



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104263946 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 07

(21) 申请号 201410534406. 8

*G22B 34/22* (2006. 01)

(22) 申请日 2014. 10. 10

*G22B 34/12* (2006. 01)

(71) 申请人 武汉凯迪电力环保有限公司

地址 430223 湖北省武汉市东湖新技术开发  
区江夏大道特 1 号凯迪大厦

申请人 中南大学

(72) 发明人 赵红 张贵清 韩长民 关文娟

石峰 罗军 徐志安 肖连生

李青刚

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限

公司 42102

代理人 唐万荣 张秋燕

(51) Int. Cl.

*G22B 7/00* (2006. 01)

*G22B 34/36* (2006. 01)

权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种从 SCR 脱硝废催化剂中回收钨、钒、钛的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种从 SCR 废催化剂中回收钨、钒和钛的方法,包括以下几个步骤:将 SCR 废催化剂清洗后粉碎、筛分,掺入碳酸钠搅拌均匀,将混合粉末在高温下烧结得到烧结料,再加水浸出,得到含有钨、钒的钠盐混合溶液;在溶液 pH 值大于 12 的条件下选择性萃取钨,用铵盐溶液进行反萃得到钨酸铵溶液;萃取钨后的萃余液在 pH 值为 10~11.5 的条件下萃取钒,用氢氧化钠溶液进行反萃得到含少量钨的钒酸钠溶液;钛留在浸出渣中得到富钛料。本发明实现了钨、钒分别与杂质磷、砷、硅等的分离,实现了钨、钒、钛的初步分离和高效富集。

1. 一种从 SCR 烟气脱硝废催化剂中回收钨、钒、钛的方法,其特征在于包括如下步骤:

a、预处理:对 SCR 废催化剂进行清洗、烘干并破碎、磨细至粒度小于  $150\ \mu\text{m}$ ;

b、苏打烧结:将步骤 a 所得 SCR 废催化剂粉末与碳酸钠混合均匀后高温下烧结,得到烧结料;

c、浸出:向步骤 b 所得的烧结料中加水进行加热搅拌浸出钨、钒,固液分离得到的浸出液即为含钨和钒的钠盐混合溶液,浸出渣即为富钛料;

d、萃取钨:将步骤 c 所得的浸出液调 pH 至 12 以上,将浸出液与有机相接触进行多级萃取钨,即得到负钨有机相和萃取钨后的萃余液;

所述负钨有机相用铵盐溶液进行单级或多级反萃取钨,所得反萃取钨后的水相为钨酸铵溶液,所得反萃取钨后的有机相重复利用于步骤 d 中;

e、萃取钒:将步骤 d 所得的萃取钨后的萃余液调 pH 至  $9.5 \sim 11.5$ ,将该溶液与有机相接触进行多级萃取钒,即得到负钒有机相和萃取钒后的萃余液;

所述负钒有机相用强碱性溶液进行单级或多级反萃取,所得的反萃取钒后的水相为钒酸钠溶液,所得反萃取钒后的有机相经再生后重复利用于步骤 e 中。

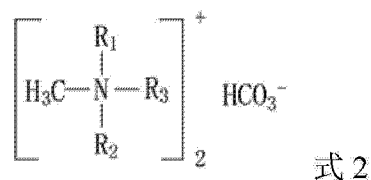
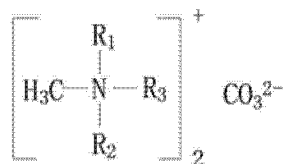
2. 根据权利要求 1 所述一种从 SCR 烟气脱硝废催化剂中回收钨、钒、钛的方法,其特征在于步骤 e 中,所得的萃取钒后的萃余液加入少量 NaOH 或石灰,冷冻结晶析出  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。

3. 根据权利要求 1 所述一种从 SCR 烟气脱硝废催化剂中回收钨、钒、钛的方法,其特征在于步骤 b 中,所述碳酸钠的加入量为 SCR 废催化剂粉末重量的  $10\% \sim 50\%$ ,烧结温度为  $500 \sim 850^\circ\text{C}$ ,保温时间为  $0.5 \sim 5$  小时。

4. 根据权利要求 1 所述一种从 SCR 烟气脱硝废催化剂中回收钨、钒、钛的方法,其特征在于步骤 c 中,所述水的体积与烧结料的质量比为  $(1 \sim 3)\text{L}/1\text{kg}$ ,浸出温度为  $20 \sim 100^\circ\text{C}$ ,浸出时间为  $0.1 \sim 2$  小时。

5. 根据权利要求 1 所述的一种从 SCR 烟气脱硝废催化剂中回收钨、钒、钛的方法,其特征在于步骤 d 和步骤 e 中,所述的调 pH 值采用 NaOH 或  $\text{NaHCO}_3$  调 pH 值。

6. 根据权利要求 1 所述一种从 SCR 烟气脱硝废催化剂中回收钨、钒、钛的方法,其特征在于步骤 d 和步骤 e 中,所述有机相中含有萃取剂、极性改善剂和稀释剂,各组分的体积百分比为萃取剂  $10 \sim 60\%$ 、极性改善剂  $10 \sim 35\%$ 、稀释剂  $5 \sim 80\%$ ,其中萃取剂为甲基三烷基铵碳酸盐或甲基三烷基铵碳酸氢盐的一种或两种组成,结构如式 1、式 2 所示,  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  和  $\text{R}_3$  均独立选自  $\text{C}_8 \sim \text{C}_{12}$  的直链烷基;极性改善剂为  $\text{C}_8 \sim \text{C}_{13}$  的高碳醇;稀释剂为磺化煤油。



7. 根据权利要求 1 所述一种从 SCR 烟气脱硝废催化剂中回收钨、钒、钛的方法,其特征在于步骤 d 中,所述铵盐溶液为碳酸氢铵和氨水的混合溶液,其中碳酸氢铵的浓度范围为  $1.0 \sim 3.5\text{mol/L}$ ,氨水的浓度范围为  $0.5 \sim 1.5\text{mol/L}$ 。

8. 根据权利要求 1 所述一种从 SCR 烟气脱硝废催化剂中回收钨、钒、钛的方法,其特征在于步骤 d 和步骤 e 中所述的萃取过程为多级逆流萃取,萃取过程的有机相和水相的体积

流量之比为  $1/10 \sim 10/1$ , 萃取级数为  $3 \sim 15$  级。

9. 根据权利要求 1 所述一种从 SCR 烟气脱硝废催化剂中回收钨、钒、钛的方法, 其特征在于步骤 d 和步骤 e 中所述的反萃取过程为多级逆流反萃取, 反萃取过程的有机相和水相的体积流量之比为  $1/1 \sim 10/1$ , 反萃取级数为  $5 \sim 20$  级。

10. 根据权利要求 1 所述一种从 SCR 烟气脱硝废催化剂中回收钨、钒、钛的方法, 其特征在于步骤 e 中所述的钒的反萃后有机相的再生剂为  $0.25 \sim 1\text{mol/L}$  的  $\text{NaHCO}_3$  溶液; 步骤 e 中所述的再生过程为多级逆流再生, 再生过程的有机相和水相的体积流量之比为  $1/4 \sim 1/1$ , 再生级数为  $1 \sim 5$  级。

## 一种从 SCR 脱硝废催化剂中回收钨、钒、钛的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种从 SCR 脱硝废催化剂中回收钨、钒、钛的方法,属于有色金属回收领域。

### 背景技术

[0002] 氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ) 是大气污染源之一,对人类健康构成极大的威胁。火力发电厂是  $\text{NO}_x$  排放的主要来源之一,目前采用的干法烟气脱硝的方法主要是选择性催化还原法 (SCR)。SCR 法脱硝是在特定催化剂的作用下,用氨或其他还原剂选择性的将  $\text{NO}_x$  还原为无害的  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  : $4\text{NO}+4\text{NH}_3+\text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2+6\text{H}_2\text{O}$  ; $4\text{NH}_3+2\text{NO}_2+\text{O}_2 \rightarrow 3\text{N}_2+6\text{H}_2\text{O}$  ; $\text{NO}_2+\text{NO}+2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{N}_2+3\text{H}_2\text{O}$ 。

[0003] 催化剂是 SCR 系统中最关键的部件。SCR 催化剂一般以  $\text{TiO}_2$  为载体,以  $\text{WO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  等稀有金属氧化物为活性成分。其中  $\text{WO}_3$  含量在 2 ~ 10% 左右, $\text{V}_2\text{O}_5$  含量大于 0.5%, $\text{TiO}_2$  含量大于 70%, $\text{WO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{TiO}_2$  的总含量往往高于 90%,此外还含有一定量的 P、As、Si 等杂质。SCR 催化剂使用三年后必须更换,由于废催化剂中含有大量的金属元素,处理不当会对环境造成严重污染。这种废催化剂含有相当可观的高附加值有价金属钨、钒和钛等,是一种提取上述有价金属的宝贵二次资源。

[0004] 目前对 SCR 废催化剂的处理方式有两种,分别是废催化剂的再生和废催化剂的回收。再生技术成本高、再生后催化剂性能难以保证,只针对因烟灰堵塞、催化剂中毒导致的失活有效,对因物理破损和烧结导致的失活无效,且再生后催化剂再次失活则无法再进行再生处理。因此,SCR 废催化剂再生技术无法从根本上解决未来大批量的废催化剂的处理问题。

[0005] 国外,如美国、德国和日本等,对 SCR 废催化剂中有价金属的回收技术较为重视,起步较早,目前一般采用“氧化焙烧—碱浸”使钨、钒进入浸出液,然后加酸调整 pH 至 2 ~ 4,然后通过溶剂萃取或离子交换法富集、分离钨和钒。上述两种方法虽能有效提取钨和钒,但仍有废水排放量大、试剂消耗高等缺点。

[0006] 国内废催化剂回收行业起步较晚,对 SCR 废催化剂的回收关注较少。目前公开的几项专利申请仍然集中在传统的沉淀分离法。如中国专利 CN 102557142 A 《从 SCR 脱硝催化剂中回收三氧化钨和偏钒酸铵的方法》,是将 SCR 废催化剂粉磨后与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  烧结,水浸过滤得到  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  和  $\text{NaVO}_3$  混合溶液,溶液调 pH 值至 6.5 ~ 7.5 后加入碳酸氢铵或氯化铵,析出偏钒酸铵沉淀,烘干后得偏钒酸铵成品;余液中的  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  认为已转换为仲钨酸铵,蒸发得仲钨酸铵晶体,煅烧得到三氧化钨。中国专利 CN 101921916 A 《从废烟气脱硝催化剂中回收金属氧化物的方法》,也是将 SCR 废催化剂  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  烧结后水浸,滤渣酸溶后得到  $\text{TiO}_2$ ,滤液加酸调 pH 值至 8.0 ~ 9.0 后加入过量氯化铵沉钒,滤饼高温分解制得  $\text{V}_2\text{O}_5$ ;余液再加酸 pH 值至 4.5 ~ 5.0 后,再加入  $\text{CaCl}_2$  沉钼、钨得到  $\text{CaMoO}_4$  和  $\text{CaWO}_4$ ,经盐酸处理后焙烧得到  $\text{WO}_3$  和  $\text{MoO}_3$  的混合物。以上两个专利均采用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  烧结水浸—铵盐沉钒为主工艺,流程较短,能得到偏钒酸铵和三氧化钨产品,但过程需加大量的酸调 pH 值,浸出液为钠盐溶液,调酸后加入大量铵盐,产生大量含铵钠复盐的废水,对环境造成二次污染;此外,工艺钨、钒分

离效果差,杂质 P、As、Si 等的除杂效果差,钨、钒共沉淀损失大,收率低,产品纯度不高,工业推广难度大。

[0007] 中国专利 CN 102936039 A《含钨、钒、钛的蜂窝式 SCR 废催化剂的回收工艺》,采用 NaOH 高压浸出,浸出渣经 HCl 处理得到的滤渣用于生产金红石型钛白粉;浸取液用盐酸调 pH 值至 10 ~ 11 后加入  $MgCl_2$  溶液除杂,除杂后溶液再加酸调 pH 值至 9 ~ 10 后加入  $CaCl_2$  溶液沉淀  $WO_4^{2-}$  和  $VO_3^-$ ;得到的渣再加入 HCl 反应,得到含  $HVO_3$  的滤液经 N235、P204 或 P507 萃取,氨水反萃后用于生产偏钒酸铵,得到含  $H_2WO_4$  的滤渣氨溶后用于生产仲钨酸铵。该工艺考虑到了杂质 P、As、Si 等的去除,通过钙盐沉淀和酸溶,具有一定的钨钒分离效果,可以得到纯度较高的钨钒产品。但该工艺流程较长,采用镁盐除杂和钙盐沉淀,加入大量无机酸调 pH 值,酸碱中和产生大量含无机盐的废水,对环境造成污染或增加废水处理负担;酸溶工艺消耗大量无机酸,碱不能回用,试剂耗量大;工艺流程长,钨钒收率较低,产生的废水量大,废水处理成本高。

### 发明内容

[0008] 本发明的目的在于克服现有技术存在的问题,提供一种从 SCR 烟气脱硝废催化剂中回收钨、钒、钛的方法,实现了钨、钒、钛分别与杂质磷、砷、硅等的分离,实现了钨、钒、钛的初步分离和高效富集。

[0009] 本发明为解决上述提出的问题所采用的技术方案为:

[0010] 一种从 SCR 烟气脱硝废催化剂中回收钨、钒、钛的方法,包括如下步骤:

[0011] a、预处理:对 SCR 废催化剂进行清洗、烘干并破碎、磨细至粒度小于  $150\ \mu m$ ;

[0012] b、苏打烧结:将步骤 a 所得 SCR 废催化剂粉末与碳酸钠混合均匀后高温下烧结,得到烧结料;

[0013] c、浸出:向步骤 b 所得的烧结料中加水进行加热搅拌浸出钨、钒,固液分离得到的浸出液即为含钨和钒的钠盐混合溶液,浸出渣即为富钛料;

[0014] d、萃取钨:将步骤 c 所得的浸出液调 pH 至 12 以上,将浸出液与有机相接触进行多级萃取钨,钨进入有机相,钒和杂质磷、砷、硅等留在萃取钨后的萃余液中,即得到负钨有机相和萃取钨后的萃余液;

[0015] 所述负钨有机相用铵盐溶液进行单级或多级反萃取钨,所得反萃取钨后的水相为含少量钒的钨酸铵溶液,所得反萃取钨后的有机相可重复利用于步骤 d 中;

[0016] e、萃取钒:将步骤 d 所得的萃取钨后的萃余液调 pH 至 9.5 ~ 11.5,将该溶液与有机相接触进行多级萃取钒,钒进入有机相,杂质磷、砷、硅等留在萃取钒后的萃余液中,即得到负钒有机相和萃取钒后的萃余液;

[0017] 所述负钒有机相用强碱性溶液进行单级或多级反萃取,所得的反萃取钒后的水相为含有少量钨的钒酸钠溶液,所得反萃取钒后的有机相经再生后可重复利用于步骤 e 中。

[0018] 按上述方案,步骤 e 中,所得的萃取钒后的萃余液加入少量 NaOH 或石灰,冷冻结晶析出  $Na_2CO_3$ ,可重复利用于步骤 b 中。

[0019] 按上述方案,步骤 b 中,所述碳酸钠的加入量为 SCR 废催化剂粉末重量的 10% ~ 50%,烧结温度为  $500 \sim 850^\circ C$ ,保温时间为 0.5 ~ 5 小时。

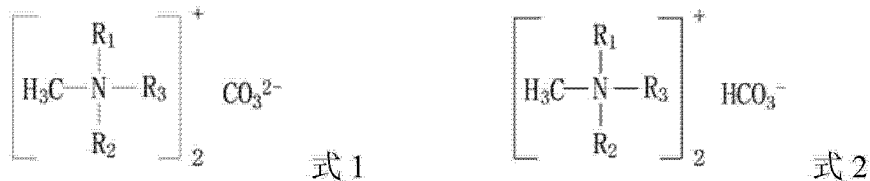
[0020] 按上述方案,步骤 c 中,所述水的体积与烧结料的质量比为 (1 ~ 3)L/kg,浸出温

度为 20 ~ 100℃, 浸出时间为 0.1 ~ 2 小时。

[0021] 按上述方案, 步骤 d 和步骤 e 中, 所述调 pH 采用氢氧化钠或碳酸氢钠固体或水溶液均可。

[0022] 按上述方案, 步骤 d 和步骤 e 中, 所述有机相中含有萃取剂、极性改善剂和稀释剂, 各组分的体积百分比为萃取剂 10 ~ 60%、极性改善剂 10 ~ 35%、稀释剂 5 ~ 80%, 其中萃取剂为甲基三烷基铵碳酸盐或甲基三烷基铵碳酸氢盐的一种或两种组成, 结构如式 1、式 2 所示,  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  均独立选自  $C_8 \sim C_{12}$  的直链烷基; 极性改善剂为  $C_8 \sim C_{13}$  的高碳醇; 稀释剂为磺化煤油。

[0023]



[0024] 按上述方案, 步骤 d 中, 所述铵盐溶液为碳酸氢铵和氨水的混合溶液, 其中碳酸氢铵的浓度范围为 1.0 ~ 3.5 mol/L, 氨水的浓度范围为 0.5 ~ 1.5 mol/L。

[0025] 按上述方案, 步骤 e 中, 所述强碱性溶液为 0.5 ~ 2.5 mol/L 的氢氧化钠溶液。

[0026] 按上述方案, 步骤 d 和步骤 e 中所述的萃取过程为多级逆流萃取, 萃取过程有机相和水相的体积流量之比在 1/10 ~ 10/1 范围内, 萃取级数为 3 ~ 15 级。

[0027] 按上述方案, 步骤 d 和步骤 e 中所述的反萃取过程为多级逆流反萃取, 反萃取过程的有机相和水相的体积流量之比在 1/1 ~ 10/1 范围内, 反萃取级数为 5 ~ 20 级。

[0028] 按上述方案, 步骤 e 中所述的钒的反萃后有机相的再生剂为 0.25 ~ 1 mol/L 的  $NaHCO_3$  溶液。

[0029] 按上述方案, 步骤 e 中所述的再生过程为多级逆流再生, 再生过程中有机相和水相的体积流量之比在 1/4 ~ 1/1 范围内, 再生级数为 1 ~ 5 级。

[0030] 本发明的工艺原理主要分为如下三个阶段:

[0031] 第一阶段, 本发明提供的工艺采用  $Na_2CO_3$  烧结—水浸工艺分解 SCR 废催化剂。SCR 废催化剂中的钨和钒与  $Na_2CO_3$  发生反应, 转化为  $Na_2WO_4$  和  $NaVO_3$  在浸出过程中进入液相, 得到含钨和钒的浸出液, 钛留在渣中, 得到富钛料, 得到的富钛料经盐酸处理后可用于生产金红石型钛白粉。

[0032] 第二阶段, 本发明分别在溶液 pH 值大于 12 和溶液 pH 值 9.5 ~ 11.5 的条件下依次萃取钨和钒。 $Na_2CO_3$  烧结—水浸工艺得到的浸出液中除 W、V 外, 还含有 P、As、Si 等杂质。在弱酸性及中性条件下, W、V 不仅本身易形成聚合多酸根而且易于同 P、As、Si 等杂质形成各种杂多化合物, 难以实现在萃取钨、钒的同时除去杂质。但在碱性介质中, 钨以单体的钨酸根存在的, 钒以偏钒酸根或钒酸根形态存在, 不与 P、As、Si 等发生化合。采用  $HCO_3^-$  或  $CO_3^{2-}$  或  $HCO_3^-$  和  $CO_3^{2-}$  混合型 N263 为萃取剂, 萃取剂与  $WO_4^{2-}$ 、 $VO_3^-$  或  $VO_4^{3-}$  的结合能力比  $PO_4^{3-}$ 、 $AsO_4^{3-}$ 、 $SiO_4^{4-}$  大, 因而可以优先萃取钨、钒而将杂质 P、As、Si 留在萃余液, 从而实现钨、钒与杂质 P、As、Si 的分离。不同的 pH 值下, 钨、钒在水溶液中存在的离子形态有差异, pH 值大于 12 的条件下, 萃取剂优先萃取钨; pH 值 9.5 ~ 11.5 的条件下, 萃取剂优先萃取钒。因此, 可以在不同的 pH 值下实现钨与钒的依次萃取。

[0033] 第三阶段,前述提及的萃取钨后的萃余液用于萃取钒,萃取钒后的萃余液可返回浸出。由于萃取剂为  $\text{HCO}_3^-$  或  $\text{CO}_3^{2-}$  或  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  混合型 N263,在萃取钨和萃取钒过程中,发生  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  与  $\text{WO}_4^{2-}$ 、 $\text{VO}_3^-$  或  $\text{VO}_4^{3-}$  的交换,萃取钒后的萃余液中含有大量的  $\text{CO}_3^{2-}$  或  $\text{HCO}_3^-$ ,加入少量  $\text{NaOH}$  中和或石灰苛化后,萃余液中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  经冻结结晶析出可返回烧结—浸出工序。因此,本发明提供的工艺可以实现水和碱的闭路循环,无废水外排。

[0034] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0035] 1、本发明可以在碱性条件下实现钨、钒的依次萃取,实现钨、钒的相互分离和钨、钒与杂质 P、As、Si 等的分离,分别得到纯度较高的钨酸铵溶液和钒酸钠溶液,可分别采用目前工业上较成熟的蒸发结晶工艺由钨酸铵溶液制取仲钨酸铵 (APT) 产品、铵盐沉钒工艺由钒酸钠溶液制取偏钒酸铵产品;

[0036] 2、本发明得到的浸出渣即为富钛料,经盐酸处理后可用于制备金红石型钛白粉,萃取工艺的萃余液经  $\text{NaOH}$  中和或石灰苛化后可返回烧结浸出工序,可以实现水和碱的循环利用,全工艺无废水外排,无废渣产生;

[0037] 3、本发明实现了钨、钒、钛分别与杂质磷、砷、硅等的分离,实现了钨、钒、钛的初步分离和高效富集,萃取有机相可重复利用,具有清洁环保、金属回收率高、产品纯度高、成本低等优势,非常适合工业化推广。

## 附图说明

[0038] 图 1 为本发明工艺主流程图,即本发明钨、钒、钛回收工艺流程图。

## 具体实施方式

[0039] 本发明含从 SCR 废催化剂中回收钨、钒、钛的工艺,详细的包括如下步骤:

[0040] 1、预处理:对 SCR 废催化剂进行清洗、烘干并破碎、磨细;

[0041] 其中,SCR 废催化剂为含  $\text{WO}_3$  2 ~ 10%,  $\text{V}_2\text{O}_5$  0.5 ~ 5%,  $\text{TiO}_2$  65 ~ 85% 的蜂窝式废催化剂,磨细至粒度小于  $150\ \mu\text{m}$ ;

[0042] 2、苏打烧结:将来自步骤 1 的 SCR 废催化剂粉末与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  粉末搅拌均匀后在高温下烧结,保温一定时间,得到烧结料;

[0043] 其中,碳酸钠的加入量为催化剂粉末重量的 10% ~ 50%;烧结温度为  $500\sim 850^\circ\text{C}$ ,烧结保温时间为 0.5 ~ 5 小时;

[0044] 3、浸出:来自步骤 2 的烧结料加入水在一定温度下浸出,固液分离后得到含钨酸钠和钒酸钠的浸出液,以及富含钛的浸出渣,该浸出渣经盐酸处理后用于生产金红石型钛白粉;

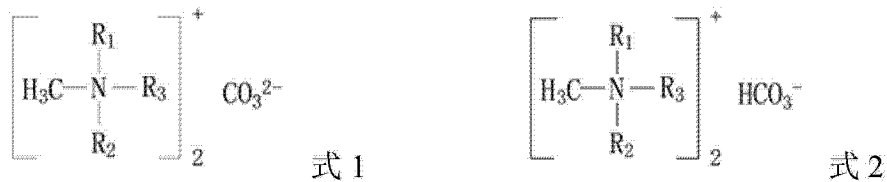
[0045] 其中,水的体积/废催化剂的质量 =  $(1\sim 3)\text{L}/1\text{kg}$ ;浸出温度为  $20\sim 100^\circ\text{C}$ ,浸出保温时间为 0.1 ~ 2 小时;

[0046] 4、萃取钨:将步骤 3 所得的浸出液调 pH 至 12.0 以上,将浸出液与有机相接触进行多级萃取钨,钨进入有机相,钒和杂质磷、砷、硅等留在萃取钨后的萃余液中,即得到负钨有机相和萃取钨后的萃余液;所述负钨有机相用铵盐溶液进行单级或多级反萃取钨,所得反萃取钨后的水相为钨酸铵溶液,所得反萃取钨后的有机相可重复利用于该步骤中;

[0047] a、所述有机相中含有萃取剂、极性改善剂和稀释剂,各组分的体积百分比为萃取

剂 10 ~ 60%、极性改善剂 10 ~ 35%、稀释剂 5 ~ 80%，其中萃取剂为甲基三烷基铵碳酸盐或甲基三烷基铵碳酸氢盐的一种或两种组成，结构如式 1、式 2 所示， $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  均独立选自  $C_8 \sim C_{12}$  的直链烷基；极性改善剂为  $C_8 \sim C_{13}$  的高碳醇；稀释剂为磺化煤油。

[0048]



[0049] b、采用 NaOH 或  $NaHCO_3$  调 pH 值；

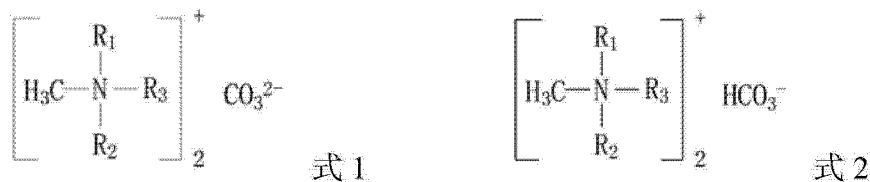
[0050] c、萃取过程为多级逆流萃取，有机相和水相的体积流量之比为 1/10 ~ 10/1，萃取级数为 3 ~ 15 级；

[0051] d、反萃剂铵盐溶液为碳酸氢铵和氨水的混合溶液，其中碳酸氢铵的浓度范围为 1.0 ~ 3.5 mol/L，氨水的浓度范围为 0.5 ~ 1.5 mol/L；反萃取过程为多级逆流反萃取，有机相和水相的体积流量之比均为 1/1 ~ 10/1，反萃取级数为 5 ~ 20 级；

[0052] 5 萃取钒：将步骤 4 所得的萃取钨后的萃余液调 pH 至 9.5 ~ 11.5，将该溶液与有机相接触进行多级萃取钒，钒进入有机相，杂质磷、砷、硅等留在萃取钒后的萃余液中，即得到负钒有机相和萃取钒后的萃余液；所述负钒有机相用强碱性溶液进行单级或多级反萃取，所得的反萃取钒后的水相为钒酸钠溶液，所得反萃取钒后的有机相经再生后可重复利用于该步骤中。

[0053] a、所述有机相中含有萃取剂、极性改善剂和稀释剂，各组分的体积百分比为萃取剂 10 ~ 60%、极性改善剂 10 ~ 35%、稀释剂 5 ~ 80%，其中萃取剂为甲基三烷基铵碳酸盐或甲基三烷基铵碳酸氢盐的一种或两种组成，结构如式 1、式 2 所示， $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  均独立选自  $C_8 \sim C_{12}$  的直链烷基；极性改善剂为  $C_8 \sim C_{13}$  的高碳醇；稀释剂为磺化煤油。

[0054]



[0055] b、采用 NaOH 或  $NaHCO_3$  调 pH；

[0056] c、萃取过程为多级逆流萃取，流比及有机相和水相的体积流量之比在 1/10 ~ 10/1，萃取级数为 3 ~ 15 级；

[0057] d、反萃剂强碱性溶液为 0.5 ~ 2.5 mol/L 的氢氧化钠溶液，反萃取过程为多级逆流反萃取，流比及有机相和水相的体积流量之比在 1/1 ~ 10/1，反萃取级数为 5 ~ 20 级；

[0058] e、再生剂为 0.25 ~ 1 mol/L  $NaHCO_3$  溶液，再生过程为多级逆流再生，有机相和水相的体积流量之比为 1/4 ~ 1/1，再生级数为 1 ~ 5 级；

[0059] 6、将步骤 5 所得的萃取钒后的萃余液加入少量 NaOH 或石灰，冷冻结晶析出  $Na_2CO_3$ ，可重复利用于步骤 2 中。

[0060] 下面通过实施例对本发明的具体实施方式做进一步的说明，但并不因此将本发明的保护范围限制在下述实施例中。



[0061] 实施例 1

[0062] 一种从 SCR 废催化剂中回收钨、钒、钛的方法依次包括如下步骤：

[0063] (1) 预处理：SCR 废催化剂含  $WO_3$  2.76%， $V_2O_5$  1.23%， $TiO_2$  74.3%，经高压水冲洗除灰、烘干、破碎、粉磨至粒度小于  $150\ \mu\text{m}$ ；

[0064] (2) 苏打烧结：取 10kg 该 SCR 废催化剂，掺入  $Na_2CO_3$  粉末 4kg，搅拌均匀后在  $750^\circ\text{C}$  下烧结，保温 3h，得到烧结料；

[0065] (3) 浸出：来自 (2) 的烧结料按水的体积：废催化剂的质量比为 1.5L/kg 加入水，在  $90^\circ\text{C}$  下浸出 2 小时，固液分离后得到含钨酸钠和钒酸钠的浸出液，以及富含钛的浸出渣；

[0066] 其中含钨酸钠和钒酸钠的浸出液中含  $WO_3$  15.6g/L、 $V_2O_5$  6.88g/L，pH 值为 13.10；富含钛的浸出渣重量为 10.86kg，其中含  $WO_3$  0.38%， $V_2O_5$  0.18%， $TiO_2$  68.5%；

[0067] (4) 萃取钨：来自 (3) 的浸出液中含  $WO_3$  15.6g/L、 $V_2O_5$  6.88g/L，pH 值为 13.10，将该浸出液与有机相接触进行 9 级逆流萃取钨，有机相和水相的体积流量之比为 1/2，即得到负钨有机相和萃取钨后的萃余液，其中该萃取钨后的萃余液含  $WO_3$  0.14g/L， $V_2O_5$  6.57g/L；

[0068] 所述负钨有机相用铵盐溶液进行 14 级逆流反萃取钨，有机相和水相的体积流量之比为 2/1，所得反萃取钨后的水相为钨酸铵溶液，所得反萃取钨后的有机相可重复利用于该步骤，其中该钨酸铵溶液，其中含  $WO_3$  60.1g/L， $V_2O_5$  0.37g/L，P、As、Si 等杂质含量满足蒸发结晶制取 APT 产品的需要；

[0069] 本步骤中所述有机相中各组分的体积百分比为萃取剂 N26340%、仲辛醇 20%、磺化煤油 40%，其中 N263 为国产季铵盐萃取剂的商品代号，是一种甲基三烷基氯化铵，其中三个烷基中的碳原子分别为 8~10，在萃取前预先将有机相多次与  $2.0\text{mol/L}$   $(NH_4)_2CO_3$  溶液按相比 2/1 进行多级错流萃取，使有机相中的甲基三烷基氯化铵转化为甲基三烷基铵的碳酸盐；

[0070] 本步骤中所述反萃钨的铵盐溶液中碳酸氢铵的浓度为  $3\text{mol/L}$ ，氨水的浓度为  $1\text{mol/L}$ ；

[0071] (5) 萃取钒：来自 (4) 的萃取钨后的萃余液含  $WO_3$  0.14g/L， $V_2O_5$  6.57g/L，pH 为 12.6，用  $NaHCO_3$  调其 pH 至 10.00，将该溶液与有机相接触进行 9 级逆流萃取钒，有机相和水相的体积流量之比为 1/2.5，即得到负钒有机相和萃取钒后的萃余液，其中该萃取钒后的萃余液含  $WO_3$  0.02g/L， $V_2O_5$  0.51g/L；

[0072] 所述负钒有机相用  $2.5\text{mol/L}$   $NaOH$  溶液进行 14 级逆流反萃取，有机相和水相的体积流量之比为 2.5/1，所得的反萃取钒后的水相为钒酸钠溶液，其中含  $WO_3$  0.47g/L， $V_2O_5$  37.8g/L，所得反萃取钒后的有机相经再生后可重复利用于该步骤；

[0073] 本步骤中所述有机相中各组分的体积百分比为萃取剂 N26340%、仲辛醇 20%、磺化煤油 40%，在萃取前预先将有机相与  $2.5\text{mol/L}$   $NH_4HCO_3$  和  $1.0\text{mol/L}$   $(NH_4)_2CO_3$  混合铵溶液多次接触，使有机相中的甲基三烷基氯化铵转化为甲基三烷基铵的碳酸盐和碳酸氢盐的混合盐，其中甲基三烷基铵的碳酸氢盐和碳酸盐的混合盐的摩尔比约为 8:1；

[0074] 本步骤中反萃取钒后的有机相用  $0.25\text{mol/L}$   $NaHCO_3$  溶液再生，再生级数 5 级，有机相和水相的体积流量之比为 1/4。

[0075] 实施例 2

[0076] 一种从 SCR 废催化剂中回收钨、钒、钛的方法，依次包括如下步骤：

[0077] (1) 预处理 :SCR 废催化剂含  $WO_3$ 2%,  $V_2O_5$ 0.5%,  $TiO_2$ 85%, 经高压水冲洗除灰、烘干、破碎、粉磨至粒度小于  $150\ \mu m$  ;

[0078] (2) 苏打烧结 :取 10kg 该 SCR 废催化剂, 掺入  $Na_2CO_3$  粉末 1.5kg, 搅拌均匀后在  $500^\circ C$  下烧结, 保温 0.5h, 得到烧结料 ;

[0079] (3) 浸出 :来自 (2) 的烧结料按水的体积 :废催化剂的质量比为 1L/kg 加入水, 在  $20^\circ C$  下浸出 0.1 小时, 固液分离后得到含钨酸钠和钒酸钠的浸出液, 以及富含钛的浸出渣 ;

[0080] 其中含钨酸钠和钒酸钠的浸出液中含  $WO_3$ 11.94g/L、 $V_2O_5$ 3.0g/L, pH 值为 12.50 ;富含钛的浸出渣重量为 9.94kg, 其中含  $WO_3$ 0.8%,  $V_2O_5$ 0.19%,  $TiO_2$ 85.5% ;

[0081] (4) 萃取钨 :来自 (3) 的浸出液中含  $WO_3$ 11.94g/L、 $V_2O_5$ 3.0g/L, pH 值为 12.50, 用 NaOH 调其 pH 至 13.01, 将该浸出液与有机相接触进行 15 级逆流萃取钨, 有机相和水相的体积流量之比为 1/10, 即得到负钨有机相和萃取钨后的萃余液, 其中该萃取钨后的萃余液含  $WO_3$ 0.21g/L,  $V_2O_5$ 2.9g/L ;

[0082] 所述负钨有机相用铵盐溶液进行 20 级逆流反萃取钨, 有机相和水相的体积流量之比均为 1/1, 所得反萃取钨后的水相为钨酸铵溶液, 所得反萃取钨后的有机相可重复利用于该步骤, 其中该钨酸铵溶液, 其中含  $WO_3$ 115.7g/L,  $V_2O_5$ 0.8g/L, P、As、Si 等杂质含量满足蒸发结晶制取 APT 产品的需要 ;

[0083] 本步骤中所述有机相中各组分的体积百分比为萃取剂 N26360%、十三醇 35%、磺化煤油 5%, 在萃取前预先将有机相和 1.5mol/L  $(NH_4)_2CO_3$  溶液多次接触, 使有机相萃取剂 N263 中的甲基三烷基氯化铵转化为甲基三烷基铵的碳酸盐 ;

[0084] 本步骤中所述反萃钨的铵盐溶液中碳酸氢铵的浓度为 3.5mol/L, 氨水的浓度为 1.5mol/L ;

[0085] (5) 萃取钒 :来自 (4) 的萃取钨后的萃余液含  $WO_3$ 0.21g/L,  $V_2O_5$ 2.9g/L, pH 值为 11.23, 用  $NaHCO_3$  调其 pH 至 10.00, 将该溶液与有机相接触进行 15 级逆流萃取钒, 有机相和水相的体积流量之比为 1/10, 即得到负钒有机相和萃取钒后的萃余液, 其中该萃取钒后的萃余液含  $WO_3$ 0.11g/L,  $V_2O_5$ 0.3g/L ;

[0086] 所述负钒有机相用 1mol/L NaOH 溶液进行 5 级逆流反萃取, 有机相和水相的体积流量之比为 1/1, 所得的反萃取钒后的水相为钒酸钠溶液, 其中含  $WO_3$ 0.4g/L,  $V_2O_5$ 25.8g/L, 所得反萃取钒后的有机相经再生后可重复利用于该步骤 ;

[0087] 本步骤中所述有机相中各组分的体积百分比为萃取剂甲基三壬基氯化铵 50%、仲辛醇 10%、磺化煤油 40%, 在萃取前预先将有机相与 1.5mol/L  $NH_4HCO_3$  溶液多次接触, 使有机相中的甲基三壬基氯化铵转化为甲基三壬基铵的碳酸氢盐 ;

[0088] 本步骤中反萃取钒后的有机相用 0.5mol/L  $NaHCO_3$  溶液再生, 再生级数 3 级, 有机相和水相的体积流量之比为 1/2。

[0089] 实施例 3

[0090] 一种从 SCR 废催化剂中回收钨、钒、钛的方法, 依次包括如下步骤 :

[0091] (1) 预处理 :SCR 废催化剂含  $WO_3$ 10%,  $V_2O_5$ 5%,  $TiO_2$ 65%, 经高压水冲洗除灰、烘干、破碎、粉磨至粒度小于  $150\ \mu m$  ;

[0092] (2) 苏打烧结 :取 10kg 该 SCR 废催化剂, 掺入  $Na_2CO_3$  粉末 6kg, 搅拌均匀后在  $850^\circ C$  下烧结, 保温 5h, 得到烧结料 ;

[0093] (3) 浸出:来自(2)的烧结料按水的体积:废催化剂的质量比为 3L/kg 加入水,在 100℃下浸出 2 小时,固液分离后得到含钨酸钠和钒酸钠的浸出液,以及富含钛的浸出渣;

[0094] 其中含钨酸钠和钒酸钠的浸出液中含  $WO_3$  31.5g/L、 $V_2O_5$  16.2g/L, pH 值为 13.05;富含钛的浸出渣重量为 11.02kg,其中含  $WO_3$  0.5%,  $V_2O_5$  0.12%,  $TiO_2$  58.98%;

[0095] (4) 萃取钨:来自(3)的浸出液中含  $WO_3$  31.5g/L、 $V_2O_5$  16.2g/L, pH 值为 13.05,用  $NaHCO_3$  调其 pH 至 12.00,将该浸出液与有机相接触进行 9 级逆流萃取钨,有机相和水相的体积流量之比为 1/3,即得到负钨有机相和萃取钨后的萃余液,其中该萃取钨后的萃余液含  $WO_3$  2.5g/L,  $V_2O_5$  15.9g/L;

[0096] 所述负钨有机相用铵盐溶液进行 5 级逆流反萃取钨,有机相和水相的体积流量之比为 2/1,所得反萃取钨后的水相为钨酸铵溶液,所得反萃取钨后的有机相可重复利用于该步骤,其中该钨酸铵溶液,其中含  $WO_3$  166g/L,  $V_2O_5$  1.7g/L, P、As、Si 等杂质含量满足蒸发结晶制取 APT 产品的需要;

[0097] 本步骤中所述有机相中各组分的体积百分比为萃取剂甲基三烷基氯化铵 50% (其中烷基为十二烷基)、仲辛醇 30%、磺化煤油 20%,在萃取前预先将有机相与 2mol/L  $LNH_4HCO_3$  和 1mol/L  $(NH_4)_2CO_3$  混合溶液多次接触,使有机相中的甲基三烷基氯化铵转化为甲基三烷基铵的碳酸盐和碳酸氢盐的混合盐,其中甲基三烷基铵的碳酸氢盐和碳酸盐的混合盐的摩尔比约为 6:1;

[0098] 本步骤中所述反萃钨的铵盐溶液中碳酸氢铵的浓度为 3.5mol/L,氨水的浓度为 1.5mol/L;

[0099] (5) 萃取钒:来自(4)的萃取钨后的萃余液含  $WO_3$  2.5g/L,  $V_2O_5$  15.9g/L, pH 值为 10.50,用  $NaHCO_3$  调其 pH 至 9.50,将该溶液与有机相接触进行 3 级逆流萃取钒,有机相和水相的体积流量之比为 10/1,即得到负钒有机相和萃取钒后的萃余液,其中该萃取钒后的萃余液含  $WO_3$  0.21g/L,  $V_2O_5$  0.005g/L;

[0100] 所述负钒有机相用 0.5mol/L  $NaOH$  溶液进行 5 级逆流反萃取,有机相和水相的体积流量之比为 10/1,所得的反萃取钒后的水相为钒酸钠溶液,其中含  $WO_3$  0.88g/L,  $V_2O_5$  15.0g/L,所得反萃取钒后的有机相经再生后可重复利用于该步骤;

[0101] 本步骤中所述有机相中各组分的体积百分比为萃取剂甲基三壬基氯化铵 10%、仲辛醇 10%、磺化煤油 80%,在萃取前预先将有机相与 2.5mol/L  $NH_4HCO_3$  溶液按相比 2/1 进行 20 级逆流萃取,使有机相中的甲基三壬基氯化铵转化为甲基三壬基铵的碳酸氢盐;

[0102] 本步骤中反萃取钒后的有机相用 1mol/L  $NaHCO_3$  溶液再生,再生级数 1 级,有机相和水相的体积流量之比为 1/1。

[0103] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明创造构思的前提下,还可以做出若干改进和变换,这些都属于本发明的保护范围。

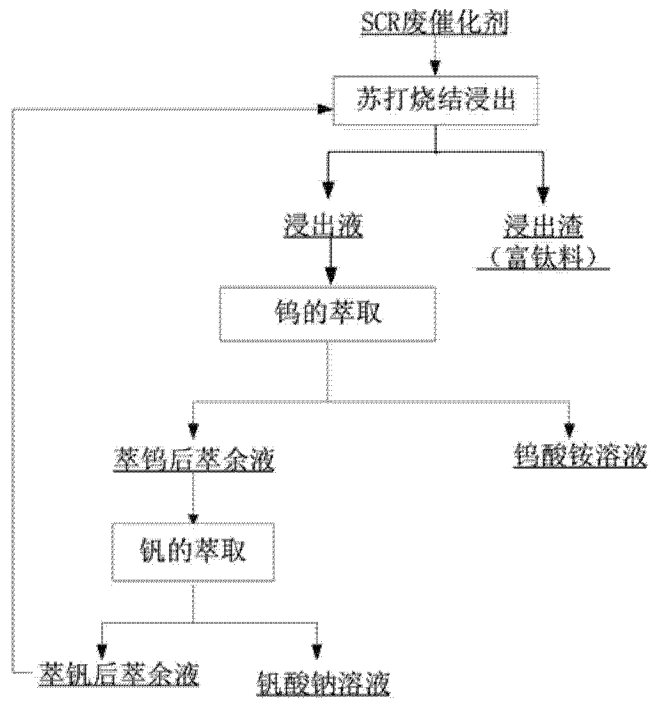


图 1