

doi: 10.20237/j.issn.1007-7545.2025.11.012

废HDS催化剂微波焙烧—氨浸试验

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}

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

摘要: 采用微波焙烧—氨浸工艺提取废HDS催化剂中的钒和钼, 并实现钒钼与载体铝的选择性分离, 探究了焙烧温度、焙烧时间、微波功率、浸出温度、铵根浓度、浸出时间等工艺参数对钒、钼选择性浸出效果的影响。结果表明, 废HDS催化剂微波焙烧—氨浸工艺的优化条件为: 焙烧温度 500 °C、焙烧时间 30 min、微波功率 1 000 W、浸出温度 60 °C、铵根浓度 4 mol/L、浸出时间 90 min, 在此条件下钒、钼的浸出率分别达到 90.23%、90.86%, 而载体铝的浸出率低于 1%。根据 SEM 分析结果, 微波焙烧渣中的物相呈松散多孔状, 这类转变通常对后续浸出过程有促进作用。

关键词: 废HDS催化剂; 微波; 焙烧; 钒; 钼

中图分类号: TF111.31; TF841 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-7545(2025)11-0127-06

引用格式: 马致远, 王东兴, 饶帅, 等. 废HDS催化剂微波焙烧—氨浸试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2025(11): 127-132. DOI: 10.20237/j.issn.1007-7545.2025.11.012.

MA Zhiyuan, WANG Dongxing, RAO Shuai, et al. Experimental of Microwave-assisted Roasting and Ammonia Leaching of Spent HDS Catalysts[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2025(11): 127-132. DOI: 10.20237/j.issn.1007-7545.2025.11.012.

加氢脱硫(Hydrodesulfurization, HDS) 催化剂作为石油精炼与化工生产的核心催化材料, 其功能体系由活性组分(MoS₂、NiS 等硫化物)与载体基质(γ -Al₂O₃)构成。该类催化剂在原油深度脱硫及重质油轻质化过程中, 通过硫化物活性位驱动加氢脱硫反应^[1-3]。然而, 长期服役过程中, 催化剂表面吸附的钒、镍等重金属污染物引发催化活性衰减。基于我国危险废物名录的规范要求, 含重金属及原油残留的废HDS催化剂被严格归类为危险废物^[4]。值得注意的是, 废HDS催化剂中钒、钼、镍金属品位显著高于原生矿产资源, 其资源化利用对保障我国战略金属供应链安全具有重要战略价值^[5-6]。

现有废HDS催化剂中金属回收工艺可分为三大技术路径: 无焙烧浸出、钠化焙烧—水浸和氧化焙

烧—浸出法^[7-12]。无焙烧浸出法是直接采用酸/碱性浸出剂溶解催化剂中的有价金属, 酸浸工艺虽具操作简便与经济性优势, 但面临酸耗量大、设备腐蚀及浸出液成分复杂等技术瓶颈; 碱浸工艺能够有效规避设备腐蚀问题, 但受氧化程度制约, 钒、钼的回收率仍低于工业需求, 同时由于废催化剂中存在大量有机物, 若不进行焙烧处理, 难以除去其中的碳, 造成浸出渣中碳的富集, 易形成二次污染。钠化焙烧—水浸法是通过钠盐添加剂与废催化剂混合后高温焙烧, 将钒钼转化为相应的偏钒酸钠和钼酸钠, 水浸阶段实现金属离子迁移, 钠化焙烧—水浸法的优点是用水进行浸取, 浸取剂便宜, 且钒钼浸出率高, 但存在高能耗与钠离子污染问题。氧化焙烧—浸出法是在空气或者氧化气氛条件下, 进行高温焙烧, 将V、Mo转化

收稿日期: 2025-04-09

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(2023A1515011847, 2023A1515030145, 2022A1515010754); 国家自然科学基金资助项目(52304365); 广州市科技计划项目(2025A04J5374); 广东省科学院优秀青年基金项目(2023GDASQNR-0206); 广东省科学院发展专项资金项目(2024GDASZH-2024010102)

作者简介: 马致远(1988—), 男, 博士, 高级工程师; 通信作者: 王东兴(1987—), 男, 博士, 高级工程师

为相应的高价氧化物形态,后续采用 Na_2CO_3 、 NaOH 或 H_2SO_4 溶液浸出,可同步实现碳残留去除与有价金属回收,但载体铝元素的两性特性导致其在浸出液与浸出渣中分散分布,增加后续分离难度。

面对传统工艺存在载体元素分散、处理效率低等问题,基于微波外场强化冶金原理以及氨水选择性浸出的特点,本研究提出废HDS催化剂微波焙烧—氨浸工艺,考察了焙烧温度、焙烧时间、微波功率、浸出温度、铵根浓度、浸出时间等工艺因素对钒和钼浸出率的影响,并对主要影响因素进行了优化分析,为实现废HDS催化剂中钒钼的高效浸出提供技术依据。

1 试验部分

1.1 原料

原料为国内某石化企业提供的脱油处理后废HDS催化剂,主要组分组成(%): V 3.12、Ni 3.11、Mo 4.21、C 20.31、S 5.96、 Al_2O_3 32.13、 SiO_2 2.1。可以看出,原料主要含有的有价金属为Mo、V、Ni、Al等,同时含有大量的有机物。废催化剂XRD物相分析结果如图1所示。可以看出,废催化剂中主要物相是载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 MoS_2 、 MoO_3 、 VO_2 、 V_2S_3 、NiS等。

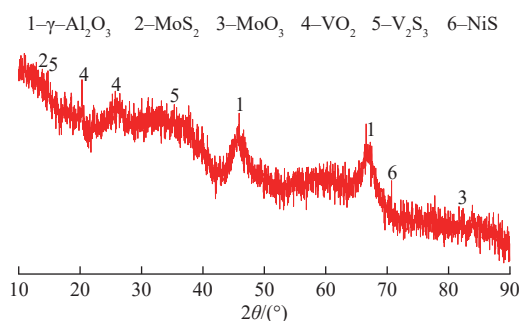


图1 废催化剂的XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of spent catalyst

1.2 方法

采用微波管式炉(HY-ZG3012,湖南华冶微波科技有限公司)进行微波焙烧试验。将一定量废催化剂装入石英坩埚,放入微波管式炉中,设置微波功率、焙烧温度和时间,焙烧过程中持续通入空气以保证氧化反应的进行。焙烧完成后,冷却,取出焙烧渣,以备后续浸出使用。

采用水浴锅进行焙烧渣氨浸试验。取一定质量的微波焙烧渣放入烧杯中,按照液固比10(体积质量比,单位为 mL/g ,下同),加入一定浓度的氨水溶液,之后将烧杯置于水浴锅中,待水浴锅温度升至预设温度,开始搅拌,控制搅拌速度为 400 r/min ,反应结

束后,过滤,采用ICP-OES检测浸出渣中V、Mo、Al含量,计算V、Mo、Al浸出率。

2 结果与讨论

2.1 微波焙烧试验

2.1.1 焙烧温度的影响

试验条件:焙烧时间 60 min 、微波功率 $1\ 500\text{ W}$ 、浸出温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 、铵根浓度 6 mol/L 、浸出时间 120 min 、浸出液固比10。焙烧温度对浸出率的影响曲线见图2。

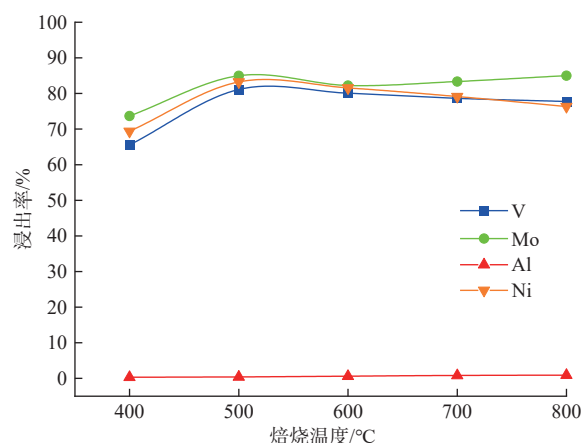


图2 焙烧温度对浸出率的影响

Fig. 2 Effect of roasting temperature on leaching rate

如图2所示,当焙烧温度梯度控制在 $400\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 时,V、Mo、Ni浸出率呈现显著增长趋势,值得注意的是,当温度进一步提升至 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时,V、Mo、Ni浸出率均出现轻微下滑,这说明在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时原料中有机物的热解过程与硫化矿物的氧化分解反应达到最佳协同效应。当焙烧温度超过 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时,由于微波选择性和快速加热的特性,原料内部易形成局部过热区域,导致硫化物晶格结构发生不可逆重构,进而抑制后续氨浸反应的进行^[13]。由于试验过程中Ni浸出率普遍较高,后续单因素试验研究不考虑镍的浸出。氨浸过程中Al几乎不浸出,浸出率小于1%,微波焙烧—氨浸工艺能够实现V、Mo、Ni与Al的高效选择性分离,基于工艺经济性分析与浸出率的权衡,焙烧温度选取 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 较为合适。

2.1.2 焙烧时间的影响

试验条件:焙烧温度 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、微波功率 $1\ 500\text{ W}$ 、浸出温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 、铵根浓度 6 mol/L 、浸出时间 120 min 、浸出液固比10。焙烧时间对浸出率的影响曲线见图3。

如图3所示,当焙烧时间处于 $15\sim 30\text{ min}$ 时,V和Mo的浸出率随焙烧时间的延长而显著提高。然而,若进一步延长焙烧时间,V、Mo的浸出效果并无显著

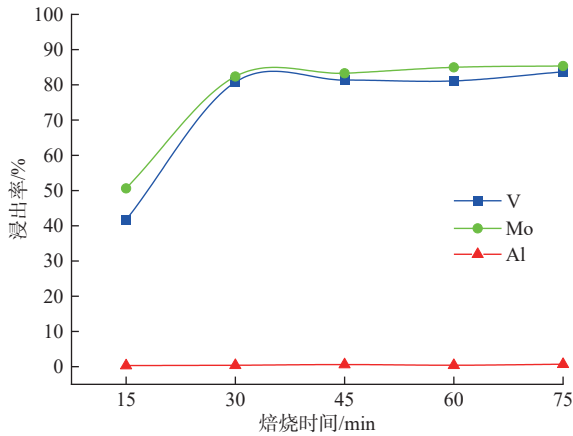


图3 焙烧时间对浸出率的影响

Fig. 3 Effect of roasting time on leaching rate

改善。基于降低生产能耗的考量,并结合 V 和 Mo 浸出率的变化曲线,选取焙烧时间为 30 min。

2.1.3 微波功率的影响

试验条件:焙烧温度 500 °C、焙烧时间 30 min、浸出温度 40 °C、铵根浓度 6 mol/L、浸出时间 120 min、浸出液固比 10。微波功率对浸出率的影响曲线见图 4。

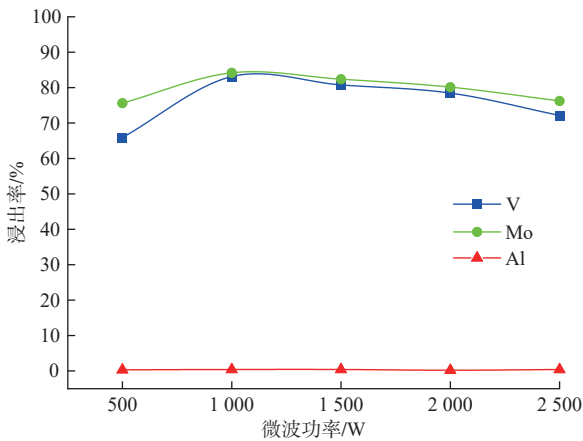


图4 微波功率对浸出率的影响

Fig. 4 Effect of microwave power on leaching rate

从图 4 可以看出, V、Mo 浸出率随微波功率的增加呈现出先上升后下降的态势。当微波功率处于 500~1 000 W 时(微波设备的最大功率为 2 500 W),提升微波功率对 V、Mo 的浸出具有促进作用。但当微波功率进一步提高时, V、Mo 浸出率开始下降。这是因为微波功率越高,焙烧温度上升速度越快,越容易引发局部过热现象,从而对焙烧反应产生不利影响。综合考量能耗与浸出效果,选择 1 000 W 的微波功率较为适宜。

2.2 氨浸试验

2.2.1 浸出温度的影响

试验条件:焙烧温度 500 °C、焙烧时间 30 min、

微波功率 1 000 W、铵根浓度 6 mol/L、浸出时间 120 min、浸出液固比 10。浸出温度对浸出率的影响曲线见图 5。

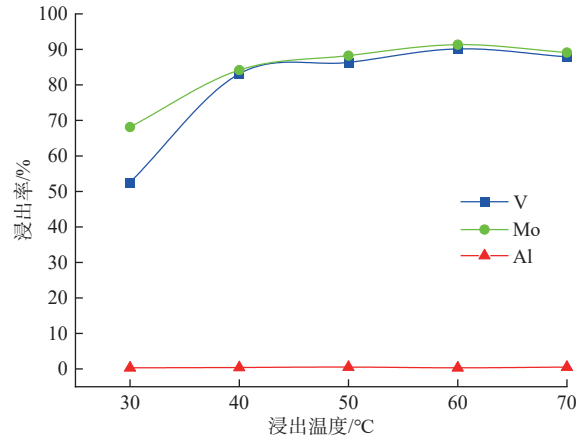


图5 浸出温度对浸出率的影响

Fig. 5 Effect of leaching temperature on leaching rate

如图 5 所示,在浸出温度处于 30~60 °C 时(30 °C 是试验时的室温), V、Mo 浸出率随温度升高呈上升态势。然而,当浸出温度超过 60 °C, V、Mo 浸出率呈现下降趋势。这是因为温度过高会加速氨水挥发,致使铵根浓度降低,进而对浸出效果产生不利影响。综上所述,选择 60 °C 作为浸出温度较为适宜。

2.2.2 铵根浓度的影响

试验条件:焙烧温度 500 °C、焙烧时间 30 min、微波功率 1 000 W、浸出温度 60 °C、浸出时间 120 min、浸出液固比 10。铵根浓度对浸出率的影响曲线见图 6。

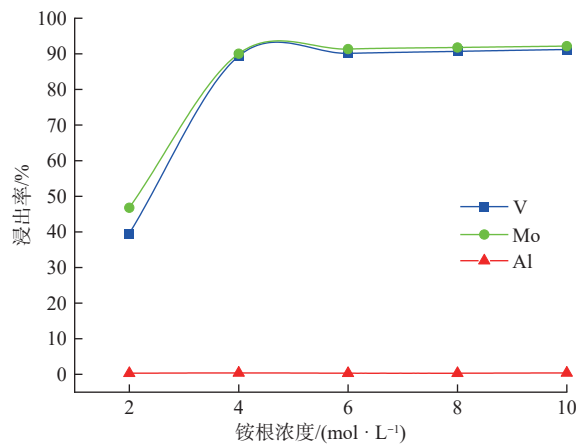


图6 铵根浓度对浸出率的影响

Fig. 6 Effect of NH₄⁺ concentration on leaching rate

从图 6 可以看出, V、Mo 浸出率随铵根浓度的增加而上升。在铵根浓度为 2~4 mol/L 时,随着铵根浓度升高, V、Mo 浸出率上升趋势明显;而继续提高铵根浓度, V、Mo 浸出率的变化则趋于平缓。当铵根浓

度较低时,参与反应的溶剂量不足,导致浸出率较低;若铵根浓度过高,则会造成氨水过剩,引发资源浪费。综合考虑多方面因素,选取4 mol/L的铵根浓度较为合理。

2.2.3 浸出时间的影响

试验条件:焙烧温度500 °C、焙烧时间30 min、微波功率1 000 W、浸出温度60 °C、铵根浓度4 mol/L、浸出液固比10。浸出时间对浸出率的影响曲线见图7。如图7所示,V、Mo浸出率随浸出时间的延长而增加。当浸出时间达到90 min时,V、Mo浸出率的变化趋于平稳。综合考虑能耗和浸出效果,确定90 min为较合理的浸出时间。

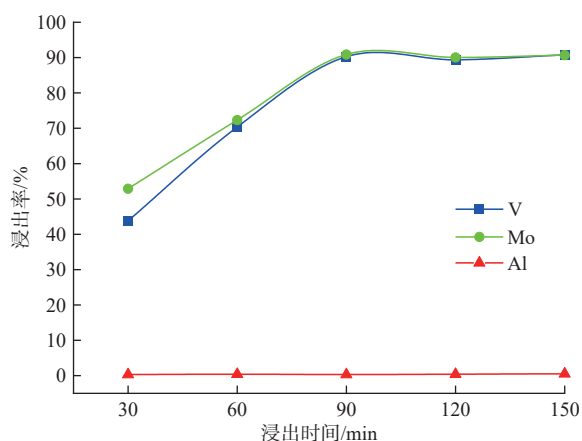


图7 浸出时间对浸出率的影响

Fig. 7 Effect of leaching time on leaching rate

2.3 与传统焙烧的对比试验

与传统焙烧进行对比试验研究,传统焙烧采用的设备为普通管式炉(OTF-1200X,合肥科晶材料技术有限公司)。传统焙烧试验条件1:焙烧温度500 °C、焙烧时间30 min;传统焙烧试验条件2:焙烧温度600 °C、焙烧时间30 min;传统焙烧试验条件3:焙烧温度600 °C、焙烧时间90 min。所有试验均在相同浸出条件下开展(与前期优化参数保持一致)。

试验结果(图8)表明,相比传统焙烧方法,微波焙烧在相对温和的热力学条件下,可实现废HDS催化剂中V、Mo、Ni的高效溶出。在低于传统焙烧温度(≥ 600 °C)条件下对废HDS催化剂进行微波焙烧处理(500 °C),配合温和的氨水浸出体系(替代传统强酸/碱体系),可实现V、Mo、Ni等金属与载体铝的有效分离,其中V、Mo、Ni浸出率分别达到90.23%、90.86%、90.35%,而Al浸出率仅为0.3%。进一步通过扫描电子显微镜(SEM)对传统焙烧渣和微波焙烧渣进行形貌表征发现,相比传统焙烧渣,微波场作用

下催化剂微观结构发生显著改变(图9):表面呈现热应力裂纹特征,物相呈现松散多孔结构。这种独特的微观形貌变化不仅加速了硫化物相的氧化转化过程,更为后续浸出反应提供了高效传质通道。

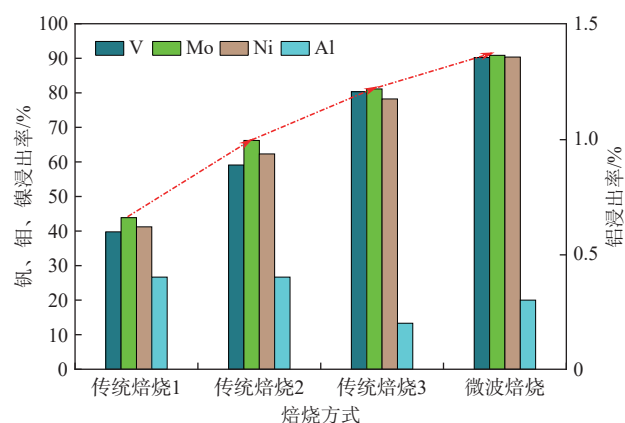


图8 对比试验结果

Fig. 8 Contrast experiments results

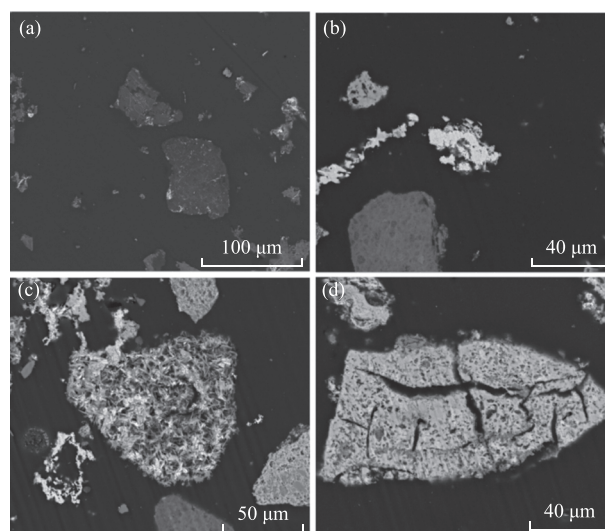


图9 传统焙烧渣(a, b)与微波焙烧渣(c, d)的SEM形貌

Fig. 9 SEM morphologies of traditional roasting residues (a, b) and microwave roasting residues (c, d)

3 结论

1) 采用微波焙烧—氨浸工艺提取废HDS催化剂中的稀有金属,可实现V、Mo金属组分与氧化铝载体的有效分离。

2) 优化后的微波焙烧—氨浸工艺条件为:焙烧温度500 °C、焙烧时间30 min、微波功率1 000 W、浸出温度60 °C、铵根浓度4 mol/L、浸出时间90 min、浸出液固比10 mL/g,此条件下,V、Mo、Ni浸出率分别达到90.23%、90.86%、90.35%,载体Al几乎不浸出(浸出率仅为0.3%)。

3) 与传统焙烧进行对比试验研究表明: 相比传统焙烧方法, 微波焙烧在较低的温度、较短的时间条件下, 可实现废 HDS 催化剂中 V、Mo 的高效浸出。微波焙烧渣中的物呈松散多孔状, 这类转变通常对后续浸出过程有促进作用。

参考文献

- [1] 李聪聪, 王晨晔, 李会泉, 等. 电化学法浸出废 HDS 催化剂中关键金属研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2025(4): 106-115.
LI C C, WANG C Y, LI H Q, et al. Study on electrochemical leaching of key metals in spent HDS catalysts[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2025(4): 106-115.
- [2] WANG J Z, WANG S N, OLAYIWOLA A, et al. Recovering valuable metals from spent hydrodesulfurization catalyst via blank roasting and alkaline leaching[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 416(3): 125849. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125849.
- [3] ZHANG D, LIU Y Q, HU Q Z, et al. Sustainable recovery of nickel, molybdenum, and vanadium from spent hydroprocessing catalysts by an integrated selective route[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 252: 119763. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.119763.
- [4] 马致远, 刘勇, 吕建芳, 等. 废石化催化剂萃钒余液中钼的回收[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(9): 112-116.
MA Z Y, LIU Y, LYU J F, et al. Separation and extraction of vanadium from alkaline leaching solution of spent petrochemical catalyst[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(9): 112-116.
- [5] 刘林峰, 胡文斌, 李兵, 等. 废 SCR 催化剂含钒砷碱浸液选择性分离工艺[J]. 有色金属(冶炼部分), 2024(9): 102-108.
LIU L F, HU W B, LI B, et al. Selective separation and recovery of vanadium from vanadium arsenic bearing alkaline leaching solution from spent SCR catalysts[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2024(9): 102-108.
- [6] 齐兆树, 李青刚. 从碱性含钒溶液中萃取钒的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(10): 43-48.
QI Z S, LI Q G. Study on extraction of vanadium from alkaline vanadium-containing solutions[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2014(10): 43-48.
- [7] LIANG X, TANG J J, LI L S, et al. A review of metallurgical processes and purification techniques for recovering Mo, V, Ni, Co, Al from spent catalysts[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 376: 134108. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.134108.
- [8] YARA A, ARSLANOLU H. Extraction of selected metals from spent hydrodesulfurization catalyst using alkali leaching agent[J]. Separation Science and Technology, 2020, 55(11): 2037-2048.
- [9] 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.
- [10] 韩亚红, 李凯歌, 张衡, 等. 废 FCC 催化剂提钒制备硫酸氧钒电解液[J]. 当代化工, 2024, 53(10): 2428-2432.
HAN Y H, LI K G, ZHANG H, et al. Preparation of VOSO₄ electrolyte by vanadium extraction of waste FCC catalyst[J]. Contemporary Chemical Industry, 2024, 53(10): 2428-2432.
- [11] 田坤, 陈切, 徐臣松, 等. 含钒工业废催化剂浸取回收工艺的研究进展[J]. 广州化工, 2023, 51(9): 22-25.
TIAN K, CHEN Q, XU C S, et al. Research progress on leaching and recovery process of vanadium-containing industrial waste catalysts[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2023, 51(9): 22-25.
- [12] 朱军, 郭梅, 刘心海, 等. N235 从废催化剂沉钒废液中回收钒[J]. 矿产综合利用, 2024(4): 118-122.
ZHU J, GUO M, LIU X H, et al. N235 recovers vanadium from waste solution of vanadium precipitation by spent catalyst[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024(4): 118-122.
- [13] 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. DOI: 10.3390/min12070834.

Experimental of Microwave-assisted Roasting and Ammonia Leaching of Spent HDS Catalysts

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 hydrodesulfurization (HDS) catalyst plays a critical role in deep desulfurization of crude oil and the hydro-upgrading of heavy oils by driving hydrodesulfurization reactions through sulfide-active sites. During prolonged service, the catalytic activity degradation is primarily triggered by heavy metal contaminants (e.g., vanadium (V) and nickel (Ni)) adsorbed on the catalyst surface, leading to the generation of substantial amounts of spent catalysts. Spent HDS catalysts are rich in strategic metals such as V, molybdenum (Mo) and Ni, with their concentrations significantly exceeding those in conventional mineral ores. Additionally, these spent catalysts contain substantial heavy metals and harmful elements like carbon and sulfur, leading to their classification as hazardous waste under the National List of Hazardous Wastes and the need for strict management. Given the critical strategic value of these metals and the environmental risks posed by improper disposal, the resource recovery of spent HDS catalysts holds significant importance for sustainable development and ecological protection. In response to the problems of low efficiency and high energy consumption in the traditional processing, a microwave-assisted roasting-ammonia leaching process for spent HDS catalysts was proposed. The effects of process factors such as roasting temperature, roasting time, microwave power, leaching temperature, ammonium ion concentration, and leaching time on the selective leaching of V and Mo were investigated, and the main influencing factors were optimized and analyzed. This provides a technical basis for the efficient leaching of V and Mo from spent HDS catalysts. The experimental results show that the optimized conditions for the microwave roasting-ammonia leaching process of spent HDS catalysts are as follows: roasting temperature of 500 °C, roasting time of 30 min, microwave power of 1 000 W, leaching temperature of 60 °C, ammonium ion concentration of 4 mol/L, and leaching time of 90 min. Under these conditions, the leaching rates of V and Mo reach 90.23% and 90.86% respectively, while the leaching rate of aluminum (Al) in the carrier is less than 1%. Meanwhile, a comparative experiment with traditional roasting was carried out. The results indicate that, compared with the traditional roasting method, microwave roasting can achieve the efficient dissolution of V and Mo in spent HDS catalysts under relatively mild thermodynamic conditions. Furthermore, morphological characterization of the microwave roasted slag by scanning electron microscopy (SEM) reveals that the microstructure of the catalyst changes significantly under the action of the microwave field: the surface shows characteristics of thermal stress cracks, and the phase presents a loose and porous structure. This unique change in the micro-morphology not only accelerates the oxidation conversion process of the sulfide phase but also provides an efficient mass-transfer channel for the subsequent leaching reaction.

Key words: spent HDS catalyst; microwave; roasting; vanadium; molybdenum