



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101921916 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 28

(21) 申请号 201010254247. 8

(56) 对比文件

(22) 申请日 2010. 08. 16

JP S61153139 A, 1986. 07. 11, 全文.

JP 2001219065 A, 2001. 08. 14, 全文.

(73) 专利权人 华电电力科学研究院

地址 310030 浙江省杭州市西湖区西湖科技
经济园区西园一路 10 号

审查员 王梦嶝

(72) 发明人 朱跃 何胜 张扬

(74) 专利代理机构 杭州天欣专利事务所 33209

代理人 陈红

(51) Int. Cl.

C22B 7/00 (2006. 01)

C22B 34/12 (2006. 01)

C22B 34/34 (2006. 01)

C22B 34/36 (2006. 01)

C22B 34/22 (2006. 01)

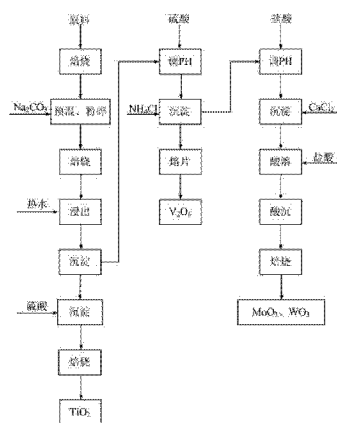
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

从废烟气脱硝催化剂中回收金属氧化物的方法

(57) 摘要

一种从废烟气脱硝催化剂中回收金属氧化物的方法, 废烟气脱硝催化剂破碎后进行高温预焙烧预处理后, 按比例加入 Na_2CO_3 并混合、粉碎, 进行高温焙烧。烧结块粉碎后投入热水中搅拌浸出。所得钛酸盐加入硫酸, 经过滤、水洗、焙烧, 可得到 TiO_2 。浸出后的滤液加硫酸调节 pH 值至 8.0 ~ 9.0, 再加入过量 NH_4Cl 沉钒。将过滤得到的 NH_4VO_3 经高温分解、制得 V_2O_5 成品。沉钒后的滤液加盐酸调节 pH 值至 4.5 ~ 5.0, 再加入 CaCl_2 沉钼、钨。过滤所得 CaMoO_4 和 CaWO_4 用盐酸处理再经焙烧即可得 MoO_3 与 WO_3 。本发明的方法, 工艺、设备简单, 具有回收效率高、产品技术指标好、处理能力大等优点。



1. 一种从废烟气脱硝催化剂中回收金属氧化物的方法,其特征在于:该方法包括以下步骤:

a、首先将废烟气脱硝催化剂进行物理破碎,在 650 °C 条件下进行高温焙烧,焙烧的时间为 2 ~ 4 小时;

b、在高温焙烧后的废烟气脱硝催化剂中加入 Na_2CO_3 ,混匀并粉碎至粒度 $\leq 200 \mu\text{m}$, Na_2CO_3 与废烟气脱硝催化剂中的 TiO_2 的摩尔比为 2:1 ~ 4:1,得到混合粉末;

c、将混合粉末在 650 ~ 700 °C 条件下高温焙烧,得到烧结块,焙烧的时间为 3 ~ 6 小时;

d、将烧结块粉碎,然后放入 80 ~ 90 °C 热水中,充分搅拌,进行浸泡,液固重量比为 5 ~ 10:1,然后沉淀过滤,得到沉淀的钛酸盐粗品和滤液,所述的浸泡时间为 1 ~ 3 小时;

e、将得到的钛酸盐粗品经酸洗、过滤、水洗、焙烧后即可得到 TiO_2 粉体,所述的硫酸浓度为体积比 5 ~ 10%;

f、将步骤 d 中得到的滤液加硫酸,调节 pH 值至 8.0 ~ 9.0 后,再加入 NH_4Cl , NH_4Cl 的用量为: $(\text{V}+\text{W}+\text{Mo}) : \text{NH}_4^+ = 1:2 \sim 1:4$ (摩尔比),沉淀后,过滤得到 NH_4VO_3 和二次滤液, NH_4VO_3 经洗涤后,投入制片炉中在 800 ~ 850 °C 条件下分解制得熔融的 V_2O_5 ,再制成片状即为 V_2O_5 成品;

g、将二次滤液加盐酸调节 pH 值至 4.5 ~ 5.0,再加入 CaCl_2 , CaCl_2 用量为 $(\text{Mo}+\text{W}) : \text{CaCl}_2 = 1:2 \sim 1:3$ (摩尔比),沉淀出 CaMoO_4 和 CaWO_4 ,再经过滤机过滤,所得滤饼在 40 ~ 50 °C 条件下用盐酸处理,再经酸沉、过滤机过滤可制得固体 H_2MoO_4 和 H_2WO_4 ,将固体 H_2MoO_4 和 H_2WO_4 焙烧即可得 MoO_3 与 WO_3 ,从而完成从废烟气脱硝催化剂中回收金属氧化物的生产工艺,所述的盐酸浓度为体积比 5 ~ 10%;

所述的粉碎在破碎机中进行,所述的混合在混料机中进行,所述的高温焙烧在回转窑或反应炉中进行。

从废烟气脱硝催化剂中回收金属氧化物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种从废烟气脱硝催化剂中回收金属氧化物的方法,属于有色金属回收技术领域。

背景技术

[0002] 选择性催化还原法(SCR)烟气脱硝技术因其具有脱硝率较高,价格较低廉,几乎不产生二次污染及受烟气成分局限性小等优点而成为燃煤烟气、烟道气以及其它废气中氮氧化物(NO_x)脱除的主流技术。目前,应用最广泛的 SCR 烟气脱硝催化剂为 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ (MoO_3)/ TiO_2 型整体式催化剂,该催化剂是以 TiO_2 为载体, V_2O_5 、 WO_3 及 MoO_3 为活性成分。一般地,烟气脱硝催化剂中 TiO_2 所占质量百分数为 85 ~ 90%, V_2O_5 所占质量百分数为 1 ~ 5%, WO_3 所占质量百分数为 5 ~ 10%, MoO_3 所占质量百分数为 0 ~ 5%。

[0003] 由于此类 SCR 催化剂的最佳活性温度在 350 ~ 400 °C,目前工业上一般将 SCR 脱硝系统置于省煤器与空气预热器之间。但这种工艺仍存在许多相应问题,包括:砷、碱金属(主要是 K、Na)等引起的催化剂中毒;催化剂的堵塞;高温引起的催化剂烧结、活性组分挥发;机械磨损。由于上述问题,目前工业应用的 SCR 烟气脱硝催化剂的使用寿命只有 3 ~ 4 年,逾期需要及时更换。失效的催化剂属于特种物品,倘若不加处置而随意堆置的话,会占用大量的土地资源,增加企业的成本,而且催化剂在使用过程当中所吸附的一些有毒、有害物质以及自身所含有的一些重金属元素会由于各种作用而进入到自然环境(特别是水体),给环境带来严重危害。因此,废烟气脱硝催化剂必须按照一定的规范和法规进行合理的处置。

[0004] 在美国等发达国家,一些用户自己负责保管失效的烟气脱硝催化剂,定期到获得许可的危险废物填埋处理厂进行处理。但废烟气脱硝催化剂中所含有的各种有价金属资源没能得到回收利用,会造成有效资源的巨大浪费。相关报道表明通过酸洗(第 4,615,991 号美国专利)、碱洗(第 2002 - 0071244 号韩国专利)或表层剥落的方法(日本特开平 6 - 170247 号公报)可以使失效的烟气脱硝催化剂得到再生。但必须要指出的是,再生后的催化剂的脱硝性能与使用寿命都会明显下降,由于其工艺方法使得再生的效果不好,所以催化剂再生次数有限,最终都会产生废催化剂。

[0005] 随着我国火电行业的发展与烟气脱硝项目的推进,SCR 烟气脱硝催化剂的使用量将进一步扩大,国内生产企业对烟气脱硝催化剂的研发与生产力度也随之加强。然而,一方面虽然目前 SCR 烟气脱硝催化剂已经国产化,但钨、钒、钛等金属都是从国外进口,成本非常昂贵;另一方面催化剂属于消耗物,随着国内火电厂 SCR 烟气脱硝技术的进一步应用,将有越来越多的废弃催化剂产生。

[0006] 伴随着环保法律法规的日益严格,以及金属资源的日益匮乏,废弃催化剂的回收利用将会越来越受到市场的重视与青睐,由此引起的 SCR 烟气脱硝催化剂的综合回收再利用问题也已提上日程。开展废催化剂的回收利用,既可以变废为宝、化害为益,还可以解决一系列潜在的环境污染问题,从而带来可观的经济效益和环境效益。因此,研究和发

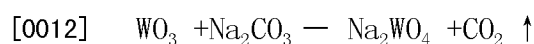
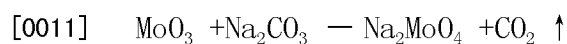
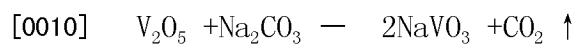
SCR 烟气脱硝催化剂的回收利用技术无论从经济发展的角度还是环保的角度来说都是非常重要的。与回收废催化剂中的金属氧化物的相关专利,如 CN1453379——《从废触媒中湿法提取钒和 / 或钼的工艺》,是将废触媒除油后进行钠化焙烧,然后水浸并加入镁盐或钙盐除去磷等杂质,所得澄清溶液加铵盐沉淀得偏钒酸铵,偏钒酸铵分解融化可获得五氧化二钒产品。向沉钒后的上层液加酸萃取后,再用氨水反萃可获得钼酸铵溶液,然后再加酸可沉淀出四钼酸铵或钼酸产品。再如 CN1557978——《用湿法从废铝基钼触媒剂中提取钒、钼的生产工艺》,该发明提出通过原料球磨、称量混料、钠化焙烧、水磨热浸、脱磷净化、沉淀提钒和沉淀提钼的步骤从废触媒剂中提取钒、钼的生产工艺。然而需要指出的是,目前可检索到的废催化剂回收工艺专利多是针对石油化工领域的加氢脱硫催化剂,这两个领域的催化剂使用情况,杂物成分和性质有较大区别,这些方法不能应用在废 SCR 烟气脱硝催化剂的综合回收上。

发明内容

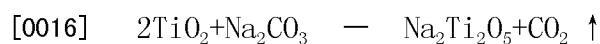
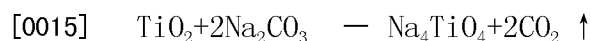
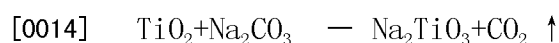
[0007] 本发明所要解决的技术问题是提供一种工艺设计合理、节能环保、实现金属化合物的有效分离、重复利用效果好的从废烟气脱硝催化剂中回收金属氧化物的方法。

[0008] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案是该从废烟气脱硝催化剂中回收金属氧化物的方法,该方法包括以下步骤:a、首先将废烟气脱硝催化剂进行物理破碎,在 650 °C 条件下进行高温焙烧;除去表面吸附的 Hg、As 及有机杂质;

[0009] b、在高温焙烧后的废烟气脱硝催化剂中加入 Na_2CO_3 , 混匀并粉碎至粒度 $\leq 200 \mu\text{m}$, Na_2CO_3 与废烟气脱硝催化剂中的 TiO_2 的摩尔比为 2:1 ~ 4:1, 得到混合粉末;废烟气脱硝催化剂中的 V_2O_5 、 MoO_3 与 WO_3 可与高温状态下的 Na_2CO_3 反应形成水溶性的 NaVO_3 、 Na_2MoO_4 与 Na_2WO_4 。主要反应方程式如下:



[0013] 废催化剂中的 TiO_2 与 Na_2CO_3 也可反应生成钛酸盐,如偏钛酸钠 (Na_2TiO_3)、正钛酸钠 (Na_4TiO_4) 和聚钛酸钠 ($\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) 等;



[0017] c、将步混合粉末在 650 ~ 700 °C 条件下高温焙烧,得到烧结块;

[0018] d、将烧结块粉碎,然后放入 80 ~ 90 °C 热水中,充分搅拌,进行浸泡,液固重量比为 5 ~ 10:1,然后沉淀过滤,得到沉淀的钛酸盐粗品和滤液。 NaVO_3 、 Na_2WO_4 和 Na_2MoO_4 溶于水。由于碱金属钛酸盐在水溶液中的溶解度很小,焙烧后的物料经热水浸出后,沉淀过滤,即可得钛酸盐;

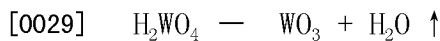
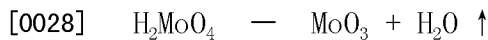
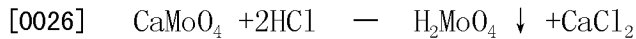
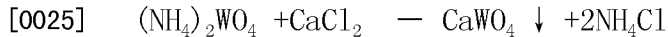
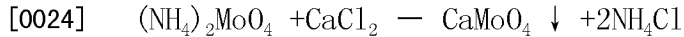
[0019] e、将得到的钛酸盐粗品经酸洗、过滤、水洗、焙烧后即可得到 TiO_2 粉体;

[0020] f、将步骤 d 中得到的滤液加硫酸,调节 pH 值至 8.0 ~ 9.0 后,再加入 NH_4Cl , NH_4Cl 的用量为: $(\text{V} + \text{W} + \text{Mo}) : \text{NH}_4^+ = 1:2 \sim 1:4$ (摩尔比),沉淀后,过滤得到 NH_4VO_3 和二次滤液,而 Na_2MoO_4 与 Na_2WO_4 仍留在溶液中,经过滤即可实现钒的分离。其反应方程式如下:



[0022] NH_4VO_3 经洗涤后,投入制片炉中在 $800 \sim 850 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下分解制得熔融的 V_2O_5 ,再制成片状即为 V_2O_5 成品;

[0023] g、将二次滤液加盐酸调节 pH 值至 $4.5 \sim 5.0$,再加入 CaCl_2 , CaCl_2 用量为 $(\text{Mo}+\text{W}) : \text{CaCl}_2 = 1:2 \sim 1:3$ (摩尔比),沉淀出 CaMoO_4 和 CaWO_4 ,再经过滤机过滤,所得滤饼在 $40 \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下用盐酸处理,再经酸沉、过滤机过滤可制得固体 H_2MoO_4 和 H_2WO_4 ,将固体 H_2MoO_4 和 H_2WO_4 焙烧即可得 MoO_3 与 WO_3 ,主要反应方程式如下:



[0030] 从而完成从废烟气脱硝催化剂中回收金属氧化物的生产工艺。

[0031] 所述的钼、钨回收工艺中,由于镧系收缩效应的影响,使得同一族的金属元素钨(W)、钼(Mo)的原子半径、化学价态、在水溶液中的化学性质都极其相近,从而造成分离的困难,因此本方法不对钼和钨作进一步分离,所得 H_2MoO_4 和 H_2WO_4 直接焙烧制得 MoO_3 与 WO_3 的混合物。

[0032] 作为优选,本发明所述的步骤 a 中,焙烧的时间为 $2 \sim 4$ 小时。

[0033] 作为优选,本发明所述的步骤 c 中,焙烧的时间为 $3 \sim 6$ 小时。

[0034] 作为优选,本发明所述的步骤 d 中,所述的浸泡时间为 $1 \sim 3$ 小时。

[0035] 作为优选,本发明所述的步骤 e 中,所述的硫酸浓度为体积比 $5 \sim 10\%$ 。

[0036] 作为优选,本发明所述的步骤 g 中,所述的盐酸浓度为体积比 $5 \sim 10\%$ 。

[0037] 作为优选,本发明所述的粉碎在破碎机中进行,所述的混合在混料机中进行,所述的高温焙烧在回转窑或反应炉中进行。

[0038] 本发明同已有的技术相比,具有以下优点和特点。

[0039] 工艺简单,可操作性强,可同时对废烟气脱硝催化剂中的金属元素进行综合回收,回收效率和产物品质高,改善了环境状况,创造了良好的经济效益和环境效益。该方法具有以下工艺特点:

[0040] 工艺适合生产规模大型化,可利用现有的以钒渣为原料的湿法提钒设备,回收工艺过程能安全、高效率、经济地处理废烟气脱硝催化剂。

[0041] 钠化焙烧工艺可实现废烟气脱硝催化剂中的金属氧化物的高效率转化,大大提高了钽、钷、钼、钨金属的回收效率。

[0042] 采用第一步回收载体 TiO_2 ,而后浸出液先加铵盐沉钒,最后回收钼、钨的逐级提取工艺,使得回收的金属氧化物品质较高,原料消耗低,处理能力大;对废烟气脱硝催化剂中的钼和钨金属进行综合回收,简化了化工处理流程,可节省投资、降低成本。

[0043] 从废烟气脱硝催化剂中回收的金属氧化物可直接用来制备新的烟气脱硝催化剂,实现资源的快速循环利用。

附图说明

[0044] 图 1 本发明的生产工艺流程图。

具体实施方式

[0045] 下面结合实施例对本发明做进一步的详细说明,以下实施例是对本发明的解释而本发明并不局限于以下实施例。

[0046] 实施例 1:如图 1 所示:本实施例从废烟气脱硝催化剂中回收金属氧化物的方法,按以下步骤进行。

[0047] 原料预焙烧:取失效的蜂窝式废烟气脱硝催化剂投入回转窑中,在 650 °C 左右条件下进行高温焙烧以除去表面可能吸附的 Hg、As 及有机杂质,恒温 4 小时。

[0048] 混料、粉碎:往焙烧后的废烟气脱硝催化剂加入 Na_2CO_3 , Na_2CO_3 与废烟气脱硝催化剂(按 TiO_2 计)的摩尔比为 2:1,经混料机充分混合后,再投入破碎机中粉碎、碾磨至粒度 $\leq 200 \mu\text{m}$,得到混合粉末。

[0049] 钠化焙烧:将混合、粉碎后的混合粉末投入回转窑内在 650 ~ 700 °C 条件下进行高温焙烧,恒温 4 小时。高温状态下,废烟气脱硝催化剂中的金属氧化物可与 Na_2CO_3 反应生成相应的钠盐,最终烧成烧结块。

[0050] 热水浸出:高温焙烧后的烧结块经破碎机粉碎后,用 80 ~ 90 °C 热水在充分搅拌下浸出,使反应生成的 NaVO_3 、 Na_2WO_4 和 Na_2MoO_4 溶于水。用水量为液固重量比 5:1,浸出时间 2 小时。沉淀过滤,最终得到沉淀的钛酸盐粗品和滤液。

[0051] 沉淀提钛:将钛酸盐粗品加入体积浓度为 10% 的硫酸,经过滤、水洗、焙烧,可得到 TiO_2 粉体。完成 TiO_2 的回收。

[0052] 沉淀提钒:向滤液中加入体积浓度为 10% 的硫酸,调节 pH 值至 8.0 后,再加入 NH_4Cl 沉钒,其用量为 $(\text{V}+\text{W}+\text{Mo}):\text{NH}_4^+ = 1:2$ (摩尔比)。沉淀后,过滤得到 NH_4VO_3 和二次滤液,将过滤得到的 NH_4VO_3 洗涤,再投入到制片炉中,在 800 ~ 850 °C 下分解制得熔融的 V_2O_5 ,再制成片状即为成品。完成 V_2O_5 的回收。

[0053] 沉淀提钼、钨:二次滤液加 10% 的盐酸调节 pH 值至 5.0,再加入 CaCl_2 沉钼、钨, CaCl_2 用量为 $(\text{Mo}+\text{W}):\text{CaCl}_2 = 1:2$ (摩尔比)。析出固体滤饼,滤饼用 10% 的盐酸在 40 ~ 50 °C 条件下处理,过滤得到的 CaMoO_4 和 CaWO_4 固体,然后经酸沉、过滤得到 H_2MoO_4 和 H_2WO_4 ,制得的 H_2MoO_4 和 H_2WO_4 ,再经焙烧即可得 MoO_3 与 WO_3 。完成 MoO_3 与 WO_3 的回收。从而完成从废烟气脱硝催化剂中回收金属氧化物的生产工艺。有效的回收 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 和 WO_3 。

[0054] 实施例 2:如图 1 所示:本实施例从废烟气脱硝催化剂中回收金属氧化物的方法,按以下步骤进行。

[0055] 原料预焙烧:取失效的蜂窝式废烟气脱硝催化剂投入回转窑中,在 650 °C 左右条件下进行高温焙烧以除去表面可能吸附的 Hg、As 及有机杂质,恒温 3 小时。

[0056] 混料、粉碎:往焙烧后的废烟气脱硝催化剂加入 Na_2CO_3 , Na_2CO_3 与废烟气脱硝催化剂(按 TiO_2 计)的摩尔比为 2.5:1,经混料机充分混合后,再投入破碎机中粉碎、碾磨至粒度 $\leq 200 \mu\text{m}$,得到混合粉末。

[0057] 钠化焙烧:将混合、粉碎后的混合粉末投入回转窑内在 650 ~ 700 °C 条件下进行高温焙烧,恒温 5 小时。高温状态下,废烟气脱硝催化剂中的金属氧化物可与 Na_2CO_3 反应生

成相应的钠盐,最终烧成烧结块。

[0058] 热水浸出:高温焙烧后的烧结块经破碎机粉碎后,用 80 ~ 90 °C 热水在充分搅拌下浸出,使反应生成的 NaVO_3 、 Na_2WO_4 和 Na_2MoO_4 溶于水。用水量为液固重量比 6:1,浸出时间 2 小时。沉淀过滤,最终得到沉淀的钛酸盐粗品和滤液。

[0059] 沉淀提钛:将钛酸盐粗品加入体积浓度为 8% 的硫酸,经过滤、水洗、焙烧,可得到 TiO_2 粉体。完成 TiO_2 的回收。

[0060] 沉淀提钒:向滤液中加入体积浓度为 8% 的硫酸,调节 pH 值至 8.5 后,再加入 NH_4Cl 沉钒,其用量为 $(\text{V}+\text{W}+\text{Mo}):\text{NH}_4^+ = 1:3$ (摩尔比)。沉淀后,过滤得到 NH_4VO_3 和二次滤液,将过滤得到的 NH_4VO_3 洗涤,再投入到制片炉中,在 800 ~ 850 °C 下分解制得熔融的 V_2O_5 ,再制成片状即为成品。完成 V_2O_5 的回收。

[0061] 沉淀提钼、钨:二次滤液加 9% 的盐酸调节 pH 值至 4.6,再加入 CaCl_2 沉钼、钨, CaCl_2 用量为 $(\text{Mo}+\text{W}):\text{CaCl}_2 = 1:2.5$ (摩尔比)。析出固体滤饼,滤饼用 6% 的盐酸在 40 ~ 50 °C 条件下处理,过滤得到的 CaMoO_4 和 CaWO_4 固体,然后经酸沉、过滤得到 H_2MoO_4 和 H_2WO_4 ,制得的 H_2MoO_4 和 H_2WO_4 ,再经焙烧即可得 MoO_3 与 WO_3 。完成 MoO_3 与 WO_3 的回收。从而完成从废烟气脱硝催化剂中回收金属氧化物的生产工艺。有效的回收 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 和 WO_3 。

[0062] 实施例 3:如图 1 所示:本实施例从废烟气脱硝催化剂中回收金属氧化物的方法,按以下步骤进行。

[0063] 原料预焙烧:取失效的蜂窝式废烟气脱硝催化剂投入回转窑中,在 650 °C 左右条件下进行高温焙烧以除去表面可能吸附的 Hg、As 及有机杂质,恒温 2 小时。

[0064] 混料、粉碎:往焙烧后的废烟气脱硝催化剂加入 Na_2CO_3 , Na_2CO_3 与废烟气脱硝催化剂(按 TiO_2 计)的摩尔比为 3:1,经混料机充分混合后,再投入破碎机中粉碎、碾磨至粒度 $\leq 200 \mu\text{m}$,得到混合粉末。

[0065] 钠化焙烧:将混合、粉碎后的混合粉末投入回转窑内在 650 ~ 700 °C 条件下进行高温焙烧,恒温 3 小时。高温状态下,废烟气脱硝催化剂中的金属氧化物可与 Na_2CO_3 反应生成相应的钠盐,最终烧成烧结块。

[0066] 热水浸出:高温焙烧后的烧结块经破碎机粉碎后,用 80 ~ 90 °C 热水在充分搅拌下浸出,使反应生成的 NaVO_3 、 Na_2WO_4 和 Na_2MoO_4 溶于水。用水量为液固重量比 9:1,浸出时间 1 小时。沉淀过滤,最终得到沉淀的钛酸盐粗品和滤液。

[0067] 沉淀提钛:将钛酸盐粗品加入体积浓度为 77% 的硫酸,经过滤、水洗、焙烧,可得到 TiO_2 粉体。完成 TiO_2 的回收。

[0068] 沉淀提钒:向滤液中加入体积浓度为 7% 的硫酸,调节 pH 值至 8.5 后,再加入 NH_4Cl 沉钒,其用量为 $(\text{V}+\text{W}+\text{Mo}):\text{NH}_4^+ = 1:3.5$ (摩尔比)。沉淀后,过滤得到 NH_4VO_3 和二次滤液,将过滤得到的 NH_4VO_3 洗涤,再投入到制片炉中,在 800 ~ 850 °C 下分解制得熔融的 V_2O_5 ,再制成片状即为成品。完成 V_2O_5 的回收。

[0069] 沉淀提钼、钨:二次滤液加 6% 的盐酸调节 pH 值至 4.5,再加入 CaCl_2 沉钼、钨, CaCl_2 用量为 $(\text{Mo}+\text{W}):\text{CaCl}_2 = 1:3$ (摩尔比)。析出固体滤饼,滤饼用 5% 的盐酸在 40 ~ 50 °C 条件下处理,过滤得到的 CaMoO_4 和 CaWO_4 固体,然后经酸沉、过滤得到 H_2MoO_4 和 H_2WO_4 ,制得的 H_2MoO_4 和 H_2WO_4 ,再经焙烧即可得 MoO_3 与 WO_3 。完成 MoO_3 与 WO_3 的回收。从而完成从废烟气脱硝催化剂中回收金属氧化物的生产工艺。有效的回收 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 和 WO_3 。

[0070] 实施例 4:如图 1 所示:本实施例从废烟气脱硝催化剂中回收金属氧化物的方法,按以下步骤进行。

[0071] 原料预焙烧:取失效的蜂窝式废烟气脱硝催化剂投入回转窑中,在 650 °C 左右条件下进行高温焙烧以除去表面可能吸附的 Hg、As 及有机杂质,恒温 3 小时。

[0072] 混料、粉碎:往焙烧后的废烟气脱硝催化剂加入 Na_2CO_3 , Na_2CO_3 与废烟气脱硝催化剂(按 TiO_2 计)的摩尔比为 4:1,经混料机充分混合后,再投入破碎机中粉碎、碾磨至粒度 $\leq 200 \mu\text{m}$,得到混合粉末。

[0073] 钠化焙烧:将混合、粉碎后的混合粉末投入回转窑内在 650 ~ 700 °C 条件下进行高温焙烧,恒温 6 小时。高温状态下,废烟气脱硝催化剂中的金属氧化物可与 Na_2CO_3 反应生成相应的钠盐,最终烧成烧结块。

[0074] 热水浸出:高温焙烧后的烧结块经破碎机粉碎后,用 80 ~ 90 °C 热水在充分搅拌下浸出,使反应生成的 NaVO_3 、 Na_2WO_4 和 Na_2MoO_4 溶于水。用水量为液固重量比 10:1,浸出时间 3 小时。沉淀过滤,最终得到沉淀的钛酸盐粗品和滤液。

[0075] 沉淀提钛:将钛酸盐粗品加入体积浓度为 5% 的硫酸,经过滤、水洗、焙烧,可得到 TiO_2 粉体。完成 TiO_2 的回收。

[0076] 沉淀提钒:向滤液中加体积浓度为 5% 的硫酸,调节 pH 值至 9.0 后,再加入 NH_4Cl 沉钒,其用量为 $(\text{V}+\text{W}+\text{Mo}):\text{NH}_4^+ = 1:4$ (摩尔比)。沉淀后,过滤得到 NH_4VO_3 和二次滤液,将过滤得到的 NH_4VO_3 洗涤,再投入到制片炉中,在 800 ~ 850 °C 下分解制得熔融的 V_2O_5 ,再制成片状即为成品。完成 V_2O_5 的回收。

[0077] 沉淀提钼、钨:二次滤液加 5% 的盐酸调节 pH 值至 4.8,再加入 CaCl_2 沉钼、钨, CaCl_2 用量为 $(\text{Mo}+\text{W}):\text{CaCl}_2 = 1:2.8$ (摩尔比)。析出固体滤饼,滤饼用 8% 的盐酸在 40 ~ 50 °C 条件下处理,过滤得到的 CaMoO_4 和 CaWO_4 固体,然后经酸沉、过滤得到 H_2MoO_4 和 H_2WO_4 ,制得的 H_2MoO_4 和 H_2WO_4 ,再经焙烧即可得 MoO_3 与 WO_3 。完成 MoO_3 与 WO_3 的回收。从而完成从废烟气脱硝催化剂中回收金属氧化物的生产工艺。有效的回收 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 和 WO_3 。

[0078] 实施例 5:如图 1 所示:本实施例从废烟气脱硝催化剂中回收金属氧化物的方法,按以下步骤进行。

[0079] 原料预焙烧:取失效的蜂窝式废烟气脱硝催化剂投入回转窑中,在 650 °C 左右条件下进行高温焙烧以除去表面可能吸附的 Hg、As 及有机杂质,恒温 3 小时。

[0080] 混料、粉碎:往焙烧后的废烟气脱硝催化剂加入 Na_2CO_3 , Na_2CO_3 与废烟气脱硝催化剂(按 TiO_2 计)的摩尔比为 3.5:1,经混料机充分混合后,再投入破碎机中粉碎、碾磨至粒度 $\leq 200 \mu\text{m}$,得到混合粉末。

[0081] 钠化焙烧:将混合、粉碎后的混合粉末投入回转窑内在 650 ~ 700 °C 条件下进行高温焙烧,恒温 4 小时。高温状态下,废烟气脱硝催化剂中的金属氧化物可与 Na_2CO_3 反应生成相应的钠盐,最终烧成烧结块。

[0082] 热水浸出:高温焙烧后的烧结块经破碎机粉碎后,用 80 ~ 90 °C 热水在充分搅拌下浸出,使反应生成的 NaVO_3 、 Na_2WO_4 和 Na_2MoO_4 溶于水。用水量为液固重量比 8:1,浸出时间 2 小时。沉淀过滤,最终得到沉淀的钛酸盐粗品和滤液。

[0083] 沉淀提钛:将钛酸盐粗品加入体积浓度为 6% 的硫酸,经过滤、水洗、焙烧,可得到 TiO_2 粉体。完成 TiO_2 的回收。

[0084] 沉淀提钒：向滤液中加入体积浓度为 6% 的硫酸，调节 pH 值至 8.0 后，再加入 NH_4Cl 沉钒，其用量为 $(\text{V}+\text{W}+\text{Mo}) : \text{NH}_4^+ = 1:2.5$ （摩尔比）。沉淀后，过滤得到 NH_4VO_3 和二次滤液，将过滤得到的 NH_4VO_3 洗涤，再投入到制片炉中，在 $800 \sim 850$ °C 下分解制得熔融的 V_2O_5 ，再制成片状即为成品。完成 V_2O_5 的回收。

[0085] 沉淀提钼、钨：二次滤液加 7% 的盐酸调节 pH 值至 4.7，再加入 CaCl_2 沉钼、钨， CaCl_2 用量为 $(\text{Mo}+\text{W}) : \text{CaCl}_2 = 1:2.2$ （摩尔比）。析出固体滤饼，滤饼用 7% 的盐酸在 $40 \sim 50$ °C 条件下处理，过滤得到的 CaMoO_4 和 CaWO_4 固体，然后经酸沉、过滤得到 H_2MoO_4 和 H_2WO_4 ，制得的 H_2MoO_4 和 H_2WO_4 ，再经焙烧即可得 MoO_3 与 WO_3 。完成 MoO_3 与 WO_3 的回收。从而完成从废烟气脱硝催化剂中回收金属氧化物的生产工艺。有效的回收 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 和 WO_3 。

[0086] 此外，需要说明的是，本说明书中所描述的具体实施例，其配方、工艺所取名称等可以不同。凡依本发明专利构思所述的构造、特征及原理所做的等效或简单变化，均包括于本发明专利的保护范围内。本发明所属技术领域的技术人员可以对所描述的具体实施例做各种各样的修改或补充或采用类似的方式替代，只要不偏离本发明的结构或者超越本权利要求书所定义的范围，均应属于本发明的保护范围。

[0087] 虽然本发明已以实施例公开如上，但其并非用以限定本发明的保护范围，任何熟悉该项技术的技术人员，在不脱离本发明的构思和范围内所作的更动与润饰，均应属于本发明的保护范围。

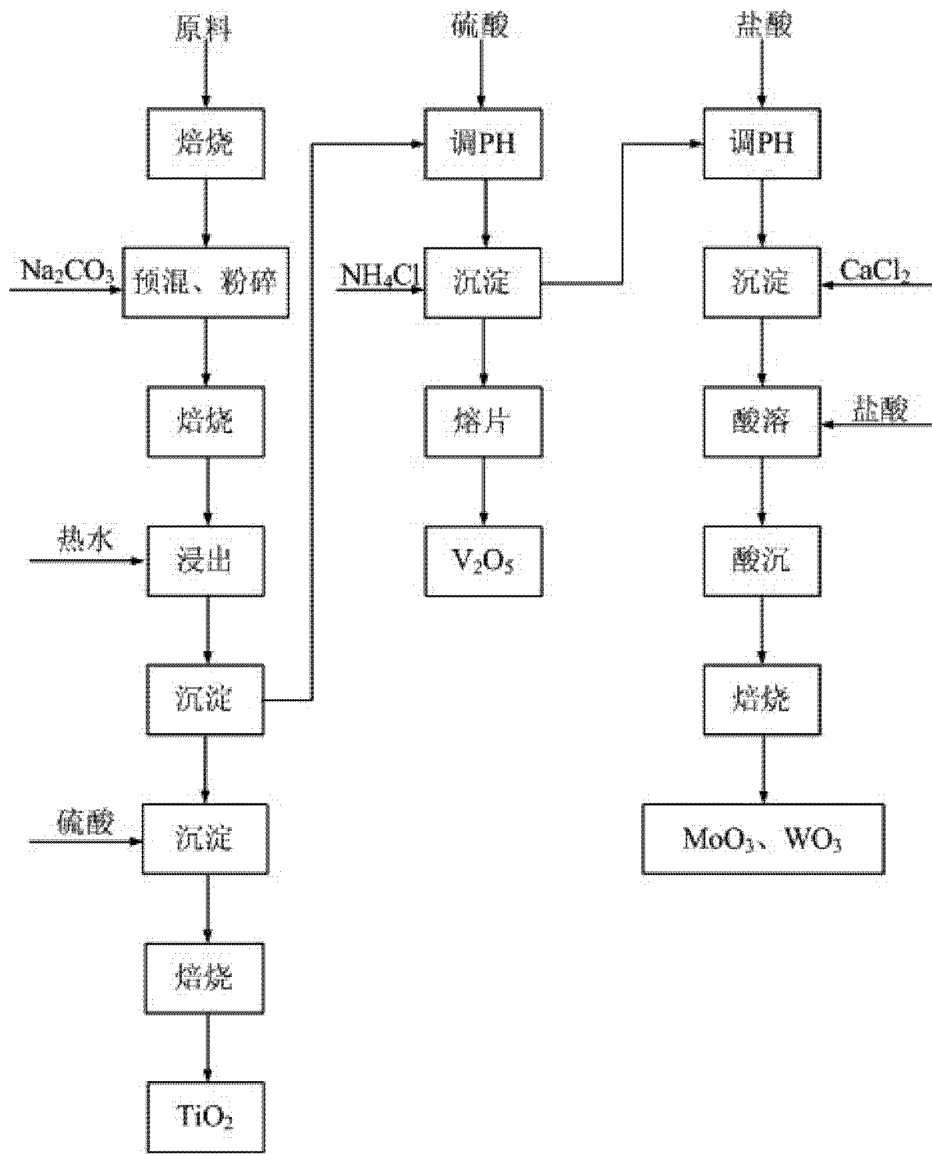


图 1