



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105293573 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 03

(21) 申请号 201510814952. 1

C01G 41/00(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 11. 19

(71) 申请人 无锡中新绿能科技有限公司

地址 214135 江苏省无锡市新区清源路 18 号太湖国际科技园传感网大学科技园 530 大厦 A406 号

申请人 无锡泰达锐克环保材料科技有限公司

(72) 发明人 赖周炎

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

代理人 巩克栋 侯潇潇

(51) Int. Cl.

C01G 23/047(2006. 01)

C01G 31/00(2006. 01)

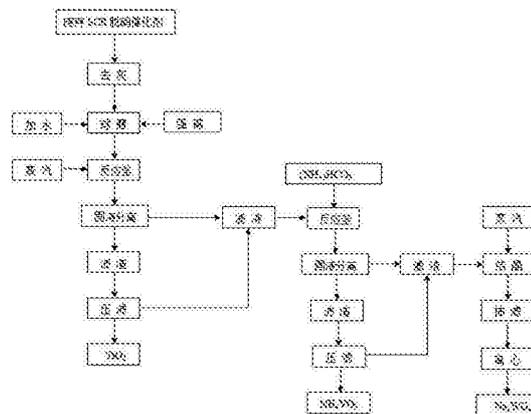
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

废弃 SCR 脱硝催化剂的回收利用方法

(57) 摘要

本发明涉及一种废弃 SCR 脱硝催化剂的回收利用方法,所述方法包括如下步骤:(1) 将废弃 SCR 脱硝催化剂与强碱混合进行熔盐反应,反应完毕进行第一次固液分离,得到以 TiO₂为主要成分的产物;(2) 向第一次固液分离的滤液中加入 (NH₄)HCO₃进行沉淀反应,反应完毕再进行第二次固液分离,得到 NH₄VO₃; (3) 将第二次固液分离的滤液进行结晶、抽滤、离心,得到以 Na₂WO₄为主要成分的产物。本发明提供的废弃 SCR 脱硝催化剂的回收利用方法能够实现二氧化钛、含钒化合物、含钨化合物的分离,变废为宝,同时采用闭合循环方式,没有三废排放,解决了常规填埋处理浪费资源、污染环境等问题,具有较高的经济社会效益。



1. 一种废弃 SCR 脱硝催化剂的回收利用方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:

(1) 将废弃 SCR 脱硝催化剂与强碱混合进行熔盐反应,反应完毕进行第一次固液分离,得到以 TiO_2 为主要成分的产物;

(2) 向第一次固液分离的滤液中加入 $(NH_4)HCO_3$ 进行沉淀反应,反应完毕再进行第二次固液分离,得到 NH_4VO_3 ;

(3) 将第二次固液分离的滤液进行结晶、抽滤、离心,得到以 Na_2WO_4 为主要成分的产物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述强碱为 NaOH 或 KOH,优选 NaOH;

优选地,所述强碱与所述废弃 SCR 脱硝催化剂的质量比为 1:(3~4)。

3. 根据权利要求 1 或 2 中所述的方法,其特征在于,所述熔盐反应的反应温度为 $100^{\circ}C \sim 145^{\circ}C$;所述熔盐反应的反应压力优选为 $0.4MPa \sim 0.6MPa$;所述熔盐反应的反应时间优选为 2~3h;

优选地,所述熔盐反应在耐高温、耐高压以及耐腐蚀的反应釜中边搅拌边进行;

优选地,通过通入水蒸汽控制所述熔盐反应的反应温度和反应压力。

4. 根据权利要求 1~3 中任一项所述的方法,其特征在于,在所述第一次固液分离后,用压滤机对第一次固液分离的滤渣进行第一次压滤,将压滤机溢出的液体与第一次固液分离的滤液合并;

优选地,在所述第二次固液分离后,用压滤机对第二次固液分离的滤渣进行第二次压滤,将压滤机溢出的液体与第二次固液分离的滤液合并;

优选地,对所述第二次压滤后的压滤机进行水洗,回收水洗液与第二次固液分离的滤液合并;

优选地,所述水洗时,加入的水与所述废弃 SCR 脱硝催化剂的质量比为 5:(1~3)。

5. 根据权利要求 1~4 中任一项所述的方法,其特征在于,所述结晶温度通过通入水蒸汽调节,优选为 $100^{\circ}C \sim 145^{\circ}C$ 。

6. 根据权利要求 1~5 中任一项所述的方法,其特征在于,所述整个反应体系中的水蒸汽采用闭合循环方式,通过气体回收装置对溢出的气体进行回收,并返回至反应体系中。

7. 根据权利要求 1~6 中任一项所述的方法,其特征在于,所述 SCR 脱硝催化剂中主要成分是由催化剂钛白粉组成,其中 TiO_2 含量为 80%~90%, WO_3 含量为 4%~6%, V_2O_5 含量为 0.4%~1.5%。

8. 根据权利要求 1~7 中任一项所述的方法,其特征在于,所述废弃 SCR 脱硝催化剂的粒度为 $45 \sim 55 \mu m$,优选 $50 \mu m$;

优选地,在所述熔盐反应之前进行步骤(1)’:对所述废弃 SCR 脱硝催化剂进行去灰、湿法球磨处理;

优选地,通过压缩空气吹扫进行所述去灰处理;

优选地,经过所述去灰、湿法球磨处理后,所述废弃 SCR 脱硝催化剂粒度为 $45 \sim 55 \mu m$,优选 $50 \mu m$;

优选地,所述球磨时加入的水与所述废弃 SCR 脱硝催化剂的质量比为 1:(3~4)。

9. 根据权利要求 1~8 中任一项所述的方法,其特征在于,所述以 TiO_2 为主要成分的产物中 TiO_2 含量为 78%~82%;

优选地,所述以 Na_2WO_4 为主要成分的产物中 Na_2WO_4 含量为 28%~32%。

10. 根据权利要求 1 ~ 9 中任一项所述的方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:

(1)' 对所述废弃 SCR 脱硝催化剂进行去灰、湿法球磨处理;

(1) 将废弃 SCR 脱硝催化剂与强碱按照 1:(3 ~ 4) 的比例混合进行熔盐反应,反应完毕进行第一次固液分离;在所述第一次固液分离后,用压滤机对第一次固液分离的滤渣进行第一次压滤,得到 TiO_2 含量为 78% ~ 82% 的产物,并将压滤机溢出的液体与第一次固液分离的滤液合并;

(2) 向第一次固液分离的滤液中加入 $(NH_4)HCO_3$ 进行沉淀反应,反应完毕再进行第二次固液分离,得到 NH_4VO_3 ;在所述第二次固液分离后,用压滤机对第二次固液分离的滤渣进行第二次压滤,将压滤机溢出的液体与第二次固液分离的滤液合并;对所述第二次压滤后的压滤机进行水洗,回收水洗液与第二次固液分离的滤液合并;所述水洗时加入的水与所述废弃 SCR 脱硝催化剂的质量比为 5:(1 ~ 3);

(3) 将第二次固液分离的滤液进行结晶、抽滤、离心,得到 Na_2WO_4 含量为 28% ~ 32% 的产物。

废弃 SCR 脱硝催化剂的回收利用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂回收技术领域,尤其涉及一种废弃 SCR 脱硝催化剂的回收利用方法。

背景技术

[0002] 随着社会的发展,环境面临着严峻的问题,大气污染作为环境问题的一部分也备受关注。近年来,氮氧化物是造成大气污染的主要因素之一,因而有效控制氮氧化物排放的脱硝技术得到广泛应用。

[0003] 选择性催化还原法(SCR法)是目前较为成熟的脱硝技术,选择性催化还原法(Selective Catalytic Reduction, SCR)是指在催化剂的作用下,利用还原剂(如 NH_3 、液氨、尿素)选择性地与氮氧化物反应并生成无毒无污染的 N_2 和 H_2O 。首先由美国的 Engelhard 公司发现并于 1957 年申请专利,后来日本在该国环保政策的驱动下,成功研制出了现今被广泛使用的 $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂,并分别在 1977 年和 1979 年在燃油和燃煤锅炉上成功投入商业运用。目前,SCR 脱硝技术已成为世界上应用最多、最有效的一种脱硝技术,其脱硝效率可达 90% 以上。

[0004] 目前,我国已完全掌握 SCR 脱硝催化剂生产技术,但其回收利用技术少有涉及,催化剂使用寿命较短,一般 3 年左右就需要更换,而且失效的 SCR 脱硝催化剂需要填埋处理,不仅会浪费土地资源,还会造成新的污染。

[0005] SCR 脱硝催化剂主要成分是由催化剂钛白粉组成,其中 TiO_2 含量为 80%~90%, WO_3 含量为 4%~6%, V_2O_5 含量为 0.4%~1.5%。。由于钛和钨都具有较高的经济价值,因此寻求一种废弃 SCR 脱硝催化剂的回收利用方法,不仅能够节省土地资源、减少污染,还能变废为宝,具有较高的经济社会效益。

发明内容

[0006] 本发明是鉴于上述问题而提出的,其目的在于,提供一种废弃 SCR 脱硝催化剂的回收利用方法,所述方法能够实现二氧化钛、含钒化合物以及含钨化合物的回收,变废为宝,同时采用闭合循环方式,没有三废排放,解决了常规废弃 SCR 脱硝催化剂填埋处理浪费资源、污染环境等问题,具有较高的经济社会效益。

[0007] 具体地,本发明通过如下技术方案实现:

[0008] (1) 将废弃 SCR 脱硝催化剂与强碱混合进行熔盐反应,反应完毕进行第一次固液分离,得到以 TiO_2 为主要成分的产物;

[0009] (2) 向第一次固液分离的滤液中加入 $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ 进行沉淀反应,反应完毕再进行第二次固液分离,得到 NH_4VO_3 ;

[0010] (3) 将第二次固液分离的滤液进行结晶、抽滤、离心,得到以 Na_2WO_4 为主要成分的产物。

[0011] 所述 SCR 脱硝催化剂中主要成分是由催化剂钛白粉组成,其中 TiO_2 含量为 80%~

90%， WO_3 含量为4%~6%， V_2O_5 含量为0.4%~1.5%。

[0012] 优选地，所述废弃 SCR 脱硝催化剂的粒度为45~55 μm ，优选50 μm 。

[0013] 优选地，在所述熔盐反应之前对所述废弃 SCR 脱硝催化剂进行去灰、湿法球磨处理。

[0014] 优选地，通过压缩空气吹扫进行所述去灰处理。

[0015] 优选地，经过所述去灰、湿法球磨处理后，所述废弃 SCR 脱硝催化剂粒度为45~55 μm ，优选50 μm 。

[0016] 优选地，所述球磨时加入的水与所述废弃 SCR 脱硝催化剂的质量比为1:(3~4)。

[0017] 所述熔盐反应是指金属氧化物与强碱反应生成金属盐的反应。

[0018] 优选地，所述强碱为 NaOH 或 KOH，优选 NaOH。

[0019] 优选地，所述强碱与所述废弃 SCR 脱硝催化剂的质量比为1:(3~4)。

[0020] 优选地，所述熔盐反应的反应温度为100℃~145℃。

[0021] 优选地，所述熔盐反应的反应压力为0.4MPa~0.6MPa。

[0022] 优选地，所述熔盐反应的反应时间为2~3h。

[0023] 优选地，所述熔盐反应是在耐高温、耐高压以及耐腐蚀的反应釜中边搅拌边进行。

[0024] 优选地，通过通入水蒸汽控制所述熔盐反应的反应温度和反应压力。

[0025] 在所述熔盐反应中， TiO_2 不反应， WO_3 、 V_2O_5 与 NaOH 进行反应，主要反应为：



[0028] 优选地，在所述第一次固液分离后，用压滤机对第一次固液分离的滤渣进行第一次压滤，将压滤机溢出的液体与第一次固液分离的滤液合并。

[0029] 向所述第一次固液分离的滤液中加入 $(NH_4)HCO_3$ 进行沉淀反应，主要反应为：



[0031] 优选地，在所述第二次固液分离后，用压滤机对第二次固液分离的滤渣进行第二次压滤，将压滤机溢出的液体与第二次固液分离的滤液合并。

[0032] 优选地，对所述第二次压滤后的压滤机进行水洗，回收水洗液与第二次固液分离的滤液合并。

[0033] 优选地，所述水洗时，加入的水与所述废弃 SCR 脱硝催化剂的质量比为5:(1~3)。

[0034] 优选地，所述结晶温度通过通入水蒸汽调节，优选为100℃~145℃。

[0035] 优选地，所述整个反应体系中的水蒸汽采用闭合循环方式，通过气体回收装置对溢出的气体进行回收，并返回反应体系中。

[0036] 作为优选技术方案，本发明所述废弃 SCR 脱硝催化剂的回收利用方法，包括以下步骤：

[0037] (1) 对所述废弃 SCR 脱硝催化剂进行去灰、湿法球磨处理；

[0038] (2) 将废弃 SCR 脱硝催化剂与强碱按照1:(3~4)的比例混合进行熔盐反应，反应完毕进行第一次固液分离；在所述第一次固液分离后，用压滤机对第一次固液分离的滤渣进行第一次压滤，得到 TiO_2 含量为78%~82%的产物，并将压滤机溢出的液体与第一次固液分离的滤液合并；

[0039] (3) 向第一次固液分离的滤液中加入 $(NH_4)HCO_3$ 进行沉淀反应，反应完毕再进行第

二次固液分离,得到 NH_4VO_3 ;在所述第二次固液分离后,用压滤机对第二次固液分离的滤渣进行第二次压滤,将压滤机溢出的液体与第二次固液分离的滤液合并;对所述第二次压滤后的压滤机进行水洗,回收水洗液与第二次固液分离的滤液合并;所述水洗时加入的水与所述废弃 SCR 脱硝催化剂的质量比为 5:(1~3);

[0040] (4) 将第二次固液分离的滤液进行结晶、抽滤、离心,得到 Na_2WO_4 含量为 28%~32% 的产物。

[0041] 本发明提供的废弃 SCR 脱硝催化剂的回收利用方法的工艺流程图如图 1 所示。

[0042] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0043] 能够实现二氧化钛、含钒化合物以及含钨化合物的回收,变废为宝,同时解决了常规填埋处理浪费土地、污染环境的问题,具有较高的经济社会效益。

附图说明

[0044] 图 1 是本发明的废弃 SCR 脱硝催化剂的回收利用方法的工艺流程图。

具体实施方式

[0045] 为便于理解本发明,本发明列举实施例如下。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0046] 实施例 1

[0047] 一种废弃 SCR 脱硝催化剂的回收利用方法,所述方法包括如下步骤:

[0048] (1) 将所述废弃 SCR 脱硝催化剂用压缩空气吹扫进行去灰处理,以除去附着于催化剂上的灰尘和杂质,然后投入球磨机中,以与所述废弃 SCR 脱硝催化剂的质量比为 1:3 的比例加水,进行湿法球磨处理,磨成粒度为 $50\ \mu\text{m}$ 的糊状物;

[0049] (2) 将所述糊状物与 NaOH 按照 1:3 的比例混合投入反应釜进行熔盐反应,通过通入水蒸汽控制反应温度为 100°C 、反应压力为 0.4MPa,反应时间为 2h;反应完毕进行第一次固液分离,在所述第一次固液分离后,用压滤机对第一次固液分离的滤渣进行第一次压滤,得到 TiO_2 含量为 78% 的产物,并将压滤机溢出的液体与第一次固液分离的滤液合并;

[0050] (3) 向第一次固液分离的滤液中加入 $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ 进行沉淀反应,反应完毕再进行第二次固液分离,得到 NH_4VO_3 ;在所述第二次固液分离后,用压滤机对第二次固液分离的滤渣进行第二次压滤,将压滤机溢出的液体与第二次固液分离的滤液合并;对所述第二次压滤后的压滤机进行水洗,回收水洗液与第二次固液分离的滤液合并;所述水洗时加入的水与所述废弃 SCR 脱硝催化剂的质量比为 5:3;

[0051] (4) 将第二次固液分离的滤液在 100°C 下进行结晶,然后抽滤、离心,得到 Na_2WO_4 含量为 28% 的产物。

[0052] 实施例 2

[0053] 一种废弃 SCR 脱硝催化剂的回收利用方法,所述方法包括如下步骤:

[0054] (1) 将所述废弃 SCR 脱硝催化剂用压缩空气吹扫进行去灰处理,以除去附着于催化剂上的灰尘和杂质,然后投入球磨机中,以与所述废弃 SCR 脱硝催化剂的质量比为 1:3.5 的比例加水,进行湿法球磨处理,磨成粒度为 $50\ \mu\text{m}$ 的糊状物;

[0055] (2) 将所述糊状物与 NaOH 按照 1:3.5 的比例混合投入反应釜进行熔盐反应,通过

通入水蒸汽控制反应温度为 120℃、反应压力为 0.5MPa,反应时间为 2.5h;反应完毕进行第一次固液分离,在所述第一次固液分离后,用压滤机对第一次固液分离的滤渣进行第一次压滤,得到 TiO₂含量为 80%的产物,并将压滤机溢出的液体与第一次固液分离的滤液合并;

[0056] (3) 向第一次固液分离的滤液中加入 (NH₄)HCO₃进行沉淀反应,反应完毕再进行第二次固液分离,得到 NH₄VO₃;在所述第二次固液分离后,用压滤机对第二次固液分离的滤渣进行第二次压滤,将压滤机溢出的液体与第二次固液分离的滤液合并;对所述第二次压滤后的压滤机进行水洗,回收水洗液与第二次固液分离的滤液合并;所述水洗时加入的水与所述废弃 SCR 脱硝催化剂的质量比为 5:2;

[0057] (4) 将第二次固液分离的滤液在 120℃下进行结晶,然后抽滤、离心,得到 Na₂WO₄含量为 30%的产物。

[0058] 实施例 3

[0059] 一种废弃 SCR 脱硝催化剂的回收利用方法,所述方法包括如下步骤:

[0060] (1) 将所述废弃 SCR 脱硝催化剂用压缩空气吹扫进行去灰处理,以除去附着于催化剂上的灰尘和杂质,然后投入球磨机中,以与所述废弃 SCR 脱硝催化剂的质量比为 1:4 的比例加水,进行湿法球磨处理,磨成粒度为 50 μm 的糊状物;

[0061] (2) 将所述糊状物与 NaOH 按照 1:4 的比例混合投入反应釜进行熔盐反应,通过通入水蒸汽控制反应温度为 145℃、反应压力为 0.6MPa,反应时间为 3h;反应完毕进行第一次固液分离,在所述第一次固液分离后,用压滤机对第一次固液分离的滤渣进行第一次压滤,得到 TiO₂含量为 82%以上的产物,并将压滤机溢出的液体与第一次固液分离的滤液合并;

[0062] (3) 向第一次固液分离的滤液中加入 (NH₄)HCO₃进行沉淀反应,反应完毕再进行第二次固液分离,得到 NH₄VO₃;在所述第二次固液分离后,用压滤机对第二次固液分离的滤渣进行第二次压滤,将压滤机溢出的液体与第二次固液分离的滤液合并;对所述第二次压滤后的压滤机进行水洗,回收水洗液与第二次固液分离的滤液合并;所述水洗时加入的水与所述废弃 SCR 脱硝催化剂的质量比为 5:1;

[0063] (4) 将第二次固液分离的滤液在 145℃下进行结晶,然后抽滤、离心,得到 Na₂WO₄含量为 32%的产物。

[0064] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细工艺设备和工艺流程,但本发明并不局限于上述详细工艺设备和工艺流程,即不意味着本发明必须依赖上述详细工艺设备和工艺流程才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

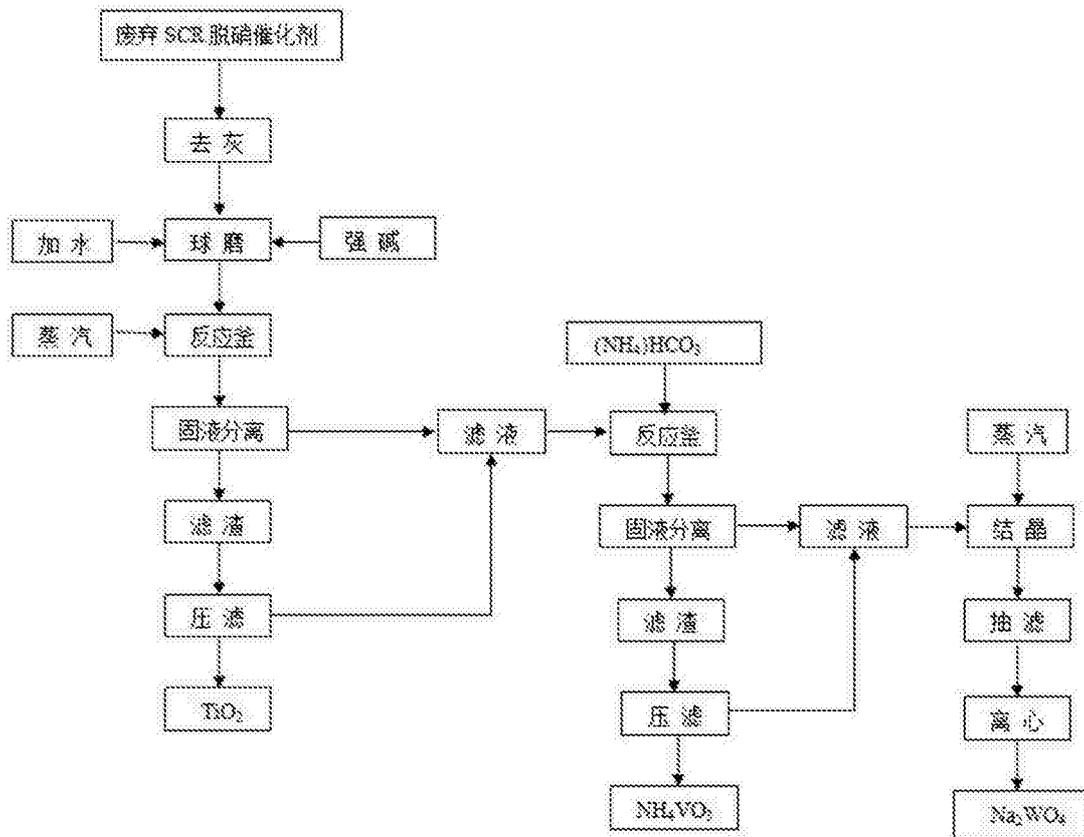


图 1