

废 SCR 脱硝催化剂钒、钛、钨选择性分离研究

张振全^{1,2}, 赵备备³, 李兰杰^{1,2*}, 董自慧¹, 白瑞国³, 王海旭³

(1. 河钢集团承钢公司钒钛技术研究所, 河北 承德 067102; 2. 河北省钒钛新材料重点实验室, 河北 承德 067102;
3. 河北省钒钛产业技术研究院, 河北 承德 067102)

摘 要: 分别采用 NaOH、HCl 浸出废 SCR 催化剂, 碳酸钠焙烧-水浸废 SCR 催化剂选择性分离钛。试验表明: 碳酸钠焙烧-水浸废催化剂可实现钛与钒、钨高效分离。较优工艺条件: 焙烧温度 850 ℃, 焙烧时间 3 h, 碳酸钠与废催化剂质量比为 1.3, 浸出温度 95 ℃, 浸出时间 1 h, 搅拌速度 500 r/min。V、As、W 的浸出率分别为 52.26%, 98.24% 和 99.9%。采用硫酸浸出废 SCR 催化剂钠化焙烧渣实现高效提取钛。工艺条件: 上述较优条件焙烧渣, 40% 硫酸, 液固比 4 : 1, 浸出温度 90 ℃, 浸出时间 3 h, 搅拌速度 500 r/min。钛的浸出率为 93.4%。采用自生晶种水解法制备偏钛酸, 钛水解率为 94.05%, 偏钛酸纯度为 94.07%。

关键词: 提钛; 废 SCR 催化剂; 选择性分离; NaOH 浸出; HCl 浸出; 碳酸钠焙烧-水浸

中图分类号: TF823, TQ426

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2021)01-0024-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.01.004

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Study on selective separation of vanadium, titanium and tungsten from spent SCR denitration catalyst

Zhang Zhenquan^{1,2}, Zhao Beibei³, Li Lanjie^{1,2*}, Dong Zihui¹, Bai Ruiguo³, Wang Haixu³

(1. Institute of Vanadium and Titanium Technology, HBIS Group Chengsteel Company, Chengde 067102, Hebei, China;
2. Hebei Province Key Laboratory of Vanadium and Titanium New Materials, Chengde 067102, Hebei, China; 3. Hebei Vanadium and Titanium Industrial Technology Research Institute, Chengde 067102, Hebei, China)

Abstract: Titanium was selectively separated from waste SCR catalyst by NaOH leaching, HCl leaching and sodium carbonate roasting followed by water leaching, respectively. The results show that titanium can be separated from vanadium and tungsten by sodium carbonate roasting and water leaching of the catalyst. The optimum process conditions are as follows: roasting temperature 850 ℃, roasting time 3 h, mass ratio of sodium carbonate to waste catalyst 1.3, leaching temperature 95 ℃, leaching time 1 h, stirring speed 500 r/min. The leaching rates of V, As and W are 52.26%, 98.24% and 99.9%, respectively. High efficient titanium extraction can be achieved by leaching sodium roasting slag of the spent SCR catalyst with sulfuric acid. The optimum conditions are as follows: 40% sulfuric acid, liquid-solid ratio 4 : 1, leaching temperature 90 ℃, leaching time 3 h, stirring speed 500 r/min. The leaching rate of titanium is 93.4%. Metatitanic acid was prepared by hydrolysis. The hydrolysis rate of titanium is 94.05% and the purity of metatitanic acid is 94.07%.

Key words: titanium extraction, spent SCR catalyst, selective separation, NaOH, HCl, sodium carbonate roasting, water leaching

收稿日期: 2020-12-07

基金项目: 承德市科学技术研究与发展计划项目 (项目编号: 202001B007)。

作者简介: 张振全 (1974—), 男, 山西文水人, 硕士, 高级工程师, 主要从事企业管理、控制工程以及金属材料加工; * 通讯作者: 李兰杰, 通讯联系人, 正高级工程师, E-mail: lilanjie20040014@163.com。

0 引言

我国发电厂主要采用燃煤火力发电,燃煤过程中产生大量的氮氧化物。氮氧化物是主要的环境污染源,可造成酸雨和臭氧空洞等问题^[1-3]。国家“十二五”期间明确规定火电厂烟气 NO_x 的排放标准为 $200 \sim 250 \text{ mg/m}^3$ 。《火电厂氮氧化物防治技术政策》要求低氮燃烧技术将成为火力发电厂的首选技术。目前, NH_3 -SCR 技术是较为成熟的脱硝技术,被广泛应用于各大火力发电厂。SCR 催化剂是脱硝技术中重要的部分,对烟气中的氮氧化物有较高的脱除效率。相关数据表明:2019 年废 SCR 催化剂的年产量大于 10 万立方以上,而 SCR 催化剂的主要成分为二氧化钛、三氧化钨、五氧化二钒等,长期使用后的废催化剂还包含砷、硫等有害成分^[4]。多数受损或中毒严重的催化剂采用填埋方式处理,不仅造成严重的钒、钛、钨等资源浪费,还造成了严重的环境污染。

目前针对钒系催化剂中 V_2O_5 的回收利用方法主要有以下几种:酸性浸出法^[5-6]、高温碱熔法^[7-9]、碱性浸出法^[10-12]、超声波或微波辅助法^[13-14]、直接合金化法^[15-16]等。酸性浸出法和碱性浸出法,浸出率较高,但需要消耗大量强酸强碱,腐蚀性强,对设备要求高,精制钒过程较为复杂。高温碱熔法活化过程能耗高,回收过程中有二氧化硫和三氧化硫废气排放。超声或微波辅助法能有效提高钒和钨的浸出率,但尚未实现工业化应用。陈广玉等^[15]通过冶金方法将其中的主要成分 TiO_2 还原,制成铁钛合金,实现废弃脱硝催化剂中钛元素的资源化回收;朴荣勋等^[16]采用铝热还原-重熔法进行了 Ti-Al 基合金制备的试验研究,直接合金化法是综合利用废脱硝催化剂中钒、钛、钨等有色金属的有效途径。

笔者以开发适合河钢承钢现有工艺流程及装备的废 SCR 脱硝催化剂回收利用技术为目的,首先对废 SCR 催化剂进行了矿物学研究及氢氧化钠溶液浸出、盐酸浸出、碳酸钠焙烧-水浸废催化剂三种方法的机理研究,然后通过单因素试验,研究了三种方法选择性分离钛与钒、钨、砷的效果,确定最佳分离工艺,即通过碳酸钠焙烧-水浸方法,先将 52.26% 的 V, 98.24% 的 As 和 99.9% 的 W 分离至溶液中,然后将水浸后得到的富钛尾渣进行硫酸法提钛-自生晶种水解制备工业偏钛酸的工艺研究。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料与仪器

废 SCR 脱硝催化剂由河北省承德市某电厂提供,其化学成分(ICP-OES 检测)如表 1 所示,其中 Ti, V, W, As 的质量分数分别为 45.12%, 0.754%, 2.59%, 0.14%。其物相组成(XRD 检测)主要为锐钛型 TiO_2 , 结果如图 1 所示。

表 1 废 SCR 脱硝催化剂化学成分分析
Table 1 Chemical compositions of spent SCR denitration catalyst %

Al	As	Fe	K	Mg	Si	Ti	V	W
1.03	0.14	0.30	0.12	0.13	4.32	45.12	0.754	2.59

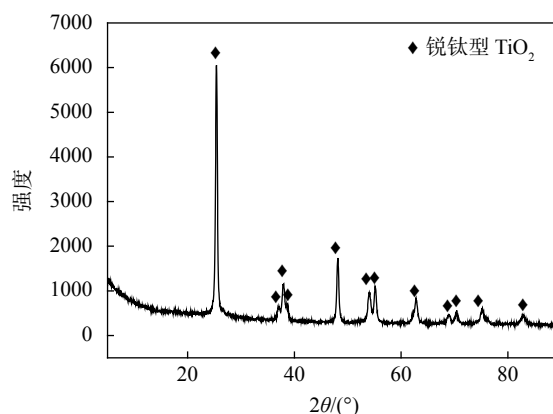


图 1 废 SCR 催化剂的 XRD 分析结果
Fig. 1 XRD pattern of spent SCR catalyst

试验过程用到的仪器主要包括马弗炉、恒温加热磁力搅拌器、电感耦合等离子体原子发射光谱仪、多功能 X 射线衍射仪。其中,废 SCR 脱硝催化剂钠化焙烧反应在马弗炉中进行,浸出反应和水解反应在恒温加热磁力搅拌器(DF-101S)中进行。样品化学成分分析采用 Optima 5300DV 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES, 美国 Perkin-Elmer 公司)检测,物相分析采用 X'Pert PRO MPD 型多功能 X 射线衍射仪(XRD, 荷兰 Panalytical 公司)检测。

1.2 试验步骤

1) NaOH 溶液/盐酸浸出废 SCR 催化剂选择性分离钛:将废 SCR 催化剂破碎、球磨至 200 目($74 \mu\text{m}$)以下,分别加入到不同浓度的 NaOH 溶液或盐酸中,设定反应温度、时间、液固比、搅拌速度,在恒温加热磁力搅拌器中进行浸出反应。待反应结束后,通过 ICP 检测元素的含量,计算浸出率。

2) 碳酸钠焙烧-水浸试验: 将废 SCR 催化剂破碎、球磨至 200 目(74 μm) 以下, 废催化剂粉末与碳酸钠(分析纯)充分混合、压块后, 放入马弗炉中进行化学反应(设定反应温度、反应时间)。待反应结束后, 样品放在空气中冷却。再将冷却的块状样品研磨至 200 目(74 μm) 以下, 将一定比例的粉状样品和去离子水放入恒温加热磁力搅拌器中进行浸出反应(设定反应温度、反应时间、搅拌速度)。待反应结束后, 得到纯度较高的含钛尾渣和含 V、As、W 浸出液。

3) 硫酸浸出含钛尾渣提取钛试验: 将含钛尾渣和一定浓度的稀硫酸放入恒温加热磁力搅拌器中进行浸出反应(设定反应温度、反应时间、搅拌速度), 待反应结束后, 进行过滤、洗涤得到硫酸氧钛溶液。

4) 钛液水解制备偏钛酸试验: 将 3) 中得到的一定浓度和体积的硫酸氧钛溶液在恒温加热磁力搅拌器中分别进行自生晶种水解反应(设定反应温度、反应时间), 待反应结束后过滤、洗涤得到偏钛酸。

废 SCR 脱硝催化剂选择性分离提取钛的工艺流程如图 2 所示。该方法可高效浸出有毒元素 As, 同时高效浸出杂质元素 V、W。钛酸钠尾渣纯度相对较高, 可用于酸浸、水解制备偏钛酸。

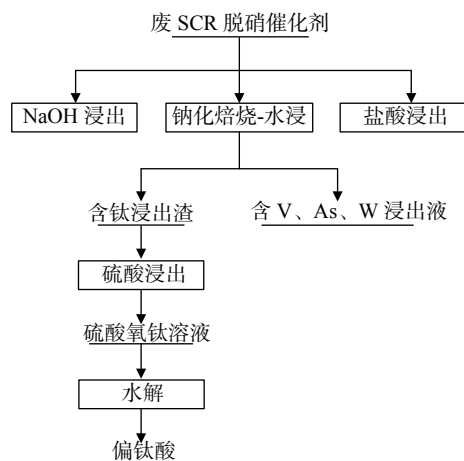


图 2 废 SCR 脱硝催化剂钒、钛、钨选择性分离研究工艺流程

Fig. 2 Process flow of selective separation of V, Ti and W from spent SCR catalyst

1.3 试验过程中浸出率计算方法

1) 目标元素浸出率

目标元素浸出率的计算公式如下:

$$\eta = \frac{cv}{mw} \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为元素浸出率, %; c 为浸出液中该元素浓度, g/L; v 为浸出液体积, L; m 为反应前废脱硝催化剂质量, g; w 为废脱硝催化剂中目标元素含量, %。

2) 钛水解率

钛水解率的计算公式如下:

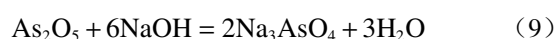
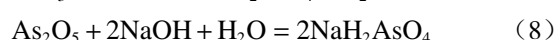
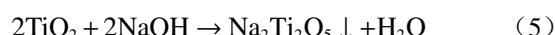
$$\alpha = \frac{c_1 v_1 - c_2 v_2}{c_1 v_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中, α 为钛水解率, %; c_1 、 c_2 分别为初始硫酸氧钛溶液、水解后过滤液的钛浓度, g/L; v_1 、 v_2 分别为初始硫酸氧钛溶液、水解后过滤液的体积, L。

2 废 SCR 脱硝催化剂选择性分离钛机理

2.1 NaOH 浸出

由废 SCR 催化剂化学分析和物相分析可知, 废催化剂主要包含 TiO_2 和杂质元素的氧化物(钒、钨和毒性砷)。采用 Factsage 软件分别计算 V-Na- H_2O 体系、W-Na- H_2O 体系、As-Na- H_2O 体系的 E -pH 关系, 结果如图 3 所示。通过图 3 可得出钒、钨、砷与氢氧化钠反应的化学方程式(3)~(9)(具体反应产物区间已在图中放大标出)。因此, 初步分析认为可以通过 NaOH 浸出催化剂中杂质元素钒、钨、砷的方法实现选择性分离钛。后续还需通过试验进一步验证该方法的可行性。



2.2 HCl 浸出

酸法是处理钨精矿的一种常用方法, 通过酸法浸出钨是可行的。钒氧化物同样具有可与酸反应的化学性质。而二氧化钛具有耐酸性, 只能溶于热的浓硫酸。因此, 结合钒氧化物、钨氧化物和钛氧化物特点和图 4 中 V- H_2O 体系、W- H_2O 体系的 E -pH 关系(Factsage 软件计算), 初步考虑通过酸法浸出钒、钨而选择性分离钛是可行的, 有必要对酸法浸出钒、钨元素, 选择性分离钛进行研究。文献中针对酸法处理废 SCR 催化剂的研究较少, 本研究将为后续系统化研究酸法处理废 SCR 脱硝催化剂提供指导。

2.3 钠化焙烧-水浸

钠化焙烧-水浸工艺是一种成熟的工艺, 广泛应用于钒渣提钒领域。杂质元素 V、W 氧化物可与 Na_2CO_3 生成相应的可溶性盐, 而钛氧化物可与 Na_2CO_3 反应生成不溶性的 Na_2TiO_3 、 Na_4TiO_4 、 $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ 、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 。初步判断可通过钠化焙烧-水浸出方法实

现目标元素钛与杂质元素钒、钨分离。

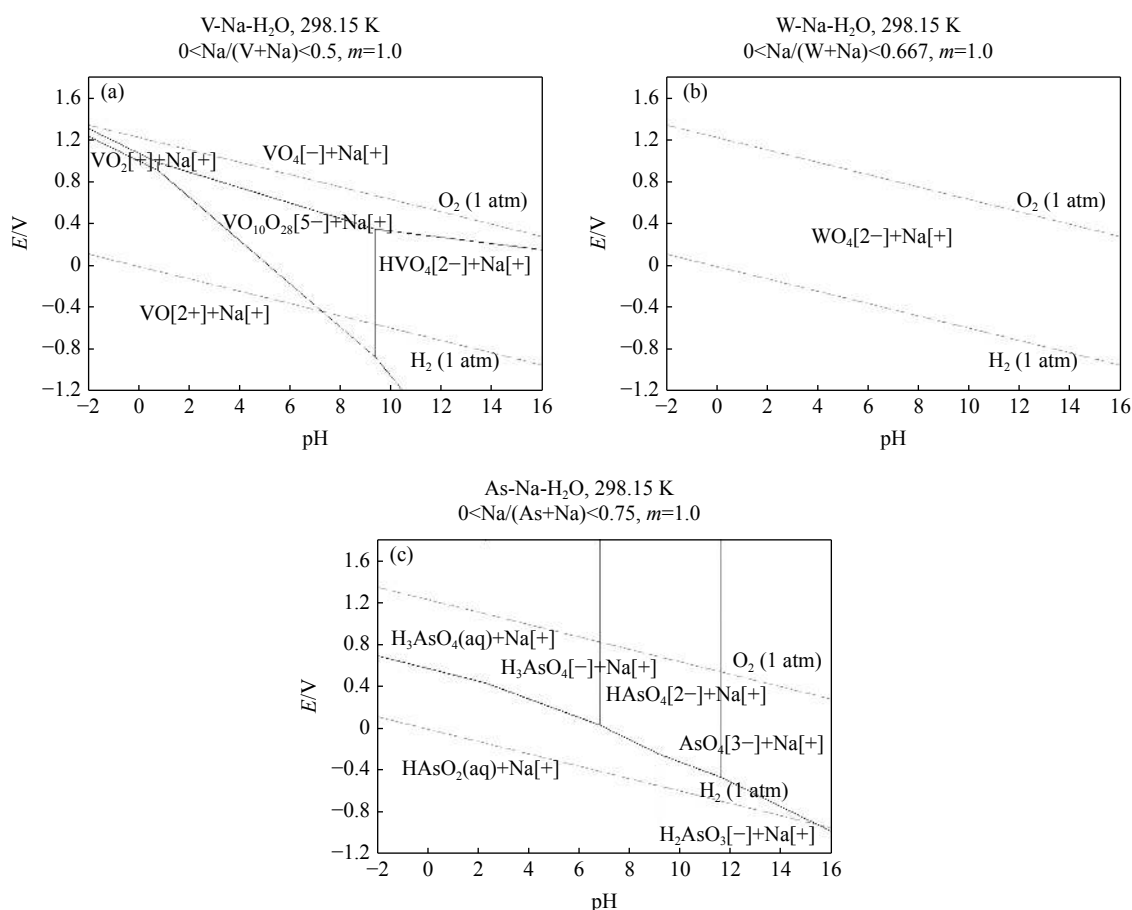
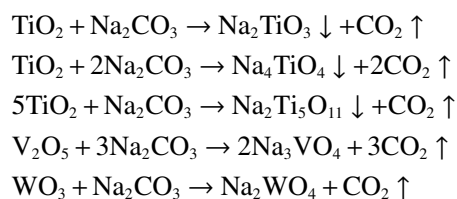


图 3 (a) V-Na-H₂O 体系的 E -pH 关系; (b) W-Na-H₂O 体系的 E -pH 关系; (c) As-Na-H₂O 体系的 E -pH 关系
Fig. 3 (a) E -pH relationship of V-Na-H₂O system; (b) E -pH relationship of W-Na-H₂O system; (c) E -pH relationship of As-Na-H₂O system

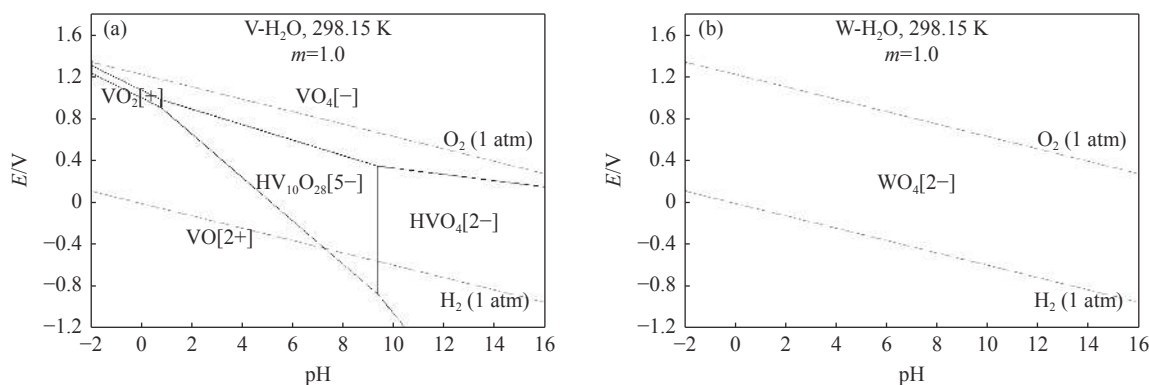


图 4 (a) V-H₂O 体系的 E -pH 关系; (b) W-H₂O 体系的 E -pH 关系
Fig. 4 (a) E -pH relationship of V-H₂O system; (b) E -pH relationship of W-H₂O system

3 试验结果与讨论

3.1 NaOH 浸出废 SCR 脱硝催化剂选择性分离钛

将废 SCR 脱硝催化剂破碎、球磨至 200 目 (74 μm) 以下, 反应温度 95 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间 2 h, 液固

比 8 : 1, 搅拌速度 500 r/min, 分别加入浓度为 50、100、200、300 g/L 的氢氧化钠溶液, 在恒温加热磁力搅拌器中进行浸出反应。浸出液各元素含量见表 2, 主要元素浸出率随 NaOH 浓度变化曲线如图 5 所示。

表 2 NaOH 浸出废脱硝催化剂浸出液各元素含量

Table 2 Contents of elements in leaching solution of spent denitration catalyst leached by NaOH

NaOH浓度/(g·L ⁻¹)	浸出液各元素含量/(mg·L ⁻¹)										浸出液体积/mL
	Al	As	Mn	Mo	P	S	Si	Ti	V	W	
50	330.7	148.9	0.25	8.51	10.08	1 048	1 415	0.41	388.2	838.2	198
100	545.1	176	0.33	11.13	9.81	1 220	2 409	0.91	463.4	1 405	170
200	292.1	207.6	0.46	14.78	11.62	1 322	3 645	4.78	569.2	2 418	160
300	497	184.3	0.55	12.61	8.94	1 148	4 185	18.93	510.2	2 629	188

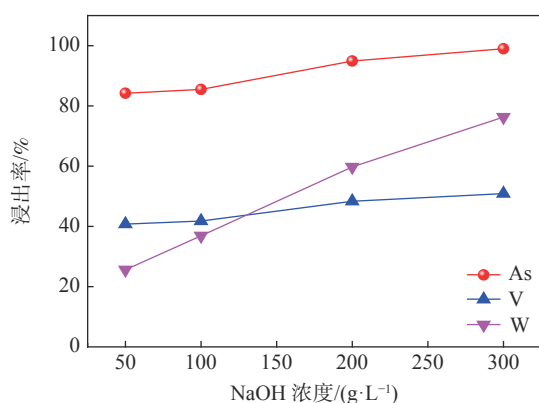


图 5 主要元素浸出率随 NaOH 浓度变化曲线

Fig. 5 Leaching rates of main elements at different NaOH concentrations

由图 5 可知, 随着 NaOH 浓度升高, 浸出液中 As、V 和 W 的浸出率逐渐升高, 当 NaOH 浓度为 300 g/L 时, V、As 和 W 的浸出率分别为 50.88%、99% 和 76.33%。该方法可以实现有害元素 As 的去除, 但 V 和 W 的浸出率还有待提高。

3.2 HCl 浸出废 SCR 脱硝催化剂选择性分离钛

将废 SCR 脱硝催化剂破碎、球磨至 200 目 (74 μm) 以下, 反应温度 95 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间 2 h, 液固比 8 : 1, 搅拌速度 500 r/min, 分别加入浓度 10%、15%、20% 的盐酸, 在恒温加热磁力搅拌器中进行浸出反应, 浸出液中各元素含量见表 3, 主要元素浸出率见表 4。

表 3 盐酸浸出废脱硝催化剂浸出液各元素含量

Table 3 Concentration of elements in solution of spent denitration catalyst leached by HCl solution

盐酸质量分数/%	浸出液中各元素含量/(mg·L ⁻¹)											浸出液体积/mL
	Al	As	Ca	K	Mg	Na	S	Si	Ti	V	W	
10	124.7	27.57	170.4	167.9	21.93	261	792.3	69.43	115.2	276.3	0.62	230
15	146.5	33.01	183.6	170.2	23.76	232	792	33.45	218.4	290.6	2.43	219
20	114.2	27.8	169	148.9	18.78	203	699.8	18.48	360.2	270.6	5.09	240

表 4 盐酸浸出废脱硝催化剂主要元素浸出率

Table 4 Leaching rate of main elements in waste denitration catalyst leached by hydrochloric acid

盐酸质量分数/%	浸出率/%		
	As	V	W
10	18.12	33.71	0.02
15	20.65	33.76	0.08
20	19.06	34.45	0.19

由表 4 可知, 随着盐酸质量分数的升高, 各元素的浸出率变化不大, 当盐酸质量分数为 20% 时, V、As 和 W 的浸出率分别为 34.45%、19.06%、0.19%。

结果表明, 通过盐酸法选择性将 Ti 与 V、As、W 分离效果不佳, 后续还需在此基础上进一步研究。

3.3 废 SCR 催化剂钠化焙烧-水浸选择性分离钛

3.3.1 废 SCR 催化剂钠化焙烧试验研究

将废脱硝催化剂破碎、球磨至 200 目 (74 μm) 以下, 将碳酸钠与废脱硝催化剂分别按质量比 1.1、1.2、1.3 和 1.4 进行混料、压块, 放入马弗炉中进行焙烧, 设定焙烧温度为 850 $^{\circ}\text{C}$, 焙烧时间 3 h。

为了阐明钠化焙烧废 SCR 催化剂的机理, 对碳酸钠与废 SCR 脱硝催化剂质量比为 1.3 和 1.4 的焙

烧产物进行物相分析, XRD 分析结果如图 6 所示。废催化剂钠化焙烧后, Ti 元素主要以钛酸钠形式存在, 具体包括 Na_2TiO_3 、 $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ 、 Na_4TiO_4 、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 。

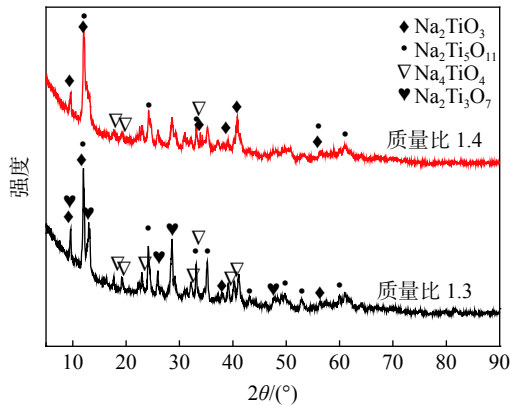


图 6 碳酸钠与废脱硝催化剂质量比为 1.3、1.4 的反应产物 XRD

Fig. 6 XRD patterns of roasting products with mass ratio of sodium carbonate to spent denitration catalyst of 1.3 and 1.4

3.3.2 废 SCR 催化剂钠化焙烧渣水浸试验研究

将碳酸钠与废脱硝催化剂质量比为 1.1, 1.2, 1.3 和 1.4 的焙烧熟料和去离子水加入到恒温加热磁力搅拌器中进行反应。反应条件: 反应温度 95 ℃, 反应时间 1 h, 搅拌速度 500 r/min。主要元素浸出率随质量比变化规律如图 7 所示。其中, 碳酸钠与

废脱硝催化剂质量比为 1.3 水浸出后浸出渣的化学成分如表 5 所示。

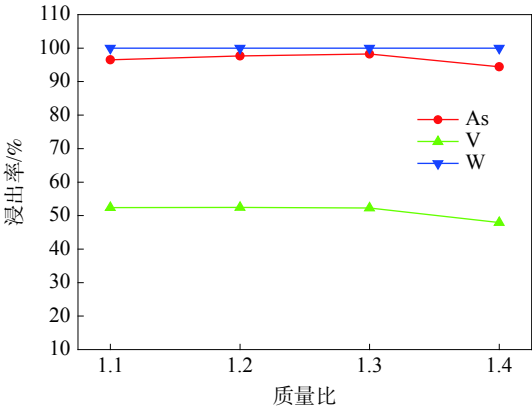


图 7 碳酸钠与废脱硝催化剂质量比对主要元素浸出率的影响

Fig. 7 Effect of mass ratio of sodium carbonate to spent denitration catalyst on leaching rate of main elements

由图 7 可知, 随着碳酸钠与脱硝催化剂质量比的增加, V, As 和 W 元素的浸出率变化不明显, 当碳酸钠与脱硝催化剂质量比为 1.3 时, V, As 和 W 的浸出率分别为 52.26%, 98.24% 和 99.9%。有毒元素 As 和杂质元素 W 的浸出率较高, 实现了 As 和 W 与 Ti 的充分分离。表 5 显示, 尾渣中钒的含量为 0.31%, 含量较低, 符合制备偏钛酸的钛液标准。

表 5 废 SCR 脱硝催化剂及浸出渣成分分析

Table 5 Chemical compositions of spent SCR denitration catalyst and the leaching residue %

	Al	As	Ca	Fe	K	Mg	Si	Ti	V	W
脱硝催化剂	1.03	0.14	1.06	0.30	0.12	0.13	4.32	45.12	0.75	2.59
浸出渣	0.02	0	0.70	0.22	0.021	0.071	0.16	38.88	0.31	0.07

3.3.3 废 SCR 催化剂钠化焙烧渣-硫酸浸出提钛试验研究

上述较优条件的焙烧渣在反应温度 90 ℃, 反应

时间 3 h, 液固比 4:1, 40% 硫酸条件下进行酸浸反应, 反应结束后, 过滤、洗涤。浸出溶液中各元素含量见表 6, 尾渣成分见表 7。

表 6 硫酸浸出 Na_2CO_3 焙烧渣浸出液各元素浓度

Table 6 Concentration of elements in leaching solution of Na_2CO_3 roasting residue leached by sulfuric acid mg/L

Al	As	Ca	Cr	Fe	K	Mg	Na	Si	Ti	V	W
238.3	0	827.1	3.12	210.9	15.56	156.8	22 540	1 441	80 550	1 155	52.75

表 7 硫酸浸出 Na_2CO_3 焙烧渣的尾渣成分分析

Table 7 Chemical compositions of tailings from sulfuric acid leaching of Na_2CO_3 roasting slag %

Al	As	Ca	Fe	K	Mg	Si	Ti	V	W
0.13	0.007	5.53	0.10	0.044	0.025	0.36	48.88	0.42	0.43

硫酸浸出钠化焙烧渣(图 8 所示)反应结束后, 浸出渣很少, 表明钠化焙烧渣充分与硫酸进行了反应。表 7 表明浸出渣中钛元素的含量为 48.88%, 可以通过进一步延长反应时间或提高硫酸浓度的方法

实现更高效率的钛提取(后续还需对硫酸法浸出 SCR 催化剂钠化焙烧渣进行系统化研究)。通过 ICP 检测浸出液中元素含量, 计算钛元素的浸出率为 93.4%。



图8 焙烧熟料
Fig. 8 Calcined clinker

3.3.4 钛液自生晶种水解制备偏钛酸试验研究

试验方法:①将 100 mL 的蒸馏水加入带冷凝回流的三口瓶中作为底水,并预热至一定温度 100 ℃;②将 400 mL 钛液在一定时间内匀速加入底水中,并维持加料过程中水解体系温度恒定在 100 ℃;③加料完成后,保持微沸 1 h;④停止加热和搅拌并熟化 14 h;⑤熟化结束后开启加热和搅拌,在一定时间内加热至第二次沸腾,然后保持微沸;⑥二沸进行 1 h 后,开始补加稀释水,使最终浆料的 TiO_2 质量浓

度维持在一定浓度范围内;⑦保持微沸 1 h,水解结束;⑧待水解浆料冷却至一定温度范围后过滤,并用预热至一定温度的稀硫酸水溶液多次洗涤滤饼,再用一定温度的蒸馏水多次洗涤滤饼并抽干,即得偏钛酸。试验装置如图 9 所示。水解前后溶液中各元素含量见表 8。

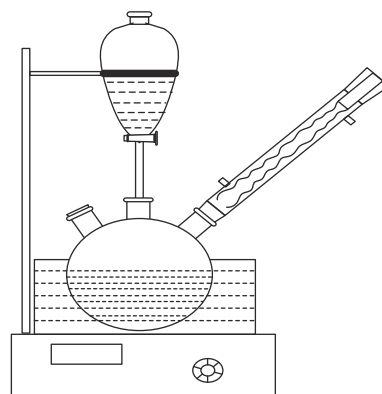


图9 水解试验装置
Fig. 9 Hydrolysis test device

表8 水解前后溶液元素含量
Table 8 Element content of solution before and after hydrolysis

体积/L	溶液中各元素含量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)										
	Al	As	Ca	Fe	K	Mg	Na	Si	Ti	V	W
水解前	0.42	37.12	0.11	463.20	49.79	30.61	62.32	7 346	336.50	9 420.0	115.90
水解后	1.03	10.29		191.80	12.62	11.30	20.46	3 301	115.90	228.7	2.71

经计算可知钛的水解率为 94.05%。80 ℃ 烘干得到的固相成分分析见表 9,经计算可得,偏钛酸的纯度为 94.07%。对表 9 中自制偏钛酸和工业偏钛

酸成分进行了对比,自制偏钛酸的杂质元素 V 优于工业偏钛酸, Si、W 元素的含量偏高,后续试验还需对浸出液进行脱除处理。

表9 自生晶种制备的偏钛酸成分分析
Table 9 Chemical compositions of metatitanic acid prepared by in-situ seed

类别	Al	As	Ca	Fe	K	Mg	P	Si	Ti	V	W
自制偏钛酸	0.005	0.001	0.049	0.080	0.085	0.013	0.003	0.318	46.078	0.384	0.018
工业偏钛酸	0.003	0	0.021	0.085	0.070	0.005	0.067	0.021	49.556	0.473	0.005

4 结论

提出了一种高效提取废 SCR 催化剂中钛元素的方法,具体进行了氢氧化钠浸出废催化剂、盐酸浸出废催化剂、钠化焙烧-水浸废催化剂选择性分离钛的研究,确定了最佳分离工艺;然后进行了硫酸浸出富钛尾渣提钛研究及钛液自生晶种水解制备偏钛酸的研究。试验结果表明,通过该方法可以实现废 SCR 催化剂中钛与钒、钨的分离和提取。具体结论如下:

1)采用的三种选择性分离钛方法(氢氧化钠浸

出废催化剂、盐酸浸出废催化剂、碳酸钠焙烧-水浸废催化剂)中,碳酸钠焙烧-水浸出方法效果较好, V、As 和 W 的浸出率分别为 52.26%、98.24% 和 99.9%,基本实现钛与 V、As 和 W 的分离。

2)采用硫酸法浸出废催化剂钠化焙烧渣,钛元素的回收率可达 93.4%。较优浸出条件为:反应温度 90 ℃,反应时间 3 h,液固比 4 : 1, 40% 硫酸,搅拌速度 500 r/min。

3)采用自生晶种法水解制备偏钛酸的研究,钛的水解率为 94.05%,偏钛酸的纯度为 94.07%。

参考文献

[1] Zhang Liping, Lv Lingling, Dong Li, *et al.* Research progress on resources recovery and utilization of waste-SCR-catalyst[J].

- Yunnan Chemical Technology, 2019, 46(8): 77–83.
(张立萍, 吕灵灵, 董莉, 等. 废SCR催化剂资源回收利用研究进展[J]. 云南化工, 2019, 46(8): 77–83.)
- [2] Zeng Rui, Hao Yongli. Analysis on project construction pattern of abandoned SCR catalyzer recovery and utilization[J]. China Environmental Protection Industry, 2014, (9): 41–45.
(曾瑞, 郝永利. 废弃SCR催化剂回收利用项目建设格局的分析[J]. 中国环保产业, 2014, (9): 41–45.)
- [3] LEE Jungbin, EOM Yongseok, KIM Junhan, *et al.* Regeneration of waste SCR catalyst by air lift loop reactor[J]. Journal of Central South University, 2013, 20(5): 1314–1318.
- [4] Zeng Rui. Reclamation and recycling of SCR waste catalyzer[J]. China Environmental Protection Industry, 2013, (2): 39–42.
(曾瑞. 浅谈SCR废催化剂的回收再利用[J]. 中国环保产业, 2013, (2): 39–42.)
- [5] Zhang Bingbing, Yu Dandan, Wang Fang, *et al.* Technology of vanadium recovery from deactivated denitration catalyst[J]. Henan Science, 2016, 34(6): 866.
(张兵兵, 于丹丹, 王芳, 等. 废脱硝催化剂中五氧化二钒回收工艺研究[J]. 河南科学, 2016, 34(6): 866.)
- [6] Zheng Yilin, Dai Shijin, Zhao Youcai, *et al.* Selective leaching of vanadium and tungsten from spent SCR catalyst using organic acids[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2020, 40(2): 162–168.
(郑怡琳, 戴世金, 赵由才, 等. 废SCR催化剂中钒和钨的有机酸浸出[J]. 化工环保, 2020, 40(2): 162–168.)
- [7] 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.)
- [8] Liu Zilin, Wang Baodong, Ma Ruixin, *et al.* 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.
(刘子林, 王宝冬, 马瑞新, 等. 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.)
- [9] Zhou Kai, Lu Bin, Wang Sheng, *et al.* Research on recovery process of Ti, V and W in waste SCR denitration catalyst[J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2019, 35(4): 8–13.
(周凯, 陆斌, 王圣, 等. 废弃SCR脱硝催化剂中Ti、V、W元素回收工艺研究[J]. 电力科技与环保, 2019, 35(4): 8–13.)
- [10] Li Xiaowen. Recovery of tungsten and vanadium from waste SCR catalyst by high pressure alkaline leaching[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2019.
(李小文. 废SCR催化剂高压碱浸回收钨钒的工艺研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2019.)
- [11] Chen Yang, Jin Ke, Chen Jiayu, *et al.* Leaching of V and W from spent SCR catalyst-effect of agitation on leaching rates[J]. Journal of Functional Materials, 2020, 51(3): 3001–3006.
(陈洋, 金科, 陈嘉宇, 等. 废脱硝催化剂钒、钨的浸出-搅拌对浸出率的影响[J]. 功能材料, 2020, 51(3): 3001–3006.)
- [12] Tang Dingling, Song Hao, Liu Dingding, *et al.* Study on leaching kinetics of extracting vanadium and tungsten by sodium hydroxide from spent SCR catalyst[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(2): 1093–1100.
(唐丁玲, 宋浩, 刘丁丁, 等. 废弃脱硝催化剂碱浸提取钒和钨的浸出动力学研究[J]. 环境工程学报, 2017, 11(2): 1093–1100.)
- [13] Zhang Chen, Liu Jianhua, Yang Xiaobo, *et al.* Ultrasound assisted enhancement in vanadium and tungsten leaching from waste SCR catalyst[J]. Functional Materials, 2015, 46(20): 20063–20067.
(张琛, 刘建华, 杨晓博, 等. 超声强化废SCR催化剂浸出V和W的研究[J]. 功能材料, 2015, 46(20): 20063–20067.)
- [14] Li Wenjun, Xu Tengfei, Liu Xuesong, *et al.* Effect comparison of microwave heating and muffle heating on treatment of spent SCR catalyst[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2017, 37(5): 572–575.
(李文军, 许腾飞, 刘雪松, 等. 微波焙烧法与马弗炉焙烧法处理废脱硝催化剂的效果比较[J]. 化工环保, 2017, 37(5): 572–575.)
- [15] Chen Guangyu, Kang Jialong, Liu Junjie, *et al.* Study on direct alloying of waste SCR catalysts[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2018, 39(6): 99–102.
(陈广玉, 康嘉龙, 刘俊杰, 等. 废弃脱硝催化剂直接合金化研究[J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(6): 99–102.)
- [16] Piao Rongxun, Ma Lan, Yang Shaoli, *et al.* Experimental study on preparation of Cr-containing Ti-Al based alloys by aluminothermic reduction-remelting of waste SCR Ti-based denitration catalyst[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2019, 40(2): 79–86.
(朴荣勋, 马兰, 杨绍利, 等. 废SCR钛基脱硝催化剂铝热还原重熔制备含铬钛铝基合金的试验研究[J]. 钢铁钒钛, 2019, 40(2): 79–86.)