

废脱硝催化剂加盐焙烧-酸浸提钛的 浸出动力学研究

王路平¹, 梅光军^{1*}, 吴敏¹, 袁勤智¹, 于明明²

(1. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070; 2. 江西理工大学资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000)

摘要: 采用加盐焙烧-酸浸法回收废脱硝催化剂中的钛, 利用液-固多相反应的核收缩模型研究硫酸浸钛的浸出动力学, 考察了硫酸浓度和酸浸温度对钛浸出反应速率的影响。结果表明, 在温度低于 60 °C 或硫酸质量分数小于 45% 时, 浸出受化学反应和固膜扩散混合控制; 升温和提高硫酸浓度浸出过程则转变为化学反应控制。低温受混合控制时的表观活化能为 30.23 kJ/mol, 升温后受化学反应控制时的表观活化能为 92.92 kJ/mol, 表观反应级数为 4.932。提高反应温度和硫酸浓度均能加快钛的浸出速率, 提高钛的浸出率。

关键词: 废脱硝催化剂; 提钛; 加盐焙烧-酸浸; 浸出; 动力学

中图分类号: TF823.X756

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)03-0009-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.03.002

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者
聊科研

Study on leaching kinetics of titanium from waste denitrification catalyst with salt roasting-acid leaching

Wang Luping¹, Mei Guangjun^{1*}, Wu Min¹, Yuan Qinzh¹, Yu Mingming²

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China; 2. School of Resources and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: Titanium from waste denitrification catalyst was recovered by salt roasting-acid leaching method. The leaching kinetics of titanium in sulfuric acid was studied by nuclear shrinkage model of liquid-solid multiphase reaction. The effects of sulfuric acid concentration and acid leaching temperature on the leaching rate of titanium were investigated. The results show that when the temperature is lower than 60 °C or the mass fraction of sulfuric acid is less than 45%, the leaching process is controlled by chemical reaction and solid film diffusion. The leaching process of heating up and increasing sulfuric acid concentration is controlled only by chemical reaction. The apparent activation energy is 30.23 kJ/mol under mixed control at low temperature, and 92.92 kJ/mol under chemical control at high temperature, and the apparent reaction order is 4.932. Increasing the reaction temperature and sulfuric acid concentration can accelerate the leaching rate of titanium and improve the leaching rate of titanium.

Key words: spent denitrification catalyst, titanium recovery, salt roasting-acid leaching, leaching, kinetics

收稿日期: 2022-03-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(编号: 51904121)。

作者简介: 王路平(1996—), 男, 江西抚州人, 硕士研究生, 主要从事废脱硝催化剂回收方面研究, E-mail: 942505496@qq.com; *通讯作者: 梅光军(1969—), 男, 湖南常德人, 教授, 博士生导师, 主要从事矿物加工工程方面的研究, E-mail: mgj8343@sina.com。

0 引言

氮氧化物会导致酸雨、臭氧层空洞等各种环境问题^[1],而我国火电厂发电过程中会产生大量的氮氧化物^[2],随着国家环保政策的推进,烟气脱硝技术被广泛应用^[3]。脱硝催化剂是烟气脱硝技术的关键部分,在长期的烟气处理后,催化剂会中毒失活,使用寿命通常为 3~5 年^[4],随着更换期的到来,废脱硝催化剂的年产量将达到 4 万 t 以上^[5]。多数废催化剂被填埋处理,而 2014 年环保部将废脱硝催化剂(钒钛系)纳入危险废物^[6],按危险废物直接填埋将大大提高企业经济负担,并且废脱硝催化剂本身含有宝贵的钛资源,因此,对废催化剂中的钛资源进行回收,将危废变为固废,实现环保与经济效益的双收,具有重要的现实意义。

目前市面上的脱硝催化剂基本是以 TiO_2 为载体,典型的脱硝催化剂含 80%~90% TiO_2 , 1%~3% V_2O_5 , <10% WO_3 , 对其回收的主要方式包括酸浸法、碱浸法以及钠化焙烧法。酸浸法和碱浸法都是通过浸出钒钨实现和钛的分离,然后进行钒钨的回收,浸渣则为二氧化钛或含部分钛酸钠的二氧化钛,通过酸洗再焙烧得到二氧化钛。而钠化焙烧法则是在加入钠化剂焙烧后水浸分离钒钨,浸渣通过酸洗再焙烧得到二氧化钛^[7]。而某企业废脱硝催化剂(本研究的原料)氧化铝和二氧化硅含量在 90% 以上, TiO_2 含量很低,尚无对此类废脱硝催化剂回收的研究,然而企业出于成本考虑,回收愿望迫切。笔者参照其他废催化剂处理方法,在实验室开展了相关探索试验。通过加盐焙烧后水浸得到钒浸出液,浸渣再酸浸得到钛浸出液,然后分别对钒浸出液进行除杂沉钒回收,钛浸出液通过水解回收钛,钒钛提取率都达到 90% 以上。在前期工作基础上,此处重点研究了酸浸过程中钛的浸出动力学,从酸浸温度、硫酸浓度两方面研究其在浸出过程中的控制作用,用来更深入了解酸浸过程中反应速率的控制因素,为此类废脱硝催化剂中钛的回收提供技术参考。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验原料为某企业废脱硝催化剂,经破碎、水洗、烘干后磨至粉状待用。通过 X 射线荧光光谱分析得出其化学成分,如表 1 所示。

表 1 废催化剂主要氧化物成分
Table 1 Main oxide composition of spent catalyst %

V_2O_5	TiO_2	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	CaO
1.149	2.752	45.382	45.741	0.141	0.165

1.2 试验方法

通过文献调研,参照其他废催化剂处理方法,制定了以下具体回收方案:将废催化剂加盐焙烧后,焙烧熟料水洗后烘干进行酸浸。为确保浸出过程中硫酸浓度不变,采用较大的液固比 16:1,将硫酸定量加入烧杯中,置于恒温磁力加热搅拌器加热升至设定温度,加入一定量焙烧熟料,定速搅拌,用保鲜膜密封烧杯保证恒定液固比,反应过程中定时取样,分析钛的浸出率,浸出率利用式(1)计算。

$$\eta = \frac{\text{酸浸体积} \times \text{取样液钛浓度}}{\text{原样质量} \times \text{原样钛含量}} \times 100\% \quad (1)$$

式中,取样液钛浓度采用 icp 进行测定, mg/mL; 酸浸体积, mL; 原样质量, g; 原样钛含量, mg/g。

探究硫酸浓度影响时,选择硫酸质量分数分别为 30%、45%、60%,浸出温度 80℃;探究酸浸温度影响时,选择浸出温度分别为 30、40、60、80℃,硫酸质量分数为 60%。液固比均为 16:1,定时取样,检测钛的浸出率。

1.3 浸出动力学分析

废脱硝催化剂焙烧熟料的硫酸浸出是液-固多相反应,反应先在颗粒表面发生,随着反应进行逐渐向颗粒中心收缩,未反应核变小,因此钛的酸浸过程可认为符合未反应核收缩模型^[8]。核缩模型的浸出过程受液相传质、固膜扩散、表观化学反应三者中最慢环节控制或受混合控制,而在高速搅拌下,可以忽略液相传质的影响,因此浸出反应速率受固膜扩散控制、化学反应控制或两者混合控制^[9]。

受化学反应、固膜扩散、两者混合控制的反应方程分别如下^[10]:

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = k_1 t \quad (2)$$

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = k_2 t \quad (3)$$

$$\frac{\ln(1 - \alpha)}{3} - 1 + (1 - \alpha)^{-\frac{1}{3}} = k_3 t \quad (4)$$

式中, α 为浸出率, %; k_1 为化学反应速率常数; k_2 为扩散速率常数; k_3 为混合速率常数; t 为反应时间, min。

阿伦尼乌斯公式给出了反应速率常数和温度两

者之间的关系,公式为:

$$k = A \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right] \quad (5)$$

式中, k 为反应速率常数; A 为指前因子; E_a 为表观活化能, J/mol; R 为理想气体常数, J/(mol·K); T 为绝对温度, K。

将阿伦尼乌斯公式经过推导可得到:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} \quad (6)$$

因此, 以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 拟合直线的斜率 $k' = -E_a/R$, 从而可求出表观活化能 E_a 。

2 结果与讨论

2.1 硫酸浓度对反应速率的影响

不同硫酸浓度下钛浸出率与时间关系见图1。

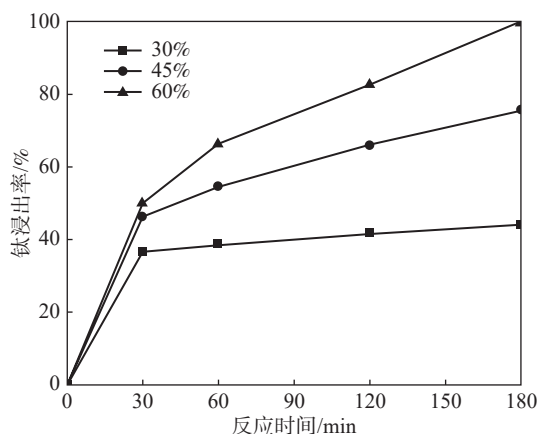


图1 硫酸浓度对钛浸出率的影响

Fig. 1 Influence of sulfuric acid concentration on leaching rate of titanium

由图1可知, 在硫酸浓度较低时, 钛浸出率也较低, 且在短时间内浸出率基本达到稳定, 硫酸质量分数30%时, 30 min 浸出率就达到36.76%。而到了180 min, 浸出率也只有43.88%, 仅提高7.12个百分点。而随着硫酸浓度的增大, 钛浸出率显著提高, 在硫酸质量分数分别为45%和60%时, 30 min 浸出率分别为46.25%和50.05%, 180 min 浸出率则分别为75.53%和99.41%, 分别提高了29.28个百分点和49.36个百分点。

硫酸浓度提高, 意味着浸出剂与废催化剂颗粒的碰撞概率增大, 反应更容易发生, 速率更快, 图1中45%和60%质量分数的硫酸浸出在相同时间钛浸出率都更高, 且浓度越高, 增速越大, 与之符合。而30%质量分数硫酸浸出钛浸出率很快稳定且较

低, 可能是因为随着反应进行, 硫酸被消耗, 导致浸出剂不足。综合考虑, 硫酸质量分数选择60%, 此时180 min 钛浸出率为99.41%。

2.2 酸浸温度对反应速率的影响

不同酸浸温度下钛浸出率与时间关系见图2。

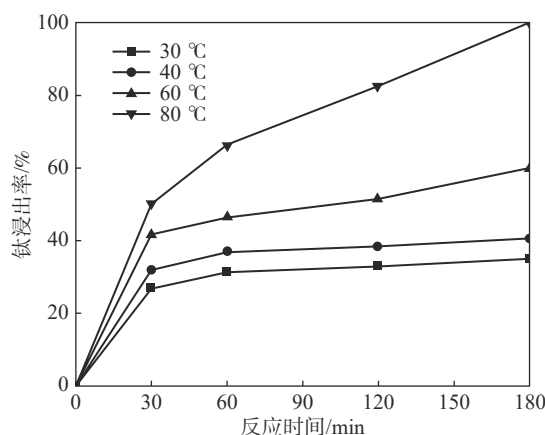


图2 浸出温度对钛浸出率的影响

Fig. 2 Effect of leaching temperature on leaching rate of titanium

由图2可知, 在反应初期, 温度越高, 浸出率越高, 速率越快; 而随着反应的进一步进行, 低温时浸出率很快稳定, 保持在一个较低水平, 而更高温度时反应速率仍然较大, 浸出率迅速提高。

相同时间内, 钛浸出率随着温度升高而提高, 反应30 min, 30 °C 钛浸出率为26.95%, 而80 °C 浸出率为50.05%, 提高了23.1个百分点。温度升高, 溶液中离子移动速度提高, 浸出剂扩散加剧, 加快了反应速率。而随着反应继续进行, 颗粒外层附着的生成物形成阻碍, 低温时扩散力与阻力很快平衡, 导致浸出率很快平稳; 而更高温度时扩散力更大, 浸出速率仍然较高, 因此浸出率随时间增加进一步提高。综合考虑, 浸出温度选择80 °C。

2.3 浸出动力学分析

将不同硫酸浓度的钛浸出率变化数据分别带入式(2)~(4)中进行线性拟合, 结果如图3所示。由图3可知, 硫酸质量分数为30%时, $\frac{\ln(1-\alpha)}{3} - 1 + (1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}$ 与 t 有良好的线性关系, 而硫酸质量分数为45%和60%时, $1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}}$ 与 t 有较好的线性关系, 这说明硫酸质量分数为30%时, 酸浸过程主要受化学反应和固膜扩散两者混合控制, 而在浓度提高到45%以上后, 则转变为受化学反应控制。

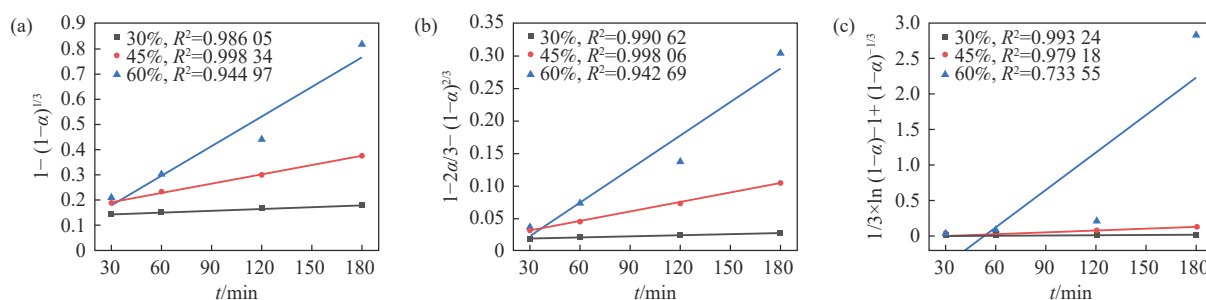


图3 不同硫酸浓度浸出率与时间的关系

Fig. 3 Relationship between leaching rate and time at different sulfuric acid concentrations

由浸出动力学可知,受外扩散控制时,提高浸出剂浓度能迅速提高浸出速度;而受化学反应控制时,增大浸出剂浓度也能提高反应速率。在低浓度时,外扩散速率和化学反应速率两者同时制约了浸出速率,所以浸出率较低,此时浸出过程受混合控制;而随着浓度增大,外扩散速率迅速增大,不再成为制约,化学反应速率也进一步提高,浸出速率从而提高,浸

出过程转变为化学反应控制;随着浓度继续增大,化学反应速率继续提高,浸出速率继续增大,这与图1的数据结果吻合,进一步说明低浓度时酸浸反应过程受固膜扩散(外扩散)和化学反应混合控制,而随着浓度增大转变为化学反应控制。

将不同温度的钛浸出率变化数据分别带入式(2)~(4)中进行线性拟合,结果如图4所示。

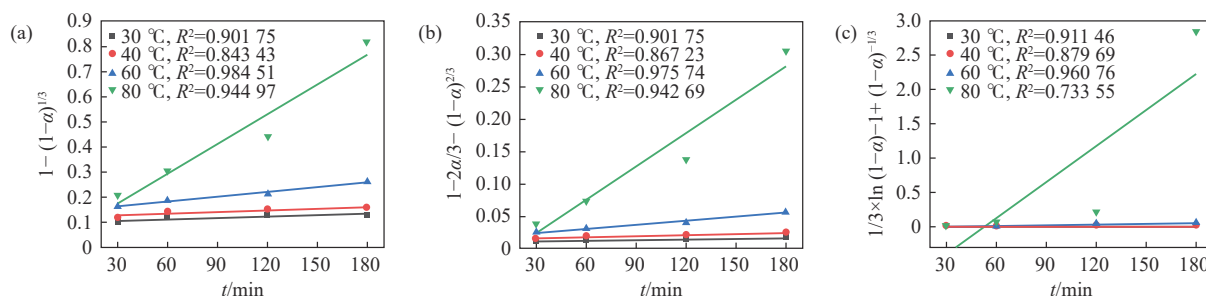


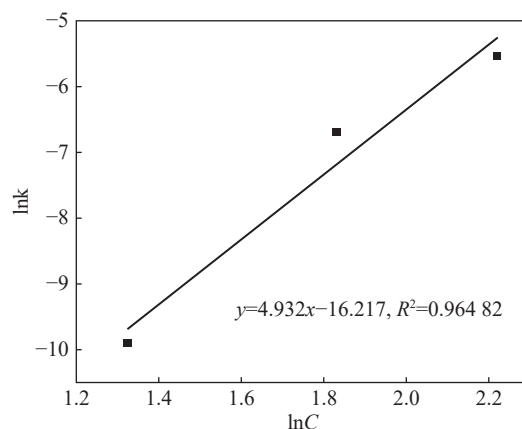
图4 不同温度浸出率与时间的关系

Fig. 4 Relationship between leaching rate and time at different temperatures

由图4可知,在30 °C和40 °C时, $\frac{\ln(1-\alpha)}{3} - 1 + (1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}$ 与 t 有较好的线性关系,而浸出温度为60 °C和80 °C时, $1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}$ 与 t 有较好的线性关系,这说明在浸出温度较低时,酸浸过程主要受化学反应和固膜扩散两者混合控制,而在浸出温度较高时,则转变为化学反应控制。

由浸出动力学可知,受固膜扩散或化学反应控制时,升温都能提高浸出速率。较低温时,扩散速率和化学反应速率共同制约了浸出速率,此时酸浸过程受两者混合控制,浸出率低;随着温度升高,扩散速率和化学反应速率都提高,扩散速率不再成为反应速率的制约,酸浸过程转变为化学反应控制,升温使得浸出速率进一步提高,这与图2的数据结果吻合,进一步说明低温时酸浸过程受混合控制,较高温时则转为化学反应控制。

将不同硫酸浓度 C 的反应速率常数 k 以 $\ln k$ 对 $\ln C$ 作图,拟合直线斜率即为表观反应级数 n ,由图5可知,酸浸过程的表观反应级数为4.932。

图5 $\ln k$ 与 $\ln C$ 的关系Fig. 5 Relationship between $\ln k$ and $\ln C$

利用式(6),分别代入 30、40 °C 时和 60、80 °C 时的 $\ln k$ 和 $1/T$ 数据,分别求得 30、40 °C 时的浸出过程表观活化能为 30.23 kJ/mol, 60、80 °C 时的浸出过程表观活化能为 92.92 kJ/mol。由浸出动力学可知,混合控制的表观活化能在 12~41.8 kJ/mol, 化学反应控制的表观活化能应大于 41.8 kJ/mol,这与计算结果吻合,进一步说明 30、40 °C 时酸浸过程为混合控制, 60、80 °C 时则为化学反应控制。

3 结论

通过对废脱硝催化剂加盐焙烧后酸浸时钛的浸出过程的动力学研究,可得到以下结论:

1)对于试验所用的废脱硝催化剂,加盐焙烧后硫酸浸出钛的过程符合未反应核缩模型。在硫酸质

量分数为 30% 时,浸出过程受混合控制,硫酸质量分数提高到 45% 以上后,浸出过程受化学反应控制,表观反应级数为 4.932。

2)硫酸质量分数为 60% 时,较低温时浸出过程受混合控制,温度提升后受化学反应控制。受混合控制时,其表观活化能为 30.23 kJ/mol, 受化学反应控制时,其表观活化能为 92.92 kJ/mol。

3)硫酸浓度和浸出温度对反应速率有很大影响。在硫酸质量分数 60%, 浸出温度 80 °C 时,钛浸出率可达 99% 以上,而在硫酸质量分数为 30% 时和在温度为 30 °C 时,钛浸出率仅分别为 43.88% 和 34.97%。动力学研究表明,提高温度和提高硫酸浓度,都能大大提高钛浸出率。

参考文献

- [1] Wang Xiuwen, Li Lulu, Sun Jingfang, *et al.* Analysis of NO_x emission and control in China and research progress in denitration catalysts[J]. *Industrial Catalysis*, 2019, 27(2): 1-23.
(王修文, 李露露, 孙敬方, 等. 我国氮氧化物排放控制及脱硝催化剂研究进展[J]. *工业催化*, 2019, 27(2): 1-23.)
- [2] Wang Qiubao, Liu Zhiyuan. Influence of thermal power plant on atmosphere and its prevention[J]. *Electronic Test*, 2016, (23): 163-165.
(王秋堡, 刘知远. 火力发电厂对大气的影响与防治[J]. *电子测试*, 2016, (23): 163-165.)
- [3] Wang Chunlan, Song Hao, Han Dongqin. Development and application of SCR catalyst regeneration technology for denitrification[J]. *China's Environmental Protection Industry*, 2014, (4): 22-25.
(王春兰, 宋浩, 韩东琴. SCR脱硝催化剂再生技术的发展及应用[J]. *中国环保产业*, 2014, (4): 22-25.)
- [4] Huang Jiehui, Wu Junfeng, Ren Xiaoming, *et al.* Recycling and environmental management of spent SCR denitrification catalyst[J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 28(6): 74-77.
(黄洁慧, 吴俊峰, 任晓鸣, 等. 废SCR脱硝催化剂的再生回收及环境管理[J]. *环境科技*, 2015, 28(6): 74-77.)
- [5] Guo Lixin, Lu Yihai, Han Zhongge. Discussion on deactivation mechanism and regeneration technology of SCR denitrification catalyst in thermal power plant[J]. *Resource Conservation and Environmental Protection*, 2016, (8): 19-20.
(郭力欣, 陆义海, 韩忠阁. 火电厂SCR脱硝催化剂失活机理与再生技术探讨[J]. *资源节约与环保*, 2016, (8): 19-20.)
- [6] Cao Limei, Wang Qing, Zhang Wei, *et al.* Analysis and environmental management of SCR catalyst for typical coal-fired power plant waste[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2018, 15(2): 45-51.
(曹礼梅, 王青, 张巍, 等. 典型燃煤电厂废SCR催化剂解析及环境管理思考[J]. *装备环境工程*, 2018, 15(2): 45-51.)
- [7] Zhang Tao, Chen Xiaoli, Sun Chao, *et al.* Research progress on valuable metal recovery and reuse of waste vanadium titanium SCR catalyst[J]. *Modern Chemical Industry*, 2021, 41(S1): 67-72, 77.
(张涛, 陈晓利, 孙超, 等. 废钒钛系SCR催化剂有价金属回收与再利用研究进展[J]. *现代化工*, 2021, 41(S1): 67-72, 77.)
- [8] Gao ZhaoWei, Cao Chengchao, Li Yaoshan, *et al.* Research on acid leaching kinetics of high calcium low grade copper ore[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2021, 41(6): 170-173.
(高昭伟, 曹成超, 李耀山, 等. 高钙型低品位铜矿酸性浸出动力学研究[J]. *矿冶工程*, 2021, 41(6): 170-173.)
- [9] Yang Lijiao, Chen Nanchun, Zhong Xiaping, *et al.* Kinetic analysis of lead leaching from lead slag in nacl-hcl system[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(6): 1705-1712.
(杨利姣, 陈南春, 钟夏平, 等. NaCl-HCl体系浸出铅渣中铅的动力学分析[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(6): 1705-1712.)
- [10] Jiang Yan, Sun Lida, Li Zijing, *et al.* Study on leaching kinetics of zinc from blast furnace dust[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2015, 47(1): 53-55.
(姜艳, 孙丽达, 李自静, 等. 高炉烟尘中锌的浸出动力学研究[J]. *无机盐工业*, 2015, 47(1): 53-55.)