

废石化催化剂微波-超声波协同浸出工艺及动力学研究

马致远^{1,2,3}, 王东兴^{1,2,3}, 饶 帅^{1,2,3}, 曹洪杨^{1,2,3}, 刘志强^{1,2,3}

- 广东省科学院 资源利用与稀土开发研究所, 广东 广州 510650;
- 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广东 广州 510650;
- 广东省稀土开发及应用研究重点实验室, 广东 广州 510650

摘要:研究了采用微波-超声波协同氢氧化钠浸出废石化催化剂中的钒和钼,考察了各因素对浸出率的影响,并分析了浸出过程的动力学。结果表明:在无机械搅拌、固液质量体积比 0.20 g/1 mL、浸出温度 90 °C、氢氧化钠浓度 2.0 mol/L、微波功率 600 W、超声波功率 300 W、浸出时间 30 min 条件下,废催化剂中 V、Mo 浸出率分别达 95.66%、96.28%;微波-超声波协同浸出的表观活化能为 18.80 kJ/mol,较常压浸出大幅降低,这与微波选择性加热特性和超声波的空化作用产生高温高压使得化学键断裂有关。

关键词:废石化催化剂;微波;超声波;协同浸出;钒;钼;动力学

中图分类号:TF841;TF803.21 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)05-0531-07

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2024.05.008

在现代石化产业中,90%以上的化学反应须通过催化过程实现,随着催化剂使用时间延长,其组成和结构易发生变化,导致催化剂活性下降或失效,从而产生大量废石化催化剂^[1]。根据国内炼油行业测算,每炼制 1 t 原油会产生 0.354 kg 废催化剂^[2],2022 年度国内废石化催化剂的产生量达 23.93 万 t。废石化催化剂主体物质为载体氧化铝(25%~50%),同时富含 V、Mo、Ni 等国家战略性金属。以废加氢脱硫催化剂为例,其中含 V 0.5%~15%,Mo 4%~12%,Ni 1%~5%,3 种元素含量普遍高于常规矿物中相应组分含量。同时,由于废催化剂含有大量重金属及碳、硫等有害元素,已被列入国家危险废物名录(HW50)^[3-7]。因此,对废石化催化剂进行资源化利用具有重要的战略和环保意义。

废石化催化剂中的稀有金属钒、钼均为两性元素,在一定条件下,既能溶于酸,也能溶于碱。酸浸法工艺简单,成本低,但浸出过程中载体氧化

铝的存在会加大酸耗量,对设备防腐要求高,浸出液成分复杂,不利于后续工序作业。碱浸法较酸浸法更具有选择性,浸出的杂质也相对较少,可避免酸浸法设备腐蚀及浸出液复杂等问题,但由于受氧化程度的影响,钒、钼回收率不高。针对现有浸出工艺的弊端,研究更加清洁高效的废催化剂金属回收新方法十分必要^[8-11]。

近年来,基于跨学科研究的发展和冶金工程领域的不断探索,出现了一系列外场强化冶金技术,这些技术为实现冶金过程高效绿色发展提供了有效途径。微波加热作为一种绿色环保的特殊加热技术,具有加热速率快、传热效率高、选择性加热等优点^[12],目前已在磨矿、矿物预处理、碳热还原、湿法浸出等矿冶领域取得了较好的发展。超声波强化冶金是一种冶金物理化学与超声波结合的交叉学科,能通过超声波在冶金过程中的特殊作用,破坏物料表面晶体结构,诱发结构缺陷,显著提高反应过程传热、传质速率^[13]。

收稿日期:2024-04-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52304365,52104395);广东省自然科学基金资助项目(2023A1515011847);广东省科学院发展专项资金资助项目(2020GDASYL-20200504001-005,2022GDASZH-2022010104,2023GDASZH-2023010104)。

第一作者简介:马致远(1988—),男,博士,高级工程师,主要研究方向为湿法冶金。

通信作者简介:王东兴(1987—),男,博士,高级工程师,主要研究方向为湿法冶金。E-mail:710797438@qq.com。

借鉴外场强化冶金原理,试验研究了微波-超声波协同氢氧化钠浸出废石化催化剂中钒、钼,考察了浸出温度、氢氧化钠浓度、微波功率、超声波功率、浸出时间对钒、钼浸出率的影响,同时探讨了浸出动力学,为实现废石化催化剂中稀有金属钒、钼的高效浸出提供技术参考。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料

试验原料为辽宁省某石化企业提供的脱油处理后废石化催化剂,主要元素组成见表 1。可以看出,原料中主要有价金属为钒、钼、镍、铝等。对废石化催化剂进行 XRD 分析,结果如图 1 所示。可以看出,原料物相较复杂,包括 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 MoS_2 、 VO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、C、 VS_2 、NiS 等。

表 1 废石化催化剂的主要化学组成							%
V	Ni	Mo	C	S	Al_2O_3	SiO_2	
8.83	2.72	1.98	15.8	7.34	28.11	1.36	

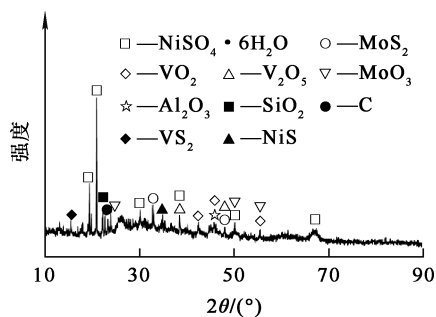


图 1 废石化催化剂的 XRD 分析结果

1.2 试验方法

采用微波超声波组合合成仪(XH-300A,北京祥鹤科技发展有限公司)进行微波-超声波协同氢氧化钠浸出试验。取一定质量废石化催化剂样品放入烧杯中,按照固液质量体积比 0.2 g/1 mL,加入一定浓度的氢氧化钠溶液;之后将烧杯置于反应器中,分别考察机械搅拌和微波-超声波辅助条件下的浸出效果。

1)机械搅拌。待反应器升温至设定温度时,开启搅拌,控制搅拌速度为 450 r/min,反应一定时间。

2)机械搅拌+微波。加入微波外场,设置微

波功率,在微波场中,待反应器升温至设定温度时,开启搅拌,控制搅拌速度为 450 r/min,反应一定时间。

3)无机械搅拌+微波-超声波协同。首先加入微波外场,设置微波功率,在微波场中,待反应器升温至设定温度时,加入超声波外场,设置超声波功率,反应一定时间。

试验结束后,过滤,采用电感耦合等离子光谱发生仪(ICP-OES,Spectro Arcos II MV)测定滤渣中钒、钼含量,计算钒、钼浸出率。

2 试验结果与讨论

2.1 各因素对 V、Mo 浸出率的影响

2.1.1 浸出温度的影响

在氢氧化钠浓度 1.5 mol/L、固液质量体积比 0.2 g/1 mL、浸出时间 60 min、搅拌速度 450 r/min 条件下,考察浸出温度对 V、Mo 浸出率的影响,试验结果如图 2 所示。可以看出:温度区间为 60~90 °C 时,随温度升高,V、Mo 浸出率变化显著;继续升高温度,V、Mo 浸出率变化趋于平缓。综合考虑实际生产过程中的加热方式及 V、Mo 浸出率,确定浸出温度以 90 °C 较为合适。

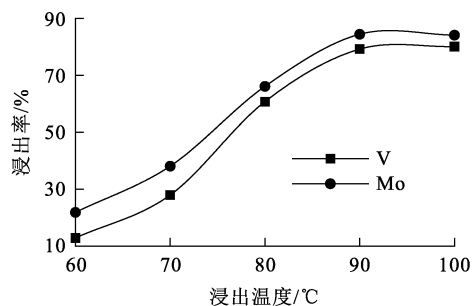


图 2 浸出温度对浸出率影响

2.1.2 氢氧化钠浓度的影响

在浸出温度 90 °C、固液质量体积比 0.2 g/1 mL、浸出时间 120 min、搅拌速度 450 r/min 条件下,考察氢氧化钠浓度对 V、Mo 浸出率的影响,试验结果如图 3 所示。可以看出,随氢氧化钠用量增加,V 和 Mo 溶解迅速;氢氧化钠浓度区间为 0.5~2.0 mol/L 时,随氢氧化钠浓度增大,V、Mo 浸出率变化显著;继续增大氢氧化钠浓度,V、Mo 浸出率变化趋于平缓。因此,确定氢氧化钠浓度以 2.0 mol/L 较为合适。

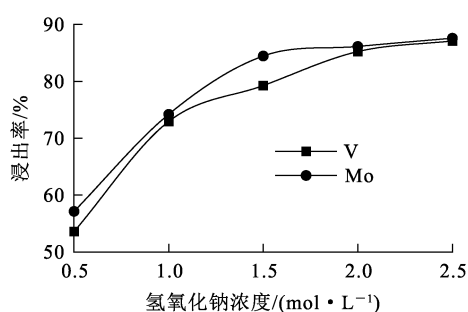


图 3 氢氧化钠浓度对浸出率影响

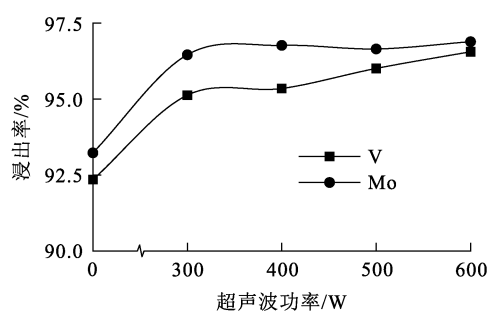


图 5 超声波功率对浸出率影响

2.1.3 微波功率的影响

在浸出温度 90 °C、氢氧化钠浓度 2.0 mol/L、浸出时间 60 min、固液质量体积比 0.2 g/1 mL、搅拌速度 450 r/min 条件下,考察微波功率对 V、Mo 浸出率的影响,试验结果如图 4 所示。可以看出,微波外场的加入有利于 V、Mo 浸出率的提高:微波功率区间为 0~600 W 时,随微波功率增大,V、Mo 浸出率变化显著,继续增大微波功率,V、Mo 浸出率变化趋于平缓。因此,确定微波功率以 600 W 较为合适。

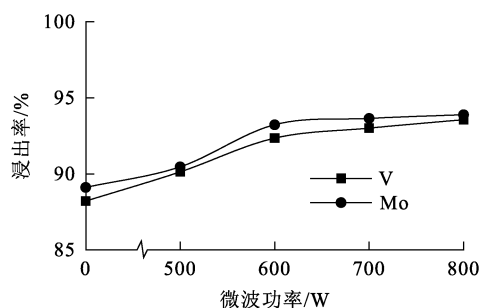


图 4 微波功率对浸出率影响

2.1.5 浸出时间的影响

在浸出温度 90 °C、氢氧化钠浓度 2.0 mol/L、固液质量体积比 0.2 g/1 mL、微波功率 600 W、超声波功率 300 W、无机械搅拌条件下,考察浸出时间对 V、Mo 浸出率的影响,试验结果如图 6 所示。可以看出,V、Mo 浸出率随浸出时间延长而提高:浸出时间由 5 min 延长至 20 min 时,V、Mo 浸出率变化显著;浸出 20 min 时,V、Mo 浸出率基本达最大,分别为 95.66%、96.28%;继续延长浸出时间,V、Mo 浸出率变化趋于平缓,说明微波和超声波 2 个外场的加入能大大缩短浸出时间。综合考虑生产能耗等因素,确定浸出时间以 20 min 较为合适。

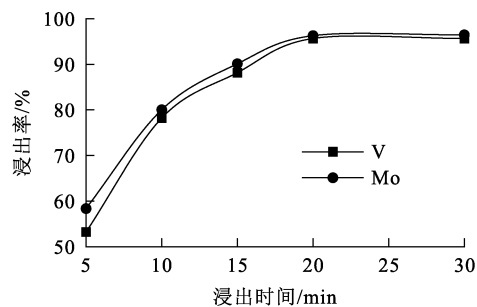


图 6 浸出时间对浸出率影响

2.1.4 超声波功率的影响

在浸出温度 90 °C、氢氧化钠浓度 2.0 mol/L、浸出时间 60 min、固液质量体积比 0.2 g/1 mL、微波功率 600 W、无机械搅拌条件下,考察超声波功率对 V、Mo 浸出率的影响,试验结果如图 5 所示。可以看出,超声波外场的加入有利于钒钼浸出率的提高:超声波功率区间为 0~300 W 时,随超声波功率增大,V、Mo 浸出率变化显著;继续增大超声波功率,V、Mo 浸出率变化趋于平缓。因此,确定超声波功率以 300 W 较为合适。

2.2 动力学分析

废催化剂的碱浸反应实质上是固-液反应,属于“收缩核模型”,当使用收缩核模型描述浸出行为时,多相反应的控制步骤不同,其浸出动力学方程也不同。

如受化学反应控制,其浸出动力学方程为^[14]:

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = k_1 t. \quad (1)$$

式中: α —浸出率,%; k_1 —化学反应速率常数, min^{-1} ; t —反应时间,min。

如多相反应受固体膜层的扩散所控制,其浸出动力学方程为:

$$1 - 2\alpha - 3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = k_2 t \quad (2)$$

式中: α —浸出率,%; k_2 —多相反应扩散过程速率常数, min^{-1} ; t —反应时间, min 。

如多相反应受二者的混合控制,其浸出动力学方程为^[13]:

$$\frac{1}{3} \ln(1 - \alpha) - 1 + (1 - \alpha)^{-\frac{1}{3}} = k_3 t \quad (3)$$

式中: α —浸出率,%; k_3 —混合控制反应速率常数, min^{-1} ; t —反应时间, min 。

试验分别对常压碱浸、微波-超声波碱浸 2 种工艺过程的动力学进行分析。由于钒、钼在碱浸过程中的动力学行为较接近,因此,动力学分析以钒浸出为例探讨。

2.2.1 常压碱浸工艺

参考微波-超声波协同浸出工艺优化试验所得条件,确定常压碱浸试验条件为:浸出温度 90 °C,氢氧化钠浓度 2.0 mol/L,固液质量体积比 0.10 g/1 mL,搅拌速度 450 r/min。在此条件下考察浸出温度为 60、70、80、90 °C 时,钒浸出率与时间之间的关系,变化曲线如图 7 所示。可以看出:时间一定时,随浸出温度升高,钒浸出率升高;随时间延长,钒浸出率随温度升高时而升高趋势逐渐减缓。

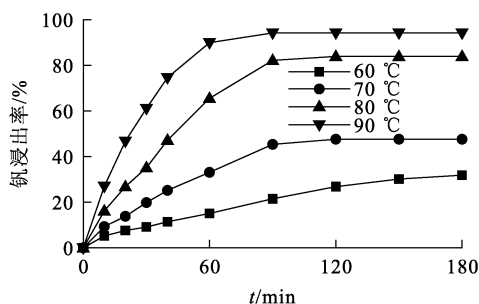


图 7 不同温度下钒浸出率与时间的关系(常压碱浸)

试验用收缩核模型来描述废催化剂的常压碱浸行为,将试验数据代入收缩核模型各控制步骤的动力学方程,结果表明:以 $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ 对 t 作图(图 8),60~90 °C 下的浸出动力学曲线均为直线,其线性相关系数 R^2 分别为 0.999 2、0.998 1、0.993 9、0.981 1。说明不同温度下的常压碱浸过程均受化学反应控制。

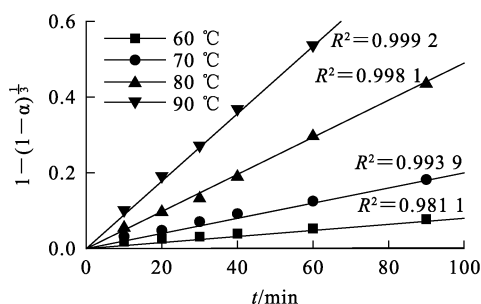


图 8 不同温度下的浸出动力学曲线(常压碱浸)

根据线性等温线可知,不同温度下所得直线的斜率即为反应速率常数 k 。以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图可得常压碱浸过程的阿仑尼乌斯曲线(见图 9),其直线方程为 $y = 9.755 5 - 4 276.1x$ 。在浸出化学反应中,反应速率是温度的函数,温度对表观速率常数的影响可用阿仑尼乌斯(Arrhenius)公式表示:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

对式(4)两边取对数可得:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

式中: k —表观速率常数, min^{-1} ; k_0 —频率因子; E_a —表观活化能, kJ/mol ; R —理想气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T —热力学温度, K 。

结合式(5)和图 9 可求得 E_a 为 35.55 kJ/mol 。针对多数浸出反应,受表面化学反应控制时,其表观活化能在 30~85 kJ/mol 的范围内变化,这进一步证明废催化剂常压碱浸过程受化学反应控制。

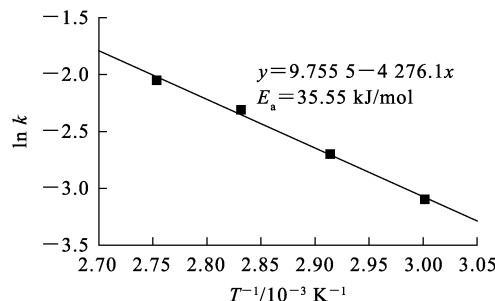


图 9 阿仑尼乌斯曲线(常压碱浸)

2.2.2 微波-超声波浸出工艺

根据微波-超声波协同浸出工艺优化试验所得条件,确定试验条件为:浸出温度 90 °C,氢氧化

钠浓度 2.0 mol/L,固液质量体积比 0.10 g/1 mL,微波功率 600 W,超声波功率 300 W,无机械搅拌。在该条件下考察浸出温度 60、70、80、90 °C 时,钒浸出率与时间的关系,变化曲线如图 10 所示。可以看出:时间一定时,随浸出温度升高,钒浸出率升高;随时间延长,钒浸出率随温度升高而升高的趋势逐渐减缓。说明微波超声波等外场的加入极大缩短了反应时间。

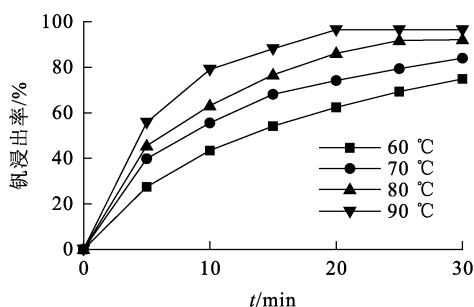


图 10 不同温度下钒浸出率与时间的关系 (微波-超声波浸出)

试验采用多相反应受固体膜层控制模型来描述废催化剂的微波-超声波协同碱浸行为。将试验数据代入多相反应受固体膜层控制动力学方程,结果表明:以 t 对 $1+2(1-\alpha)-3(1-\alpha)^{2/3}$ 作图(图 11),60~90 °C 下的浸出动力学曲线均为直线,其线性相关系数 R^2 分别为 0.993 6、0.993 6、0.997 1、0.992 5,均非常接近 1,说明不同温度下的微波-超声波协同碱浸过程均受固态产物层扩散控制。

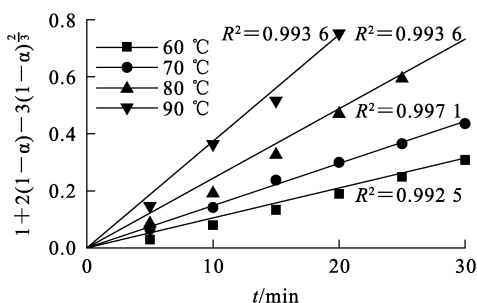


图 11 不同温度下的浸出动力学曲线 (微波-超声波浸出)

根据线性等温线可知,不同温度下所得直线的斜率即为反应速率常数 k 。以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图可得微波-超声波协同碱浸过程的阿伦尼乌斯曲

线(见图 12),其直线方程为: $y = 4.79 - 2261.4x$ 。结合式(5)和图 12,可求得 E_a 为 18.80 kJ/mol。当浸出反应受固态产物层扩散控制时,表观活化能在 8~20 kJ/mol 范围内变化,这进一步证明废催化剂微波-超声波协同碱浸过程受固态产物层扩散控制。

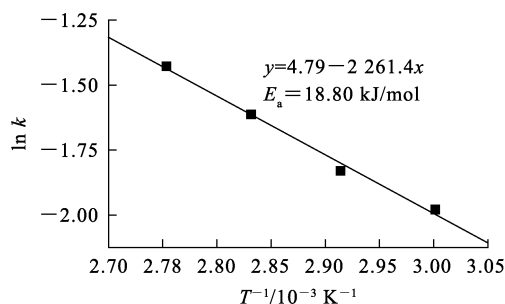


图 12 阿伦尼乌斯曲线(微波-超声波浸出)

相比常压碱浸,微波-超声波协同浸出的表观活化能大幅降低,这是由于在超声波的物理作用下,液体中的某一区域会形成局部的暂时负压区,在这些区域中空化气泡得以形成,当声压达到某阈值时空化气泡会迅速崩溃,形成超声波的空化作用。空化作用的产生通常伴随着机械效应、热效应、化学效应等。机械效应和热效应可通过粉碎颗粒和搅拌体系等作用增大浸出反应的相界面,并进一步强化浸出效果,从而使得超声波浸出的表观活化能大幅降低,因此反应更易进行^[15];同时,由于微波选择性加热的特性可促进固体矿物颗粒间的局部反应进行,这种局部过热会使颗粒表面不断破裂,从而产生新的表面,这相当于增大反应的相界面;另外,由于反应体系中固、液相的介电常数不同,固-液界面会产生局部温度差,使得被微波辐射过的固体表面形成强烈地对流,这种局部的强对流能促使反应产物扩散进入溶液,同时清除停滞在颗粒表面的产物层,为反应提供新的界面^[16]。因此,微波-超声波协同工艺能大大强化浸出效果。

3 结论

1)通过微波-超声波协同工艺,可大大强化废石化催化剂碱浸、钒钼效果。在浸出温度 90 °C、氢氧化钠浓度 2.0 mol/L、固液质量体积比 0.2 g/1 mL、微波功率 600 W、超声波功率 300 W、无机械搅

拌、浸出时间 30 min 优化条件下, V、Mo 浸出率分别可达 95.66%、96.28%。

2) 常压碱浸钒的表观活化能为 35.55 kJ/mol, 反应受化学反应控制; 微波-超声波协同浸出的表观活化能为 18.80 kJ/mol, 反应受固态产物层扩散控制; 微波-超声波协同浸出的表观活化能较常压浸出大幅降低, 这与微波选择性加热特性和超声波的空化作用产生高温高压使得化学键断裂有关。

参考文献:

- [1] WANG J Z, DU H, OLAYIWOLA A, et al. Recent advances in the recovery of transition metals from spent hydrodesulfurization catalysts[J]. *Tungsten*, 2021, 3: 305-328.
- [2] 刘腾, 邱兆富, 杨骥, 等. 我国废炼油催化剂的产生量、危害及处理方法[J]. *化工环保*, 2015(2): 159-164.
- [3] 王仁祺, 戴铁军. 从废催化剂中回收钼的研究进展[J]. *金属矿山*, 2012, 41(4): 163-167.
- [4] 曾玲, 于明明, 杨德龙, 等. 微波辅助氢氧化钠浸出废 SCR 催化剂中的钨和钒[J]. *湿法冶金*, 2024, 43(2): 134-139.
- [5] 刘健, 邱兆富, 杨骥, 等. 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.
- [6] 胡艺博. 从低品位石煤钒矿中提取五氧化二钒的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
- [7] 齐涛, 王伟菁, 魏广叶, 等. 战略性稀有金属资源绿色高值利用技术进展[J]. *过程工程学报*, 2019, 19(增刊 1): 10-24.
- [8] ZENG L, CHENG C Y. A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulfurization catalysts: Part II metallurgical processes [J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 98(1/2): 10-20.
- [9] 戴超, 吴六顺, 闫柏军, 等. 用 FeSO₄-H₂SO₄ 溶液从废钒催化剂中浸出钒钾试验研究[J]. *湿法冶金*, 2019, 38(4): 291-295.
- [10] WU W F, WANG C Y, BAO W J, et al. Selective reduction leaching of vanadium and iron by oxalic acid from spent V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst [J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 179: 52-59.
- [11] ZHENG D L, ZHANG Y M, LIU T, et al. Research on leaching of V and Ni in spent FCC catalyst using oxalic acid/H₂O₂ under microwave-assisted conditions[J]. *Minerals*, 2022, 12(7): 834.
- [12] ZHANG J L, YANG C, CHEN Y Q, et al. Efficient phase transformation of γ -Al₂O₃ to α -Al₂O₃ in spent hydrodesulfurization catalyst by microwave roasting method [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(4): 1495-1501.
- [13] WANG L, LIU C, QU W W, et al. Ultrasound-assisted oil removal of γ -Al₂O₃-based spent hydrodesulfurization catalyst and microwave roasting recovery of metal Mo [J]. *Ultrasonics-Sonochemistry*, 2018, 49: 24-32.
- [14] 刘佳兴, 姜丽帅, 冷红光, 等. 氧压水浸黄铁矿及其动力学研究[J]. *湿法冶金*, 2023, 42(5): 485-490.
- [15] 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*, 2021, 31(2): 479-489.
- [16] YE X L, SIVASANKAR K, QU W W, et al. New approach to the utilization of microwave thermal energy: desulfurization and decarburization of spent catalyst via microwave treatment [J]. *Powder Technology*, 2018, 338: 764-773.

Process and Kinetics of Microwave-Ultrasonic Assisted Leaching of Spent Petrochemical Catalyst

MA Zhiyuan^{1,2,3}, WANG Dongxing^{1,2,3}, RAO Shuai^{1,2,3}, CAO Hongyang^{1,2,3}, LIU Zhiqiang^{1,2,3}

(1. Institute of Resources Utilization and Rare Earth Development, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China;

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

3. Guangdong Province Key Laboratory of Rare Earth Development and Application, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The microwave-ultrasonic assisted leaching of V and Mo in spent petrochemical catalyst with sodium hydroxide was studied. The effects of various factors on the leaching were investigated. The kinetics of the leaching process was analyzed. The results show that under the conditions of no mechanical agitation, solid mass to liquid volume ratio of 0.20 g/1 mL, leaching temperature of 90 °C, sodium hydroxide concentration of 2.0 mol/L, microwave power of 600 W, ultrasonic power of 300 W,

and leaching time of 30 min, the leaching rates of V and Mo in the waste catalyst can reach 95.66% and 96.28%, respectively. The apparent activation energy of microwave-ultrasonic assisted leaching is 18.80 kJ/mol, which is significantly lower than that of atmospheric leaching. This is related to the fracture of chemical bonds caused by the high temperature and high pressure, which is achieved by the selective heating characteristics of microwave and the cavitation of ultrasonic.

Key words: spent petrochemical catalyst; microwave; ultrasonic; assisted leaching; vanadium; molybdenum; kinetics

欢迎订阅 2025 年《湿法冶金》

《湿法冶金》(双月刊)创刊于 1982 年,全国中文核心期刊,由中国核工业集团有限公司主管、核工业北京化工冶金研究院主办,主要内容涉及有色金属、稀有金属、稀散金属、稀土金属、贵金属的选矿及湿法冶金工艺,相关材料(萃取剂、离子交换树脂、吸附剂、絮凝剂等)的合成工艺,冶金过程自动控制系统,设备及仪器仪表的研发技术,分析测试方法,三废治理、二次资源综合回收流程,是一本湿法冶金技术综合性刊物,可供相关科研、设计、生产人员及高校师生参阅。

《湿法冶金》国内统一连续出版物号 CN 11-3012/TF,国际标准连续出版物号 ISSN 1009-2617,广告发布登记为京通市监广登字 20190002 号,由《湿法冶金》编辑部编辑出版。2025 年定价 15.00 元/期,全年 90.00 元,全国各地邮局均可订阅,邮发代号 80-181。编辑部常年办理订刊业务。

通信地址:北京市通州区九棵树 145 号《湿法冶金》编辑部

邮政编码:101149

开户银行:工行北京九棵树支行

开户名:核工业北京化工冶金研究院

账号:0200 0498 0900 8800 221(汇款备注:《湿法冶金》订刊费)

联系电话:010-51674124,51675321

电子邮箱:shifayejin@163.com

投稿网址:https://sfyj.cbpt.cnki.net

广告联系:13911227093(陈先生)

