

# 废 FCC 催化剂提钒及制备无危害地聚合物工艺研究

张若冰<sup>1,2,3,4</sup>, 张一敏<sup>1,2,3,4</sup>, 刘 涛<sup>1,2,3,4</sup>, 万 骞<sup>1,2,3,4</sup>, 郭志杰<sup>1,2,3,4</sup>

- (1. 武汉科技大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081;
2. 国家环境保护矿冶资源利用与污染控制重点实验室, 湖北 武汉 430081;
3. 战略钒资源利用省部共建协同创新中心, 湖北 武汉 430081;
4. 湖北省页岩钒资源高效清洁利用工程技术研究中心, 湖北 武汉 430081)

[摘 要] 采用草酸作为浸出剂提取废 FCC 催化剂中的钒, 主要考察了浸出条件对钒、硅和铝浸出率的影响, 在浸出时间 240 min, 浸出温度 95 ℃, 草酸浓度 2 mol/L 条件下, 钒浸出率大于 70%。将浸出后的废 FCC 催化剂渣和钢渣混合作为原料制备地聚合物, 并测试其钒毒性浸出浓度。结果表明, 将废 FCC 催化剂渣制备为地聚合物后, 钒毒性浸出浓度升高, 且固定率下降。通过 XPS 对废 FCC 催化剂中钒的存在形式和反应过程的变化进行分析, 在制备地聚合物过程中废 FCC 催化剂中的  $V_2O_5$  转变为  $NaVO_3$ , 使地聚合物中的钒主要以  $VO_3^-$  阴离子形式存在。因此, 废 FCC 催化剂中的钒只能通过物理封装被地聚合物固定, 且固定率与地聚合物的抗压强度呈正相关。在浸出过程中应同时控制减少硅、铝的浸出, 使制备的地聚合物产品具有较好的机械性能, 从而提高地聚合物对钒的物理封装效果, 使毒性浸出达标。

[关键词] 废 FCC 催化剂; 草酸; 浸出; 地聚合物; 毒性浸出; 钒固定; 物理封装

[中图分类号] TF841.3 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)05-0060-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.05.007

流化催化裂化 (FCC, Fluid Catalytic Cracking) 催化剂用于重质油轻质化, 其通常由活性组分 (沸石分子筛)、基质 (高岭土) 辅以黏结剂 (拟薄水铝石) 制备而成。在石油催化裂化过程中, FCC 催化剂会因积碳、重金属中毒和晶体结构破坏而导致失活<sup>[1-2]</sup>。每年产生的废 FCC 催化剂约为 15 万 t, 已成为炼油工业主要的固体废弃物之一。废 FCC 催化剂主要成分为无机物, 且含有一定量 V、Ni、Fe 等重金属元素和稀土元素, 因此无法通过堆肥、焚烧和热解等方式处理<sup>[3]</sup>。目前, 我国针对废 FCC 催化剂的处理方式主要为填埋, 这不仅产生较高的处理成

本 (2 750 元/t), 同时废 FCC 催化剂中的重金属等有害物质可能通过酸雨淋洗进入土壤和地下水, 对环境造成危害。针对废 FCC 催化剂的研究主要分 3 个方面进行。①采用磁分离、化学沉淀等方法对废 FCC 催化剂进行再生<sup>[4-5]</sup>, 分离后未回收废催化剂仍需要其他方法进一步处理, 无法从根本上解决废 FCC 催化剂污染和利用的问题。②回收废 FCC 催化剂中的有价金属 (V、Ni 和稀土等)<sup>[6-7]</sup>, 但提取金属后的废 FCC 催化剂渣依旧难以处理。③由于废 FCC 催化剂中的主要组分为 Si、Al, 可用作制备地聚合物的原料或外加剂。但是由于废 FCC 催化剂本身含有 V、Ni 等重金属元素, 制备所得的地聚合物产品可能会具有环境风险。已有研究表明重金属 (Cu、Pb、Cr 等) 可以通过替换地聚合物网状结构中硅铝、沉淀、电荷平衡和物理封装的方式被有效地固定在地聚合物中<sup>[8-9]</sup>, 然而, 地聚合物对 V 的固定鲜有研究。

本研究采用草酸作为浸出剂提取废 FCC 催化剂中的 V, 分别研究不同浸出时间、浸出温度和草酸浓度对废 FCC 催化剂中的 V、Si、Al 浸出率的影响,

[收稿日期] 2023-05-28 [修订日期] 2023-07-03

[录用日期] 2023-07-05 [出版日期] 2023-10-28

[第一作者] 张若冰 (1995—), 男, 河南洛阳人, 博士研究生, 主要研究方向为固体废弃物资源化利用。

[通信作者] 张一敏 (1954—), 男, 河南许昌人, 教授, 博导, 主要研究方向为洁净矿物加工、提取冶金、资源综合利用。

[基金项目] 国家重点研发计划 (2020YFC1909705); 国家自然科学基金青年项目 (52004186)。

[引用格式] 张若冰, 张一敏, 刘涛, 等. 废 FCC 催化剂提钒及制备无危害地聚合物工艺研究 [J]. 中国有色冶金, 2023, 52(5): 60-67.

并以浸出后的废 FCC 催化剂浸出渣和钢渣微粉作为原料制备地聚合物,探索制备地聚合物过程中废 FCC 催化剂中 V 的存在形式的转变过程以及地聚合物固定 V 的机理,以期实现废 FCC 催化剂有效回收和资源化利用。

1 试验原料及仪器设备

1.1 试验原料

废 FCC 催化剂,来自中韩(武汉)石油化工有限公司;钢渣微粉,取自宝武环科武汉金属资源有限责任公司;浸出剂草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),AR 试剂级,购自国药集团化学试剂有限公司;碱激发剂偏硅酸钠( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ),AR 试剂级,购自上海阿拉丁生物化学科技有限公司;试验用水为去离子水。

废 FCC 催化剂和钢渣微粉的主要组成成分见表 1。

表 1 废 FCC 催化剂和钢渣微粉成分分析

Table 1 Composition analysis of spent FCC catalyst and steel slag

| 成分        | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | NiO  |
|-----------|------------------|--------------------------------|-------|------|--------------------------------|-------------------------------|------|
| 废 FCC 催化剂 | 37.63            | 55.29                          | 0.56  | 0.40 | 0.69                           | 0.78                          | 0.68 |
| 钢渣微粉      | 4.01             | 13.55                          | 44.90 | 5.83 | 20.51                          | 0.14                          | —    |

1.2 仪器设备

主要设备及分析仪器: PANalytical Axios X 射线荧光光谱; 79-1 型磁力搅拌器; JEOL JSM-6610 扫描电子显微镜; Thermo Scientific K-AlphaX 射线光电子能谱; Agilent ICP-OES 730 全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪; YAW-300 微机控制恒应力压力试验机; RK-TH-150LKF 程式恒温恒湿试验箱; ARE-310 自转公转搅拌机; ZS-15 水泥胶沙振实台。

2 试验方案

2.1 废 FCC 催化剂提取钒

浸出前,使用振动磨将废 FCC 催化剂碾磨至  $D_{50} < 17.34 \mu\text{m}$ ,取 10 g 碾磨后废 FCC 催化剂,置于 250 mL 烧杯中,按照废催化剂与浸出剂固液比 1:10 加入浸出剂,进行搅拌浸出,然后使用真空抽滤机进行固液分离,测定浸出液中 V、Si、Al 浓度,并将浸出渣收集进行后续制备地聚合物试验。

2.2 废 FCC 催化剂或废 FCC 渣制备地聚合物

按照 1 g:1.5 mL 比例取偏硅酸钠和去离子水,混合配置硅酸钠溶液作为碱激发剂。将废 FCC 催化剂或废 FCC 催化剂浸出渣(简称废 FCC 渣)与钢渣微粉混合均匀,加入配置好的碱激发剂,转移至 ARE-310 真空离心脱泡搅拌机内,以转速 1 500 r/min 进行离心搅拌 2 min,然后将混匀后的浆体料转移至 30 mm×30 mm×30 mm 的立方体模具中,在相对湿度大于 90%、温度 60 ℃ 的条件下养护 6 h,再脱模继续养护至 3 d、7 d 和 28 d 后进行力学测试和微观结构测试表征。

2.3 废 FCC 催化剂利用的工艺流程

废 FCC 催化剂提钒及制备地聚合物的工艺流程如图 1 所示。

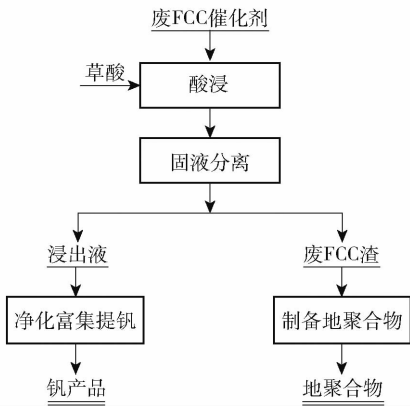


图 1 废 FCC 催化剂提钒制备地聚合物工艺

Fig. 1 Preparation of geopolymer by vanadium extraction from spent FCC catalyst

2.4 毒性分析与地聚合物对钒固定率计算

钒毒性浸出浓度测试:分别将废 FCC 催化剂、废 FCC 渣和废 FCC 渣地聚合物依照 HJ/T 299 进行毒性浸出测试,并参照《钒工业污染排放标准》(GB 26452—2011)中钒排放浓度作为对照标准。

废 FCC 催化剂渣制备地聚合物钒固定率计算公式见式(1)。

$$\text{钒固定率}(\%) = \left[ 1 - \frac{cV}{m(W_s \times P_s)} \right] \times 100\%$$

(1)

式中:c 为地聚合物的钒毒性浸出浓度,mg/L;V 为毒性浸出液体积,L;m 为称取毒性浸出实验的地聚合物质量,g;W<sub>s</sub>为废 FCC 渣在地聚合物样品中的质量占比,%;P<sub>s</sub>为废 FCC 渣中钒的质量分数,mg/g。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 废 FCC 催化剂浸出提钒工艺研究

草酸盐具有良好的配合性能,能够与金属离子形成配合物,在选择性浸出方面具有很大的潜力。目前,含钒催化剂的浸出工艺多选用草酸作为浸出剂<sup>[10-11]</sup>。因此,在本试验中,采用草酸作为浸出剂,研究主要浸出条件对 V 浸出率的影响。由于废 FCC 催化剂中的 Si 和 Al 是制备地聚合物过程中所需的主要元素,因此,同时测试不同浸出条件对 Si 和 Al 的浸出率,以便于能够在提取 V 的过程中,尽量减少 Si 和 Al 的浸出,从而利于废 FCC 渣制备地聚合物。

##### 3.1.1 浸出时间对 V、Si、Al 浸出率的影响

以草酸为浸出剂,在草酸浓度 2 mol/L、浸出温度 95 ℃ 的条件下,考察不同浸出时间对 V、Si、Al 浸出率的影响,结果如图 2 所示。

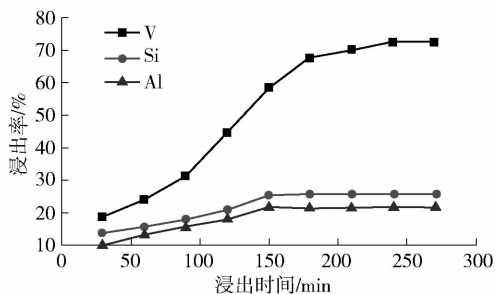


图 2 浸出时间对 V、Si 和 Al 的浸出率影响

Fig. 2 Effect of leaching time on leaching rates of V, Si and Al

从图 2 可得, Si 和 Al 的浸出率在浸出前 120 min 内快速提升,当浸出时间为 150 min 时, Si 和 Al 浸出率已经达到平衡,分别为 25.4% 和 21.7%。但 V 的浸出率仍呈继续上升的趋势。在草酸浸出体系下,五价钒首先被  $C_2O_4^{2-}$  配位,形成  $VO_2C_2O_4^-$  配合物,并在  $C_2O_4^{2-}$  过量的情况下进一步配位形成  $VO_2(C_2O_4)_2^{3-}$ ,再在加热条件下进一步被  $C_2O_4^{2-}$  还原形成  $VOC_2O_4$  和  $VO(C_2O_4)_2^{2-}$  配合物。这一过程能够降低溶液中  $VO_2^+$  浓度,促进 FCC 催化剂中 V 浸出<sup>[12]</sup>,但具有较高的时间依赖性,当浸出时间提高至 240 min 时, V 浸出率才达到平衡状态,继续延长浸出时间, V 浸出率也没有显著的提升。为确保每次试验达到平衡,试验选取浸出时间为 240 min。

##### 3.1.2 浸出温度对 V、Si、Al 浸出率的影响

在草酸浓度 2 mol/L、浸出时间 240 min 的条件下,考察废 FCC 催化剂的浸出温度对 V、Si、Al 浸出率的影响,结果如图 3 所示。

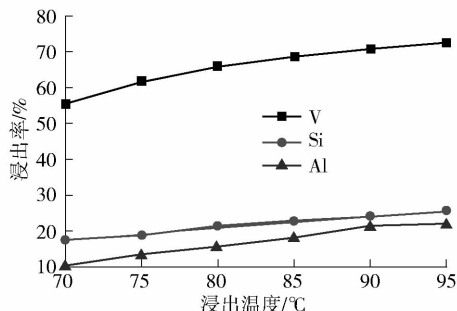


图 3 浸出温度对 V、Si 和 Al 的浸出率影响

Fig. 3 Effect of leaching temperature on leaching rates of V, Si and Al

由图 3 可得,随着浸出温度的提升, V、Si、Al 的浸出率逐渐提升,当浸出温度为 70 ℃ 时, V 浸出率仅为 55.3%,而当浸出温度为 95 ℃ 时, V 浸出率可以到达 72.3%。这是由于提高反应温度使得草酸的电离增强,强化其对废 FCC 催化剂中沸石结构的破坏,使得 V、Si、Al 的浸出率都随之提升<sup>[13]</sup>。考虑到浸出过程中的水分蒸发以及继续提高浸出温度会导致草酸发生升华。因此,选取浸出温度为 95 ℃。

##### 3.1.3 草酸浓度对 V、Si、Al 浸出率的影响

在浸出时间 240 min、浸出温度 95 ℃ 的条件下,考察草酸浓度对 V、Si、Al 浸出率的影响,结果如图 4 所示。

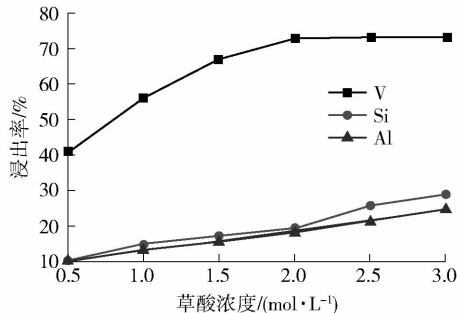


图 4 草酸浓度对 V、Si 和 Al 的浸出率影响

Fig. 4 Effect of oxalic acid concentration on leaching rate of V, Si and Al

由图 4 可得,当草酸浓度为 0.5 mol/L 时, V 浸出率为 40.5%,酸浸液的 pH 值为 1.32,草酸物种的

主要形式为  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  和  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4^{[12]}$ 。当草酸浓度从 0.5 mol/L 增加到 2.0 mol/L 时,浸出液的 pH 值从 1.32 降低到 0.31,主要物质变为  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,使浸出剂中的  $\text{C}_2\text{O}_4^-$  数量增加,促进与 V 的配合反应,使 V 浸出率得到提升<sup>[14]</sup>。继续提升草酸浓度对  $\text{C}_2\text{O}_4^-$  影响并不显著,但会使浸出剂中  $\text{H}^+$  浓度上升,进一步破坏废 FCC 催化剂中的沸石结构,导致 Si 和 Al 浸出率持续增加。

单因素条件试验表明,浸出时间 240 min、浸出温度 95 ℃、草酸浓度 2.0 mol/L 为最优的浸出条件,此时浸出率大于 70%。

### 3.2 地聚合物制备最佳配比确定试验

由于不同浸出条件下所得到的废 FCC 催化剂渣的成分不同,无法得到相对统一的地聚合物制备方案,因此,使用未浸出的废 FCC 催化剂替代废 FCC 催化剂渣,与钢渣微粉混合制备地聚合物,以获得最佳制备地聚合物条件,制备方案及测试结果如表 2 所示。

表 2 废 FCC 催化剂制备地聚合物抗压强度  
Table 2 Compressive strength of spent FCC catalyst geopolymer

| 原料/g      |      |        | 抗压强度/MPa |       |       |
|-----------|------|--------|----------|-------|-------|
| 废 FCC 催化剂 | 钢渣微粉 | 碱激发剂溶液 | 3 d      | 7 d   | 28 d  |
| 500       | 0    | 250    | 25.60    | 25.80 | 25.96 |
| 450       | 50   | 250    | 28.76    | 29.11 | 32.00 |
| 400       | 100  | 250    | 30.12    | 31.86 | 35.56 |
| 350       | 150  | 250    | 44.71    | 46.14 | 50.33 |
| 300       | 200  | 250    | 58.73    | 57.62 | 62.44 |
| 250       | 250  | 250    | 45.78    | 46.88 | 48.00 |
| 200       | 300  | 250    | 39.76    | 42.61 | 43.67 |
| 150       | 350  | 250    | 27.32    | 28.21 | 20.22 |
| 100       | 400  | 250    | 29.31    | 28.14 | 23.33 |
| 50        | 450  | 250    | 27.32    | 28.21 | 20.22 |
| 0         | 500  | 250    | 24.70    | 26.6  | 18.76 |

由结果可得:当仅使用废 FCC 催化剂作为制备地聚合物的原料时,其 3 d 抗压强度仅为 25.60 MPa,并且随着养护时间的增加,后续强度也没有显著提升,这是由于废 FCC 催化剂活性较低,单独废 FCC 催化剂作为原料时生成的凝胶组分不足,从而导致性能不佳;随着钢渣微粉的加入,废 FCC 催化剂地聚合物的 3 d 抗压强度得到提升,当钢渣微粉掺量为 40% (200 g) 时,废 FCC 渣地聚合物的 3 d 抗压强度达到

58.73 MPa,并且随着养护时间的增加,28 d 抗压强度达到 62.44 MPa,这是由于钢渣中存在大量硅酸二钙 ( $\text{C}_2\text{S}$ )、硅酸三钙 ( $\text{C}_3\text{S}$ ) 和铝酸三钙 ( $\text{C}_3\text{A}$ ),这些物质在碱性条件下较容易被激发形成 C—S—H 等凝胶产物,从而提高地聚合物的性能。

综合考虑到固废耦合消纳、制备成本和地聚合物的产品强度,选用废 FCC 催化剂与钢渣微粉质量比为 60:40 作为制备地聚合物的方案配比,后续针对不同浓度草酸得到的废 FCC 渣,按照此配比制备地聚合物,用于环境风险评估和毒性浸出检测。

### 3.3 地聚合物对废 FCC 催化剂渣中 V 的固定

#### 3.3.1 废 FCC 催化剂渣与钢渣微粉制地聚合物的性能

由废 FCC 催化剂提钒过程试验结果可知,改变草酸浓度对废 FCC 催化剂的 V、Si、Al 浸出率具有较为显著差异,因此,将不同浓度草酸浸出的废 FCC 渣与钢渣微粉混合制备地聚合物,制备方案及命名见表 3。测试不同地聚合物样品的抗压强度和 V 毒性浸出浓度,并对钒的固定率进行计算,结果如图 5 所示。

表 3 草酸浸出废 FCC 渣制备地聚合物方案  
Table 3 Preparation of geopolymer from spent FCC residue of oxalic acid with different concentrations

| 样品   | 草酸浓度/<br>(mol·L <sup>-1</sup> ) | 废 FCC 渣:<br>钢渣微粉 | 粉料:<br>碱激发剂溶液 |
|------|---------------------------------|------------------|---------------|
| P0   | 0                               | 60:40            | 2:1           |
| P0.5 | 0.5                             | 60:40            | 2:1           |
| P1.0 | 1.0                             | 60:40            | 2:1           |
| P1.5 | 1.5                             | 60:40            | 2:1           |
| P2.0 | 2.0                             | 60:40            | 2:1           |
| P2.5 | 2.5                             | 60:40            | 2:1           |
| P3.0 | 3.0                             | 60:40            | 2:1           |

由图 5 可得,随着浸出过程中所使用的草酸浓度增加,地聚合物的抗压强度和对钒的固定率均呈明显的下降趋势。此外,废 FCC 渣地聚合物的抗压强度与其固定 V 的能力呈正相关。这是由于地聚合物对废催化剂中的 V 具有物理封装作用,当地聚合物试样具有较为紧密且坚实的结构时(图 6(a)),废 FCC 催化剂中的 V 能够被有效封装在地聚合物的物理结构中,难以被浸出。当地聚合物结构较

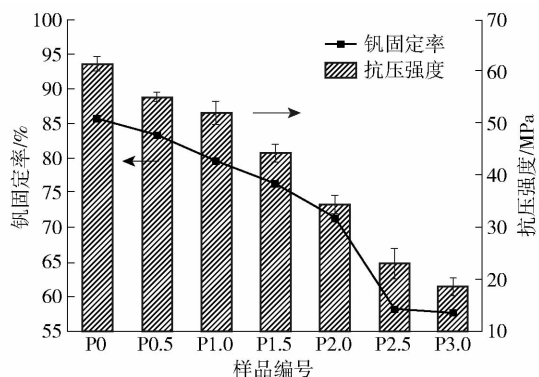


图5 废FCC渣地聚合物抗压强度和钒固定率  
Fig.5 Compressive strength and V fixation ratio diagram of spent FCC catalyst residue geopolymer

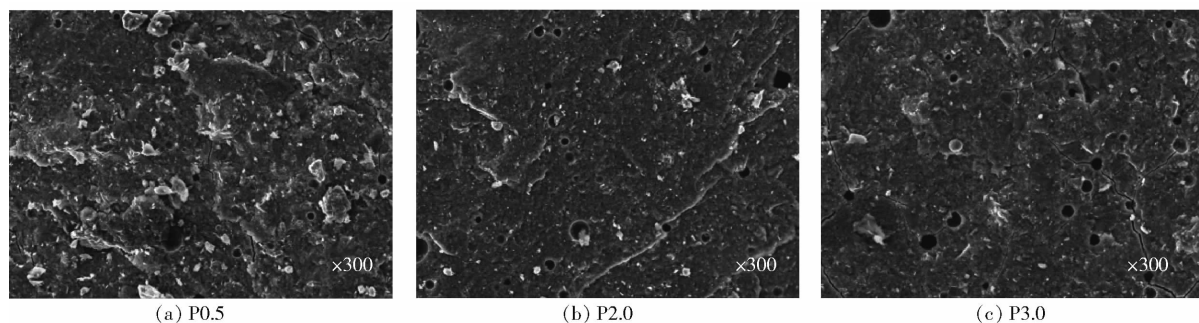


图6 废FCC渣地聚合物微观形貌  
Fig.6 Micro morphology of polymer in waste FCC slag

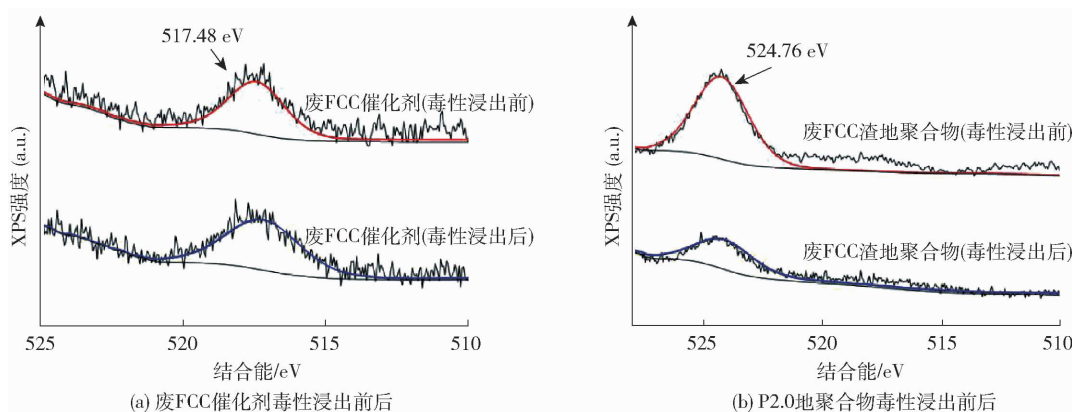


图7 废FCC催化剂和废FCC催化剂渣地聚合物中的V  
Fig.7 V in spent FCC catalyst residue geopolymer and spent FCC catalyst residue

在图7(a)中,废FCC催化剂的浸出前后的V2p信号分布于517.48 eV,表明废FCC催化剂中V以 $V_2O_5$ 的形式存在,且 $V_2O_5$ 的峰面积并未发生明显变化。表明废FCC催化剂中V含量在毒性浸出过程中保持不变,V以 $V_2O_5$ 的形式存在较为稳定,难以

为疏松且裂痕和空隙较多(图6(c))时,则地聚合物对V的物理封装效果较差。在此前对废FCC催化剂提钒工艺的研究可知,增加草酸浓度会提高废FCC催化剂的Si、Al浸出率,使废FCC渣中的Si、Al组分减少。这导致由废FCC渣制备地聚合物的强度降低,减弱了地聚合物对V的物理封装效果,使地聚合物钒固定率下降。

### 3.3.2 废FCC催化剂中的钒在制备地聚合物过程中形态转变分析

为探究废FCC催化剂中的V在参与地聚合反应过程中的存在形式和结构变化,分别对废FCC催化剂和废FCC渣制备的地聚合物毒性浸出前后的样品进行XPS分析,结果如图7所示。

在图7(b)中,废FCC渣地聚合物中的V2p信号有所不同,峰值出现在524.76 eV,这归因于 $NaVO_3$ 的形成<sup>[15]</sup>。这表明废FCC催化剂渣中的V未进入聚合物网络结构,而是以 $VO_3^-$ 的形式存在于

地聚合物中。此外,废 FCC 渣地聚合物毒性浸出后的 V2p 峰面积减小,表明将废 FCC 催化剂制备为地聚合物后,其中所含的 V 更容易被浸出。

为探究废 FCC 催化剂中 V 在制备地聚合物过程中存在形式的变化,分析地聚合反应过程中  $V_2O_5$  发生的主要反应,反应方程式见式(2)~(3),使用 Fact sage 7.1 软件的“反应”模块计算得出这些反应的标准吉布斯自由能值,计算结果如图 8 所示。

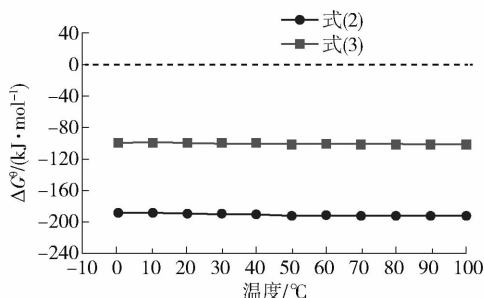
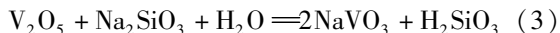


图 8 不同温度下的反应吉布斯自由能

Fig. 8 Gibbs free energy of reaction at different temperatures

如图 8 所示。热力学分析表明,在温度范围 0~100 °C 内,方程式(2)和(3)的反应吉布斯自由能均小于 0,表明在地聚合反应过程中,废 FCC 催化剂中的  $V_2O_5$  会转化为  $NaVO_3$ ,以  $VO_3^-$  基团的形式存在,这也与此前 XPS 分析结果相符。由于地聚合物固定重金属的方式为取代三维网络结构中的硅铝、沉淀、电荷平衡或物理封装。通过上述分析可得,废 FCC 催化剂中的 V 并未发生取代和沉淀。此外,由于地聚合物中的  $[AlO_4]^-$  携带负电荷,电荷平衡仅能够固定阳离子状态的重金属,而地聚合物中的 V 则是以阴离子基团的形式存在,故无法通过电荷平衡的方式被地聚合物所固定。因此,地聚合物只能通过物理封装作用对废 FCC 催化剂中的 V 进行固定。

### 3.3.3 废 FCC 渣地聚合物毒性浸出与 V、Si、Al 浸出率相关性

为使废 FCC 渣地聚合物中的 V 无环境污染风险,对不同草酸浓度下浸出渣制备的地聚合物进行毒性浸出测试,并与其提 V 浸出过程中 (Si + Al) 的浸出率进行对比,试验结果如图 9 所示。

由试验结果可以发现,当浸出剂草酸浓度过高

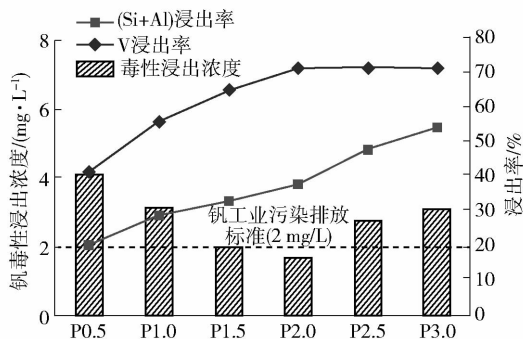


图 9 废 FCC 渣地聚合物毒性浸出和浸出过程 V、Si、Al 浸出率相关性

Fig. 9 Correlation between toxicity leaching of spent FCC catalyst residue geopolymer and leaching rate of V, Si and Al in leaching process

或过低时,废 FCC 渣制备的地聚合物的毒性浸出浓度均高于 2 mg/L。这是由于当草酸浸出浓度较低时,V 浸出率较低,废 FCC 催化剂渣中含有较多的残余 V,在地聚合物反应过程转变为  $VO_3^-$  被浸出;而当草酸浓度高于 2.0 mol/L 时,过高的草酸浓度会浸出更多废 FCC 催化剂中的 Si、Al 元素,影响废 FCC 渣制备地聚合物的强度,导致其对 V 的物理封装效果变弱,使 V 的毒性浸出浓度增加。

## 4 结论

本研究针对废 FCC 催化剂中有价金属钒的提取及浸出渣的无害化处理提出了一套先提钒后制备地聚合物的工艺流程方案,解决了废 FCC 催化剂堆存难以利用和其潜在的环境风险问题。在研究过程中主要得到如下结论。

1) 采用草酸进行浸出时最佳浸出条件为,废 FCC 催化剂 D50 小于 17.34  $\mu m$ ,液固比 10:1,草酸浓度为 2.0 mol/L,浸出时间 240 min,浸出温度 95 °C,在此条件下对废 FCC 催化剂中的 V 浸出率大于 70%,且废 FCC 催化剂中的 Si、Al 损失较少。

2) 废 FCC 渣在制备地聚合物过程中会导致废 FCC 渣中残余的 V 转变为  $NaVO_3$  形式,阴离子基团形式存在的  $VO_3^-$  无法通过电荷平衡的方式与地聚合物中的  $[AlO_4]^-$  结合固定,仅能够通过物理封装的方式被地聚合物所固定,且钒固定率与地聚合物的抗压强度呈正相关。

3) 在草酸浸出提 V 过程中,过低的草酸浓度会

使废 FCC 催化剂渣中残余 V 较多,导致制备地聚合物的 V 毒性浸出浓度超标;而采用过高浓度的草酸 ( $>2.0 \text{ mol/L}$ ) 对废 FCC 催化剂浸出时,虽然提高了 V 浸出率,但同时会导致废 FCC 催化剂渣中 Si 和 Al 的流失,使制备的地聚合物抗压强度较低,且钒的固定率降低。

### [参考文献]

- [1] 宾灯辉, 朱雪梅, 傅海辉, 等. FCC 废催化剂中的金属污染物及其环境风险[J]. 2019, 9(4): 453–459.  
BIN Denghui, ZHU Xuemei, FU Haihui, et al. Pollution characteristics and risk of main metal pollutants in spent FCC catalysts in China[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2019, 9(4): 453–459.
- [2] Cerqueira H S, Caeiro G, Costa L, et al. Deactivation of FCC catalysts[J]. Journal of molecular catalysis A: Chemical, 2008, 292(1–2): 1–13.
- [3] Ferella F, Innocenzi V, Maggiore F. Oil refining spent catalysts: a review of possible recycling technologies [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2016, 108: 10–20.
- [4] 李豫晨, 陆善祥. FCC 催化剂失活与再生[J]. 工业催化, 2006(11): 26–30.  
LI Yuchen, LU Shanxiang. Deactivation and regeneration of FCC catalysts[J]. Industrial catalysis, 2006(11): 26–30.
- [5] 卢国俭, 刘培, 朱英杰, 等. 废 FCC 催化剂复活再生及结构变化研究[J]. 稀有金属, 2016, 40(12): 1240–1248.  
LU Guojian, LIU Pei, ZHU Yingjie, et al. Regeneration and micro-structure change of spent FCC catalyst[J]. Chinese journal of rare metals, 2016, 40(12): 1240–1248.
- [6] 卢国俭. 用还原—酸浸—沉淀工艺从废 FCC 催化剂中回收稀土[J]. 湿法冶金, 2018, 37(5): 398–401.  
LU Guojian. Recovery of rare earth from waste FCC catalyst by reduction-acid leaching-precipitation process[J]. Hydrometallurgy of China, 2018, 37(5): 398–401.
- [7] 苑志伟, 孟佳, 赵世伟. 从废 FCC 催化剂中回收稀土的研究[J]. 石油炼制与化工, 2010, 41(10): 33–39.  
FAN Zhiwei, MENG Jia, ZHAO Shiwei. Study on the recovery of

rare earth from waste FCC catalyst[J]. Petroleum processing and petrochemicals, 2010, 41(10): 33–39.

- [8] 王晴, 王新锐, 游旭佳, 等. 飞灰基地聚合物固化重金属的研究现状与发展趋势[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(9): 2849–2857.  
WANG Qing, WANG Xinyue, YOU Xujia, et al. Research status and development trend of solidification of heavy metals using fly ash based geopolymer [J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2020, 39(9): 2849–2857.
- [9] Cheng T W, Lee M L, Ko M S, et al. The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer[J]. Applied Clay Science, 2012, 56: 90–96.
- [10] Szymczycha-Madeja A. Kinetics of Mo, Ni, V and Al leaching from a spent hydrodesulphurization catalyst in a solution containing oxalic acid and hydrogen peroxide. [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(2–3): 2157–2161.
- [11] Krzysztof, Mazurek. Recovery of vanadium, potassium and iron from a spent vanadium catalyst by oxalic acid solution leaching, precipitation and ion exchange processes[J]. Hydrometallurgy, 2013.
- [12] Zheng Dalong, Zhang Yimin, Liu Tao, et al. Selective leaching of valuable metals from spent fluid catalytic cracking catalyst with oxalic acid[J]. Minerals, 2022, 12(6): 748.
- [13] Hu Pengcheng, Zhang Yimin, Huang Jing, et al. Eco-friendly leaching and separation of vanadium over iron impurity from vanadium-bearing shale using oxalic acid as a leachant[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(2): 1900–1908.
- [14] Liu Zishuai, Huang Jing, Zhang Yimin, et al. Separation and recovery of vanadium and aluminum from oxalic acid leachate of shale by solvent extraction with Aliquat 336[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 249: 116867.
- [15] Silversmit G, Depla D, Poelman H, et al. Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states ( $V^{5+}$  to  $V^{0+}$ )[J]. Journal of Electron Spectroscopy & Related Phenomena, 2004, 135(2–3): 167–175.

## Research on vanadium recovery and non-hazardous geopolymer production from spent FCC catalysts

ZHANG Ruobing<sup>1,2,3,4</sup>, ZHANG Yimin<sup>1,2,3,4</sup>, LIU Tao<sup>1,2,3,4</sup>, WAN Qian<sup>1,2,3,4</sup>, GUO Zhijie<sup>1,2,3,4</sup>

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. State Environmental Protection Key Laboratory of Mineral Metallurgical Resources Utilization and Pollution Control, Wuhan 430081, China;

3. Collaborative Innovation Center of Strategic Vanadium Resources Utilization, Wuhan 430081, China;

4. Hubei Provincial Engineering Technology Research Center of High Efficient Cleaning Utilization for Shale Vanadium Resource, Wuhan 430081, China)

**Abstract:** Oxalic acid was used as a leaching agent to extract vanadium from spent FCC catalysts. The impacts of

the main leaching conditions on extraction rates of vanadium, silicon and aluminum were examined. With a leaching time of 240 min, a leaching temperature of 95 °C, and an oxalic acid concentration of 2.0 mol/L, the vanadium extraction rate exceeded 70%. The residue of the spent FCC catalysts after leaching and the steel slag were coupled as raw materials to prepare geopolymers, and the leaching concentration of vanadium toxicity was tested. The results showed that the leaching concentration of vanadium toxicity increased after the residue of the spent FCC catalysts was used to prepare the geopolymers, and the fixation rate decreased. The existence form of vanadium in the spent FCC catalysts and its changes during the reaction process were analyzed by XPS. During the geopolymer preparation process,  $V_2O_5$  in the spent FCC catalysts was transformed into  $NaVO_3$ , causing the vanadium in the geopolymers to exist mainly in the form of  $VO_3^-$  anions. Therefore, the vanadium in the spent FCC catalysts can only be immobilized by the geopolymers through physical encapsulation, and the immobilization rate is positively correlated with compressive strength of the geopolymers. The leaching of silicon and aluminum should be controlled simultaneously during the leaching process, so that the geopolymer products prepared have better mechanical properties, thus improving the fixation rate of residual vanadium and meeting the standard of vanadium toxicity leaching.

**Key words:** spent FCC catalysts; oxalic acid; leaching; geopolymer; toxic leaching; vanadium fixation; physical encapsulation

## 中国恩菲主编的国家标准 23J909《工程做法》正式出版

9 月 5 日,由中国恩菲工程技术有限公司与中国建筑标准设计研究院共同主编的国家建筑标准设计图集 23J909《工程做法》正式上线出版。

2005 年,建设部正式批准 05J909《工程做法》出版发行。历经多年使用,《工程做法》已经成为我国工程建设领域建筑专业影响面广、应用普遍、作用显著的重点图集,是工程技术人员不可或缺的重要标准化文件。

此次修编出版是对国家现行规范标准内容的细化、延伸和补充。新图集内容详实,在原图集的基础上,补充了地下工程防水,并应装配式工业化发展的需要,增加了墙体免抹灰、薄抹灰等绿色建造方式,补充了设计标准化、生产工厂化、施工装配化的装配式建筑干式工法。新图集除编制说明外,由室外工程、地下工程防水、楼地面、踢脚、屋面、外墙饰面、内墙饰面(含墙面和墙裙)、顶棚和涂料九部分组成。

新版《工程做法》的颁布发行,有助于建筑行业的高质量发展,也将使建筑的建设与使用更加符合现代绿色、低碳、文明的理念。

(资料来源:中国恩菲)