

炼油厂废催化剂生物沥浸出渣建材化利用

范红岩¹, 褚会超², 辛宝平^{2*}

(1. 山西工程科技职业大学 工程管理学院, 山西 晋中 030619;

2. 北京理工大学 材料学院, 北京 100081)

摘要: 废催化剂生物沥浸出渣建材化利用是其进行减量化和资源化的处置方法。将废催化剂生物沥浸后的浸出渣水洗以后与水泥按照不同的质量比例掺料混合后养护, 检测水泥产品的各项物理性能及浸出毒性。研究结果表明: 浸出渣中含有质量分数91.5%的 Al_2O_3 , 添加质量分数5.0%的浸出渣时, 水泥基体的早期强度较高, 与对照组相比, 抗折和抗压强度分别提高了20.4%和40.4%; 添加浸出渣后不仅促进了水化产物的生成, 而且提高了水化产物基体的致密性; 浸出毒性试验中浸出液的重金属Mo、Ba浓度远低于国标限值, Ni、Cu、Zn、Cr、Cd、As等金属甚至未被检测出。因此, 将废催化剂生物沥浸出渣作为水泥掺料进行建材化利用是可行且有效的。

关键词: 废催化剂; 浸出渣; 水泥; 毒性浸出

中图分类号: X742 文献标志码: A 文章编号: 0253-2395(2026)01-0160-10

Utilization of Bioleaching Residue of Refinery Waste Catalyst for Building Materials

FAN Hongyan¹, CHU Huichao², XIN Baoping^{2*}

(1. School of Engineering Management, Shanxi Vocational University of Engineering Science and Technology, Jinzhong 030619, China;

2. School of Materials Sciences and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The building material utilization of bioleaching residue of spent catalyst is a disposal method for its reduction and resource utilization. The leaching residue after bioleaching of waste catalyst was washed and mixed with cement according to different mass ratios for curing, and the physical properties and leaching toxicity of cement products were tested. The results show that the leaching residue contains 91.5% (mass fraction) Al_2O_3 . When 5.0% (mass fraction) leaching residue was added, the early strength of the cement matrix was higher. Compared with the control group, the flexural and compressive strength increased by 20.4% and 40.4%, respectively. The addition of leaching residue not only promotes the formation of hydration products, but also improves the compactness of hydration product matrix. In the leaching toxicity test, the concentration of heavy metals Mo and Ba in the leaching solution were far lower than the national standard limit, and Ni, Cu, Zn, Cr, Cd, As and other metals were even not detected. Therefore, it is feasible and effective to use the waste catalyst bioleaching leaching residue as a cement admixture for building materials.

Key words: dead catalyst; leaching slag; cement; toxicity leaching

0 引言

石化废催化剂含有Ni、V、Fe、Co、Sb、Mo、Sn等污染金属, 属于涉重危废^[1]中的材料源危

废^[2], 在2021年版《国家危险废物名录》中被列为HW50型危险废物。实现工业固体废物特别是危险废物的清洁处理, 是协调工业可持续发展要求的必然选择。填埋是废催化剂处理的传

收稿日期: 2024-08-09; 修回日期: 2025-05-14

基金项目: 国家自然科学基金(21777007)

作者简介: 范红岩(1971—), 女, 山西临汾人, 硕士, 副教授, 研究方向为建筑材料。E-mail: 1689722010@qq.com

* 通信作者: 辛宝平(XIN Baoping), E-mail: xinbaoping@bit.edu.cn

引文格式: 范红岩, 褚会超, 辛宝平. 炼油厂废催化剂生物沥浸出渣建材化利用[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2026, 49(1): 160-169. DOI: 10.13451/j.sxu.ns.2025035.

统方法,这种方法具有工艺简单、投资成本低的特点^[3]。随着环境问题的日益加剧,各国对于环保标准的要求越来越严格,再加上土地资源浪费导致的稀缺性,这些问题使得废催化剂的填埋处理越来越难以进行^[4]。

通常,废催化剂的处理处置方法主要有三种:再生和再利用、金属回收以及制备新材料^[4-6]。对失活催化剂进行再生和再利用,可以减少废催化剂的产生和催化剂的更换成本,但是经过几次重复后,催化剂表面烧结使其不能再活化和重复使用^[7]。虽然可以将废催化剂用于制备新材料,但是废催化剂中含有多种高含量的有色金属和稀贵金属,若将其直接用作沥青填料、生产砖石、生产陶瓷等新材料^[8-9]的制备,无疑会造成部分资源浪费,因此我们必须考虑废催化剂中有价金属的提取。

从废催化剂中回收有价金属的方法主要有三种:火法冶金、湿法冶金和生物冶金。火法冶金(热处理)是在一定温度下去除碳和有机成分的常用方法,然而,这种方法不仅耗能高,还需要设置专门的设备用于净化产生的有毒气体^[10]。此外,在所有的金属回收方法中,火法冶金的回收率是最低的。相比之下,湿法冶金和生物冶金是回收废催化剂中金属最常用的途径,这两种方法都具有能耗低、金属回收率高等优点^[11-13]。湿法冶金是回收废催化剂中金属的主流工艺,但是这种工艺会消耗大量的强酸、强碱、氧化剂等危险化学品,不仅对设备的材质和操作条件有很高的要求,近年来对危险化学品愈发严格的管控也限制了传统湿法工艺的应用和推广^[14-19]。在过去的几十年里,生物冶金已经成为最有前途的金属回收技术之一,与传统湿法冶金相比,生物冶金具有低成本、绿色和高金属回收率等优点,已有多项研究表明,生物沥浸技术可以成功地从废催化剂中提取金属^[20-23]。

利用生物沥浸技术可以对废催化剂中有价金属进行回收,然而,生物沥浸残渣又会成为新的固体废弃物,如果不对其进行妥善的处理也将会成为另一种环境问题,并且导致资源浪费,因此废催化剂生物沥浸出渣的处理也应在我们的考虑之中。废催化剂中的有价金属和

有毒金属进行生物沥浸技术提取,其含有的有毒金属大部分被浸出,浸出渣本身已经达到危废脱毒的标准,那么再对废催化剂浸出渣进行掺料固化处理,一方面可以保证其中少量没有被浸出的有毒金属被固化在新材料里,这样就相当于上了双重保险,真正实现了无害化处理;另一方面也对浸出渣进行了资源化和减量化的处理。

本研究以生物沥浸技术对废催化剂进行处理得到的废催化剂生物沥浸出渣作为水泥掺料,探究其对水泥性能的影响,并通过测定抗压强度、水泥的微观结构、非蒸发水含量等,研究废催化剂生物沥浸出渣对水泥的力学性能和微观结构的影响,同时对制备的水泥成品进行浸出毒性试验,以评价利用生物沥浸出渣制备水泥基体的环境影响。

1 材料与方法

本实验中使用的废催化剂取自山东省某大型炼油厂,该废催化剂为黑色的直径3 mm~4 mm的球形颗粒,在实验室中将废催化剂破磨至200目的粉体。选用海螺水泥生产的普通硅酸盐水泥(P.O 42.5),标准砂为厦门ISO标准砂,性能符合GB/T 17671-1999。X射线荧光光谱仪(X-ray Fluorescence Spectrometry, XRF), PANalytical Axios, 荷兰皇家飞利浦;电感耦合等离子发射光谱仪(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP-OES), Optima 8000, PerkinElmer; X射线粉末衍射仪(X-ray Diffraction, XRD), Rigaku Ultima IV, 日本理学;场发射扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM), Hitachi S-4800, 日本日立;振实台, ZT-96, 无锡锡仪建材仪器;万能压力机, JBW-300B, 河北中创捷科试验仪器;水泥胶砂振实台, ZT-96, 无锡锡仪建材仪器;pH计, FE28, 梅特勒-托利多仪器有限公司;马弗炉, SX-G01123, 天津中环;电热恒温鼓风干燥箱, DHG-9053A, 上海一恒;恒温水浴振荡器, THZ-82A, 江苏科析仪器。

1.1 废催化剂生物沥浸实验

本实验用于培养功能微生物的无机盐培养基用去离子水配制,无机盐组成如下:2.00 g·L⁻¹

(NH₄)₂SO₄、1.00 g·L⁻¹ KH₂PO₄、0.50 g·L⁻¹ MgSO₄·7H₂O、0.25 g·L⁻¹ CaCl₂^[24]。取若干容积为 250 mL 的锥形瓶,先分别加入无机盐培养基(85 mL)和能源底物(1 g 硫磺和 1 g 黄铁矿),之后接入嗜铁钩端螺旋菌、氧化硫硫杆菌、氧化亚铁硫杆菌各 5 mL^[25]。用透气膜封口后,置于恒温水浴振荡器中振荡(35 °C, 135 r·min⁻¹),每隔一天测定菌液 pH,待菌液 pH 下降到 0.80 时进行离心(8 000 r·min⁻¹, 5 min),离心得到的上清液即为生物活性沥浸液^[26]。取 500 g 废催化剂于 5 L 烧杯中,加入 5 L 生物活性沥浸液(固液比 10%),在搅拌器上搅拌(135 r·min⁻¹, 6 h),搅拌结束以后对浆料进行抽滤,抽滤得到的浸出渣进行表征。

1.2 废催化剂生物沥浸渣的表征

废催化剂经生物沥浸后的浸出渣用去离子水浆洗三次后,置于鼓风干燥箱中,在 60 °C 条件下烘干至恒重,用 BCR 连续提取实验方法(表 1)测定原样和浸出渣中有价金属的赋存形态,并用 XRD 对废催化剂、生物沥浸渣以

及水泥进行表征。

1.3 试样的制备

砂浆制备方法:按照 GB/T 17671-1999 中相关规定制备砂浆试样,根据表 2 中的配备,将搅拌均匀的胶砂倒入 40 mm×40 mm×160 mm 的模具中,然后在振实台上振实 60 次,将其表面刮平后,放入温度为 20 °C 的恒温恒湿养护箱中进行龄期为 3 d 和 28 d 的养护。不同龄期的试样脱模后在压力试验机上进行抗压强度和抗折强度的测定。

净浆制备方法:按照 GB/T 1346-2011 中相关规定制备净浆试样,根据表 2 中的配备,将搅拌均匀的净浆试样倒入一次性塑料杯中并用保鲜膜密封,放入温度为 20 °C 的恒温恒湿养护箱中进行龄期为 3 d 和 28 d 的养护,养护结束后按照不同的测试要求对净浆试样进行处理。

1.4 分析样品的制备

将达到不同养护龄期的净浆试样进行破碎,置于无水乙醇中浸泡 3 d,以终止水化过程,然后将试样置于 45 °C 的烘箱中烘干至恒

表 1 改进的 BCR 连续提取实验方法^[27-28]

Table 1 Method of improved BCR continuous extraction

步骤	形态	方法
1	酸溶态	准确称量 1.00 g 的实验样品,加入 40 mL 浓度为 1.0 mol·L ⁻¹ 的醋酸溶液,置于振荡器连续震荡 16 h,然后用高速离心机(8 000 r·min ⁻¹ , 10 min)离心得到上清液检测目标金属浓度。
2	可还原态	向步骤 1 的残渣中加入 40 mL 浓度为 0.5 mol·L ⁻¹ 的 NH ₂ OH·HCl,用 HNO ₃ 将 pH 值调到 1.5,置于振荡器连续震荡 16 h,然后用高速离心机(8 000 r·min ⁻¹ , 10 min)离心得到上清液检测目标金属浓度。
3	可氧化态	向步骤 2 的残渣中加入 10 mL 质量分数为 30% 的 H ₂ O ₂ ,静置 1 h,之后继续在 85 °C 静置 1 h,然后加入 10 mL 质量分数为 30% 的 H ₂ O ₂ 继续在 85 °C 静置 1 h,最后加入 50 mL 浓度为 1.0 mol·L ⁻¹ NH ₄ OAc,置于振荡器连续震荡 16 h,高速离心(8 000 r·min ⁻¹ , 10 min)得到上清液检测目标金属浓度。
4	残渣态	将步骤 3 的残渣完全消解,用 HNO ₃ -HF-HCl 按照体积比为 1:1:3 对样品进行消解,消解后的样品经过用电感耦合等离子体发射光谱仪对其中目标的元素进行分析检测。

表 2 实验配比

Table 2 Experimental ratio

样品 编号	浸出渣 掺入量/%	砂浆/g				净浆/g		
		浸出渣	水泥	水	标准砂	浸出渣	水泥	水
A0	0	0	450.00	225	1 350	0	100.00	50
A1	0.5	2.25	447.75	225	1 350	0.50	99.50	50
A2	1.0	4.50	445.50	225	1 350	1.00	99.00	50
A3	1.5	6.75	443.25	225	1 350	1.50	98.50	50
A4	2.0	9.00	441.00	225	1 350	2.00	98.00	50
A5	5.0	22.50	427.50	225	1 350	5.00	95.00	50
A6	10.0	45.00	405.00	225	1 350	10.00	90.00	50
A7	15.0	67.50	382.50	225	1 350	15.00	85.00	50
A8	20.0	90.00	360.00	225	1 350	20.00	80.00	50

重,从中选取少量片状试样进行SEM测试。剩余试样继续破碎并研磨至粒径小于75 μm,用于非蒸发水含量测试。

1.5 非蒸发水含量的测定

利用灼烧称重法^[29-30]测定净浆试样非蒸发水含量。准确称取1.00 g分析样品,置于瓷舟中并均匀平铺,使用马弗炉在800 °C煅烧1 h,之后将煅烧后的样品置于干燥器中冷却至室温后称重,按照式(1)计算试样中的非蒸发水含量(NEW):

$$w_{\text{NEW}} = \frac{m_0 - m_1}{m_1} \times 100\%, \quad (1)$$

其中 m_0 为煅烧前试样的质量, m_1 为煅烧后试样的质量。

1.6 毒性浸出试验

根据HJ/T 299-2007,采用硫酸-硝酸法对净浆样品做毒性浸出试验。将质量比为2:1的浓硫酸和浓硝酸混合液加入到去离子水中,使混合酸液pH值为3.2,以硫酸-硝酸混合溶液为浸提剂按照液固比10:1(L/kg)进行试验,置于25 °C摇床上,在135 r·min⁻¹振荡18 h,之后离心取上清液用于ICP-OES测定浸出液中的有毒元素,并与GB5085.3-2007中规定的有毒元素浸出浓度限值进行对比。

2 结果与讨论

2.1 废催化剂成分分析

用XRF测定水泥、废催化剂及浸出渣的化学组成,如表3所示。在废催化剂沥浸前后, Al_2O_3 占比分别为73.1%和91.5%,远高于水泥中的7.3%,由此可见,废催化剂生物沥浸出渣具有很高的火山灰活性,是较好的火山灰混合材。废催化剂中含有大量的 Al_2O_3 ,这符合加氢脱硫催化剂以 Al_2O_3 为载体的特点。除此之外,废催化剂中含有大量的金属钴和钼,说明催化剂的活性组分是Co和Mo,其作为目标金属进行回收具有较高的经济效益。废催化剂中还含有少量的Si、As、Ni、Cu等元素,硅元素的存在是因为Co/Mo- Al_2O_3 型HDS催化剂中添加了助催化剂 SiO_2 ,以此提高催化剂的活性和稳定性,而极少量的As、Ni、Cu、Fe等则是来源于催化过程中的沉积^[31-33]。

表3 水泥、废催化剂和浸出渣的XRF分析

Table 3 XRF analysis of cement, waste catalyst and leaching residue

氧化物	水泥	废催化剂	浸出渣
Al_2O_3	7.3%	73.1%	91.5%
SiO_2	21.7%	0.6%	0.8%
CaO	59.7%	0.07%	0.1%
Fe_2O_3	3.93%	0.07%	0.3%
SO_3	3.9%	11.5%	1.4%
As_2O_3	N.D.	0.3%	0.2%
Na_2O	0.3%	0.05%	N.D.
K_2O	0.9%	0.01%	N.D.
Co_2O_3	N.D.	3.1%	0.7%
MoO_3	N.D.	11.2%	3.9%
NiO	N.D.	0.02%	N.D.
CuO	N.D.	0.01%	N.D.

注:N.D.表示未检出。

2.2 废催化剂的目标金属赋存形态分析

废催化剂生物沥浸出渣的BCR分析结果如图1所示,在废催化剂浸出渣中,Co和Mo主要以残渣态的形式存在,残渣态是不能通过生物沥浸技术浸提的,存在少量酸溶态是因为水洗过程金属离子在残渣表面的吸附。

2.3 浸出渣对强度的影响

废催化剂生物沥浸出渣对水泥基体强度的影响是决定其实用性的关键因素,图2为砂浆试样在不同龄期的抗折强度和抗压强度。随着浸出渣的掺量由0增加到5.0%,试样的抗折强度呈上升趋势,与对照组相比(4.1 MPa、8.5 MPa),试样A5的不同龄期的抗折强度分别提高了20.4%(3 d)、14.1%(28 d),可以看出,生物沥浸出渣的加入提高了试样的早期抗折强度。随着沥浸残渣掺量的进一步增加,试样的抗折强度开始降低。水泥基体的抗折强度在残渣添加量为5.0%时达到最大值,3 d时的抗折强度达到4.9 MPa,28 d时达到9.7 MPa,这说明,养护龄期的延长对试样强度的提高是有利的。

抗压强度的变化见图2(右),随着浸出渣的加入,在掺量为5.0%时,试样的早期抗压强度在3d时提高了40.4%;掺量超过5.0%后,试样的早期抗压强度则呈现出降低的趋势,而随着养护龄期的增加,试样的抗压强度的降低趋势明显缓和,其中,在28 d时,试样A6的抗压

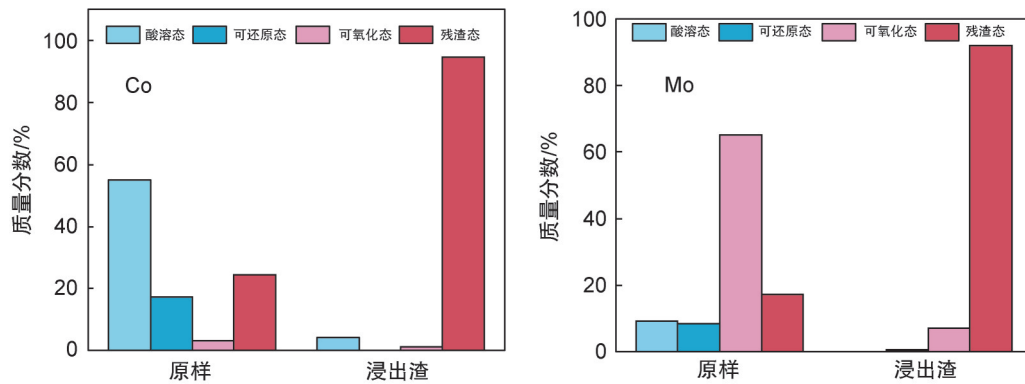


图1 原样和浸出渣中Co和Mo的赋存形态

Fig. 1 The occurrence forms of Co and Mo in the original sample and leaching residue

强度比对照试样A0提高了19.0%。由此可见,在较长的养护龄期,在掺入10.0%的废催化剂生物沥浸出渣时,水泥基体的抗压强度达到最大值,28 d时的抗压强度为55.8 MPa,基于此,可认为是废催化剂生物沥浸出渣的作用显著提高了水泥基体强度。

2.4 非蒸发水分含量及XRD分析

有研究表明,非蒸发含水量是表征整体水化程度较为有效的方法^[34-35]。从图3可看出,在养护龄期3 d的试样中,A5中非蒸发水的含量明显高于其他试样,而且当浸出渣掺量超过5.0%时,试样中A6和A7以及A8的非蒸发水

的含量低于对照组A0,这说明浸出渣只有在低掺量时($\leq 5.0\%$)会促进试样的早期水化,掺量高于5.0%则会使水化过程受阻。随着养护龄期延长至28 d,试样中的非蒸发水含量显著上升,与3 d不同的是,试样A6中的非蒸发水含量最高,比对照组提高4.2%,这也是导致试样A6的强度较高的原因。非蒸发含水量的研究结果为试样强度变化提供了有效的证据,低掺量的浸出渣有利于早期水化程度的提高,促进了强度的提高和凝固的加速,高掺量(10.0%)试样A6由于水化程度的提高,也使28 d龄期的强度得以增加。

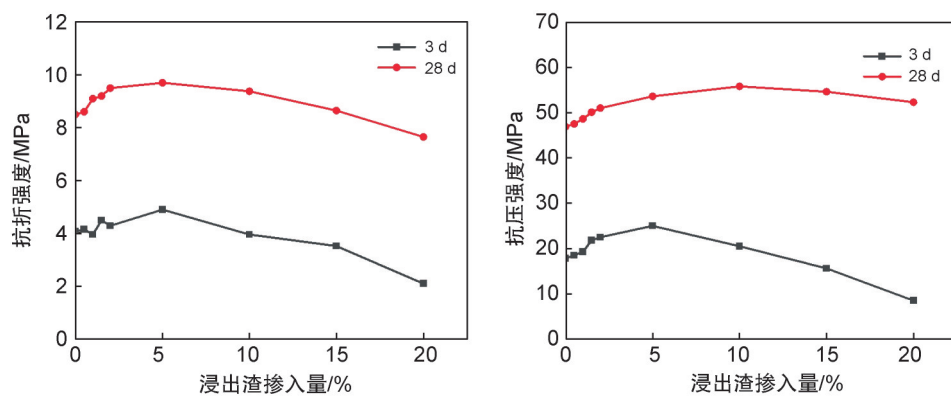


图2 不同龄期试样的抗折强度(左)和抗压强度(右)变化

Fig. 2 Changes in flexural strength (left) and compressive strength (right) of samples at different ages

为了进一步研究废催化剂生物沥浸残渣对水泥水化产物的影响,对养护龄期在3 d和28 d的试样进行了XRD分析,如图4所示。从图中可以看出,水化产物主要包括氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、钙矾石(Aft)、水化硅酸钙(C-S-H)以及类水滑石(Ht)。在养护3 d时(图4(1)),随着沥浸残渣掺量的提高,试样(A1—

A5)中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaSO_4 衍射峰的强度持续降低,说明沥浸残渣的加入有利于水泥的早期水化,这也是低掺量试样在3 d时的强度高于高掺量试样(A6—A8)的原因。在养护28 d时,XRD谱图中出现了较为明显的类水滑石的衍射峰,类水滑石的主体为 Mg^{2+} (或 Ca^{2+})和 Al^{3+} 组成的双层金属氢氧化物,这种物质有利

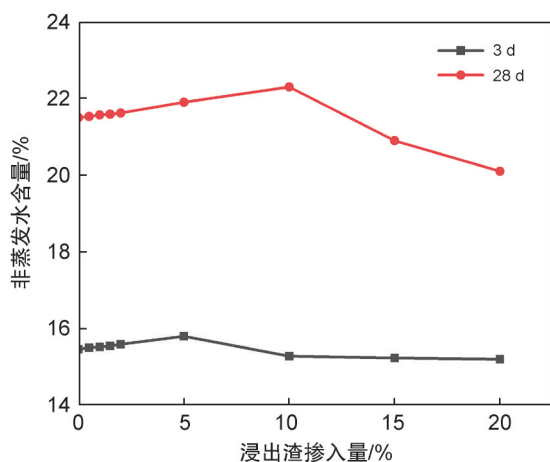


图3 不同龄期试样非蒸发水含量变化

Fig. 3 Variation of non-evaporative water content of samples at different curing periods

于抗压强度的提高。在两个养护龄期的试样中均检测到了较为明显的钙矾石的峰,钙矾石对试样早期强度贡献很大,但过量的钙矾石会引起后期强度的降低。从图4(2)可以看出,养护龄期延长至28d后,硅酸三钙(C₃S)和硅酸二钙(C₂S)的衍射峰强度降低,峰形变得不明显,说明养护龄期的延长增加了上述两种物质

的水化,长时间的水化作用提高了试样的强度。

2.5 SEM分析

图5和图6分别为试样(A0、A5、A6、A8)在养护3d和28d的SEM图像。从图5可以看出,在养护龄期为3d时,对照试样的水化产物基质疏松,存在较大孔洞,可以看到较多片状Ca(OH)₂存在,针状钙矾石的含量较少;在掺入5.0%浸出渣的试样A5中,在片状Ca(OH)₂构成的空隙内填充了大量针状钙矾石,明显提高了水化产物基体的致密性,这种变化提高了试样A5的早期强度;试样A6中也有大量的针状和片状水化产物,但填充效果不如试样A5更紧密,基体结构完整性较差,这也是其早期强度较低的原因;试样A8中添加了20.0%的浸出渣,由于其水化程度低,难以观察到典型的水化产物,这是因为Ca(OH)₂的缺乏限制了水化反应的进行,进而导致其早期强度极低。由此可见,在水泥中掺入适量的浸出渣,其中富含的Al₂O₃可以有效促进水化产物AFt的生成,有利于早期强度的形成。

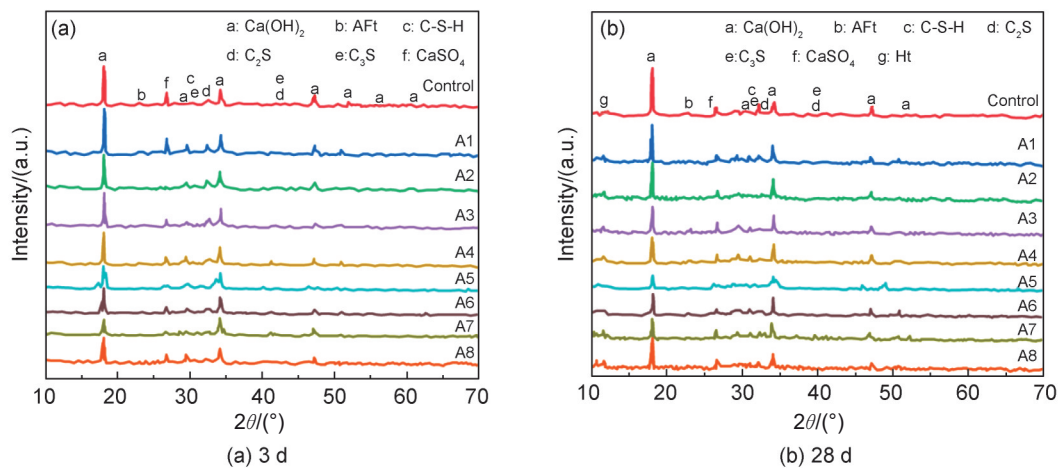
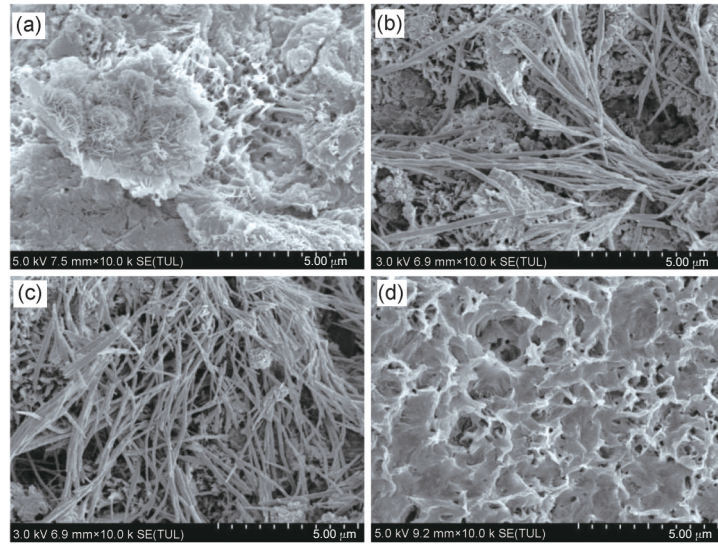


图4 不同龄期试样XRD谱图

Fig. 4 XRD patterns of samples of different curing periods

从图6中可以看出,在养护28d时,对照试样水泥浆体的微观形貌比3d时更加致密,针状钙矾石被包裹在内部,但仍可以看到大量的片状Ca(OH)₂,Ca(OH)₂是一种六方板状晶体,其强度很低,稳定性极差,多集中在水泥和集料的界面处,并形成粗大晶粒,降低界面的黏结力,成为水泥基材料中的最薄弱环节;在

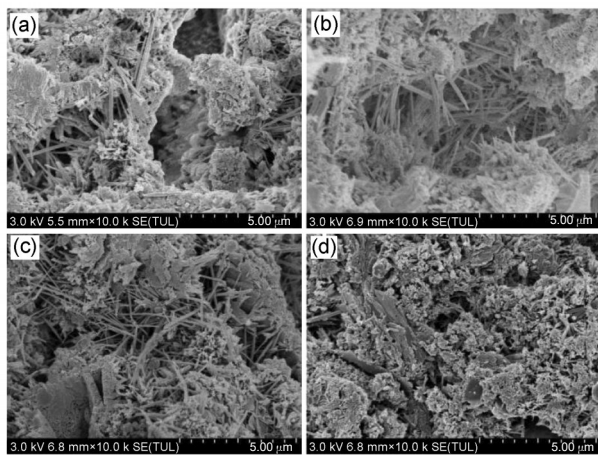
试样A5和A6中观察到嵌于水化产物中的纤维状C-S-H凝胶,这是水泥基体强度的主要来源;在试样A8中,没有发现典型水化产物的特征形貌,其微观形貌呈现多孔结构,这也是其强度较低根源。废催化剂生物沥浸出渣的微观形貌呈现扁平片状,将浸出渣均匀分散在水泥中,水泥的水化产物会包裹着浸出渣填充



(a) A0; (b) A5; (c) A6; (d) A8

图5 养护龄期为3 d的试样SEM谱图

Fig. 5 SEM spectra of samples with curing period of 3d



(a) A0; (b) A3; (c) A6; (d) A8

图6 养护龄期为28 d的试样SEM谱图

Fig. 6 SEM spectra of samples with curing period of 28 d

到基体结构中,形成新的致密网络结构,可以改善水泥基体的微观界面中存在的薄弱区,增加水化产物在界面薄弱区的含量,优化了水泥基体的界面性质和内部结构,使水泥基体的密实度得以提高,增强了基体强度;而且浸出渣与水接触也会形成铝酸盐参与到水化过程中,不仅延长了水化时间,水化过程中生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 可在 Al_2O_3 表面形成水化铝酸钙,消耗掉大量片状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。另外,有研究认为,细菌及其胞外多聚物(Extracellular Polymeric Substances, EPS)可以修复混凝土内部裂缝^[36],废催化剂生物沥浸出渣也含有大量的菌体、

EPS以及有机代谢物,这可能也有利于水泥基体强度的增加。

2.6 环境风险评估

为了分析废催化剂生物沥浸出渣的掺入是否增加了水泥基体的环境风险,对养护龄期28 d的试样进行毒性浸出试验,结果见表4。对照组没有其他有毒元素的浸出,仅有 $2.40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的Ba被浸出,且浸出浓度远低于限值,而Ba元素源于水泥自身;对于掺入浸出渣的试样,随着浸出渣掺量的增加,Ba的浸出浓度降低,Mo的浸出浓度增加,但没有检测到元素Co的浸出,推测浸出渣表面吸附的Co在水泥水化过程中被固化至水泥基体中。在浸出渣掺量为20%的试样A8中,Mo的浸出浓度仅有 $1.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。我国现行污水国标排放标准中尚无对Mo的控制指标,辽宁省的地标对直接排放废水中Mo的质量浓度限值为 $1.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,对排入污水处理厂钼的浓度限值为 $3.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,基于此标准,即使添加20.0%的浸出渣,仍能使混合水泥基体符合环保标准。

3 结论

在废催化剂生物沥浸出渣中的有价金属Co和Mo主要以残渣态存在,且浸出渣中含有91.5%的 Al_2O_3 。在添加5.0%的浸出渣时,水泥基体的早期强度较高,与对照组相比,抗折和

表4 毒性浸出试验结果

Table 4 Results of toxicity leaching test

有毒金属	浸出液中有毒金属含量/(mg·L ⁻¹)								最低限值	
	A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7		A8
Ni	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5
Cu	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	100
Zn	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	100
Cr	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5
Cd	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1
As	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5
Pb	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	15
Hg	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.1
Co	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	—
Mo	N.D.	0.05	0.09	0.12	0.26	0.35	0.85	1.18	1.35	—
Ba	2.40	1.55	1.29	1.36	1.19	1.06	0.83	0.65	0.51	100

注:N.D.表示未检出,—表示国家标准《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中未列出钴和钼的排放限值。

抗压强度分别提高了20.4%和40.4%。非蒸发水含量的测定结果表明,水化程度的提高对抗折、抗压强度的提高起着重要作用。XRD分析也充分证明了,沥浸残渣在低掺量时有利于早期强度的形成,而且养护龄期的延长使水化时间延长,有利于试样的长期强度的形成。SEM分析表明,添加浸出渣后不仅促进了水化产物的生成,而且提高了水化产物基体的致密性。浸出毒性试验结果表明,添加废催化剂生物沥浸出渣的水泥基体不会向环境排放有毒金属物质。因此,将废催化剂生物沥浸出渣作为水泥掺料进行建材化利用是可行且有效的。

参考文献:

- [1] 辛宝平, 王佳. 涉重危废概念的提出及其资源化利用[J]. 环境工程学报, 2022, 16(1): 1-9. DOI: 10.12030/j.cej.202111146.
XIN B P, WANG J. Scientific Definition of Hazardous Wastes Containing Heavy Metals and Their Resource Utilization[J]. *Chin J Environ Eng*, 2022, 16(1): 1-9. DOI: 10.12030/j.cej.202111146.
- [2] 辛宝平, 王佳. 涉重危废三维属性及其精细化分级分类体系[J]. 环境工程学报, 2022, 16(2): 355-362. DOI: 10.12030/j.cej.202112159.
XIN B P, WANG J. Three-dimensional Properties of Hazardous Wastes Containing Heavy Metals and Their Refined Classification and Grading System[J]. *Chin J Environ Eng*, 2022, 16(2): 355-362. DOI: 10.12030/j.cej.202112159.
- [3] GAROLE D J, HOSSAIN R, GAROLE V J, *et al.* Recycle, Recover and Repurpose Strategy of Spent Li-ion Batteries and Catalysts: Current Status and Future Opportunities[J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(12): 3079-3100. DOI: 10.1002/cssc.201903213.
- [4] 邵馨萱, 崔延超, 褚会超, 等. EPS在生物沥浸废催化剂过程中作用研究进展[J]. 应用化工, 2023, 52(8): 2381-2386. DOI: 10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20230712.007.
SHAO X X, CUI Y C, CHU H C, *et al.* Progress on the Role of EPS in the Bioleaching Waste Catalyst Process [J]. *Appl Chem Ind*, 2023, 52(8): 2381-2386. DOI: 10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20230712.007.
- [5] ABDOLPOUR H, NIEWIADOMSKI P, SADOWSKI Ł, *et al.* Self-compacting Ultra-high Performance Mortars Produced with Waste Catalysts from Petrochemical Industry: Rheological, Mechanical and Microstructural Properties[J]. *J Clean Prod*, 2022, 369: 133225. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.133225.
- [6] LE M N, LEE M S. A Review on Hydrometallurgical Processes for the Recovery of Valuable Metals from Spent Catalysts and Life Cycle Analysis Perspective[J]. *Miner Process Extr Metall Rev*, 2021, 42(5): 335-354. DOI: 10.1080/08827508.2020.1726914.
- [7] MARAFI M, STANISLAUS A. Options and Processes for Spent Catalyst Handling and Utilization[J]. *J Hazard Mater*, 2003, 101(2): 123-132. DOI: 10.1016/S0304-3894(03)00145-6.
- [8] CHO S I, JUNG K S, WOO S I. Regeneration of Spent RFCC Catalyst Irreversibly Deactivated by Ni, Fe, and V Contained in Heavy Oil[J]. *Appl Catal B Environ*, 2001, 33(3): 249-261. DOI: 10.1016/S0926-3373(01)00180-1.
- [9] DAY Q, HE T S, WANG M H, *et al.* The Effect of Spent Petroleum Catalyst Powders on the Multiple Properties in Blended Cement[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 231: 117203. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117203.
- [10] XU J Q, THOMAS H R, FRANCIS R W, *et al.* A Review of Processes and Technologies for the Recycling of Lithium-ion Secondary Batteries[J]. *J Power Sources*, 2008, 177(2): 512-527. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.11.074.
- [11] PAK J J, KIM D H, PAEK M K, *et al.* Ferroalloy Production from Spent Petroleum Catalysts by Reductive Smelting and Selective Oxidation Processes[M]// REWAS 2019. Cham: Springer International Publishing, 2019: 167-175. DOI: 10.1007/978-3-030-10386-6_20.
- [12] MEDVEDEV A S, MALOCHKINA N V. Sublimation of Molybdenum Trioxide from Exhausted Catalysts Employed for the Purification of Oil Products[J]. *Russ J*

- Non-ferrous Metals*, 2007, **48**(2): 114–117. DOI: 10.3103/s1067821207020071.
- [13] AKCIL A, VEGLIÒ F, FERELLA F, *et al.* A Review of Metal Recovery from Spent Petroleum Catalysts and Ash[J]. *Waste Manag*, 2015, **45**: 420–433. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.07.007.
- [14] BANIASADI M, VAKILCHAP F, BAHALOOHOREH N, *et al.* Advances in Bioleaching as a Sustainable Method for Metal Recovery from E-waste: a Review[J]. *J Ind Eng Chem*, 2019, **76**: 75–90. DOI: 10.1016/j.jiec.2019.03.047.
- [15] NAGHAVI Z, GHOREISHI S M, RAHIMI A, *et al.* Kinetic Study for Platinum Extraction from Spent Catalyst in Cyanide Solution at High Temperatures[J]. *Int J Chem React Eng*, 2016, **14**(1): 143–154. DOI: 10.1515/ijcre-2015-0046.
- [16] KIM J W, LEE W G, HWANG I S, *et al.* Recovery of Tungsten from Spent Selective Catalytic Reduction Catalysts by Pressure Leaching[J]. *J Ind Eng Chem*, 2015, **28**: 73–77. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.02.001.
- [17] VALVERDE I M, PAULINO J F, AFONSO J C. Hydro-metallurgical Route to Recover Molybdenum, Nickel, Cobalt and Aluminum from Spent Hydrotreating Catalysts in Sulphuric Acid Medium[J]. *J Hazard Mater*, 2008, **160** (2/3): 310–317. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.003.
- [18] SHEIK A R, GHOSH M K, SANJAY K, *et al.* Dissolution Kinetics of Nickel from Spent Catalyst in Nitric Acid Medium[J]. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2013, **44**(1): 34–39. DOI: 10.1016/j.jtice.2012.08.003.
- [19] LAI Y C, LEE W J, HUANG K L, *et al.* Metal Recovery from Spent Hydrodesulfurization Catalysts Using a Combined Acid-leaching and Electrolysis Process[J]. *J Hazard Mater*, 2008, **154**(1/2/3): 588–594. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.061.
- [20] SANTHIYA D, TING Y P. Bioleaching of Spent Refinery Processing Catalyst Using *Aspergillus niger* with High-yield Oxalic Acid[J]. *J Biotechnol*, 2005, **116**(2): 171–184. DOI: 10.1016/j.jbiotec.2004.10.011.
- [21] ZHANG S H, CHEN X H, TENG S Y, *et al.* Intensified Bioleaching of Spent Co–Mo Catalyst Through the Addition of Extracellular Polymeric Substances (EPSs) and Its Mechanism Exploration[J]. *Dalton Trans*, 2024, **53**(28): 13. DOI: 10.1039/D4DT00104D.
- [22] VERA M, SCHIPPERS A, SAND W. Progress in Bioleaching: Fundamentals and Mechanisms of Bacterial Metal Sulfide Oxidation: Part A[J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2013, **97**(17): 7529–7541. DOI: 10.1007/s00253-013-4954-2.
- [23] ASGHARI I, MOUSAVI S M, AMIRI F, *et al.* Bioleaching of Spent Refinery Catalysts: A Review[J]. *J Ind Eng Chem*, 2013, **19**(4): 1069–1081. DOI: 10.1016/j.jiec.2012.12.005.
- [24] 赵伟旭, 田炳阳, 郭献军, 等. 基于生物浸提技术的钴白合金中铜和钴的浸出效果及浸出机理[J]. 环境工程学报, 2021, **15**(5): 1679–1687. DOI: 10.12030/j.jee.202009128.
- ZHAO W X, TIAN B Y, GUO X J, *et al.* Bioleaching Process and Mechanism of Cu and Co in Cobalt White Alloy[J]. *Chin J Environ Eng*, 2021, **15**(5): 1679–1687. DOI: 10.12030/j.jee.202009128.
- [25] TIAN B Y, CUI Y C, QIN Z J, *et al.* Indirect Bioleaching Recovery of Valuable Metals from Electroplating Sludge and Optimization of Various Parameters Using Response Surface Methodology (RSM)[J]. *J Environ Manag*, 2022, **312**: 114927. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.114927.
- [26] CHU H C, QIAN C, TIAN B Y, *et al.* Pyrometallurgy Coupling Bioleaching for Recycling of Waste Printed Circuit Boards[J]. *Resour Conserv Recycl*, 2022, **178**: 106018. DOI: 10.1016/j.resconrec.2021.106018.
- [27] 崔延超, 田炳阳, 贾纯友, 等. 生物沥浸含锰烟尘中的锰及其浸出机理研究[J]. 环境污染与防治, 2023, **45**(2): 151–156. DOI: 10.15985/j.cnki.1001-3865.2023.02.004.
- CUI Y C, TIAN B Y, JIA C Y, *et al.* Bioleaching of Manganese from Manganese-containing Dust and Its Leaching Mechanism[J]. *Environ Pollut Control*, 2023, **45**(2): 151–156. DOI: 10.15985/j.cnki.1001-3865.2023.02.004.
- [28] 崔延超, 田炳阳, 李志华, 等. 化学—生物两段浸出锰烟尘中的锰[J]. 环境污染与防治, 2023, **45**(6): 791–795. DOI: 10.15985/j.cnki.1001-3865.2023.06.008.
- CUI Y C, TIAN B Y, LI Z H, *et al.* Chemical-biological Two-stage Leaching of Manganese from Manganese Fume and Dust[J]. *Environ Pollut Control*, 2023, **45**(6): 791–795. DOI: 10.15985/j.cnki.1001-3865.2023.06.008.
- [29] JIN F, GU K, AL-TABBAA A. Strength and Hydration Properties of Reactive MgO-activated Ground Granulated Blastfurnace Slag Paste[J]. *Cem Concr Compos*, 2015, **57**: 8–16. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2014.10.007.
- [30] MAGALLANES-RIVERA R X, ESCALANTE-GARCÍA J I. Hemihydrate or Waste Anhydrite in Composite Binders with Blast-furnace Slag: Hydration Products, Microstructures and Dimensional Stability[J]. *Constr Build Mater*, 2014, **71**: 317–326. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.08.054.
- [31] HUANG S, LIU J P, ZHANG C D, *et al.* Extraction of Molybdenum from Spent HDS Catalyst by Two-stage Roasting Followed by Water Leaching[J]. *JOM*, 2019, **71**(12): 4681–4686. DOI: 10.1007/s11837-019-03741-z.
- [32] NGUYEN T H, LEE M S. Development of a Hydrometallurgical Process for the Recovery of Calcium Molyb-

- date and Cobalt Oxalate Powders from Spent Hydrodesulphurization (HDS) Catalyst[J]. *J Clean Prod*, 2015, **90**: 388–396. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.11.048.
- [33] WANG L, CHAO L, QU W W, *et al.* Ultrasound-assisted Oil Removal of Γ - Al_2O_3 -based Spent Hydrodesulfurization Catalyst and Microwave Roasting Recovery of Metal Mo[J]. *Ultrason Sonochem*, 2018, **49**: 24–32. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2018.05.023.
- [34] LIU Z Y, XU D, ZHANG Y S. Experimental Investigation and Quantitative Calculation of the Degree of Hydration and Products in Fly Ash-cement Mixtures[J]. *Adv Mater Sci Eng*, 2017, **2017**(1): 2437270. DOI: 10.1155/2017/2437270.
- [35] LAM L, WONG Y L, POON C S. Degree of Hydration and Gel/Space Ratio of High-volume Fly Ash/Cement Systems[J]. *Cem Concr Res*, 2000, **30**(5): 747–756. DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00213-1.
- [36] SU Y L, QIAN C X, RUI Y F, *et al.* Exploring the Coupled Mechanism of Fibers and Bacteria on Self-healing Concrete from Bacterial Extracellular Polymeric Substances (EPS) [J]. *Cem Concr Compos*, 2021, **116**: 103896. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103896.