

钒钛分离与提取

钠化焙烧法从 SCR 废脱硝催化剂中回收钛

贾秀敏 陈天宝 黄 永 刘会武 刘忠臣 李培佑 向秋林

(核工业北京化工冶金研究院 北京 101149)

摘 要: 采用钠化焙烧法从废 SCR 脱硝催化剂中回收钛,研究了碱用量、焙烧温度、时间、物料粒度、不同硫酸浓度等因素对钛提取率的影响。根据试验结果确定了最佳的焙烧反应条件为:碱用量为理论用量的 1.2 倍,焙烧温度 700 ℃,焙烧时间 3 h,物料粒度-150 μm。焙烧熟料水洗后采用质量浓度为 45% 的硫酸浸出,钛浸出率大于 89%。浸出液经常压水解制备二氧化钛,钛沉淀率大于 93%,二氧化钛产品纯度大于 93%。

关键词: 提钛; 废催化剂; SCR; 钠化焙烧

中图分类号: TF823 ,X756 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2020)06-0001-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.06.001

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Recovery of Titanium from Spent SCR Catalyst by Sodium Roasting

Jia Xiumin ,Chen Tianbao ,Huang Yong ,Liu Huiwu ,Liu Zhongchen ,Li Peiyou ,Xiang Qiulin

(Beijing Institute of Chemical Engineering and Metallurgy ,CNNC ,Beijing 101149 ,China)

Abstract: Titanium was recovered from spent SCR catalyst by sodium roasting. The effects of sodium dosage, roasting temperature, roasting time, material particle size and sulfuric acid concentration on titanium leaching rate were studied. From the experimental results, the optimum roasting conditions were selected at the alkali dosage of 1.2 times of the theoretical value, the roasting temperature of 700 ℃, the roasting time of 3 h, and the material particle size of -150 μm. The roasting clinker after washing was leached by sulfuric acid with 45% mass concentration, resulting in more than 89% of the titanium leaching rate. Titanium dioxide was prepared by hydrolysis of the leaching solution, with the titanium precipitation rate and purity of titanium dioxide more than 93% and 93%, respectively.

Key words: titanium recovery, spent catalyst, SCR, sodium roasting

0 引言

选择性烟气脱硝法广泛应用于燃煤发电机组的烟气脱硝,即使用 SCR 脱硝催化剂将 NO_x 还原成 N₂^[1-3]。催化剂在使用过程中由于热老化、污物堵塞、中毒、磨损等因素造成活性降低,从而失效,其使用寿命仅为 3~5 年^[4-6]。目前国内使用的 SCR 催化剂一般是以 TiO₂ 为载体,含有 V₂O₅、WO₃、MoO₃

等活性组分及辅助成分。近几年,我国燃煤发电机组产生的废弃脱硝催化剂逐年增加。废 SCR 催化剂因其组成及其在使用过程中富集的砷等有毒有害成分,被列入《国家危险废物名录》,若不经处置直接丢弃,将对环境造成污染。此外,废脱硝催化剂中 TiO₂ 含量一般在 70% 以上,另有钨、钒等有价值元素,对其进行资源化回收利用研究,对减少资源流失及环境保护均有重要意义。

收稿日期: 2020-08-13

作者简介: 贾秀敏(1984—),女,山东济宁人,高级工程师,主要从事铀矿水冶及湿法冶金工作。E-mail: jiaxiumin1203@163.com。

目前,国内在废SCR催化剂回收方面尚处在研究阶段,主要工艺分为干法和湿法两种^[7]。其中干法是采用钠化焙烧处理废催化剂,将钒、钨、钼等转化成水溶性的钠盐与钛分离^[8-11];湿法工艺则是直接酸或碱浸出废催化剂,以回收钨、钒、钼等为主^[12-14]。研究多集中于废催化剂中钨、钒、钼的回收,回收过程中获得富钛渣,对二氧化钛的进一步分解及提纯研究较少,所得的富钛渣中钛含量低。为了制备更高纯度的二氧化钛,进行了实验室条件试验研究,试验在高温下将废催化剂中的钛钠化转化,

利用钛酸钠可溶于低浓度硫酸的特点,实现了钛的进一步提纯,制备得到纯度达到93%的二氧化钛产品,由于酸浸所需硫酸浓度较硫酸法钛白工艺低,硫酸钛水解废酸经浓缩后可返回浸出钛,该研究对提高硫酸的利用率,减少废水排放具有一定的意义。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验所采用的废催化剂来自河北某燃煤电厂,样品X荧光半定量分析结果见表1。

表1 试验原料X荧光半定量分析结果
Table 1 X-ray fluorescence semi-quantitative analysis results of the test materials %

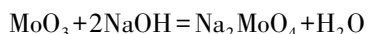
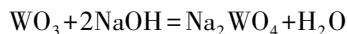
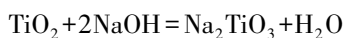
TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	WO ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MoO ₃	MgO	Na ₂ O	La ₂ O ₃
73.451	7.355	5.833	4.092	1.582	0.872	0.538	0.324	0.165	0.101	0.095
NiO	Nb ₂ O ₅	CeO ₂	K ₂ O	Co ₃ O ₄	ZnO	ZrO ₂	Sb ₂ O ₃	SrO	PbO	
0.077	0.067	0.057	0.038	0.018	0.014	0.014	0.012	0.008	0.003	

由表1可以看出,该废催化剂中有回收价值的元素有钨、钛,此外,含有少量钼,但未检出钒。对该样品进行化学元素定量分析,其中钨含量为3.18%、钛含量41.7%、磷含量0.140%、钼含量0.183%。

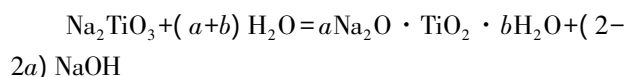
1.2 试验原理

本试验采用碱法钛白工艺回收废脱硝催化剂中的钛,向废催化剂中加入NaOH拌匀后进行高温熔盐反应,使废催化剂中的钨、钼、硅、铝等转变为可溶性的钠盐,水浸出焙烧熟料得到含钨、钼的浸出液,钛则以不溶的钛酸盐存在于水浸渣中,硫酸浸出该水浸渣,获得硫酸钛溶液,经水解煅烧制备TiO₂。

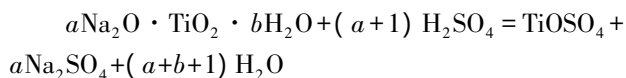
钠化焙烧过程主要反应如下:



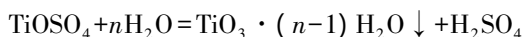
水浸过程,Na₂TiO₃中的部分Na⁺进入浸出液,转为NaOH,反应式为^[15]:



硫酸溶解水浸渣反应如下:



硫酸钛水解获得偏钛酸:



偏钛酸经煅烧得到TiO₂。

1.3 试验方法

称取定量废催化剂加入一定量的NaOH在镍坩埚中混匀后置于马弗炉中,加热至预定温度后恒温焙烧,到达预定焙烧时间后,关闭马弗炉,待降温冷却后,取出焙烧熟料水洗,水洗条件为:温度50℃,液固体积质量比为3:1,水洗2次。水洗浆体过滤洗涤得到水洗渣及含钨、钼的溶液,对水洗渣烘干、称重,取一半水洗渣分析测定其中钨、钼、钛的含量,确定钨、钼浸出率及钛在水浸过程的损失。

另一半水洗渣加入一定质量分数的硫酸浸出钛,通过调整加入硫酸的质量分数控制硫酸加入量,浸出浆体过滤,不溶物洗涤、烘干、称重,分析其中钛含量,确定钛浸出率。

2 试验结果与讨论

2.1 碱用量对钛、钨、钼浸出的影响

为了保证钠化焙烧过程钛的转化率,焙烧温度一般需控制在600℃以上;焙烧熟料水洗可浸出钨、钼,同时除去大量的硅及未反应的碱,钛的钠盐不溶于水,留于渣中,水洗过程中,NaTiO₃的Na⁺与水中H⁺进行交换,释放出NaOH,该过程有利于降低后续酸浸过程的酸耗;水洗渣中的钛为钠盐形式,可溶于质量分数30%~50%的酸,由于温度较高时,硫酸钛溶液易发生水解,该反应不宜在较高温度下进行,为了保证钛的浸出率及钛液的稳定性,所使用的硫酸

质量分数一般为 40%~50%。

试验条件: 废催化剂 100 g, 磨细至 $-150\ \mu\text{m}$ (占比 90%) 焙烧温度 $700\ ^\circ\text{C}$ 焙烧时间 3 h 按照 1.3 试验方法中的条件进行洗涤, 水洗渣采用质量分数 50% 的硫酸浸出钛, 浸出液固体积质量比为 4.5 : 1, 浸出温度 $30\ ^\circ\text{C}$ 浸出时间 4 h。以废催化剂中二氧化钛、二氧化硅、钨、钼等完全转化为钠盐计算, 理论 NaOH 用量约为 83 g, 本试验研究了不同倍数理论 NaOH 用量下钛、钨、钼的浸出率变化情况, 见图 1。水洗过程钛损失率见图 2。

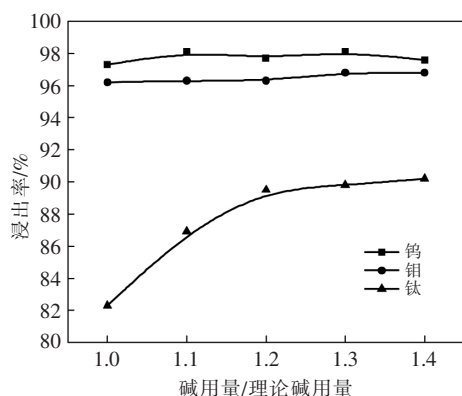


图 1 碱用量对钛、钨、钼浸出率的影响

Fig.1 Effect of NaOH dosage on leaching rate of Ti, W and Mo

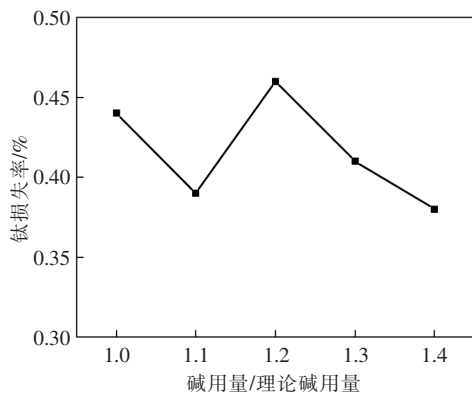


图 2 水洗过程钛损失变化情况

Fig.2 Titanium loss during washing process

由图 1 可以看出, 钠化焙烧-水洗可从废催化剂中浸出绝大部分的钨、钼, 在试验采用的碱用量条件下, 钨、钼的浸出率均高于 95%; 钛的浸出率随碱用量增加而增加, 在 NaOH 用量达到理论用量的 1.2 倍时, 浸出率达到 89% 以上, 碱用量继续增加, 钛浸出率变化不大, 因此, 选定合适的 NaOH 用量为理论

用量的 1.2 倍。此外, 在试验中发现, 当 NaOH 用量达到理论用量的 1.6 倍时, 物料出现烧结。

由图 2 可以看出, 水洗过程钛的损失率小于 0.5%, 因此, 后续试验不再继续跟踪钛的损失率。

2.2 焙烧温度对钛、钨、钼浸出的影响

试验条件: 废催化剂 100 g, 碱用量为理论值的 1.2 倍, 其余试验条件不变, 焙烧温度对钛、钨、钼浸出率的影响见图 3。

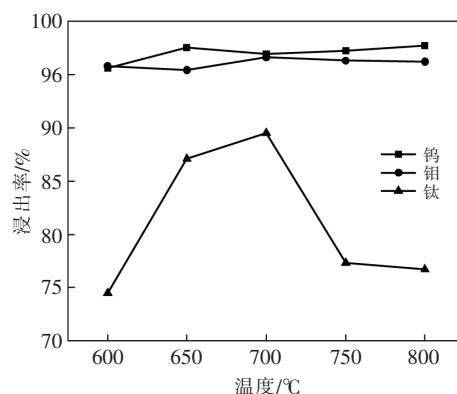


图 3 焙烧温度对钛、钨、钼浸出率的影响

Fig.3 Effect of roasting temperature on leaching rate of Ti, W and Mo

由图 3 可知, 钨、钼的浸出率随时间变化不大, 在试验采用的焙烧温度下, 浸出率均大于 90%; 钛的浸出率随焙烧温度升高而升高, 在 $700\ ^\circ\text{C}$ 时达到最大值, 温度继续升高, 钛的浸出率反而略有降低, 这是由于在超过 $700\ ^\circ\text{C}$ 时出现了细小的烧结颗粒, 影响了钛的浸出效果。选择适宜的焙烧温度为 $700\ ^\circ\text{C}$ 。

2.3 焙烧时间对钛、钨、钼浸出的影响

试验条件: 废催化剂 100 g, 焙烧温度 $700\ ^\circ\text{C}$, 其他试验条件不变, 焙烧时间对钛、钨、钼浸出率的影响见图 4。

由图 4 可以看出, 焙烧时间达到 2 h 后, 钨、钼的转化反应即可达到平衡; 钛的转化时间则需要 3 h。选择合适的焙烧时间为 3 h。

2.4 物料粒度对钛、钨、钼浸出的影响

试验条件: 废催化剂 100 g, 焙烧温度 $700\ ^\circ\text{C}$, 焙烧时间 3 h, 其他试验条件不变, 物料粒度 (占比 90% 以上) 对钛、钨、钼浸出率的影响见表 2。

由表 2 可以看出, 在试验采用的粒度条件下, 钛、钨、钼的浸出率变化不大; 粒度为 $-250\ \mu\text{m}$ 时, 浸出率略低, 这可能是由于物料粒度大时, 物料与碱混合不够均匀所致。因此, 选择合适的物料粒度为 $-150\ \mu\text{m}$ 。

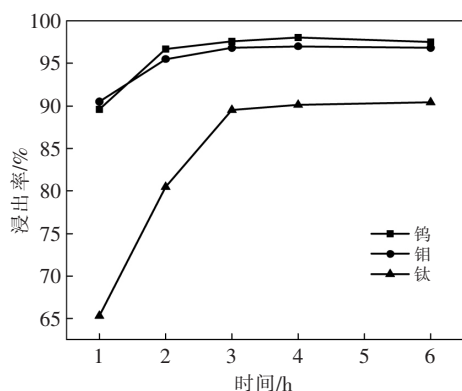


图4 焙烧时间对钛、钨、钼浸出率的影响
Fig.4 Effect of roasting time on leaching rate of Ti, W and Mo

表2 钛、钨、钼浸出率随物料粒度变化情况
Table 2 Changes of leaching rate of Ti, W and Mo with particle size

粒度/ μm	浸出率/%		
	Ti	W	Mo
250	87.6	93.6	90.9
150	89.5	97.6	96.8
106	89.7	97.3	95.9
75	90.2	97.6	96.5

2.5 硫酸浓度对钛浸出率的影响

硫酸浓度对钛液的浓度及其稳定性有较大的影响,因此进行了硫酸浓度试验,试验为单因素试验。水浸渣制备: NaOH 加入量为理论用量的 1.2 倍,焙烧温度 700 ℃,焙烧时间 3 h,物料粒度-150 μm (占比 90%)。水洗条件不变。酸浸试验条件: 温度 30 ℃,浸出时间 4 h,浸出液固体积质量比 4.5 : 1 时,硫酸浓度对钛浸出率的影响见图 5。

从图 5 可以看出,钛浸出率随硫酸质量分数增

加而升高,硫酸质量分数为 45% 时,钛的浸出率可达到 89% 以上,继续提高硫酸质量分数会造成酸用量增加,因此,选择合适的硫酸质量分数为 45%。试验中发现,在硫酸质量分数过低时,酸浸过程中出现浆体变的粘稠,固液分离困难,这可能是由于硫酸钛溶液出现了水解导致的。

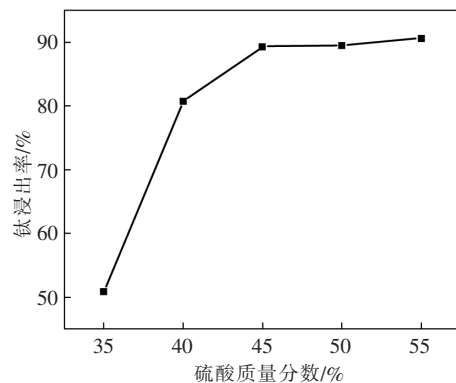


图5 硫酸质量分数对钛浸出率的影响
Fig.5 Effect of sulfuric acid concentration on leaching rate of Ti

2.6 二氧化钛制备

采用上述确定的试验条件制备了硫酸钛溶液,分析其中二氧化钛浓度为 127.1 g/L,取钛液 250 mL 进行水解试验,水解方式为常压水解。向容器中加入 200 mL 清水加热至 80 ℃ 后缓慢加入钛液,升温至溶液沸腾,试验过程补加清水保持液位恒定,反应 4 h 后过滤,洗涤滤饼,烘干得到偏钛酸。制备得到偏钛酸质量为 47.2 g,沉淀母液体积为 438 mL,含钛 5.0 g/L,钛水解率为 93.1%。将偏钛酸于 750 ℃ 下煅烧 2 h 得到 TiO_2 , TiO_2 质量为 31.9 g, X 荧光半定量分析结果见表 3。

表3 二氧化钛 X 荧光半定量分析结果
Table 3 X-ray fluorescence semi-quantitative analysis results of the titanium dioxide

TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	WO_3	CaO	Na_2O	Nb_2O_5	K_2O	ZrO_2	Cl	P_2O_5
93.910	0.081	0.016	0.067	0.273	0.188	0.015	0.011	0.011	0.007	0.006

从表 3 可以看出,硫酸浸出得到的钛液经过水解、过滤、洗涤、煅烧等过程,可以制备得到二氧化钛,其纯度达到 93% 以上,主要的杂质元素为钙、钠,钠是洗涤不够彻底所致,钙则是由于硫酸体系溶解时产生的硫酸钙沉淀造成的。由此可见,钙含量高的物料采用该工艺处理所得的二氧化钛质量受钙

元素影响较大。

3 结论

1) 采用钠化焙烧工艺—水浸—酸浸工艺处理废 SCR 脱硝催化剂可以得到硫酸钛溶液。在 NaOH 用量为理论值 1.2 倍、焙烧温度 700 ℃、焙烧时间 3 h,物

料粒度-150 μm 条件下焙烧,熟料经水洗采用质量分数 45% 的硫酸浸出,浸出率可达 89% 以上。

2) 常压水解可从硫酸钛溶液中水解获得偏钛酸,本试验中钛水解率大于 93%,最终产品二氧化钛质量分数大于 93%。

3) 钠化焙烧工艺可以用于废 SCR 脱硝催化剂中钒的回收。该工艺可使用较低浓度的酸制备硫酸钛溶液,水解后的稀硫酸可经浓缩后返回酸浸,有利于减少废水产生量,节省试剂消耗。

参考文献

- [1] Xie X H, Lu J D, Hums E *et al.* Study on the deactivation of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ selective catalytic reduction catalysts through transient kinetics [J]. *Energy Fuels* 2015 29(6) : 3890-3896.
- [2] Zeng Xiaoyi, Mei Qizheng, Sun Zhengyuan. High efficient recycling of TiO_2 from waste SCR catalyst by Na_2CO_3 roasting and water leaching [J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)* 2019(12) : 23-28.
(曾小义, 梅其政, 孙正圆. 废 SCR 催化剂碳酸钠焙烧浸出回收二氧化钛 [J]. 有色金属(冶炼部分) 2019(12) : 23-28.)
- [3] Gao Fengyu, Tang Xiaolong, Yi Honghong *et al.* The poisoning and regeneration effect of alkali metals deposited over commercial $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts on SCR of NO by NH_3 [J]. *Chinese Science Bulletin* 2014 59(31) : 3966-3972.
- [4] Chen Yingmin, Xie Zong, Wang Chaofan. Study on the recovery of vanadium from waste catalyst in coal-fired power plant [J]. *Iron Steel Vanadium Titanium* 2016 37(4) : 69-75.
(陈颖敏, 谢宗, 王超凡. 燃煤电厂废弃催化剂回收钒的研究 [J]. 钢铁钒钛 2016 37(4) : 69-75.)
- [5] Lisi L, Lasorella G, Malloggi S *et al.* Single and combined deactivating effect of alkali metals and HCl on commercial SCR catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental* 2004 50(4) : 251-258.
- [6] Yao Yan, Wang Lipeng, Kong Fanhai *et al.* Performance evaluation and lifetime management of honeycomb SCR catalysts in coal-fired power plant [J]. *Thermal Power Generation* 2016 45(11) : 114-119.
(姚燕, 王丽朋, 孔凡海, 等. SCR 脱硝系统蜂窝式催化剂性能评估及寿命管理 [J]. 热力发电 2016 45(11) : 114-119.)
- [7] Zhou Xiaoyan. Research on recovery of titanium dioxide in waste SCR catalyst [D]. Chongqing: Chongqing University 2017.
(周晓燕. 废弃 SCR 催化剂中二氧化钛回收研究 [D]. 重庆: 重庆大学 2017.)
- [8] Zhao Wei, Yu Aihua, Wang Hu *et al.* Recovery of waste SCR catalyst from titanium, vanadium and molybdenum by wet method [J]. *Chemical Industry and Engineering Process* 2015 34(7) : 2039-2041 2048.
(赵伟, 于爱华, 王虎, 等. 湿法工艺回收板式 SCR 废弃催化剂中的钛、钒、钼 [J]. 化工进展 2015 34(7) : 2039-2041 2048.)
- [9] Li Huaquan, Guo Chuanhua. Comprehensive recovery of valuable elements vanadium, titanium and tungsten from abandoned denitration catalyst [J]. *Inorganic Chemicals Industry* 2014 46(5) : 52-54.
(李化全, 郭传华. 废弃脱硝催化剂中有价元素钛钒钨的综合利用研究 [J]. 无机盐工业 2014 46(5) : 52-54.)
- [10] Kim H R, Lee J Y, Kim J S. Leaching of vanadium and tungsten from spent SCR catalysts for de- NO_x by soda roasting and water leaching method [J]. *Journal of the Korean Institute of Resources Recycling* 2012 21(6) : 65-73.
- [11] Liu Zilin, Wang Baodong, Ma Ruixin. Study on mechanism of recovery of tungsten and vanadium from waste SCR catalysts by soda roasting [J]. *Inorganic Chemicals Industry* 2016 48(7) : 63-67.
(刘子琳, 王宝东, 马瑞新. 废 SCR 催化剂钠化焙烧回收钨和钒的机理探究 [J]. 无机盐工业 2016 48(7) : 63-67.)
- [12] Luo Jun, Guan Wenjuan, Zhang Guiqing *et al.* High pressure leaching of tungsten and vanadium with sodium carbonate from spent SCR denitration catalyst [J]. *Rare Metals and Cemented Carbides* 2015 43(6) : 1-6 32.
(罗军, 关文娟, 张桂清, 等. Na_2CO_3 高压浸出 SCR 脱硝废催化剂中的钨和钒 [J]. 稀有金属与硬质合金 2015 43(6) : 1-6 32.)
- [13] Kim J W, Lee W G, Hwang I S *et al.* Recovery of tungsten from spent selective catalytic reduction catalysts by pressure leaching [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2015 28: 73-77.
- [14] Bu Hao, Lü Haozi, Cao Miao. Research progress on extraction of vanadium and tungsten from spent SCR denitrification catalysts [J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)* 2020(5) : 79-85.
(卜浩, 吕昊子, 曹苗. 废 SCR 脱硝催化剂钒钨提取研究进展 [J]. 有色金属(冶炼部分) 2020(5) : 79-85.)
- [15] Yang Xuan, Xue Tianyan, Wang Lina *et al.* Preparation and hydrolysis of titanyl sulfate in novel process for production of titanium dioxide [J]. *Hydrometallurgy of China* 2010 29(4) : 277-281.
(杨轩, 薛天艳, 王丽娜, 等. 碱法钛白粉生产工艺中硫酸钛溶液的制备和水解 [J]. 湿法冶金 2010 29(4) : 277-281.)