



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104831075 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 12

(21) 申请号 201510265192. 3

(22) 申请日 2015. 05. 22

(71) 申请人 北京赛科康仑环保科技有限公司
地址 100083 北京市海淀区中关村东路 18 号财智国际大厦 A1607

(72) 发明人 林晓 刘晨明 潘尹银 李志强

(51) Int. Cl.

G22B 7/00(2006. 01)

G22B 34/34(2006. 01)

G22B 34/22(2006. 01)

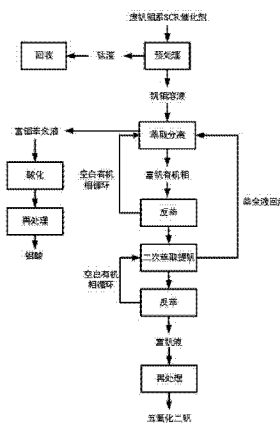
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

一种废钒钼系 SCR 催化剂的钒、钼分离和提纯方法

(57) 摘要

本发明公开了一种废钒钼系 SCR 催化剂的钒、钼的分离和提纯方法,先将催化剂进行预处理,得到钛渣和钒钼溶液;将钒钼溶液进行萃取分离,得到的富钼萃余液经酸化,再处理后制得钼酸产品;得到的富钒有机相经反萃后,进行二段萃取提钒工艺,再反萃得到富钒溶液,将富钒溶液再处理制取五氧化二钒;本发明彻底解决了工业上废钒钼系 SCR 催化剂的钒、钼分离回收和提纯困难的难题。另外,该发明的钒、钼的回收率均超过 95%,并可分别获得高纯(>99%)钼酸产品和纯度超过 99.5%的五氧化二钒产品,真正实现了资源的回收利用,具有良好的环境效益和经济效益,适于工业推广应用。



1. 一种废钒钼系 SCR 催化剂的钒、钼分离和提纯方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将废钒钼系 SCR 催化剂进行预处理,得到钛渣和钒钼溶液;

(2) 对步骤(1)得到的钒钼溶液进行萃取分离,得到富钼萃余液和富钒有机相;

(3) 将步骤(2)得到的富钼萃余液酸化,再处理得到钼酸产品;

(4) 将步骤(2)萃取分离得到的富钒有机相进行反萃,得到反萃液和空白有机相,空白有机相返回步骤(2)循环回用;

(5) 将步骤(4)的反萃液进行二段萃取提钒,得到富钒二段有机相和萃余液,萃余液返回步骤(2)循环回用;

(6) 将步骤(5)得到的富钒二段有机相再进行反萃,得到富钒溶液和空白有机相,空白有机相返回步骤(5)循环回用;

(7) 将步骤(6)得到的富钒溶液再处理,得到五氧化二钒。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述预处理依次包括:焙烧转化、浸出和过滤;

其中,焙烧转化时以碱金属或碱金属盐为添加剂,添加剂与金属总量的摩尔比 $m_{\text{add}}:m_{\text{metal}}=1 \sim 6$;焙烧转化温度为 $500 \sim 950^{\circ}\text{C}$;焙烧转化时间 $1 \sim 7\text{h}$;

优选地,添加剂为钠碱或钠盐;

优选地,添加剂与金属总量的摩尔比 $m_{\text{add}}:m_{\text{metal}}=1 \sim 2$ 。

3. 如权利要求2所述的方法,其特征在于,所述浸出以中性、酸性或碱性溶液为浸出剂,将金属从固相转移至液相,液固比为 $0.02 \sim 0.1\text{L/g}$,浸出温度为 $20 \sim 90^{\circ}\text{C}$,浸出时间为 $0.5 \sim 5\text{h}$,获得的浸出渣用于回收;优选地,浸出剂为中性溶液;

进一步优选地,浸出剂为纯水;

优选地,液固比为 $0.02 \sim 0.05\text{L/g}$;

优选地,浸出温度为 $20 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 。

4. 如权利要求1中所述的方法,其特征在于,步骤(2)所述萃取剂可以为胺类、有机膦酸类、中性膦类、季铵盐类或有机酯类萃取剂中的任一种;萃取剂浓度为 $5\% \sim 25\%$;进行一段萃取分离时,水相初始 $\text{pH}=1 \sim 6$;萃取温度为 $20 \sim 50^{\circ}\text{C}$;萃取时间为 $20 \sim 60\text{min}$;优选地,萃取剂为胺类萃取剂;

进一步优选地,萃取剂为伯胺类萃取剂;

优选地,进行一段萃取分离时,水相初始 $\text{pH}=4 \sim 6$ 。

5. 如权利要求1中所述的方法,其特征在于,步骤(3)中富钼萃余液加酸酸化至 $\text{pH}=1 \sim 2$,依次经浓缩结晶、过滤、洗涤和干燥再处理得到钼酸产品;

其中,所述的酸为浓硝酸、浓盐酸、浓硫酸中的一种或多种以任意比例混合。

6. 如权利要求1中所述的方法,其特征在于,步骤(4)中所述的反萃,以氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液或氨水为反萃剂;反萃温度为 $20 \sim 45^{\circ}\text{C}$;反萃时间为 $0.5 \sim 2\text{h}$;

优选地,以氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液为反萃剂,氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液的浓度为 $1 \sim 5\text{g/L}$;

进一步优选地,氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液的浓度为 $1 \sim 2\text{g/L}$;氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液中的 OH^- 离子与富钒有机相中金属总量的摩尔比 $m_{\text{OH}^-}:m_{\text{metal}}=2 \sim 6$;

优选地,以氨水为反萃剂,氨水浓度为 $10\% \sim 20\%$;铵离子(NH_4^+)与富钒有机相中金属

总量的摩尔比 $m_{\text{NH}_4^+}:m_{\text{metal}}=2 \sim 6$ 。

7. 如权利要求 1 中所述的方法,其特征在于,步骤(5)所述的二段萃取的萃取剂可以为胺类、有机膦酸类、中性膦类、季铵盐类或有机酯类萃取剂中的任意一种或多种的任意比例混合;萃取剂浓度为 5% ~ 25%;对钒钼一段提纯液进行二段萃取时,进水初始 pH=6 ~ 7;

萃取温度为 20 ~ 50°C;萃取时间为 20 ~ 60min;

优选地,萃取剂为胺类萃取剂;

进一步优选地,萃取剂为伯胺类萃取剂。

8. 如权利要求 1 中所述的方法,其特征在于,步骤(6)所述的反萃,使用的反萃剂为氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液或氨水;反萃温度为 20 ~ 45°C;反萃时间为 0.5 ~ 2h;以氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液为反萃剂,氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液浓度为 1 ~ 5g/L;

优选地,氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液的浓度为 1 ~ 2g/L;

氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液中的 OH⁻离子与富钒有机相中金属总量的摩尔比 $m_{\text{OH}^-}:m_{\text{metal}}=2 \sim 6$;

以氨水为反萃剂,氨水浓度为 10% ~ 20%;铵离子(NH₄⁺)与富钒有机相中金属总量的摩尔比 $m_{\text{NH}_4^+}:m_{\text{metal}}=2 \sim 6$;

优选地,反萃温度为 20 ~ 40°C。

9. 如权利要求 1 中所述的方法,其特征在于,步骤(7)所述的再处理工艺可以是加入铵离子(NH₄⁺)进行沉钒,从而进一步制取五氧化二钒;

所述铵离子(NH₄⁺)与总钒量的摩尔比 $m_{\text{NH}_4^+}:m_{\text{钒}}=2 \sim 6$ 。

10. 一种如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,它包括以下步骤:

(1) 在钠碱或钠盐的作用下,将废钒钼系 SCR 催化剂置于高温中焙烧转化除杂, $m_{\text{add}}:m_{\text{metal}}=1 \sim 2$,焙烧转化温度 500 ~ 950°C,焙烧转化时间 1 ~ 7h;从焙烧产物中浸出钒和钼,以纯水为浸出剂,液固比为 0.02 ~ 0.05L/h,浸出温度为 20 ~ 50°C,浸出时间为 0.5 ~ 5h;再将浸出体系过滤,得到浸出渣和钒钼浸出液,浸出渣回收;

(2) 对步骤(1)中的钒钼浸出液进行一段萃取分离,水相初始 pH=4 ~ 6,萃取剂为伯胺类萃取剂,萃取剂浓度为 5% ~ 25%,萃取温度为 20 ~ 50°C,萃取时间为 20 ~ 60min;

(3) 步骤(2)的富钼萃余液先用浓硝酸酸化至 pH=1 ~ 2,然后经浓缩结晶、过滤、洗涤和干燥制取钼酸产品;

(4) 用 NaOH 溶液反萃富集步骤(2)富钒有机相中的钒和钼,NaOH 浓度为 1 ~ 2g/L, $m_{\text{OH}^-}:m_{\text{metal}}=2 \sim 6$,反萃温度为 20 ~ 45°C,反萃时间为 0.5 ~ 2h,空白有机相返回步骤(2);

(5) 对步骤(4)的钒一段提纯液进行二段萃取提钒,水相初始 pH=6 ~ 7,萃取剂为伯胺类萃取剂,萃取剂浓度为 5% ~ 25%,萃取温度为 20 ~ 50°C,萃取时间为 20 ~ 60min,萃余液返回步骤(2);

(6) 用 10% ~ 20% 氨水反萃富集步骤(5)富钒有机相中的钒, $m_{\text{NH}_4^+}:m_{\text{metal}}=2 \sim 6$,反萃温度为 20 ~ 45°C,反萃时间为 0.5 ~ 2h,空白有机相循环入步骤(5);

(7) 向步骤(6)得到的钒二段提纯液中加入硫酸铵沉钒, $m_{\text{NH}_4^+}:m_{\text{钒}}=2 \sim 6$,钒沉淀经洗涤、干燥和煅烧得五氧化二钒产品。

一种废钒钼系 SCR 催化剂的钒、钼分离和提纯方法

技术领域

[0001] 本发明属于固体废物处理领域,尤其涉及一种废钒钼系 SCR 催化剂的钒、钼分离和提纯方法。

背景技术

[0002] 众所周知,选择性催化还原技术(SCR)是一种可靠性高、工艺简单的脱硝技术。SCR 催化剂是该技术中的核心部分,其投资比例直接决定着脱硝过程的运行成本。SCR 催化剂分为钒钼系和钒钨系,二者均是以 V_2O_5 为活性组分,以 TiO_2 为载体,不同的是,钒钼系 SCR 催化剂的助剂为 MoO_3 ,而钒钨系催化剂为 WO_3 。当 SCR 催化剂无法再生利用时,就成为废的 SCR 催化剂。2012 年公布执行的《火电厂烟气脱硝工程技术规范—选择性催化还原法》中提到,对蜂窝式废 SCR 催化剂的处理方式为压碎填埋。但 SCR 废催化剂因含有 V_2O_5 、 MoO_3 等有毒金属氧化物,若按填埋方式处置,不仅会占据大量的土地资源,也会对环境污染带来风险。其次,废 SCR 催化剂本身含有的 MoO_3 、 V_2O_5 和 TiO_2 都是宝贵的资源,若能采取分离提纯的方式将钒、钼等稀有资源回收,不仅有宏观的经济价值,也符合《循环经济促进法》中有关再利用和资源化产业模式的要求,同时还可达到烟气脱硝产业链中各种物质形成闭路循环的良好效果。

[0003] SCR 废催化剂中含有 V_2O_5 ,但因其含量普遍较低(0.5%~1%),因而不能将其归并到废钒催化剂一类,况且现有的专门从事废钒催化剂回收的工艺也无法将钒和钼同时回收,只能回收单一某一种元素,另外产品的纯度也无法达到 99% 以上。

[0004] 分离和提纯钒、钼的技术现状

中南大学邵延海等用“焙烧—浸出—净化—萃取—铵盐沉钒—加酸沉钼”工艺从加氢脱硫催化剂中回收钒和钼(邵延海,冯其明.从废催化剂氨浸渣中综合回收钒和钼的研究[J].稀有金属,2009,33(4):606-610)。其是先将加氢脱硫废催化剂(钒含量 0.42%,钼为 2.05%)和碳酸钠按一定比例混合,然后置于高温马弗炉中焙烧, Na_2CO_3 添加量为 15%,焙烧温度为 $700^\circ C$,焙烧时间为 45min。将焙烧后的熟料用热水浸出,浸取温度为 $80^\circ C$,浸取时间选为 15min,液固比为 2:1,钒、钼的浸取率可达到 90.13% 和 91.38%。脱除杂质净化后的浸出液采用溶剂萃取对钒、钼进行富集。萃取剂由三烷基胺 N235、仲辛醇和磺化煤油组成,在萃取相比 $O/A=1:5$,浸出液初始 $pH=2.15$ (硝酸为 pH 调节剂),接触时间 3min,分相时间 4min 条件下,钒和钼萃取率分别达到 99.22% 和 99.80%。然后用 10%(质量分数)氨水溶液作反萃剂, $O/A=2:1$,接触时间 4min,分相时间 10min,钒、钼的反萃率分别为 99.85% 和 99.83%,反萃水相中钒、钼浓度分别达到 22.81 和 118.63g/L。向反萃后的水相中加入硝酸铵沉钒, NH_4NO_3 为 30g/L, $pH=8.2$,温度室温,反应时间 60min,钒的沉淀率达到 99.87%,沉钒过程中钼的损失仅为 0.26%。偏钒酸铵沉淀在 $550^\circ C$ 下煅烧 1h 后得到纯度为 98.06% 的 V_2O_5 产品。用硝酸调节含钼酸铵溶液 $pH=2$ 左右,钼以多钼酸铵形式结晶析出。最后将多钼酸铵煅烧,得到三氧化钼产品,纯度 99.08%。

[0005] 朝阳等利用“氧化还原—浸出—沉镍—铵盐沉钒—加酸沉钼”工艺从废炼油催化剂

中分离回收镍、钒和钼。钒回收率为 90% ~ 95%，钼为 80% ~ 85%，镍为 95% ~ 98%（朝阳，春晖．从废催化剂中提取钒、钼、镍的试验 [J]．铁合金，2001，2：29-31）。

[0006] 中南大学王明玉等利用“同步萃取-硫酸反萃分离法”从石煤酸浸出液中分离回收钒和钼（王明玉．从石煤酸浸液中萃取分离钒钼 [J]．有色金属材料与工程，2012，3(5)：14-17）。其萃取剂为 10%P204+5%TBP+85%磺化煤油体系，O/A=1.2:1，初始溶液 pH=2，在此条件下，钒的单级浸出率为 84.1%，钼为 81.1%。然后用 1.5 钼 1/L 的硫酸溶液反萃负载钒和钼的有机相，钒的反萃率为 99% 以上，钼的反萃率为 0，从而实现钒和钼的分离。

[0007] 专利 201010254247.8 从废烟气脱硝催化剂中回收金属氧化物的方法，通过将废烟气脱硝催化剂焙烧、沉淀提钒、用 CaCl_2 沉淀提钼得到氧化钒和氧化钼，实施例较简单，未提及钒、钼回收率和成品纯度。

[0008] 谷雨也用“同步萃取-硫酸分离法”从石煤矿的钒钼浸出液中分离回收钒和钼（谷雨．含钒钼石煤矿中有价金属的综合回收新工艺 [D]．长沙：湘潭大学，2012）。萃取体系由 15%P204+5%TBP+80%磺化煤油构成，O/A=1:1，浸出液初始 pH 值为 2.5 ~ 3.0，萃取时间 10min，萃取温度为室温，此时石煤浸出液中钒、钼的单级萃取率分别达到 75.97% 和 90.54%。然后以质量分数为 10% 的硫酸作反萃剂，在 O/A=10:1，接触时间为 10min 的条件下对富萃有机相进行反萃，钒的单级反萃率超过 70%，钼不被反萃，以此实现钒和钼的分离。

[0009] 专利 200410021725.5 用湿法从废铝基钼触媒剂中提取钒、钼的生产工艺，通过原料球磨、称量混料、钠化焙烧、水磨热浸、脱磷净化、沉淀提钒和沉淀提钼的步骤，将含有钒、钼元素的废铝基钼触媒剂配以芒硝、纯碱和工业盐进行钠化焙烧反应后，用水磨热浸取的方式制得含钒、钼化合物的混合溶液，再经脱磷净化处理后，分别用铵盐、钙盐沉淀分离提取钒和钼。

[0010] 黄迎红等用 $\text{Na}_2\text{S}-\text{NaOH}$ 复碱浸出剂从钒钼铅中浸出钒和钼，在硫化钠用量为理论用量的 1.1 倍，液固体积质量比为 4:1，OH 浓度为 1.5mol/L，温度为 95 ~ 100℃，反应时间为 3h 的条件下，钼浸出率大于 95%，钒浸出率高于 75%，铅基本不被浸出。然后在 pH=9，温度为 50℃ 下，向浸出液中加入氯化铵沉钒，氯化铵用量为理论量的 1.7 倍，钒沉淀率达到 99%，产品为偏钒酸铵。最后用氯化钙从沉钒母液中沉钼，在氯化钙用量为理论量 1.5 倍，pH=6.5，溶液煮沸反应 3h，静置时间 8h 的条件下，钼沉淀率达到 99%，产品为钼酸钙（黄迎红．钒钼铅矿浸出与钒钼分离试验研究 [J]．湿法冶金，2013，32(3)：147-150）。

[0011] 肖超、肖连生等利用 HBDM-2b 型阴离子交换树脂从钼酸铵溶液中吸附除钒，当料液 pH=8.01，接触时间 60min，料液体积为树脂体积的 67 倍时，除钒率达到 99.83%，钒钼分离系数达到 22522.9。然后使用 2mol/L 的 NaOH 对负载树脂解析，解析率接近 100%（肖超．特种离子交换树脂从钼酸铵溶液中深度分离钒 [J]．有色金属（冶炼部分），2010，6：41-45）。

[0012] Litz 研究了硝酸和盐酸的浓度对 D2EHPA 萃取银钼的影响。在较低硝酸浓度下，钼被萃取，而钒基本上不被萃取。盐酸浓度的影响与硝酸基本类似。在硫酸介质中，D2EHPA 只有在 pH<3 时才能有效地萃取钒，且随着 pH 值的降低，钒的萃取率急剧减小，而 D2EHPA 有效萃钼的 pH 范围为 pH<6，随着 pH 值降低，钼的萃取率缓慢降低（Litz, J.E., 1981. Solvent extraction of W, Mo and V: similarities and contrasts. Proceedings of a

symposium of the 110th AIME Annual Meeting, Chicago, Illinois, February 22-26, 1981.)。Inoue 等曾对 Cyanex272、PC88A 和 TR-83 三种酸性萃取剂从含钼、钒、镍、钴、铁、铝的废催化剂硫酸浸出液中提取钼钒进行了较为深入的研究。在低 pH 值下,三种萃取剂都能优先萃钼,尤其在 pH=0 时,Cyanex272 和 TR-83 萃取剂基本只萃钼,使钼与其它金属分离(Inoue, K., Zhang, P.W. and Tsuyama, H.,1993. Recovery of Mo, V, Ni and Co from spent hydrodesulphurization catalysts. Symposium on Regeneration, Reactivation and Reworking of Spent Catalysts, 205th National Meeting, American Chemical Society, Denver, March 28-April 2, 1993.)。

[0013] 综合上述,化学沉淀法、离子交换法、铵盐沉淀法、同步萃取-选择性反萃法和溶剂萃取分离法是从废催化剂浸出液中分离回收钼钒的几种主要方法。其中,化学沉淀法操作简单,但成本昂贵且无法做到深度处理,不能生产出高纯(>99%)钒钼产品;离子交换法可深度分离钒和钼并生产出高纯钒钼产品,但规模较小,投资昂贵,不适于工业应用;铵盐沉淀法是分离钒和钼最常用的一种方法,其是利用铵离子与偏钒酸根生成难溶于水的偏钒酸铵将钒和钼分离。与化学沉淀法相同,该法也无法实现钒和钼的深度分离,不能获得高纯(>99%)钒产品;同步萃取-选择性反萃法是指利用具有反萃选择性的物质作反萃剂,从富钒和钼的有机相中选择性反萃钒或钼。该法不仅会改变有机相的性质,致使有机相的萃取机理发生改变,从而影响到空白有机相的循环萃取能力。另一方面,该法也无法获得高纯(>99%)钒钼产品;溶剂萃取分离法是利用钒和钼在溶液中形态的不同,选择性地萃取钒或钼,以实现二者的分离,是工业上应用最为成熟的钒和钼分离纯化技术。

[0014] 根据前面所述发现,至今为止我国还没有针对废钒钼系 SCR 催化剂的钒、钼分离回收和纯化的工业案例,归根到底是还没有一套成熟、完善、可行性高的钒、钼分离回收和纯化工艺。废钒钼系 SCR 催化剂中钒和钼的分离回收和提纯的难点集中于两点:(1)钒和钼的分离;(2)获得高纯(>99%)钒、钼产品。

发明内容

[0015] 基于以上两大技术难点,本发明提供了一种能够有效分离、逐步提纯钒、钼,并且钒和钼回收率均超过 95% 的新回收工艺,获得的钒、钼产品纯度均超过 99%,具有良好的应用前景。为达上述目的,本发明采用如下技术方案:

一种废钒钼系 SCR 催化剂的钒、钼分离和提纯方法,包括如下步骤:

- (1) 将废钒钼系 SCR 催化剂进行预处理,得到钛渣和钒钼溶液;
- (2) 对步骤(1)得到的钒钼溶液进行萃取分离,得到富钼萃余液和富钒有机相;
- (3) 将步骤(2)得到的富钼萃余液酸化,再处理得到钼酸产品;
- (4) 将步骤(2)萃取分离得到的富钒有机相进行反萃,得到反萃液和空白有机相,空白有机相返回步骤(2)循环回用;
- (5) 将步骤(4)的反萃液进行二段萃取提钒,得到富钒二段有机相和萃余液,萃余液返回步骤(2)循环回用;
- (6) 将步骤(5)得到的富钒二段有机相再进行反萃,得到富钒溶液和空白有机相,空白有机相返回步骤(5)循环回用;
- (7) 将步骤(6)得到的富钒溶液再处理,得到五氧化二钒。

步骤(1)是废催化剂预处理过程,包括:焙烧转化——浸出——过滤。焙烧转化是将 V_2O_5 和 MoO_3 转化为易溶物, TiO_2 等转化为难溶物的关键步骤。添加剂可为碱金属碱或碱金属盐,为节约成本,优先为钠碱或钠盐,例如为 $NaOH$ 或 Na_2CO_3 等。添加剂与金属总量摩尔比 $m_{add}:m_{metal}=1\sim 6$,优选为 $m_{add}:m_{metal}=1\sim 2$,例如1.2、1.4、1.6、1.8等。焙烧温度为 $500\sim 950^\circ C$,例如600、700、800、900等。焙烧时间为 $1\sim 7h$,例如3h、4.5h、6h等。浸出是指使用浸出剂将金属从固相转移至液相,所述浸出剂可为中性、酸性或碱性溶液,为了减少杂质和节约成本,优先使用纯水。液固比可为 $0.02\sim 0.1L/g$,优选为 $0.02\sim 0.05L/g$,例如 $0.025L/g$ 、 $0.035L/g$ 、 $0.045L/g$ 等。浸出温度为 $20\sim 90^\circ C$,在保证浸出率的条件下,浸出温度优先为 $20\sim 50^\circ C$,例如 $25^\circ C$ 、 $35^\circ C$ 、 $45^\circ C$ 等。浸出时间可为 $0.5\sim 5h$,例如1h、2.5h、4h等。

[0016] 步骤(2)是钒和钼分离的关键步骤。萃取剂为胺类、有机磷酸类、中性膦类、季铵盐类或有机酯类萃取剂中的任意一种或多种的任意比例混合萃取剂,浓度为 $5\%\sim 25\%$,例如 10% 、 15% 等。基于伯胺类萃取剂的溶剂化萃取机理,本发明中钒钼浸出液初始pH为 $1\sim 6$,优先 $pH=4\sim 6$,例如4.5、5、5.5等。萃取温度为 $20\sim 50^\circ C$,例如 $25^\circ C$ 、 $35^\circ C$ 、 $45^\circ C$ 等。萃取时间为 $20\sim 60min$,例如30min、40min、50min等。

[0017] 步骤(3)是制取高纯($>99\%$)钼酸产品的重要步骤。调节pH的酸为浓硝酸、浓盐酸、浓硫酸中的一种或多种以任意比例混合。富钼萃余液用硝酸调节 $pH=1\sim 2$,例如1.3、1.6、1.9等。

[0018] 步骤(4)是从富钒有机相中反萃钒和钼的重要步骤。反萃剂可为碱液或氨水,但考虑到后续钒和钼的二次分离,优先用碱液,例如为 $NaOH$ 等。碱液浓度为 $1\sim 5g/L$,优先为 $1\sim 2g/L$,氨水浓度为 $10\%\sim 20\%$ 。碱液中 OH^- 与富钒有机相中金属总量的摩尔比 $m_{OH^-}:m_{metal}=2\sim 6$,例如3、4、5等。反萃温度为 $20\sim 45^\circ C$,例如为25、30、35、40等。反萃时间为 $0.5\sim 2h$,例如1h、1.5h等。

[0019] 步骤(5)是从钒一段提纯液中进一步分离去除钼的关键步骤。萃取剂为胺类、有机磷酸类、中性膦类、季铵盐类或有机酯类萃取剂中的任意一种或多种的任意比例混合萃取剂,浓度为 $5\%\sim 25\%$,例如 10% 、 15% 等。水相初始 $pH=6\sim 7$,例如6.3、6.6、6.8等。萃取温度为 $20\sim 50^\circ C$, $25^\circ C$ 、 $35^\circ C$ 、 $45^\circ C$ 等。萃取时间为 $20\sim 60min$,例如30min、40min、50min等。

[0020] 步骤(6)是从步骤(5)的富钒有机相中反萃钒的主要过程。反萃剂可为碱液或氨水,碱液浓度为 $1\sim 5g/L$,优先为 $1\sim 2g/L$,但考虑到铵离子(NH_4^+)易去除和不引入其他金属离子,优先用氨水作反萃剂,氨水浓度为 $10\%\sim 20\%$ 。铵离子(NH_4^+)与富钒有机相中金属总量的摩尔比 $m_{NH_4^+}:m_{metal}=2\sim 6$,例如3、4、5等。反萃温度为 $20\sim 45^\circ C$,例如25、30、35、40等。反萃时间为 $0.5\sim 2h$,例如1h、1.5h等。

[0021] 步骤(7)是制取高纯($>99\%$)五氧化二钒产品的核心操作。铵盐可为硫酸铵、氯化铵、硝酸铵等,考虑到后续沉淀母液的毒害性,优先使用硫酸铵。 $m_{NH_4^+}:m_{钒}=2\sim 6$,例如3、4、5等。一种废钒钼系SCR催化剂的钒、钼分离和提纯方法,它包括以下步骤:

(1)在钠碱或钠盐的作用下,将废钒钼系SCR催化剂置于高温中焙烧转化除杂, $m_{add}:m_{metal}=1\sim 2$,焙烧转化温度 $500\sim 950^\circ C$,焙烧转化时间 $1\sim 7h$;从焙烧产物中浸出钒和钼,以纯水为浸出剂,液固比为 $0.02\sim 0.05L/h$,浸出温度为 $20\sim 50^\circ C$,浸出时间为 $0.5\sim 5h$;

再将浸出体系过滤,得到浸出渣和钒钼浸出液,浸出渣回收;

(2)对步骤(1)中的钒钼浸出液进行一段萃取分离,水相初始 pH=4~6,萃取剂为伯胺类萃取剂,萃取剂浓度为 5%~25%,萃取温度为 20~50℃,萃取时间为 20~60min;

(3)步骤(2)的富钼萃余液先用浓硝酸酸化至 pH=1~2,然后经浓缩结晶、过滤、洗涤和干燥制取钼酸产品;

(4)用 NaOH 溶液反萃富集步骤(2)富钒有机相中的钒和钼,NaOH 浓度为 1~2g/L, $m_{\text{OH}^-}:m_{\text{metal}}=2\sim 6$,反萃温度为 20~45℃,反萃时间为 0.5~2h。空白有机相循环入步骤(2);

(5)对步骤(4)的钒一段提纯液进行二段萃取提钒,水相初始 pH=6~7,萃取剂为伯胺类萃取剂,萃取剂浓度为 5%~25%,萃取温度为 20~50℃,萃取时间为 20~60min,萃余液返回步骤(2);

(6)用 10%~20% 氨水反萃富集步骤(5)富钒有机相中的钒, $m_{\text{NH}_4^+}:m_{\text{metal}}=2\sim 6$,反萃温度为 20~45℃,反萃时间为 0.5~2h,空白有机相循环入步骤(5);

(7)向步骤(6)得到的钒二段提纯液中加入硫酸铵沉钒, $m_{\text{NH}_4^+}:m_{\text{钒}}=2\sim 6$,钒沉淀经洗涤、干燥和煅烧得五氧化二钒产品。

[0022] 与现有技术相比,本发明具有如下效果:

1、本发明公开了一种废钒钼系催化剂的钒、钼分离和提纯方法,该方法实现了钒和钼的彻底分离回收,钒和钼的资源回收率均超过 95%;

2、本发明工艺简单,反萃剂及萃取剂均可以循环利用,药剂消耗量少,运行成本低,整个过程无危险残渣和重金属废水产生,不存在二次污染;

3、经本发明工艺处理获得的钼酸产品和五氧化二钒产品纯度均超过 99%,达到高纯标准,与此同时可以直接回用于脱销工艺,适合工业大规模推广,具有良好的市场前景。

附图说明

[0023] 图 1 为本发明分离和提纯方法的工艺流程图。

具体实施方式

[0024] 为更好地说明本发明,便于理解本发明的技术方案,下面对本发明进一步详细说明。但下述的实施实例仅仅是本发明的简易例子,并不代表或限制本发明的权利保护范围,本发明的保护范围以权利要求书为准。

[0025] 实施例 1

某实验室提供的废钒钼系 SCR 催化剂, V_2O_5 含量为 1.5%, MoO_3 为 4.5%, TiO_2 为 94%。

[0026] (1)取上述废催化剂,按 $m_{\text{add}}:m_{\text{metal}}=1$ 的比例加入添加剂 NaOH,然后混合均匀置于马弗炉中焙烧转化除杂,焙烧温度 600℃,焙烧时间 3h;用纯水作浸出剂,从焙烧后固相产物中浸出钒和钼,液固比为 0.02L/g,浸出温度为 20℃,浸出时间为 0.5h,钒单级浸出率为 82%,钼为 72%,再经过滤,将残渣回收;

(2)以 5% 的伯胺类萃取剂 JMT 和煤油组成的萃取体系为有机相,对钒钼浸出液中的钒和钼进行一段萃取分离, O/A=1:1,水相初始 pH=4,萃取温度为 20℃,萃取时间为 20min,钒萃取率为 100%,钼萃取率为 16%;

(3)步骤(2)的富钼萃余液先用浓硝酸酸化至 pH=1,然后经浓缩结晶、过滤、洗涤和干

燥得钼酸产品,纯度为 99.1% ;

(4)用 1g/L NaOH 反萃富集步骤(2)富钒有机相中的钒和钼,碱液中 OH^- 与富钒有机相中金属总量的摩尔比 $m_{\text{OH}^-}:m_{\text{metal}}=2$, $0/A=1:1$,反萃温度为 20°C ,反萃时间为 0.5h。钒反萃率为 99.96%,钼反萃率为 99.99%,空白有机相循环入步骤(2);

(5)以 10% 的伯胺类萃取剂 JMT 和煤油组成的萃取体系为有机相对步骤(4)的钒一段提纯液进行二段萃取提钒, $0/A=1$,水相初始 $\text{pH}=6$ 。萃取温度为 20°C ,萃取时间为 20min。钒萃取率为 65.2%,钼萃取率为 0.11%。萃余液返回步骤(2);

(6)用 10% 氨水反萃富集步骤(5)富钒有机相中的钒,铵离子(NH_4^+)与富钒有机相中金属总量的摩尔比 $m_{\text{NH}_4^+}:m_{\text{metal}}=2$, $0/A=1:1$ 。反萃温度为 20°C ,反萃时间为 0.5h,钒反萃率为 99.96%。空白有机相循环入步骤(5);

(7)向步骤(6)得到的钒二段提纯液中加入硫酸铵沉钒, $m_{\text{NH}_4^+}:m_{\text{钒}}=2$,钒沉淀经洗涤、干燥和煅烧得五氧化二钒产品,纯度为 99.5%。

实施例 2

某实验室提供的废钒钼系 SCR 催化剂, V_2O_5 含量为 2.1%, MO_3 为 3.5%, TiO_2 为 94.4%

(1)取上述废催化剂,按 $m_{\text{add}}:m_{\text{metal}}=1.2$ 的比例加入添加剂 NaCl,然后混合均匀置于马弗炉中焙烧转化除杂,焙烧温度 500°C ,焙烧时间 4.5h;用 1mol/L 的 NaOH 作浸出剂,从焙烧后固相产物中浸出钒和钼,液固比为 0.025L/g,浸出温度为 25°C ,浸出时间为 4h,钒单级浸出率为 83%,钼为 74%,再经过滤,将残渣回收;

(2)以 10% 的中性膦类萃取剂 TBP 和煤油组成的萃取体系为有机相对钒钼浸出液中的钒和钼进行一段萃取分离, $0/A=1:1$,水相初始 $\text{pH}=5$,萃取温度为 50°C ,萃取时间为 40min,钒萃取率为 99%,钼萃取率为 18%;

(3)步骤(2)的富钼萃余液先用浓硝酸和浓盐酸酸化至 $\text{pH}=1.6$,其中浓硝酸和浓盐酸比例为 6:4,然后经浓缩结晶、过滤、洗涤和干燥得钼酸产品,纯度为 99.2%;

(4)用 5g/L KOH 反萃富集步骤(2)富钒有机相中的钒和钼,碱液中 OH^- 与富钒有机相中金属总量的摩尔比 $m_{\text{OH}^-}:m_{\text{metal}}=5$, $0/A=1:1$,反萃温度为 30°C ,反萃时间为 1.5h。钒反萃率为 99.95%,钼反萃率为 99.97%,空白有机相循环入步骤(2);

(5)以 15% 的中性膦类萃取剂 TBP 和煤油组成的萃取体系为有机相对步骤(4)的钒一段提纯液进行二段萃取提钒, $0/A=1$,水相初始 $\text{pH}=6.6$ 。萃取温度为 35°C ,萃取时间为 50min。钒萃取率为 64.8%,钼萃取率为 0.13%。萃余液返回步骤(2);

(6)用 20% 氨水反萃富集步骤(5)富钒有机相中的钒,铵离子(NH_4^+)与富钒有机相中金属总量的摩尔比 $m_{\text{NH}_4^+}:m_{\text{metal}}=4$, $0/A=1:1$ 。反萃温度为 30°C ,反萃时间为 1.5h,钒反萃率为 99.98%。空白有机相循环入步骤(5);

(7)向步骤(6)得到的钒二段提纯液中加入硫酸铵沉钒, $m_{\text{NH}_4^+}:m_{\text{钒}}=4$,钒沉淀经洗涤、干燥和煅烧得五氧化二钒产品,纯度为 99.7%。

[0027] 实施例 3

某实验室提供的废钒钼系 SCR 催化剂, V_2O_5 含量 0.9%, MO_3 为 2.7%, TiO_2 为 96.4%。

[0028] (1)取上述废催化剂,按 $m_{\text{add}}:m_{\text{metal}}=6$ 的比例加入添加剂 KOH,然后混合均匀置于马弗炉中焙烧转化除杂,焙烧温度 800°C ,焙烧时间 4.5h;用纯水作浸出剂,从焙烧后固相产物中浸出钒和钼,液固比为 0.05L/g,浸出温度为 25°C ,浸出时间为 2.5h,钒单级浸出率为

81%，钼为 70%，再经过滤，将残渣回收；

(2) 以 25% 的有机膦类 D2EHPA 和煤油组成的萃取体系为有机相对钒钼浸出液中的钒和钼进行一段萃取分离， $O/A=1:1$ ，水相初始 $pH=5$ ，萃取温度为 $45^{\circ}C$ ，萃取时间为 50min，钒萃取率为 98%，钼萃取率为 17%；

(3) 步骤(2) 的富钼萃余液先用浓盐酸酸化至 $pH=1.6$ ，然后经浓缩结晶、过滤、洗涤和干燥得钼酸产品，纯度为 99.4%；

(4) 用 2g/L NaOH 反萃富集步骤(2) 富钒有机相中的钒和钼，碱液中 OH^{-} 与富钒有机相中金属总量的摩尔比 $m_{OH^{-}}:m_{metal}=5$ ， $O/A=1:1$ ，反萃温度为 $40^{\circ}C$ ，反萃时间为 1.5h。钒反萃率为 99.93%，钼反萃率为 99.89%，空白有机相循环入步骤(2)；

(5) 以 10% 的有机膦类 D2EHPA 和煤油组成的萃取体系为有机相对步骤(4) 的钒一段提纯液进行二段萃取提钒， $O/A=1$ ，水相初始 $pH=6.6$ 。萃取温度为 $25^{\circ}C$ ，萃取时间为 50min。钒萃取率为 66.1%，钼萃取率为 0.14%。萃余液返回步骤(2)；

(6) 用 5g/L NaOH 反萃富集步骤(5) 富钒有机相中的钒，铵离子(NH_4^{+}) 与富钒有机相中金属总量的摩尔比 $m_{NH_4^{+}}:m_{metal}=5$ ， $O/A=1:1$ 。反萃温度为 $35^{\circ}C$ ，反萃时间为 1.5h，钒反萃率为 99.97%。空白有机相循环入步骤(5)；

(7) 向步骤(6) 得到的钒二段提纯液中加入硫酸铵沉钒， $m_{NH_4^{+}}:m_{钒}=4$ ，钒沉淀经洗涤、干燥和煅烧得五氧化二钒产品，纯度为 99.4%。

[0029] 实施例 4

某实验室提供的废钒钼系 SCR 催化剂， V_2O_5 含量 1.8%， MO_3 为 2.6%， TiO_2 为 95.4%。

[0030] (1) 取上述废催化剂，按 $m_{add}:m_{metal}=2$ 的比例加入添加剂 NaOH，然后混合均匀置于马弗炉中焙烧转化除杂，焙烧温度 $800^{\circ}C$ ，焙烧时间 6h；用 5% 盐酸作浸出剂，从焙烧后固相产物中浸出钒和钼，液固比为 0.1L/g，浸出温度为 $35^{\circ}C$ ，浸出时间为 4h，钒单级浸出率为 79%，钼为 68%，再经过滤，将残渣回收；

(2) 以 15% 的伯胺类萃取剂 JMT 和煤油组成的萃取体系为有机相对钒钼浸出液中的钒和钼进行一段萃取分离， $O/A=1:1$ ，水相初始 $pH=4.5$ ，萃取温度为 $45^{\circ}C$ ，萃取时间为 40min，钒萃取率为 99%，钼萃取率为 16%；

(3) 步骤(2) 的富钼萃余液先用浓硝酸酸化至 $pH=1.9$ ，然后经浓缩结晶、过滤、洗涤和干燥得钼酸产品，纯度为 99.1%；

(4) 用 1g/L KOH 反萃富集步骤(2) 富钒有机相中的钒和钼，碱液中 OH^{-} 与富钒有机相中金属总量的摩尔比 $m_{OH^{-}}:m_{metal}=3$ ， $O/A=1:1$ ，反萃温度为 $40^{\circ}C$ ，反萃时间为 1h。钒反萃率为 99.91%，钼反萃率为 99.93%，空白有机相循环入步骤(2)；

(5) 以 5% 的伯胺类萃取剂 JMT 和煤油组成的萃取体系为有机相对步骤(4) 的钒一段提纯液进行二段萃取提钒， $O/A=1$ ，水相初始 $pH=6.3$ 。萃取温度为 $25^{\circ}C$ ，萃取时间为 40min。钒萃取率为 65.9%，钼萃取率为 0.10%。萃余液返回步骤(2)；

(6) 用 2g/L NaOH 反萃富集步骤(5) 富钒有机相中的钒，铵离子(NH_4^{+}) 与富钒有机相中金属总量的摩尔比 $m_{NH_4^{+}}:m_{metal}=4$ ， $A=1:1$ 。反萃温度为 $35^{\circ}C$ ，反萃时间为 0.5h，钒反萃率为 99.93%。空白有机相循环入步骤(5)；

(7) 向步骤(6) 得到的钒二段提纯液中加入硫酸铵沉钒， $m_{NH_4^{+}}:m_{钒}=3$ ，钒沉淀经洗涤、干燥和煅烧得五氧化二钒产品，纯度为 99.8%。

[0031] 实施例 5

某实验室提供的废钒钼系 SCR 催化剂, V_2O_5 含量 2.3%, MO_3 为 3.8%, TiO_2 为 93.9%。

[0032] (1) 取上述废催化剂, 按 $m_{add}:m_{metal}=1.4$ 的比例加入添加剂 Na_2CO_3 , 然后混合均匀置于马弗炉中焙烧转化除杂, 焙烧温度 $700^\circ C$, 焙烧时间 6h; 用纯水作浸出剂, 从焙烧后固相产物中浸出钒和钼, 液固比为 $0.05L/g$, 浸出温度为 $90^\circ C$, 浸出时间为 1h, 钒单级浸出率为 80%, 钼为 71%, 再经过滤, 将残渣回收;

(2) 以 5% 的有机酯类醋酸戊酯和煤油组成的萃取体系为有机相对钒钼浸出液中的钒和钼进行一段萃取分离, $O/A=1:1$, 水相初始 $pH=5$, 萃取温度为 $25^\circ C$, 萃取时间为 30min, 钒萃取率为 98%, 钼萃取率为 19%;

(3) 步骤(2) 的富钼萃余液先用浓硫酸酸化至 $pH=1$, 然后经浓缩结晶、过滤、洗涤和干燥得钼酸产品, 纯度为 99.5%;

(4) 用 $5g/L$ $NaOH$ 反萃富集步骤(2) 富钒有机相中的钒和钼, 碱液中 OH^- 与富钒有机相中金属总量的摩尔比 $m_{OH^-}:m_{metal}=3$, $O/A=1:1$, 反萃温度为 $35^\circ C$, 反萃时间为 1h。钒反萃率为 99.92%, 钼反萃率为 99.97%, 空白有机相循环入步骤(2);

(5) 以 25% 的有机酯类醋酸戊酯和煤油组成的萃取体系为有机相对步骤(4) 的钒一段提纯液进行二段萃取提钒, $O/A=1$, 水相初始 $pH=6.8$ 。萃取温度为 $35^\circ C$, 萃取时间为 50min。钒萃取率为 66.3%, 钼萃取率为 0.09%。萃余液返回步骤(2);

(6) 用 $5g/L$ KOH 反萃富集步骤(5) 富钒有机相中的钒, 铵离子(NH_4^+) 与富钒有机相中金属总量的摩尔比 $m_{NH_4^+}:m_{metal}=3$, $O/A=1:1$ 。反萃温度为 $25^\circ C$, 反萃时间为 1h, 钒反萃率为 99.99%。空白有机相循环入步骤(5);

(7) 向步骤(6) 得到的钒二段提纯液中加入硫酸铵沉钒, $m_{NH_4^+}:m_{钒}=5$, 钒沉淀经洗涤、干燥和煅烧得五氧化二钒产品, 纯度为 99.7%。

[0033] 实施例 6

某实验室提供的废钒钼系 SCR 催化剂, V_2O_5 含量 1.3%, MO_3 为 4.2%, TiO_2 为 94.5%。

[0034] (1) 取上述废催化剂, 按 $m_{add}:m_{metal}=1.4$ 的比例加入添加剂 $NaOH$, 然后混合均匀置于马弗炉中焙烧转化除杂, 焙烧温度 $900^\circ C$, 焙烧时间 3h; 用纯水作浸出剂, 从焙烧后固相产物中浸出钒和钼, 液固比为 $0.045L/g$, 浸出温度为 $45^\circ C$, 浸出时间为 1h, 钒单级浸出率为 83%, 钼为 72%, 再经过滤, 将残渣回收;

(2) 以 10% 的季胺盐 Aliquat 336 和煤油组成的萃取体系为有机相对钒钼浸出液中的钒和钼进行一段萃取分离, $O/A=1:1$, 水相初始 $pH=5.5$, 萃取温度为 $50^\circ C$, 萃取时间为 30min, 钒萃取率为 99%, 钼萃取率为 16%;

(3) 步骤(2) 的富钼萃余液先用浓硝酸酸化至 $pH=1.3$, 然后经浓缩结晶、过滤、洗涤和干燥得钼酸产品, 纯度为 99.3%;

(4) 用 $1g/L$ KOH 反萃富集步骤(2) 富钒有机相中的钒和钼, 碱液中 OH^- 与富钒有机相中金属总量的摩尔比 $m_{OH^-}:m_{metal}=4$, $O/A=1:1$, 反萃温度为 $35^\circ C$, 反萃时间为 2h。钒反萃率为 99.95%, 钼反萃率为 99.93%, 空白有机相循环入步骤(2);

(5) 以 25% 的季胺盐 Aliquat 336 和煤油组成的萃取体系为有机相对步骤(4) 的钒一段提纯液进行二段萃取提钒, $O/A=1$, 水相初始 $pH=6.3$ 。萃取温度为 $45^\circ C$, 萃取时间为 30min。钒萃取率为 66.5%, 钼萃取率为 0.08%。萃余液返回步骤(2);

(6) 用 1g/L KOH 反萃富集步骤(5) 富钒有机相中的钒, 铵离子(NH_4^+)与富钒有机相中金属总量的摩尔比 $m_{\text{NH}_4^+}:m_{\text{metal}}=4$, $O/A=1:1$ 。反萃温度为 40°C , 反萃时间为 0.5h, 钒反萃率为 99.97%。空白有机相循环入步骤(5);

(7) 向步骤(6) 得到的钒二段提纯液中加入硫酸铵沉钒, $m_{\text{NH}_4^+}:m_{\text{钒}}=4$, 钒沉淀经洗涤、干燥和煅烧得五氧化二钒产品, 纯度为 99.9%。

[0035] 实施例 7

某实验室提供的废钒钼系 SCR 催化剂, V_2O_5 含量 2.7%, MO_3 为 3.8%, TiO_2 为 93.5%。

[0036] (1) 取上述废催化剂, 按 $m_{\text{add}}:m_{\text{metal}}=1.6$ 的比例加入添加剂 KCl, 然后混合均匀置于马弗炉中焙烧转化除杂, 焙烧温度 950°C , 焙烧时间 1h; 用纯水作浸出剂, 从焙烧后固相产物中浸出钒和钼, 液固比为 0.035L/g, 浸出温度为 50°C , 浸出时间为 5h, 钒单级浸出率为 84%, 钼为 68%, 再经过滤, 将残渣回收;

(2) 以 25% 的伯胺类萃取剂 JMT 和煤油组成的萃取体系为有机相对钒钼浸出液中的钒和钼进行一段萃取分离, $O/A=1:1$, 水相初始 $\text{pH}=5.5$, 萃取温度为 35°C , 萃取时间为 20min, 钒萃取率为 97%, 钼萃取率为 19%;

(3) 步骤(2) 的富钼萃余液先用浓硝酸酸化至 $\text{pH}=2$, 然后经浓缩结晶、过滤、洗涤和干燥得钼酸产品, 纯度为 99.2%;

(4) 用浓度为 10% 的氨水来反萃富集步骤(2) 富钒有机相中的钒和钼, 碱液中 OH^- 与富钒有机相中金属总量的摩尔比 $m_{\text{OH}^-}:m_{\text{metal}}=4$, $O/A=1:1$, 反萃温度为 25°C , 反萃时间为 1.5h。钒反萃率为 99.92%, 钼反萃率为 99.98%, 空白有机相循环入步骤(2);

(5) 以 15% 的伯胺类萃取剂 JMT 和煤油组成的萃取体系为有机相对步骤(4) 的钒一段提纯液进行二段萃取提钒, $O/A=1$, 水相初始 $\text{pH}=6.8$ 。萃取温度为 45°C , 萃取时间为 60min。钒萃取率为 66.7%, 钼萃取率为 0.11%。萃余液返回步骤(2);

(6) 用 1g/L NaOH 反萃富集步骤(5) 富钒有机相中的钒, 铵离子(NH_4^+)与富钒有机相中金属总量的摩尔比 $m_{\text{NH}_4^+}:m_{\text{metal}}=6$, $O/A=1:1$ 。反萃温度为 40°C , 反萃时间为 2h, 钒反萃率为 99.98%。空白有机相循环入步骤(5);

(7) 向步骤(6) 得到的钒二段提纯液中加入硫酸铵沉钒, $m_{\text{NH}_4^+}:m_{\text{钒}}=5$, 钒沉淀经洗涤、干燥和煅烧得五氧化二钒产品, 纯度为 99.6%。

[0037] 实施例 8

某实验室提供的废钒钼系 SCR 催化剂, V_2O_5 含量 1.9%, MO_3 为 2.8%, TiO_2 为 95.3%。

[0038] (1) 取上述废催化剂, 按 $m_{\text{add}}:m_{\text{metal}}=1.8$ 的比例加入添加剂 K_2CO_3 , 然后混合均匀置于马弗炉中焙烧转化除杂, 焙烧温度 600°C , 焙烧时间 7h; 用纯水作浸出剂, 从焙烧后固相产物中浸出钒和钼, 液固比为 0.05L/g, 浸出温度为 45°C , 浸出时间为 2.5h, 钒单级浸出率为 82%, 钼为 73%, 再经过滤, 将残渣回收;

(2) 以 10% 的伯胺类萃取剂 JMT 和煤油组成的萃取体系为有机相对钒钼浸出液中的钒和钼进行一段萃取分离, $O/A=1:1$, 水相初始 $\text{pH}=6$, 萃取温度为 45°C , 萃取时间为 60min, 钒萃取率为 99%, 钼萃取率为 17%;

(3) 步骤(2) 的富钼萃余液先用浓硝酸酸化至 $\text{pH}=1.6$, 然后经浓缩结晶、过滤、洗涤和干燥得钼酸产品, 纯度为 99.4%;

(4) 用浓度为 20% 的氨水来反萃富集步骤(2) 富钒有机相中的钒和钼, 碱液中 OH^- 与富

钒有机相中金属总量的摩尔比 $m_{\text{OH}^-}:m_{\text{metal}}=6,0/A=1:1$, 反萃温度为 45°C , 反萃时间为 2h。钒反萃率为 99.94%, 钼反萃率为 99.96%, 空白有机相循环入步骤(2);

(5) 以 25% 的伯胺类萃取剂 JMT 和煤油组成的萃取体系为有机相对步骤(4) 的钒一段提纯液进行二段萃取提钒, $0/A=1$, 水相初始 $\text{pH}=7$ 。萃取温度为 50°C , 萃取时间为 50min。钒萃取率为 65.8%, 钼萃取率为 0.13%。萃余液返回步骤(2);

(6) 用 2g/L KOH 反萃富集步骤(5) 富钒有机相中的钒, 铵离子(NH_4^+) 与富钒有机相中金属总量的摩尔比 $m_{\text{NH}_4^+}:m_{\text{metal}}=5, /A=1:1$ 。反萃温度为 45°C , 反萃时间为 1h, 钒反萃率为 99.99%。空白有机相循环入步骤(5);

(7) 向步骤(6) 得到的钒二段提纯液中加入硫酸铵沉钒, $m_{\text{NH}_4^+}:m_{\text{钒}}=6$, 钒沉淀经洗涤、干燥和煅烧得五氧化二钒产品, 纯度为 99.8%。

[0039] 最后应说明的是, 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制, 尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细的说明, 本领域的普通技术人员应当理解, 可以对本发明的技术方案进行修改或等同替换, 而不脱离本发明技术方案的精神和范围, 其均应涵盖在本发明的权利要求的保护范围当中。

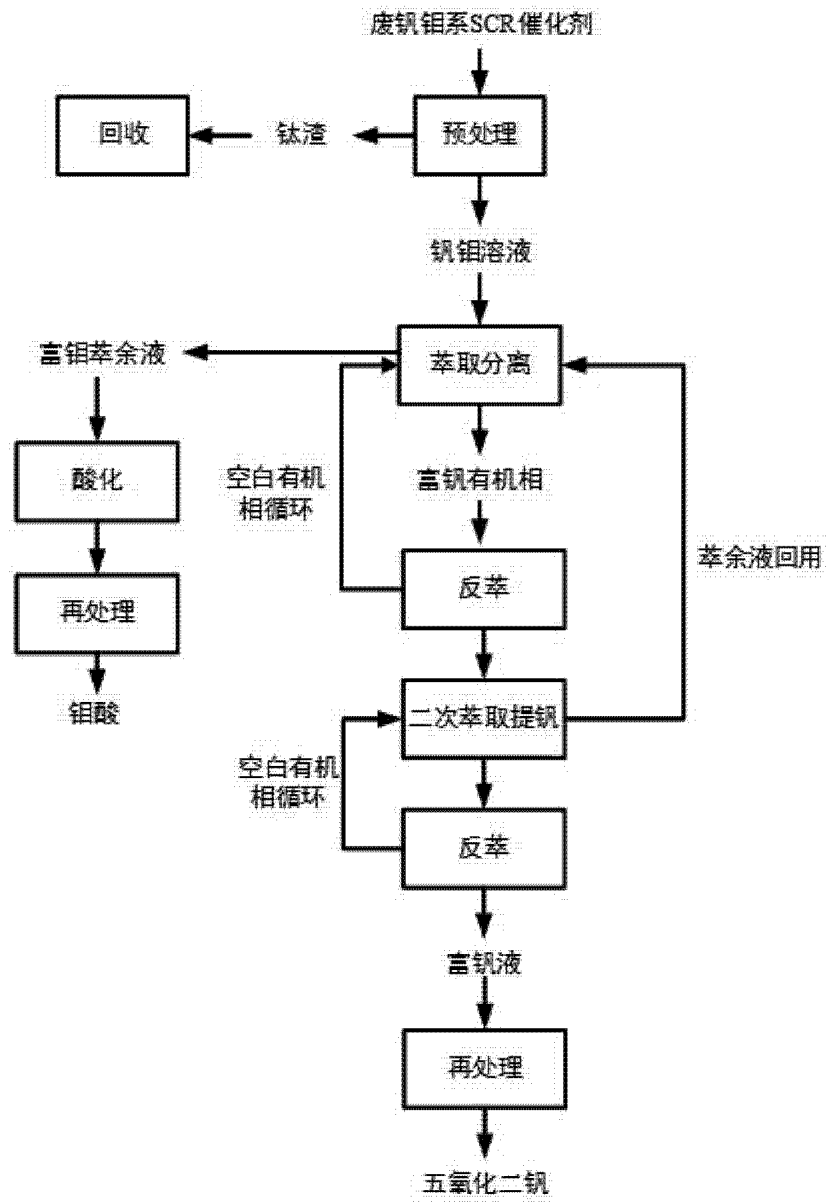


图 1