓度为 7.5 mol/L,温度为 100 ℃ 的条件下进行碱浸提取钒、钨的试验研究,钒和钨的浸出率分别可达到 92.94% 和 97.30%。In-Hyeok Choi^[39]采用氢氧化钠直接加压浸出法从废钒钛系催化剂中提取钒和钨,在 NaOH 浓度为 3 mol/L,温度 250 ℃,固液比 0.4 条件下,钒和钨的溶出率分别为 91.5% 和 87%。李小文^[40]进行了废催化剂 NaOH 高压水热浸出试验研究,在温度 180 ~ 200 ℃,碱矿比 0.6,液固比 4 的条件下,钒浸出率偏低,仅为 50% ~ 60%。

碱性浸出法的优点为易将钒、钨、钼三种元素与钛选择性分离,但存在碱消耗量大,对碱浸设备要求高等问题。

1.2.3 高温碱熔法

高温碱熔法是用氢氧化钠或碳酸钠等强碱或弱碱盐在高温条件下将催化剂进行焙烧,催化剂中的钒、钨和钼等元素与钠结合生成可溶性的钒(钨、钼)酸钠,再将焙烧熟料置于稀硫酸或水中将钒、钨等元素进行浸出的方法。

周凯^[41]采用钠化焙烧-水浸法对废钒钛系脱硝催化剂中钨和钒的浸出进行了研究,在焙烧温度为 900 ℃、焙烧时间为 2 h、Na₂CO₃ 含量为 30% 的条件下,钒和钨的浸出率分别为 49.15% 和 99.02%。

贾勇^[42]采用碳酸钠混合焙烧-稀硫酸浸出法对废钒钛系脱硝催化剂中钨和钒的浸出进行了研究,在焙烧温度 800 ℃、焙烧时间 3 h、Na₂CO₃ 与催化剂的质量比 1.2、硫酸浓度 2%、液固比 8、浸出温度 80 ℃、浸出时间 4 h 的反应条件下,废脱硝催化剂中钨和钒的浸出率可分别高达 99.08%、98.49%。

高温碱熔法的优点为易将钒、钨、钼三种元素与钛选择性分离,存在的问题为焙烧过程有二氧化硫和三氧化硫废气排放,能耗高,碳酸钠消耗量大,废水产生量大。

1.2.4 直接合金化法

直接合金化法是通过冶金方法将其中的 Ti、V、W 等元素还原,制备钛铁、钛铝或其他合金的方法。

陈广玉等^[43]通过以金属铝作为还原剂将废脱硝催化剂中的二氧化钛还原为金属钛,并加入到铁液中制备铁钛合金,合金中钛含量为 1.67%,实现了钛元素的回收利用;朴荣勋等^[44-45]采用铝热还原-重熔精炼除杂工艺制备 Ti-Al 基合金,并添加不同含量的 Cr 元素,得到合金成分为 Ti-~44%Al-(0.4%~0.9%)V-~2%W-3%Si-(0~3%)Cr。

直接合金化法可实现废脱硝催化剂中钒、钛、钨等有价金属的综合利用,但由于废脱硝催化剂成分复杂,因此合金中杂质元素控制困难,目前相关研究较少。

对废脱硝催化剂回收利用技术进行了总结及对比,如表 2 所示。由表 2 可知,采用钠化焙烧-水浸工艺,需要配入大量碳酸钠将氧化铁转化为钛酸钠,且钠盐难以回收利用,废水产生量大,生产成本低。直接酸浸法或碱浸法等湿法工艺具有酸碱介质可循环利用,工艺流程短,生产成本低等优点,相较于直接酸浸法对特定元素选择性差,酸浸液杂质较多的问题,直接碱浸法可直接实现碱性条件下的钒钨分离,是更为可行的方案。

2 承钢废钒系催化剂回收利用技术路径分析及选择

承钢公司现有提钒装备主要包括钠化焙烧-水浸提钒装备和加压碱浸提钒装备两类,本课题组研究人员基于前期研究基础,结合公司现有提钒工艺与设备优势,综合考虑工艺技术、环保政策及建设成本等因素,对废钒触媒和废脱硝催化剂回收利用钒、钛等有价金属元素进行了进一步研究,旨在探寻一条适合公司现有装备的废钒系催化剂回收利用技术路线。

表 2 废脱硝催化剂回收利用技术对比

Table 2 Comparison of recycling and utilization technologies for waste denitration catalysts

工艺	条件	钒浸出率/%
直接酸浸法	草酸浸出 ^[34]	I 85
	酒石酸浸出 ^[36]	II 44
	盐酸浸出 ^[37]	III 98
直接碱浸法	常压碱浸 ^[38]	IV 92.94
	加压碱浸 ^[39]	V 91.5
	高压碱浸 ^[40]	VI 50~60
高温碱熔法	钠化焙烧-水浸 ^[41]	VII 49.15
	碳酸钠混合焙烧-稀硫酸浸出 ^[42]	VIII 99.08
直接合金化法	铁钛合金 ^[43]	IX
	Ti-Al 基合金 ^[44-45]	X

注: 由于各研究所采用的废脱硝催化剂的物理性质、化学成分不尽相同, 对比数据仅供参考。条件: I 草酸浓度 1.0 mol/L、固液比 1/20 (g/mL)、反应温度 90 °C、反应时间 180 min; II 酒石酸浓度为 0.5 mol/L、浸取温度为 100 °C、液固比为 10 mL/g、浸取时间为 180 min; III 30 °C, pH=1 H₂SO₄, 0.01 mol/L Na₂SO₃; IV NaOH 浓度为 7.5 mol/L, 温度为 100 °C; V NaOH 浓度为 3 mol/L, 温度 250 °C, 固液比 0.4; VI 温度 180~200 °C, 碱矿比 0.6, 液固比 4; VII 焙烧温度为 900 °C、焙烧时间为 2 h、Na₂CO₃ 含量为 30%; VIII 焙烧温度 800 °C、焙烧时间 3 h、Na₂CO₃ 与催化剂的质量比 1.2、硫酸浓度 2%、液固比 8、浸出温度 80 °C、浸出时间 4 h; IX 以金属铝作为还原剂将废脱硝催化剂中的二氧化钛还原为金属钛, 并加入到铁液中制备铁钛合金; X 铝热还原-重熔精炼除杂工艺制备 Ti-Al 基合金, 并添加不同含量的 Cr 元素, 得到合金成分为 Ti-~44%Al-(0.4%~0.9%)V-~2%W-3%Si-(0~3%)Cr。

2.1 废钒触媒回收利用技术分析

2.1.1 工艺对比分析

本课题组研究人员对比分析了钠化焙烧-水浸、NaOH 浸出和 Na₂CO₃ 浸出等工艺对废钒触媒浸出率的影响^[46], 试验结果表明, 随着钠化焙烧配碱量增加, 钒浸出率也逐渐提高, 当配碱量为 12% 时, 钒浸出率可达 83% 以上; 质量分数为 20% 的 Na₂CO₃ 或 NaOH 溶液对废钒触媒中钒的浸出率均可达到 85% 以上, 但同样对杂质硅、磷的浸出率也较高, 后续除硅、磷过程中易造成钒损失或产品纯度较低。

此外, 废钒触媒中 K 含量较高, 以 K₂SO₄ 计可达到 15.01%, 在浸出过程中钾离子会进入浸出液中。经检测, 采用钠化焙烧-水浸工艺中, 在焙烧温度 850 °C、液固比 10:1、碱含量 12% 的反应条件下, 浸出液中钾元素含量为 3 956 mg/L, 钒元素含量为 1 935 mg/L。浸出液中大量 K 离子为后续沉钒工艺带来了极大难度, 为了充分利用废钒触媒中的钾盐, 采用钒渣与废钒触媒混合, 然后进行钠化焙烧试验, 将其中的钾盐用于浸出钒渣中的钒, 同时可降低浸出液中钾含量。

2.1.2 钒渣与废钒触媒协同利用研究

控制钠化焙烧温度 850 °C, 液固比 4:1, 水浸温

度 95 °C, 配碱量 12%, 考察了钒渣与废钒触媒质量比(4、8、12、16、20)对钒、钾等元素浸出率的影响等, 结果如图 1 所示。

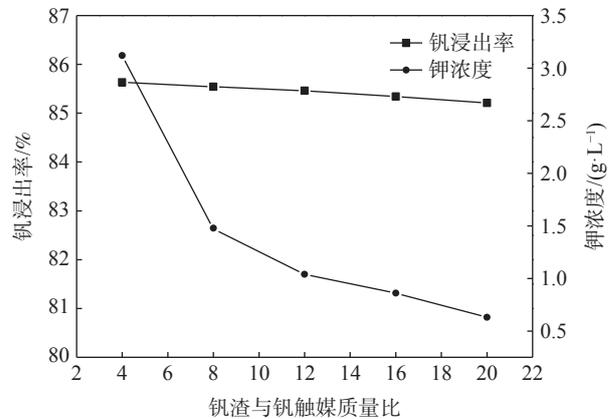


图 1 钒渣与废钒触媒质量比对钒浸出率、浸出液中钾浓度的影响

Fig. 1 Effect of mass ratio of vanadium slag to waste vanadium catalyst on V leaching rate and K concentration in leaching solution

由图 1 可知, 随着钒渣与废钒触媒质量比逐渐增加, 钒的浸出率呈略微降低趋势, 说明当混料中废钒触媒比例高时, 对钒渣中钒的浸出有促进作用, 随着混料中废钒触媒比例越来越低, 钾盐对钒渣中钒的浸出作用越来越小, 浸出液中钾的含量也逐渐降低, 当钒渣与废钒触媒质量比为 20 时, 浸出液中钾浓度为 336.1 mg/L, 此时钒浸出率为 85.21%。

2.1.3 废钒触媒回收利用技术路线选择

结合公司现有钠化焙烧提钒工艺装备优势, 综合考虑环保政策及建设成本等因素, 拟采用钠化焙烧工艺处理废钒触媒, 通过调整废钒触媒与精钒渣的配加比例, 在不改变其他工艺的前提下, 即可实现废钒触媒中钒的高效利用, 得到五氧化二钒产品, 技术路线如图 2 所示。

2.2 废钒钛系脱硝催化剂回收利用技术分析

2.2.1 工艺对比分析

本课题组研究人员对比分析了钠化焙烧-水浸^[47]、常压 NaOH 浸出和盐酸浸出等工艺对废钒钛系脱硝催化剂中钒浸出率的影响, 结果表明, 钠化焙烧-水浸与常压 NaOH 浸出工艺的钒浸出率相当, 约为 50%~52%; 盐酸对钒的浸出率较低, 仅为 34%, 这与表 2 中盐酸浸出数据有较大区别, 可能是因为所用脱硝催化剂的物理性质及成分有较大区别所致。

结合公司现有加压碱浸清洁提钒产线, 考虑到工业化生产中氢氧化钠浓度、反应温度、氧分压为

容易控制调节的主要参数,因此考察了氢氧化钠浓度、反应温度、氧分压对废钒钛系脱硝催化剂钒浸出率的影响。

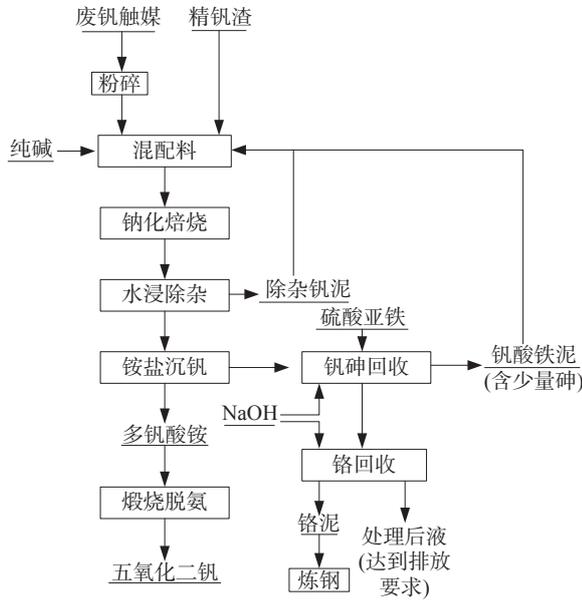


图2 钒触媒回收利用技术路线

Fig. 2 Technical roadmap for waste vanadium catalyst recycling and utilization

2.2.2 氢氧化钠加压浸出废钒钛系脱硝催化剂工艺研究

1) 氢氧化钠浓度对各元素浸出率的影响

在高压釜中进行浸出反应,控制反应温度 180 ℃,反应时间 3 h,液固比 4:1,搅拌速度 500 r/min,考察氢氧化钠浓度 100、200、300、400、500 g/L 对钒、钨浸出率的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可知,加压条件下,随着氢氧化钠浓度升高,钒和钨的浸出率呈升高趋势,当氢氧化钠浓度为 400 g/L 时,钒、钨的浸出率分别为 65.23% 和 99.53%。随着氢氧化钠浓度进一步升高,钒和钨的浸出率变化不大,因此确定最佳氢氧化钠浓度为 400 g/L。

2) 反应温度对各元素浸出率的影响

将废钒钛系脱硝催化剂破碎、球磨至 74 μm 以下,在高压釜中进行浸出反应,反应时间 3 h,液固比 4:1,搅拌速度 500 r/min,氢氧化钠浓度为 400 g/L,考察反应温度 100、120、140、160、180、200 ℃ 对钒、钨浸出率的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可知,随着反应温度逐渐升高,浸出液中钒、钨的浸出率呈上升趋势,当温度达到 160 ℃ 时,钒和钨的浸出率分别为 65.14% 和 99.52%,随着温度进一步升高,钒和钨的浸出率变化不大,确定最佳浸出温度为 160 ℃。

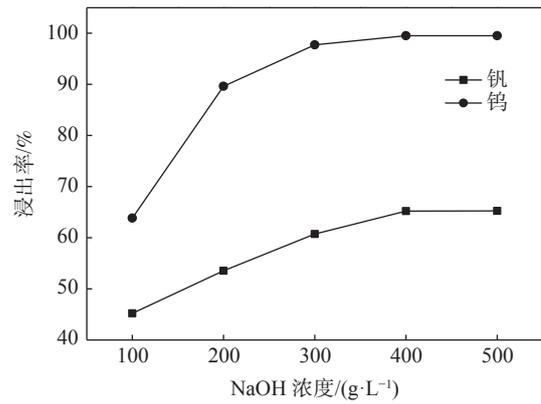


图3 钒、钨浸出率随 NaOH 浓度变化曲线

Fig. 3 Leaching ratio of vanadium and tungsten at different NaOH concentrations

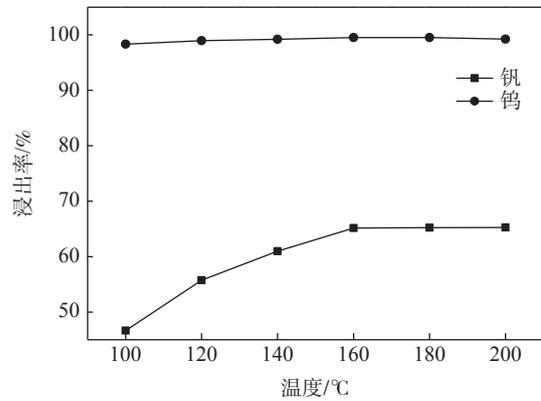


图4 主要元素浸出率随温度变化曲线

Fig. 4 Leaching ratio of main elements at different temperatures

3) 氧分压对各元素浸出率的影响

在高压釜中进行浸出反应,当氢氧化钠浓度为 400 g/L,反应温度 160 ℃ 时,反应釜内压强为 0.45 MPa,在此基础上通入不同分压的氧气,考察氧分压 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 MPa 时对钒、钨浸出率的影响,结果如图 5 所示。

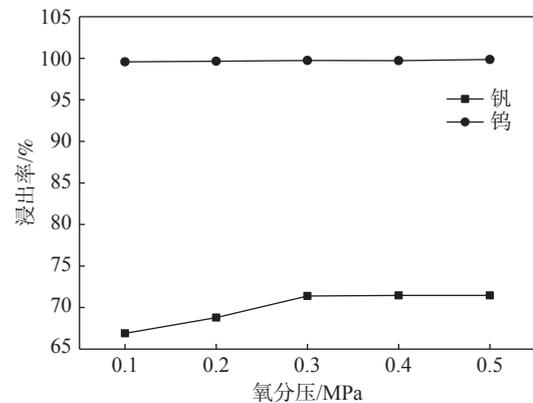


图5 主要元素浸出率随氧分压变化曲线

Fig. 5 Leaching ratio of main elements at different oxygen partial pressures

由图 5 可知, 随着氧分压升高, 浸出液中钒的浸出率逐渐升高, 当氧分压达到 0.3 MPa 时, 钒的浸出率为 71.39%, 随着氧分压进一步升高, 钒的浸出率变化不大, 确定最佳氧分压为 0.3 MPa。

2.2.3 废钒钛系脱硝催化剂回收利用技术路线选择
结合公司现有加压碱浸清洁提钒工艺装备优势, 综合考虑环保政策、能耗及建设成本等因素(如表 3

所示), 采用加压碱浸工艺处理废脱硝催化剂, 将废脱硝催化剂与 NaOH 溶液混合, 在卧式高压反应釜中进行反应, 得到含钒浸出液和富钛料, 含钒浸出液通过钙化沉钒得到钒酸钙, 钒酸钙可作为生产高纯钒或钒铝合金的原料。富钛料经稀酸处理得到钛白粉或二氧化钛, 技术路线如图 6 所示。

表 3 废钒钛系脱硝催化剂钠化焙烧与加压碱浸提钒工艺对比

Table 3 Comparison of sodium roasting and pressurized alkaline leaching vanadium extraction processes for denitration catalysts

	反应温度/℃	钒浸出率/%	吨钒碱消耗量/t	环保	投资成本
钠化焙烧工艺	850	50 ~ 52	60(Na ₂ CO ₃)	废水难以循环利用, SO ₂ 、NH ₃ 、NO ₂ 气体排放	生产流程长, 投资成本高
加压碱浸提钒工艺	160	71.39	3(NaOH)	可实现碱介质循环利用, 无有害窑气排放	生产流程短, 投资成本低

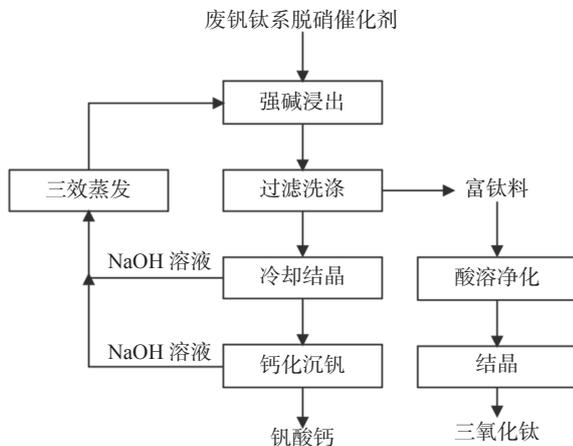


图 6 废钒钛系脱硝催化剂回收利用技术路线

Fig. 6 Technical roadmap for recycling and utilization of waste V&Ti denitrification catalysts

3 结论

随着绿电储能、航空航天、环保催化等战略性新兴产业对钒的需求量增加以及含钒固废资源的积累, 以含钒系废催化剂等为代表的二次含钒资源正逐渐成为发达国家首选提钒原料, 也是我国钒资源的重要补充。另外, 废催化剂被列入国家危险废物名录, 简单堆存填埋处理不能从根本上解决有毒元

素对土壤、水源等的污染问题, 其资源化利用技术需求迫切。我国在废钒系催化剂循环利用方面的研究晚于欧美国家, 政策、技术和产品标准体系尚不完善, 钒等有价元素回收利用率低, 如何有效、合理利用废钒系催化剂成为钒产业实现循环经济的一个重要课题。

通过分析现有废钒触媒和废钒钛系脱硝催化剂回收利用的主要方法、原理、途径及优缺点, 可知钠化焙烧-水浸-沉淀法由于操作简单, 工艺成熟, 仍然是业界最为主流的提钒工艺。然而, 目前研究工作的重点还是在降低工艺成本、简化工艺流程的前提下尽可能减少二次污染的产生, 并进一步提高金属回收效率, 因此机械预处理、先进的氧化工艺和选择性浸出等新技术值得进一步研究。物理处理-直接浸出-溶剂萃取法是一种很有发展潜力的回收方法, 既可以避免二次污染, 又能够获得较高的金属回收率。

基于承钢公司现有提钒钛工艺与设备, 对废钒触媒和废脱硝催化剂回收利用钒、钛等有价金属元素进行研究, 并结合环保政策及建设成本等因素, 提出了适宜的废钒系催化剂回收利用技术路线。

参考文献

[1] Chen Donghui, Li Jiujiang, Zhao Beibei, et al. The green value outlined of strategic resources on vanadium[J]. World Nonferrous Metals, 2018(20): 1-3.
(陈东辉, 李九江, 赵备备, 等. 战略资源金属钒的绿色价值概述 [J]. 世界有色金属, 2018(20): 1-3.)

[2] Yang Shaoli, Liu Guoqin, Chen Housheng. Vanadium and titanium materials[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 10-11.
(杨绍利, 刘国钦, 陈厚生. 钒钛材料 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 10-11.)

[3] Wang Shuai, Guo Yufeng, Jiang Tao, et al. Comprehensive utilization and industrial development direction of vanadium-titanium magnetite[J]. China Metallurgy, 2016, 26(10): 40-44.
(王帅, 郭宇峰, 姜涛, 等. 钒钛磁铁矿综合利用现状及工业化发展方向 [J]. 中国冶金, 2016, 26(10): 40-44.)

[4] Chang Fuzeng, Zhao Beibei, Li Lanjie, et al. Research status and prospect of vanadium extraction from vanadium titan-

- magnetite[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2018, 39(5): 71-78.
(常福增, 赵具备, 李兰杰, 等. 钒钛磁铁矿提钒技术研究现状与展望 [J]. *钢铁钒钛*, 2018, 39(5): 71-78.)
- [5] Li Lanjie, Chen Donghui, Bai Ruiguo, *et al.* Research progress of extraction technology for vanadium & chromium from vanadium slags[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2013(2): 7-11.
(李兰杰, 陈东辉, 白瑞国, 等. 钒渣中钒铬提取技术研究进展 [J]. *矿产综合利用*, 2013(2): 7-11.)
- [6] Meng Wenbo, Yan Baijun. Effect of vanadium extraction from stone coal vanadium ore by reducing roasting-oxidation leaching conditions on vanadium recovery rate[J]. *China Metallurgy*, 2018, 28(5): 28-32.
(孟文博, 闫柏军. 还原焙烧-氧化浸出对石煤钒浸出率的影响 [J]. *中国冶金*, 2018, 28(5): 28-32.)
- [7] Liu Tao, Ge Ling, Zhang Yimin. Advances and development trend in key technologies for all-vanadium redox flow battery[J]. *China Metallurgy*, 2023, 33(4): 1-8,133.
(刘涛, 葛灵, 张一敏. 全钒液流电池关键技术进展与发展趋势 [J]. *中国冶金*, 2023, 33(4): 1-8,133.)
- [8] Zhan Shuhua. Factors affecting the activity of vanadium catalysts[J]. *Inner Mongolia Petrochemical Industry*, 2012, 38(5): 40-41.
(湛淑华. 影响钒触媒活性的因素 [J]. *内蒙古石油化工*, 2012, 38(5): 40-41.)
- [9] Wei Jinke, Zhang Qiang, Li Yongguang, *et al.* Analysis on causation for deactivation of medium temperature denitration catalyst in sintering machine[J]. *Hebei Metallurgy*, 2021(12): 75-79.
(韦晋科, 张强, 李永光. 烧结机中温 SCR 脱硝催化剂失活原因分析 [J]. *河北冶金*, 2021(12): 75-79.)
- [10] Chen Xinglong, Xiao Liansheng, Xu Jie, *et al.* Study on recovering vanadium and molybdenum from spent catalyst[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2004(3): 47-49.
(陈兴龙, 肖连生, 徐劫, 等. 从废石油催化剂中回收钒和钼的试验研究 [J]. *矿冶工程*, 2004(3): 47-49.)
- [11] Deng Juzhang. Recycling of waste vanadium catalyst[J]. *Journal of Chemical Fertilizer Industry*, 1990(4): 40-41.
(邓聚长. 废旧钒触媒的再生利用 [J]. *化肥工业*, 1990(4): 40-41.)
- [12] Jiang Guoli, Jiang Fuhua, Shen Zhaoquan *et al.* Feasibility of recovery of vanadium pentoxide from waste vanadium catalyst[J]. *Environmental Science & Technology*, 1990(2): 13-14, 49.
(蒋国礼, 蒋馥华, 申照全, 等. 从废钒触媒回收五氧化二钒的可行性 [J]. *环境科学与技术*, 1990(2): 13-14, 49.)
- [13] Liu Haipai. Research on resource utilization of waste vanadium and titanium denitrification catalyst[D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2016.
(刘海沛. 废弃钒钛脱硝催化剂资源化利用研究 [D]. 南京: 南京工业大学, 2016.)
- [14] Liu Haipai, Yan Wei, Li Zhong, *et al.* Study on the preparation of porcelain brick by waste denitration catalyst[J]. *Environmental Engineering*, 2017(s2): 242-246.
(刘海沛, 严巍, 李众, 等. 废弃脱硝催化剂制备瓷质砖的研究 [J]. *环境工程*, 2017(增刊2): 242-246.)
- [15] Liu Bin, Yu Shaoming, Zhang Ying, *et al.* Study on comprehensive recovery and utilization of waste vanadium catalyst[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2012, 44(11): 57-59.
(刘彬, 于少明, 张颖, 等. 废钒催化剂综合回收利用技术的研究 [J]. *无机盐工业*, 2012, 44(11): 57-59.)
- [16] 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: 105568.
- [17] Nikiforova A, Kozhura O, Pasenko O. Leaching of vanadium by sulfur dioxide from spent catalysts for sulfuric acid production[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 164: 31-37.
- [18] Zhang Ling. Study on recovery of vanadium pentoxide by precipitation of vanadium with acidic ammonium salt as catalyst[J]. *Nonferrous Metals and Metallurgy*, 2023, 39(1): 48-51, 34.
(张玲. 废钒触媒酸性铵盐沉钒工艺回收五氧化二钒的研究 [J]. *有色矿冶*, 2023, 39(1): 48-51, 34.)
- [19] 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.
- [20] Hu Jianfeng. Research 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.)
- [21] Wang Xinwen, Lei Zhaomin, Duan Mingyou, *et al.* Experimental study of recovering refined vanadium pentoxide from waste vanadium catalyst[J]. *Sulfuric Acid Industry*, 1998(2): 49-53, 59.
(王新文, 雷兆敏, 段铭有, 等. 从废钒催化剂中回收精制五氧化二钒的试验研究 [J]. *硫酸工业*, 1998(2): 49-53, 59.)
- [22] Liu Bin. Study on the technology of comprehensive recovery and utilization of waste vanadium catalyst[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2012.
(刘彬. 废钒催化剂综合回收利用技术研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2012.)
- [23] Hao Xicai, Jing Zhongjian, Hu Binjie. Study on recovery of vanadium oxide from waste catalyst containing vanadium[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2010, 42(11): 48-50.
(郝喜才, 景中建, 胡斌杰. 从废钒催化剂中回收钒氧化物的研究 [J]. *无机盐工业*, 2010, 42(11): 48-50.)
- [24] Liu Bo, Tong Qingyun, Li Guoliang. Recovering of vanadium pentoxide from vanadic catalyzer waste by oxidizing roasting[J]. *Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition)*, 2002(2): 112-115.
(刘波, 童庆云, 李国良. 氧化焙烧法回收废钒触媒中的钒 [J]. *四川大学学报 (工程科学版)*, 2002(2): 112-115.)
- [25] Jiang Fuhua, Zhang Ping. Experiment of recovering vanadium pentoxide from waste vanadium catalyst by trona leaching[J]. *Sulfuric Acid Industry*, 2000(4): 28-30, 57.
(蒋馥华, 张萍. 用天然碱浸法从废钒催化剂中回收五氧化二钒的试验 [J]. *硫酸工业*, 2000(4): 28-30, 57.)
- [26] Xu Biqiong. Research on abstracting V₂O₅ from spent vanadium catalyst[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2002(3): 200-202.
(许碧琼. 从废钒触媒中回收钒氧化物 [J]. *化工进展*, 2002(3): 200-202.)
- [27] Mo Yazhi, Huang Peizheng, Tang Jialin. Recovery of vanadium pentoxide from waste vanadium catalyst by ammonia leaching[J]. *Guangxi Chemical Industry*, 1992, 21(2): 2.
(莫亚枝, 黄佩征, 唐家林. 氨性液浸法回收废钒触媒中的五氧化二钒 [J]. *广西化工*, 1992, 21(2): 2.)
- [28] Li Jianchi. Preparation of ammonium metavanadate from waste vanadium catalyst[J]. *Shaanxi Chemical Industry*, 1991(Z1): 61.
(李建池. 用废钒触媒制备偏钒酸铵 [J]. *陕西化工*, 1991(Z1): 61.)

- [29] Jiang Fuhua, Shen Zhaoquan. Study on recovery of vanadium pentoxide from waste vanadium catalyst[J]. Hubei Chemical Industry, 1991(1): 27–29.
(蒋馥华, 申照全. 废钒触媒中五氧化二钒的回收研究 [J]. 湖北化工, 1991(1): 27–29.)
- [30] Wang Baodong, Liu Zilin, Lin Dehai, *et al.* A review on recovery and utilization of spent V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ catalyst[J]. Materials Reports, 2019, 35(15): 15001-15010.
(王宝冬, 刘子林, 林德海, 等. 废钒-钨系脱硝催化剂回收利用策略与技术进展 [J]. 材料导报, 2021, 35(15): 15001-15010.)
- [31] Shi Xiayi, Dong Yanping, Cui Yan. Analysis and comparison of sintering gas denitrification technology[J]. China Metallurgy, 2017, 27(8): 56–59.
(史夏逸, 董艳苹, 崔岩. 烧结烟气脱硝技术分析 & 比较 [J]. 中国冶金, 2017, 27(8): 56–59.)
- [32] Li Qiang, Chen Tiejun, Li Qiyong, *et al.* Research progress on resource utilization of waste SCR denitration catalyst[J]. China Metallurgy, 2020, 30(5): 1–10.
(李强, 陈铁军, 李奇勇, 等. 废弃 SCR 脱硝催化剂资源化利用研究进展 [J]. 中国冶金, 2020, 30(5): 1–10.)
- [33] Chen Fengqiao, Cui Chang, Qi Liqiang. Utilizing organic acids for V_2O_5 recovery from denitration catalyst alkaline inactivation[J]. Acta Chemologica Sinica, 2017, 68(12): 4717–4722.
(陈凤桥, 崔畅, 齐立强. 碱失活 SCR 脱硝催化剂的有机酸回收 [J]. 化工学报, 2017, 68(12): 4717–4722.)
- [34] Wu Wenfen. Basic research on recovery of vanadium, tungsten and carrier from spent denitrification catalyst[D]. Beijing: Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2020.
(武文粉. 废脱硝催化剂回收钒钨及载体循环利用过程基础研究 [D]. 北京: 中国科学院过程工程研究所, 2020.)
- [35] An Jiakang, Wang Luzhu, Deng Lifeng, *et al.* Orthogonal experimental optimization of vanadium leaching rate from deactivated de NO_x catalyst by organic acid[J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(6): 1555-1558.
(安家康, 王露珠, 邓立锋, 等. 有机酸下失活脱硝催化剂钒浸出率的正交试验优化研究 [J]. 应用化工, 2022, 51(6): 1555-1558.)
- [36] Zheng Yilin, Dai Shijin, Zhao Youcai, *et al.* Selective leaching of vanadium and tungsten from spent SCR catalyst using organic acids[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2020, 40(2): 162–168.
(郑怡琳, 戴世金, 赵由才, 等. 废 SCR 催化剂中钒和钨的有机酸浸出 [J]. 化工环保, 2020, 40(2): 162–168.)
- [37] Li Licheng, Wang Lei, Zhao Xuejuan, *et al.* Comparison of effect of different acid treatments on vanadium extraction of waste deNO_x catalyst[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(10): 2230–2237.
(李力成, 王磊, 赵学娟, 等. 几种酸在废弃脱硝催化剂中提钒效果的比较 [J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(10): 2230–2237.)
- [38] Tang Dingling, Song Hao, Liu Dingding, *et al.* Study on leaching kinetics of extracting vanadium and tungsten by sodium hydroxide from spent SCR catalyst[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(2): 1093–1100.
(唐丁玲, 宋浩, 刘丁丁, 等. 废弃脱硝催化剂碱浸提取钒和钨的浸出动力学研究 [J]. 环境工程学报, 2017, 11(2): 1093–1100.)
- [39] In-Hyeok C, Gyeonghye M, Jin-Young L, *et al.* Extraction of tungsten and vanadium from spent selective catalytic reduction (SCR) catalyst for stationary application by pressure leaching process[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 197(1): 163–169.
- [40] Li Xiaowen. Study on recovery of tungsten-vanadium by high pressure alkaline leaching of waste SCR catalyst[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2020.
(李小文. 废 SCR 催化剂高压碱浸回收钨钒的工艺研究 [D]. 赣州: 江西理工大学, 2020.)
- [41] Zhou Kai, Lu Bin, Wang Sheng, *et al.* Research on recovery process of Ti, V and W in waste SCR denitration catalyst[J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2019, 35(4): 8–13.
(周凯, 陆斌, 王圣, 等. 废弃 SCR 脱硝催化剂中 Ti、V、W 元素回收工艺研究 [J]. 电力科技与环保, 2019, 35(4): 8–13.)
- [42] Jia Yong, Ding Wanli, Ding Xilou, *et al.* The leaching of tungsten and vanadium from spent selective catalytic reduction catalyst[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(10): 3759–3764.
(贾勇, 丁万丽, 丁希楼, 等. 废 SCR 脱硝催化剂中钨和钒的浸出试验研究 [J]. 环境科学学报, 2016, 36(10): 3759–3764.)
- [43] Chen Guangyu. Study on direct alloying of waste denitration catalyst[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science and Technology, 2019.
(陈广玉. 废弃脱硝催化剂直接合金化研究 [D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2019.)
- [44] Piao Rongxun, Ma Lan, Yang Shaoli, *et al.* Experimental study on the preparation of Ti-Al based alloy by aluminothermic reduction-vacuum electromagnetic levitation refining of waste denitration catalyst[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2019, 40(3): 39–45.
(朴荣勋, 马兰, 杨绍利, 等. 废弃脱硝催化剂铝热还原-真空磁悬浮精炼制备钛铝基合金试验研究 [J]. 钢铁钒钛, 2019, 40(3): 39–45.)
- [45] Piao Rongxun, Ma Lan, Yang Shaoli, *et al.* Experimental study on preparation of Cr-containing Ti-Al based alloys by aluminothermic reduction-remelting of waste SCR Ti-based denitration catalyst[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2019, 40(2): 79–86.
(朴荣勋, 马兰, 杨绍利, 等. 废 SCR 钛基脱硝催化剂铝热还原重熔制备含铬钛铝基合金的试验研究 [J]. 钢铁钒钛, 2019, 40(2): 79–86.)
- [46] 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.)
- [47] Zhang Zhenquan, Zhao Beibei, Li Lanjie, *et al.* Study on selective separation of vanadium, titanium and tungsten from spent SCR denitration catalyst[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2021, 42(1): 24–31.
(张振全, 赵备备, 李兰杰, 等. 废 SCR 脱硝催化剂钒、钛、钨选择性分离研究 [J]. 钢铁钒钛, 2021, 42(1): 24–31.)