

# 从废弃脱硝催化剂进行钛分离中 酸解率影响因素研究

吴涛\*, 刘显彬, 席文昌

(国家电投集团远达环保催化剂有限公司, 重庆 401336)

**摘要:**采用硫酸法对废弃脱硝催化剂进行钛提取,对影响酸解率的因素进行了系统研究,确定了适宜工艺的参数。实验结果表明,影响酸解率的主要因素有物料细度、酸质量分数、酸与矿(废催化剂)质量分数比、反应时间和反应温度。在物料细度为325目、酸质量分数为95%、酸矿比为1.5:1~1.6:1、反应时间为8h和反应温度为190℃下,酸解率可达85%,并可制备得到质量浓度为180g/L左右的钛液,再经水解工序后获得关键指标可达商品指标水平的偏钛酸回收产品。

**关键词:**废弃SCR脱硝催化剂;酸解;水解;偏钛酸

中图分类号:TQ134.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)01-0115-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.01.026

## Study on influence factors of acidolysis ratio in separating titanium from exhausted SCR denitration catalysts

WU Tao\*, LIU Xian-bin, XI Wen-chang

(Yuanda Environmental Protection Catalyst Co., Ltd., State Power Investment Corporation, Chongqing 401336, China)

**Abstract:** Titanium is extracted from the disused SCR denitration catalysts by sulfuric acid hydrolysis process. The factors that influence the acidolysis ratio of titanium extraction are studied systematically and the suitable parameters are confirmed. The experimental results show that the main factors affecting the acidolysis ratio includes the fineness of disused catalyst, acid concentration, the ratio of acid to disused catalyst, reaction time and reaction temperature. When the material fineness is 325 mesh, the acid concentration is 95%, the ratio of acid to disused catalyst is 1.5:1-1.6:1, reaction time is 8 h and reaction temperature is 190°C, the ratio of the acidolysis can reach 85% and the concentration of obtained titanium solution can reach about 180 g·L<sup>-1</sup>. Meta titanic acid can be generated after hydrolysis of the obtained titanium solution, and can meet the requirement of commodity grade indexes.

**Key words:** disused SCR denitration catalyst; acidolysis; hydrolysis; meta titanic acid

火电厂大气污染物新排放标准实施后,约有90%的燃煤电厂进行了SCR脱硝系统的安装,据统计,截止2015年底,火电装机容量达到9.9亿kW,按照SCR催化剂的安装使用模式,预计2018年将产生SCR废催化剂3.8万t/a<sup>[1]</sup>。

废弃SCR脱硝催化剂中TiO<sub>2</sub>的质量分数约占80%,若采用填满方式处置会导致大量有价值元素Ti的损失<sup>[2]</sup>,由于废弃SCR脱硝催化剂在电厂运行过程中会吸附有毒As、Hg等元素,对土壤及水体将会造成不同程度的污染。在2014年,国家将废弃SCR脱硝催化剂纳入危险废物,在《国家危险废物名录》中归类为“HW50其他废物”,同年,在“关于发布《废烟气脱硝催化剂危险废物经营许可证审查指南》的公告”中,鼓励企业研发和采用高效洁净的再生工艺对SCR废催化剂进行回收再利用。

目前从废弃SCR催化剂中回收Ti的方法主要包括钠化煅烧法和高温高压碱浸法<sup>[3-9]</sup>,通过这些回收工艺可以使Ti与W、V分离。Ti以钛酸钠固体

形式存在,经过酸洗、煅烧工序最终得到TiO<sub>2</sub>粉体,由于简单酸洗无法使钛酸钠高效转化成钛酸,所以最终得到的TiO<sub>2</sub>粉体中含有大量Na杂质,纯度较低,在90%左右,无法达到商业应用标准<sup>[10]</sup>。

因此,笔者采用硫酸法对从废弃SCR脱硝催化剂中分离中间产物钛酸钠进行钛提取,并对影响酸解率的因素进行了系统研究,尽可能提高废弃脱硝催化剂中钛的收率。通过水解和煅烧回收得到的Ti产品基本达到商业应用标准,也为废弃脱硝催化剂中钛的回收处置提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验主要原材料

某电厂废弃SCR脱硝催化剂(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>)、碳酸钠(AR)、浓硫酸(AR)。

### 1.2 钛酸钠制备

钛酸钠中间分离样品制备工艺参照文献<sup>[11]</sup>中所述的方法进行。

收稿日期:2017-07-08

基金项目:中国电力投资集团公司重点项目(2016-010-YD-KJ-X)

作者简介:吴涛(1984-),男,硕士,工程师,主要从事废弃脱硝催化剂资源化利用研究,通讯联系人,wutao845233@163.com。

### 1.3 酸解实验

将一定浓度的硫酸倒入反应釜中,搅拌下加入一定量的钛酸钠,均化 30 min 后开始加热,到设定反应温度后,恒温一定时间,反应结束,降温至 40~60℃,加水浸出,过滤。根据酸解前后物料中钛含量计算酸解率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸解

#### 2.1.1 细度对酸解率的影响

物料细度对酸解率的影响如图 1 所示。由图 1 可以看出,随着物料粒度越细,酸解率先提高后趋于平缓,在 325 目时,酸解率达到最高。酸解反应属于液固两相反应,物料粒度粗,反应接触面小;物料粒度细,反应接触面大,反应速率过快,容易抱团结块,这 2 种情况均不利于反应进行,实验结果表明,物料粒度以 325 目为宜。

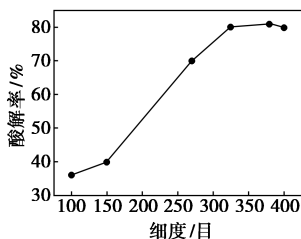
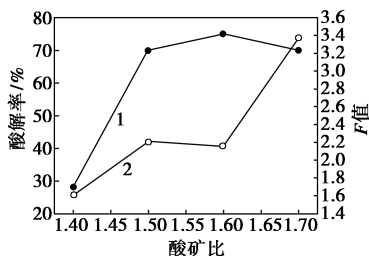


图 1 物料细度对酸解率的影响

#### 2.1.2 酸矿比对酸解率的影响

酸矿比对酸解率的影响如图 2 所示。



1—酸解率;2—F 值

图 2 酸矿比对酸解率的影响

从图 2 中可以看出,随着酸矿比的增大酸解率先升高后有所下降;酸解得到的钛液 F 值则随着酸矿比的增大而增大,一般而言,钛液的 F 值越低则钛液的稳定性越差,容易出现早期水解现象;钛液的 F 值越高虽然可以使钛液的稳定性提高,但会造成后期水解困难,导致水解率偏低,影响偏钛酸粒径分布<sup>[12]</sup>,并且在酸解工序中存在酸浪费的问题。实验结果表明,酸矿比以 1.5:1~1.6:1 为宜。

#### 2.1.3 反应酸质量分数对酸解率的影响

反应酸质量分数对酸解率的影响如图 3 所示。

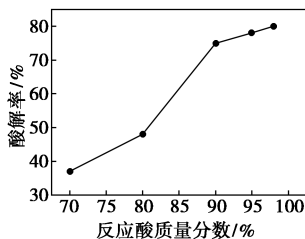


图 3 反应酸质量分数对酸解率的影响

从图 3 中可以看出,酸解率随着反应酸质量分数的增大而提高,酸质量分数在 90% 时有明显的提高,后再增加酸质量分数,其酸解率提高幅度减小。这是由于硫酸质量分数增加后,硫酸与 TiO<sub>2</sub> 之间的接触机会多,提供了更好的反应动力学条件<sup>[13]</sup>。实验结果表明,反应酸质量分数选择 95% 比较合适。

#### 2.1.4 反应时间对酸解率的影响

反应时间对酸解率的影响如图 4 所示。

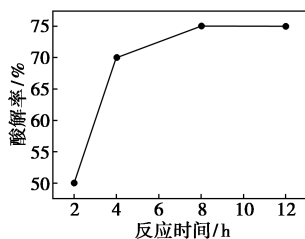


图 4 反应时间对酸解率的影响

由图 4 可以看出,随着反应时间的延长,其酸解率先升高后趋于平缓,当反应时间达到 8 h 后,再延长反应时间,酸解率没有变化。这是由于随着反应时间延长,酸与 TiO<sub>2</sub> 的反应逐渐达到动力学平衡,再增加反应时间对提高酸解率的作用不显著。综合考虑,反应时间以 8 h 为宜。

#### 2.1.5 反应温度对酸解率的影响

反应温度对酸解率的影响如图 5 所示。

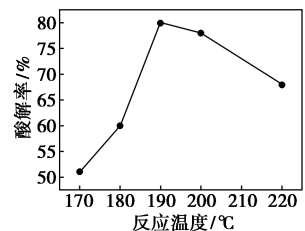


图 5 反应温度对酸解率的影响

从图 5 中可以看出,随着反应温度的升高,酸解率逐渐提高,当反应温度达到 190℃ 后,酸解率有所降低,当反应温度到达 220℃ 时,酸解率降低明显。这是因为钛酸钠中铁质量分数降低,无法由自身体

系放热反应释放的热量维持酸解所需要的酸解温度,需要外部提供热源,但持续地高温加热会导致酸的挥发损失,从而降低了酸解率。综合考虑,反应温度以 190℃ 为宜。

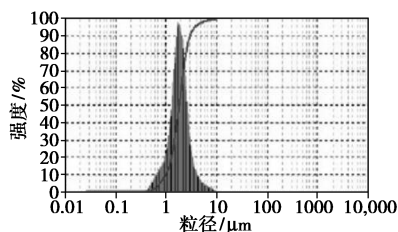
## 2.2 水解

按照单因素实验确定的最优参数进行酸解,后在 50~60℃ 下酸解固相物,按浸出质量浓度 180 g/L 浸出 2 h,过滤得到钛液,钛液质量浓度为 180.84 g/L 及  $F$  值为 2.09。

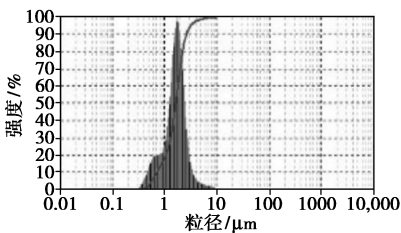
水解采用均匀沉淀法,将一定量钛液加入烧瓶中,再加入沉淀剂,升温回流,当体系变灰时,计时回流 1 h,后补加去离子水至体系  $\text{TiO}_2$  质量浓度为 160 g/L,再回流 1 h,反应结束,冷却,过滤,洗涤,得到偏钛酸,其粒径和比表面积与商品偏钛酸(脱硝钛白粉制备原材料)的对比情况如表 1 和图 6 所示。

表 1 偏钛酸指标对比

样品	粒径( $D_{50}$ )/ $\mu\text{m}$	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
实验偏钛酸	1.832	239.43
商品偏钛酸	1.756	240.01



(a) 商品偏钛酸



(b) 实验偏钛酸

图 6 粒径分布对比

偏钛酸回收产品经公司自主脱硝钛白粉制备工艺,磨制得到淡黄色  $\text{TiO}_2$  粉体,其相关指标如表 2 所示。

表 2  $\text{TiO}_2$  粉体主要指标

$\text{TiO}_2$ 粉体指标	数值	$\text{TiO}_2$ 粉体指标	数值
比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	86.52	$w(\text{SiO}_2)/\%$	0.041
$w(\text{TiO}_2)/\%$	96.250	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	0.015
$w(\text{Na}_2\text{O})/\%$	0.006	$w(\text{WO}_3)/\%$	0.665
$w(\text{K}_2\text{O})/\%$	0.009	$w(\text{V}_2\text{O}_5)/\%$	0.175
$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\%$	0.047	$w(\text{CaO})/\%$	0.118

综上所述,从废弃脱硝催化剂中提取的 Ti 产品即偏钛酸在粒径及比表面积关键指标上已经达到商品偏钛酸指标水平,再经除杂工艺,偏钛酸回收产品基本可以作为原材料回用于脱硝催化剂制造中。

## 3 结论

对废弃脱硝催化剂钛提取中酸解工序进行了系统影响因素研究,成功将废弃脱硝催化剂中的 Ti 进行资源回收,解决了因填埋造成有价元素 Ti 的浪费问题。

(1) 利用硫酸法对废弃脱硝催化剂进行钛提取在技术上完全可行。

(2) 酸解的适宜工艺参数为物料细度为 325 目,酸矿比为 1.5:1~1.6:1,反应酸质量分数为 95%,反应时间为 8 h,反应温度为 190℃。最高酸解率可达 85%。

酸解后的固相物经浸出、水解工序可制备得到偏钛酸回收产品,且可回用于脱硝催化剂制备产业链中,为废弃脱硝催化剂中钛的回收处置提供参考。

## 参考文献

- [1] 余岳溪,廖永进,李娟,等.废弃 SCR 脱硝催化剂无害化处理的研究进展[J].环境工程,2016,34(6):136-139.
- [2] Lee Jung-bin, Eom Yong-seok, Kim Jun-han, et al. Regeneration of waste SCR catalyst by air lift loop reactor[J]. Journal of Central South University, 2013, (5): 182-186.
- [3] 李守信,索平,王亦亲,等.从 SCR 脱硝催化剂中回收三氧化钨和偏钒酸铵的方法:中国,201210035019.0[P].2012-02-16.
- [4] 汪德志,吴刚,肖雨亭,等.从选择性催化还原脱硝催化剂中回收钨组分的方法:中国,201310063440.7[P].2013-02-28.
- [5] 朱跃,何胜,张扬.从废烟气脱硝催化剂中回收金属氧化物的方法:中国,201010254247.8[P].2010-12-22.
- [6] 曾瑞.含钨、钒、钛的蜂窝式 SCR 废催化剂的回收工艺:中国,201210460099.4[P].2012-11-15.
- [7] 霍怡廷,常志东,董彬,等.一种 SCR 废烟气脱硝催化剂的回收方法:中国,201310467454.5[P].2013-10-09.
- [8] 刘清雅,刘振宇,李启超,等.一种从废弃钒钨钛基催化剂中回收钒、钨和钛的方法:中国,201310404776.5[P].2013-09-09.
- [9] 陈颖敏,谢宗,王超凡.燃煤电厂废弃 SCR 催化剂回收二氧化钛的研究[J].中国电力,2016,49(6):151-156.
- [10] 陈晨,陆强,蔺卓玮,等.燃煤电厂废弃 SCR 脱硝催化剂元素回收研究进展[J].化工进展,2016,35(10):3306-3312.
- [11] 赵炜,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):2039-2042.
- [12] 韩艳芳,孙体昌,徐彦彦,等.钛渣熔盐反应制备  $\text{TiO}_2$  体系中水解制备偏钛酸过程研究[J].钢铁钒钛,2012,33(3):1-5.
- [13] 宋强,王家伟,徐本军.硫酸浸出赤泥富钛渣[J].有色金属(冶炼部分),2012,5:27-29. ■