



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104384167 B

(45)授权公告日 2018.12.25

(21)申请号 201410453472.2

CN 103088217 A, 2013.05.08,

(22)申请日 2014.09.09

CN 103849774 A, 2014.06.11,

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 102936039 A, 2013.02.20,

申请公布号 CN 104384167 A

CN 103160690 A, 2013.06.19,

US 2010111787 A1, 2010.05.06,

(43)申请公布日 2015.03.04

审查员 朱营琢

(73)专利权人 华电高科环保技术有限公司

地址 074000 河北省高碑店市东方路68号

专利权人 湖南有色金属研究院

(72)发明人 李建国 赵术求 赵毅 齐兆树

牛磊 雷湘 刘景槐

(51)Int. Cl.

B09B 3/00(2006.01)

B09B 5/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 103789550 A, 2014.05.14,

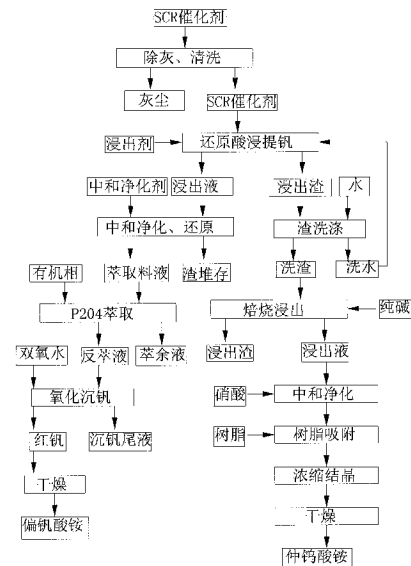
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种废弃钨基钒系SCR催化剂的综合回收利用方法

(57)摘要

本发明涉及一种废弃钨基钒系SCR催化剂的综合回收利用方法,包括以下步骤:去除废弃SCR催化剂上的粉尘;将处理后的SCR催化剂进行破碎;将破碎后的粉料酸浸槽中,进行酸浸提钒,浸出液经中和还原净化后,采用P204有机萃取,干燥后得到产品偏钒酸铵;提钒产生的浸出渣用水洗涤接近中性,加入纯碱焙烧,得到焙烧料,焙烧料经磨细后水浸;将得到的浸出液用酸调节pH值至6-9,用弱碱性阴离子吸附钨,将负载的树脂用氨水和氯化铵混合溶液解析;将解析液加热并至沸腾挥发溶液中的氨,直至氨溶液pH值降至7.0~7.7,冷却得到湿仲钨酸铵,最后干燥得到产品仲钨酸铵。本发明的有益效果为:可以有效的回收废催化剂中的有价金属。



1. 一种废弃钛基钒系SCR催化剂的综合回收利用方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1:使用筛分或吹扫方法去除废弃SCR催化剂表面的粉尘;再通过水洗或超声波处理将吸附在催化剂表面上的粉尘除去;所述步骤1中的筛分采用振动筛进行,其孔径为0.5-2mm目,筛分时间为3-10min;所述步骤1中的吹扫采用高压空气枪,其压力为0.2-0.8MPa,吹扫时间为2-10min;所述步骤1中的清洗采用高压水枪或超声波方法,高压水枪的压力为2-5MPa,喷扫时间为5-10min;所述步骤1中的超声波清洗采用超声波清洗器,清洗时间为2-30min,超声频率30-60KHz;

步骤2:将步骤1中处理后的SCR催化剂进行破碎,磨料至粒度小于0.074mm的部分大于60%;

步骤3:将步骤2处理后的粉料酸浸槽中,按液固比2-5:1添加盐酸或硫酸浸出1-6h,进行酸浸提钒,并以亚硫酸钠为还原剂,将废催化剂中钒转入溶液中,最后过滤分离得到含钒溶液和浸出渣;其中含钒浸出液经中和还原净化后,采用P204有机萃取,使用150~250g/L硫酸溶液反萃,得到含钒60~80g/L的含钒溶液;将含钒溶液用双氧水氧化,氧化时间为1.0h-1.5h,然后用氨水中和至pH为2.0~2.5,再加热至90℃~95℃,保温1.5h-2h,最后过滤产出红钒;在将红钒用纯水洗涤三次,干燥后得到产品偏钒酸铵;

步骤4:将提钒产出的浸出渣用水洗涤接近中性,加入碳酸钠混匀后于制粒机中造球,随后将得到的球粒置于马弗炉中进行焙烧,焙烧温度为500-850℃,焙烧时间为2-6h,得到焙烧料;

步骤5:将焙烧料经磨细后按液固比2-5:1水浸,浸出3-6h,得到浸出液,其浸出温度为70-90℃;

步骤6:将步骤5中得到的浸出液用酸调节pH值至6-9,然后用D301或D314弱碱性阴离子吸附钨,再将负载的树脂用氨水和氯化铵混合溶液解析,得到解析液;

步骤7:将解析液加热并至沸腾挥发溶液中的氨,直至氨溶液pH值降至7.0~7.7,此时停止加热,冷却得到湿仲钨酸铵,最后在90~120℃下干燥得到产品仲钨酸铵。

2. 如权利要求1所述的一种废弃钛基钒系SCR催化剂的综合回收利用方法,其特征在于:所述步骤1中的SCR催化剂为钛基钒钨系的蜂窝式、波纹式或平板式脱硝催化剂。

3. 如权利要求1所述的一种废弃钛基钒系SCR催化剂的综合回收利用方法,其特征在于:所述步骤3中盐酸量为催化剂量的3-15%,硫酸量为催化剂量10~25%,还原剂用量为催化剂量的1-8%,其处理温度为25-90℃。

4. 如权利要求1所述的一种废弃钛基钒系SCR催化剂的综合回收利用方法,其特征在于:所述步骤4中碳酸钠的量为催化剂量的18-40%。

5. 如权利要求1所述的一种废弃钛基钒系SCR催化剂的综合回收利用方法,其特征在于:所述步骤6中的树脂为大孔径弱碱性苯乙烯系阴离子交换树脂,所述氨水浓度为1.5-3mol/L,氯化铵浓度为2-5mol/L。

一种废弃钛基钒系SCR催化剂的综合回收利用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种废弃钛基钒系SCR催化剂的综合回收利用方法。

背景技术

[0002] 氮氧化物(NO_x)是大气污染物的主要成分之一,也是形成酸雨的主要原因。随着社会经济的发展和环保要求的日益严格,世界各国对氮氧化物(NO_x)治理的力度日益增强。在我国70%的氮氧化物排放均来自于煤炭的燃烧,如何有效控制NO_x的排放成为了我国乃至全球关注的焦点。

[0003] 在诸多的治理方法中,选择性催化还原法(SCR)具有高效、可靠、无副产物、系统装置简单以及技术成熟的优势,是目前工业应用最多的方法(占96%)。在SCR系统中催化剂是核心,通常占到初期投资的30%-50%。而在运行费用中催化剂的更换更是占据了大部分的费用。催化剂的使用寿命在3年左右,因此催化剂的更换频率,直接影响整个脱硝系统的运行成本。随着SCR工艺的广泛应用,废弃催化剂的数量将越来越多。现在大量应用的是以氧化钛为基体的催化剂,倘若对这些废弃催化剂不加处置而随意堆置的话,一方面会占用大量的土地资源,增加企业的成本;另一方面催化剂在使用过程中所吸附的一些有毒、有害物质进入到自然环境,特别是水体,给环境带来严重危害;废弃催化剂其中所含各种有价金属资源没能得到回收利用,也造成有效资源的巨大浪费。

[0004] 开展废催化剂的回收利用既可以变废为宝,化害为益,还可以解决相应的一系列潜在的环境污染问题,从而带来可观的经济效益和社会效益。研究废弃SCR催化剂的综合回收利用技术,对于降低企业成本、减轻环境负担、推广SCR催化剂的应用具有重要意义。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种废弃钛基钒系SCR催化剂的综合回收利用方法,可以有效的回收废催化剂中的有价金属,实现了废弃SCR催化剂的资源化利用,降低了废弃SCR催化剂的处理成本。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案来实现:

[0007] 一种废弃钛基钒系SCR催化剂的综合回收利用方法,包括以下步骤:

[0008] 步骤1:使用筛分或吹扫方法去除废弃SCR催化剂表面的粉尘;再通过水洗或超声波处理将吸附在催化剂表面上的粉尘除去;

[0009] 步骤2:将步骤1中处理后的SCR催化剂进行破碎,磨料至粒度小于0.074mm的部分大于60%;

[0010] 步骤3:将步骤2处理后的粉料酸浸槽中,按液固比2-5:1添加盐酸或硫酸浸出1-6h,进行酸浸提钒,并以亚硫酸钠为还原剂,将废催化剂中钒转入溶液中,最后过滤分离得到含钒溶液和浸出渣;其中含钒浸出液经中和还原净化后,采用P204有机萃取,使用150~250g/L硫酸溶液反萃,得到含钒60~80g/L的含钒溶液;将含钒溶液用双氧水氧化,氧化时间为1.0h-1.5h,然后用氨水中和至pH为2.0~2.5,再加热至90℃~95℃,保温1.5h-2h,最

后过滤产出红钒;在将红钒用纯水洗涤三次,干燥后得到产品偏钒酸铵;

[0011] 步骤4:将提钒产出的浸出渣用水洗涤接近中性,加入碳酸钠混匀后于制粒机中造球,随后将得到的球粒置于马弗炉中进行焙烧,焙烧温度为500-850℃,焙烧时间为2-6h,得到焙烧料;

[0012] 步骤5:将焙烧料经磨细后按液固比2-5:1水浸,浸出3-6h,得到浸出液,其浸出温度为70-90℃;

[0013] 步骤6:将步骤5中得到的浸出液用酸调节pH值至6-9,然后用D301或D314弱碱性阴离子吸附钨,再将负载的树脂用氨水和氯化铵混合溶液解析,得到解析液;

[0014] 步骤7:将解析液加热并至沸腾挥发溶液中的氨,直至氨溶液pH值降至7.0~7.7,此时停止加热,冷却得到湿仲钨酸铵,最后在90~120℃下干燥得到产品仲钨酸铵。

[0015] 进一步的,所述步骤1中的SCR催化剂为钛基钒钨系的蜂窝式、波纹式或平板式脱硝催化剂。

[0016] 进一步的,所述步骤1中的筛分采用振动筛进行,其孔径为0.5-2mm目,筛分时间为3-10min;所述步骤1中的吹扫采用高压空气枪,其压力为0.2-0.8MPa,吹扫时间为2-10min;所述步骤1中的清洗采用高压水枪或超声波方法,高压水枪的压力为2-5MPa,喷扫时间为5-10min;所述步骤1中的超声波清洗采用超声波清洗器,清洗时间为2-30min,超声频率30-60KHz。

[0017] 进一步的,所述步骤3中盐酸量为催化剂量的3-15%,硫酸量为催化剂量10~25%,还原剂用量为催化剂量的1-8%,其处理温度为25-90℃。

[0018] 进一步的,所述步骤4中碳酸钠的量为催化剂量的18-40%。

[0019] 进一步的,所述步骤6中的树脂为大孔径弱碱性苯乙烯系阴离子交换树脂,所述氨水浓度为1.5-3mol/L,氯化铵浓度为2-5mol/L。

[0020] 本发明的有益效果为:

[0021] (1) 本发明将废弃SCR催化剂中的钒和钨分别提取出来,可以有效的回收废催化剂中的有价金属,实现了废弃SCR催化剂的资源化利用,降低了废弃SCR催化剂的处理成本。

[0022] (2) 本发明所得到的含钒、钨的产品,纯度高,可用于脱硝催化剂生产和其它工艺中。

[0023] (3) 本发明实现了废弃SCR催化剂的回收利用,在降低企业生产成本的同时保护了环境。

附图说明

[0024] 下面根据附图对本发明作进一步详细说明。

[0025] 图1是本发明实施例所述的一种废弃钛基钒系SCR催化剂的综合回收利用方法的工艺流程图。

具体实施方式

[0026] 实施例1

[0027] 取某电厂废弃的蜂窝式SCR催化剂(失去强度,无法再生),将块状催化剂粉碎成片状,然后进行筛分。首先采用孔径为1.25mm的筛进行筛分3min,占质量比为92.5%的筛上物

为催化剂,表面附着少量灰尘,筛下物为灰尘夹杂部分细小的催化剂;再使用0.425mm孔径的筛进行筛分3min,筛上物全为催化剂,筛下物绝大部分是灰尘。取筛分后的催化剂(表面有少量灰尘),采用高压水枪冲洗,水压调为1MPa,喷扫时间为2min,让后将催化剂放入电阻式干燥箱中干燥至恒重。

[0028] 将烘干后的催化剂采用振动球磨机磨细,球磨时间为4min,转速为700-960r/min。取100粉粉料,用5%浓度盐酸浸出,并加入还原剂亚硫酸钠(为催化剂量3%) 在85℃水浴下用电动搅拌4.0h,然后真空抽滤设备过滤,使用80℃去离子水洗涤3次,钒的浸出率可达90.2%。含钒溶液用纯碱溶液中和至pH2.5~3.0,并用理论量1.05倍的亚硫酸钠还原0.5h,还原溶液用P204有机相萃取,200g/L硫酸反萃,得到含钒72.5g/L的含钒溶液。含钒溶液用双氧水氧化,氧化时间为1.0h-1.5h,然后用氨水中和至pH为2.0~2.5,再加热至90℃~95℃,保温1.5h-2h,过滤产出红钒;红钒用纯水洗涤三次,干燥后得到产品偏钒酸铵。

[0029] 提钒滤渣加入催化剂量25%的碳酸钠,混匀后于制粒机中造球;得到的球粒置于马弗炉中,以7-10℃/min的速率升温至800℃,保温4h。焙烧料冷却后球磨,得到-0.074mm占比75%的矿粉,按照液固比为2.5/1,水浸,浸出时间为4h,浸出温度为80℃,采用真空抽滤设备过滤,使用80℃去离子水洗涤3次,钨的浸出率可达89.5%以上。

[0030] 含钨的浸出液采用硝酸调节溶液pH值至7.5,浸出液中钨的浓度约为15g/L,在室温下,使用D301树脂进行离子交换吸附溶液中的钨,树脂的吸附能力可达到100mg/mL,钨的吸附率可达99%以上。树脂的解析采用2mol/L氨水+5mol/L的氯化铵作为解析剂可以有效的将钨解析。

[0031] 将解析液加热并至沸腾挥发溶液中的氨,溶液pH值降至7.0~7.7,停止加热,冷却得到湿仲钨酸铵(ATP),在90~120℃下干燥得到产品仲钨酸铵。

[0032] 实施例2

[0033] 取某电厂废弃的蜂窝式SCR催化剂,用压缩空气枪吹扫表面和孔道约20min,压缩空气枪压力为0.2MPa。收集到的灰尘用0.8mm筛筛分,筛上物与吹扫得到的催化剂混合。将烘干后的催化剂破碎成小块,然后放入振动球磨机中磨细,球磨时间为2min,转速为960r/min,取出粉料。

[0034] 将磨细后的粉末放入烧杯中,加入催化剂量8%的盐酸,加入催化剂量3%的亚硫酸钠,在90℃水浴下用电动搅拌5h,然后真空抽滤设备过滤,使用80℃去离子水洗涤3次,钒的浸出率可达88.5%。液含钒溶液用石灰和纯碱溶液中和至pH2.5~3.0,并用理论量1.1倍的亚硫酸钠还原0.5h,还原溶液用P204有机相萃取,150g/L硫酸反萃,得到含钒68.3g/L的含钒溶液。含钒溶液用双氧水氧化,氧化时间为1.0h-1.5h,然后用氨水中和至pH为2.0~2.5,再加热至90℃~95℃,保温1.5h-2h,过滤产出红钒;红钒用纯水洗涤三次,干燥后得到产品偏钒酸铵。。

[0035] 将烘干后的滤渣放入振动球磨机磨细,球磨时间为1min,转速960r/min。粉料取出混合粉料量30%的碳酸钠制粒;将球粒烘干,干燥料放入马弗炉中,以7-10℃/min的速率升温至750℃,保温6h。焙烧料冷却后球磨,得到-0.074mm占比75%的矿粉,按照液固比为5:1,水浸,浸出时间为6h,浸出温度为90℃钨的浸出率可达91.43%。

[0036] 得到的含钨浸出液采用硝酸调节溶液pH值至7.3,浸出液中钨的浓度约为15g/L,在室温下,使用D301树脂进行离子交换吸附溶液中的钨,控制交前液流速为0.8ml/min-

1ml/min,树脂的吸附能力可达到100mg/mL,钨的吸附率可达90%以上。树脂的解析采用1.5mol/L氨水+6mol/L的氯化铵作为解析剂可以有效的将钨解析下来。

[0037] 将解析液加热并至沸腾挥发溶液中的氨,溶液pH值降至7.0~7.7,停止加热,冷却得到湿仲钨酸铵(ATP),在90~120℃下干燥得到产品仲钨酸铵。。

[0038] 本发明不局限于上述最佳实施方式,任何人在本发明的启示下都可得出其他各种形式的产品,但不论在其形状或结构上作任何变化,凡是具有与本发明相同或相近似的技术方案,均落在本发明的保护范围之内。

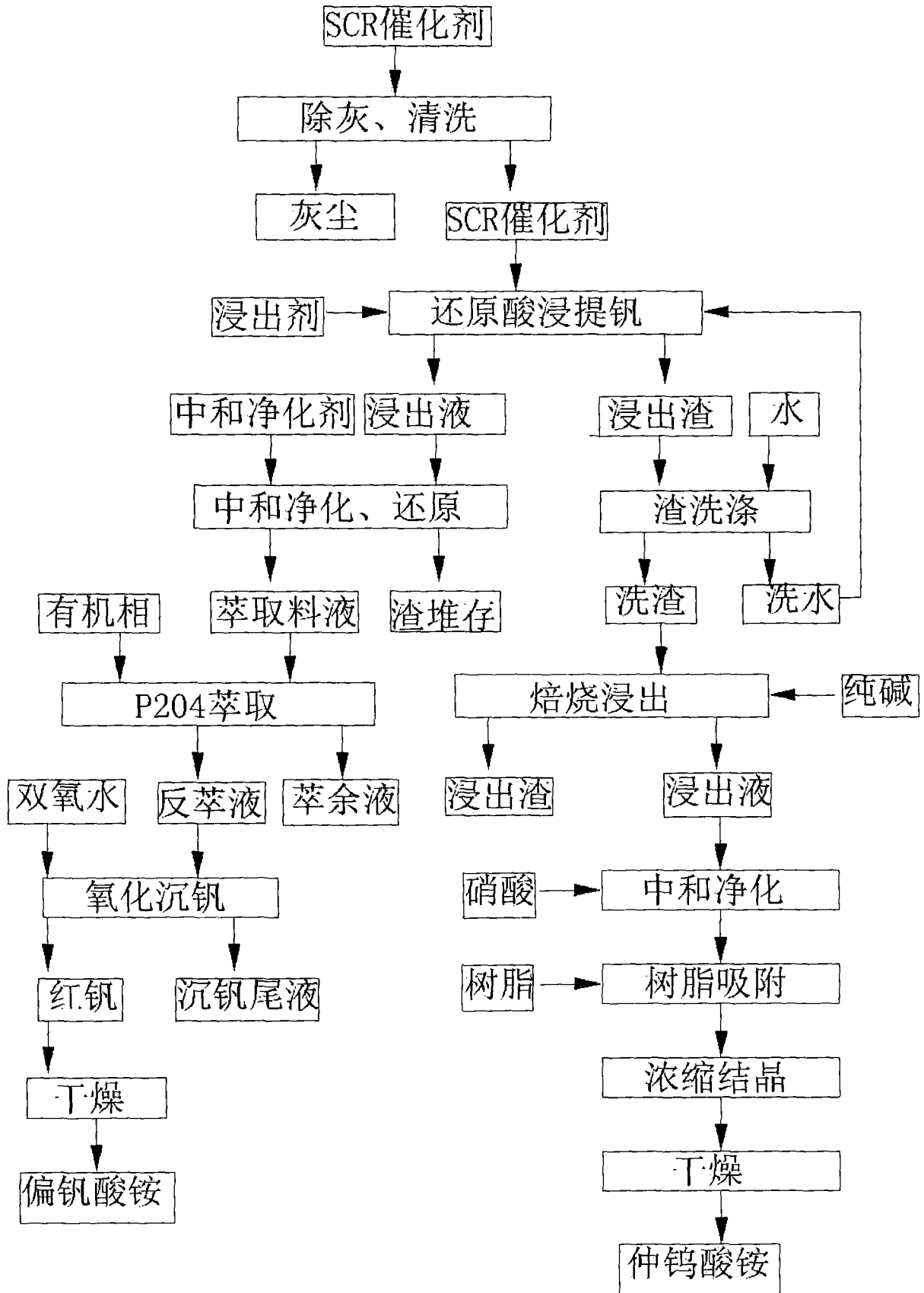


图1