

从失效 SCR 脱硝催化剂中提取钛资源实验

彭杨

(四川顺应动力电池材料有限公司, 四川 眉山 620031)

摘要:火力发电厂烟尘净化系统的废弃催化剂中含有钛、钨、钼、钒等有价金属,从中回收有价资源是目前一个热门的研究课题。本文所用的 SCR 脱硝催化剂中主要有价资源为 TiO_2 , 化学滴定结果表明其含量为 70.18%, 主要杂质及其含量分别为: Na_2O 10.81%、 SiO_2 5.06%、 Al_2O_3 0.95%、 Fe_2O_3 0.47%; 试样的粒级分析表明各个粒级中均有 TiO_2 分布, 且没有明显的聚集现象。本文采用钠盐焙烧、硫酸浸出、浸出渣煅烧的联合工艺流程, 可除去大部分杂质, 最终获得 TiO_2 含量为 89.75% 的煅烧产品。

关键词: SCR 脱硝催化剂; 焙烧; 煅烧; 浸出

doi:[10.3969/j.issn.1000-6532.2025.02.013](https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-6532.2025.02.013)

中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2025) 02-0089-04

引用格式: 彭杨. 从失效 SCR 脱硝催化剂中提取钛资源实验[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(2): 89-92.

PENG Yang. Recovery of titanium resources from spent SCR denitration catalysts[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(2): 89-92.

选择性催化还原 (SCR) 烟气脱硝工艺因具有良好的脱硝效率与选择性, 被广泛运用在火电厂、炼铁厂、炼焦化学等领域的烟气净化^[1-3]。国内火电厂自 2013 年开始大规模采用该工艺进行脱硝作业, 但该系统的脱硝催化剂使用寿命一般为 3~5 年, 到目前为止, 预计每年将产生超过 5 000 m^3 的废弃催化剂^[4-6]。该废弃脱硝催化剂是以 TiO_2 为载体, V_2O_5 为主要活性成分, 以 WO_3 、 MoO_3 为辅助成分的人造废弃物。目前, 回收该废催化剂中有价组分的方法主要有干法回收、湿法回收、干—湿法协同回收等, 回收的 WO_3 、 V_2O_5 、 MoO_3 等可以直接作为活性组分重新投入脱硝催化剂的生产中, 而 TiO_2 既可以作为催化剂的载体, 也可以用作高档陶瓷颜料^[7-9]。

本实验研究所用试样为某火力发电厂废弃的脱硝催化剂, 根据该发电厂相关工作人员的介绍, 已经对该试样中的 V_2O_5 、 WO_3 资源进行了综合回收利用, 目前试样中残余的主要有价元素为钛元素, 即可回收的目标资源为 TiO_2 , 为此开展了相关的探索实验, 以验证该资源回收利用的可

能性。

1 试样基本性质

试样来源于某发电厂废弃 SCR 脱硝催化剂, 主要化学成分半定量分析见表 1, 粒度组成见表 2。

表 1 试样主要化学成分半定量分析结果/%

Table 1 Semi-quantitative analysis results of the main chemical components of the samples

TiO_2	Na_2O	SiO_2	Al_2O_3	WO_3	Fe_2O_3	K_2O	MoO_3	V_2O_5
78.93	10.81	5.06	0.95	0.61	0.47	0.09	0.03	0.02

表 2 试样筛分分析结果

Table 2 Sample sieving analysis results

粒级/mm	产率/%	累计产率/%	TiO_2 /%	TiO_2 分布率/%
+0.150	7.44	7.44	70.95	7.47
-0.150+0.100	9.52	16.96	70.19	9.45
-0.100+0.074	7.34	24.30	69.41	7.21
-0.074+0.045	13.97	38.28	69.22	13.68
-0.045+0.038	7.95	46.23	68.63	7.72
-0.038	53.77	100.00	71.63	54.48
合计	100.00	/	70.78	100.00

收稿日期: 2022-08-17

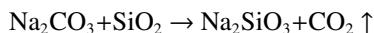
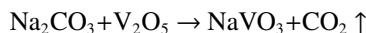
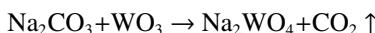
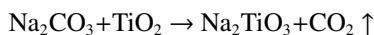
作者简介: 彭杨 (1996-), 男, 硕士研究生, 主要从事选矿工艺与矿物冶金研究。

由表 2 可知, 该试样粒度分布较广, 且-0.038 mm 的细粒级含量高; 但是 TiO_2 在各个粒级均有分布, 没有明显的聚集现象, 因此无法通过预先抛除某一粒级样品初步提纯。

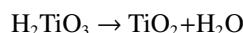
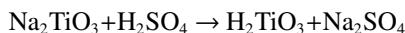
2 实验方案与结果

2.1 实验方案与流程

脱硝催化剂中的 TiO_2 、 WO_3 、 V_2O_5 、 SiO_2 等氧化物可与碳酸钠在高温条件下反应生成对应的钠盐, 反应方程式如下:



由于 Na_2TiO_3 与 Na_2WO_4 、 NaVO_3 、 Na_2SiO_3 之间存在溶解度差异, 因此尝试采用焙烧-浸出的工艺流程对该试样进行提纯。文献^[10-12]表明 Na_2TiO_3 可与稀硫酸反应生成偏钛酸, 偏钛酸经高温煅烧, 可分解成为 TiO_2 , 由此可进一步降低杂质含量, 相关反应方程式如下。



具体工艺流程为脱硝渣与碳酸钠混合均匀后焙烧, 得到的焙烧渣经水洗后再以酸浸出, 酸浸渣经高温煅烧即得到产品。

2.2 脱硝催化剂回收钛实验结果

2.2.1 试样粒度对实验结果的影响

适宜的试样粒度可以使得反应更加彻底。为此首先开展试样粒度的探索实验, 分别将原粒级-0.074 mm (含量大于 90%)、-0.038 mm (含量大于 90%) 三个粒级的脱硝渣与适量碳酸钠混合后高温焙烧, 焙烧产物水洗后经稀硫酸浸出, 浸出渣再经煅烧得到最终成品, 考查成品的 TiO_2 品位, 其成品品位分别为 89.83%, 89.58% 和 88.49%, 表明随着给矿粒度变细, 煅烧产品的 TiO_2 品位逐渐下降, 这是因为随着粒度的减小, 细粒级颗粒附着在较粗颗粒表面, 出现“包裹”现象, 阻碍反应的进行, 因此采用原粒级直接选别。

2.2.2 碳酸钠用量对实验结果的影响

碳酸钠使用量将决定反应是否彻底, 合适的

用量可以最大限度提升最终产品钛品位, 因此有必要探索碳酸钠用量对实验结果的影响。工艺流程为: 原粒级脱硝渣与不同量碳酸钠混合均匀后高温焙烧, 焙烧产物水洗后经稀硫酸浸出, 浸出渣再经煅烧得到最终成品, 考查成品的 TiO_2 品位。实验结果见表 3。

表 3 碳酸钠用量实验结果

Table 3 Test results of sodium carbonate dosage

碳酸钠与脱硝渣的质量比	1:2	4:5	1:1	6:5
TiO_2 品位/%	84.07	86.22	89.71	86.58

由表 3 可知, 随着碳酸钠用量的增加, 煅烧产品中 TiO_2 品位呈现先上升再下降的趋势。分析认为当碳酸钠用量过低时反应并不彻底, 体系中还存在没有转化的杂质金属氧化物, 从而导致后续浸出效果较差, 杂质残留过多; 而碳酸钠与脱硝渣按照 1:1 的量焙烧时则达到较佳效果, 此时 TiO_2 品位为 89.71%。

2.2.3 焙烧条件对实验结果的影响

焙烧作业将决定反应进行的程度, 焙烧温度与时间将影响最终煅烧渣品质好坏。焙烧条件实验的工艺流程为: 原粒级脱硝渣与等量碳酸钠在不同温度下焙烧不同时间, 焙烧渣水洗后经稀硫酸浸出, 浸出渣再经煅烧得到最终成品, 考查成品的 TiO_2 品位。实验结果见表 4。

表 4 焙烧条件实验结果

Table 4 Test results of roasting conditions

焙烧温度/°C	焙烧时间/h	TiO_2 品位/%
750	2	85.78
750	3	86.93
750	4	87.15
800	2	87.86
800	3	89.61
800	4	89.84
850	1	88.78
850	2	87.28
850	3	86.78

由表 4 可知, 相同焙烧时间条件下, 焙烧温度越高, 焙烧渣 TiO_2 品位越高, 但 850 °C 焙烧时间超过 2 h 后 TiO_2 品位反而下降。结合实验现象可知, 过高的焙烧温度与时间, 将造成焙烧渣板结, 难以破碎磨细, 这增加了后续工艺的处理难度; 较低焙烧温度条件下, 适当延长焙烧时间可

以使得反应进行更彻底，从而提高煅烧渣的 TiO_2 品位，但到达反应终点后再继续增加焙烧时间煅烧渣的 TiO_2 品位不再发生明显变化。综合考虑焙烧条件确定为 800 ℃ 焙烧 3 h 即可。

实验过程中发现脱硝渣中含有影响最终成品颜色的金属氧化物，查阅文献^[13-14]可知，采用氧化工艺能够较好地除去这部分杂质，提升最终成品的品质，因此综合条件实验在酸浸过程中加入氧化剂辅助除杂。

2.2.4 综合条件实验

为考查该工艺的稳定性，进行了重复实验，具体工艺流程：原粒级脱硝渣与等量碳酸钠在 800 ℃ 条件下焙烧 3 h，焙烧渣水洗后经稀硫酸浸出，浸出渣在酸性环境中添加适量双氧水氧化后过滤，滤渣再经煅烧得到最终成品，考查成品的 TiO_2 品位。综合条件实验的 TiO_2 品位分别为 89.84%，89.83%，89.58%，平均 TiO_2 品位为 89.75%。

重复实验结果表明，该工艺流程较为稳定，最终可获得 TiO_2 品位 89.75% 的煅烧产品。

2.2.5 煅烧渣基本性质

为考查煅烧渣的化学组成，将煅烧渣进行 X 射线荧光光谱分析，结果见表 5。

表 5 煅烧渣主要化学成分分析结果/%
Table 5 Analysis results of main chemical components of calcined slags

TiO_2	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	CaO	WO_3
88.7	0.6	1.0	2.4	3.8	0.2

由表 5 可知，煅烧渣主要成分为 TiO_2 ，含量达到 88.7%，这一结果与化学分析相近，原料中的杂质成分 Na_2O 、 SiO_2 含量降低，分别降至 2.4% 与 0.6%；另外发现煅烧产品中 CaO 含量明显增加，分析认为实验过程中使用的水为钙镁离子含量较高的硬水，酸解过程生成了硫酸钙沉淀，从而残留在煅烧渣中，可以换用纯度较高的水即可缓解这一现象。

3 结 论

(1) SCR 脱硝催化剂中 TiO_2 含量达到 70.17%，主要杂质成分为 Na_2O 与 SiO_2 ，另外还含有 0.02% 的 V_2O_5 、0.61% 的 WO_3 。

(2) 实验用的脱硝催化剂粒度分布较广，其中 TiO_2 没有明显的聚集现象，采用焙烧-浸出-煅

烧联合工艺可将试样中 TiO_2 含量提高到 89.75%，主要杂质成分 Na_2O 、 SiO_2 含量降低，分别降至 2.4% 与 0.6%。

(3) 焙烧之前使用氧化剂处理浸出渣可提升最终产品的品质。

参 考 文 献：

- [1] 杨冬, 徐鸿. SCR 烟气脱硝技术及其在燃煤电厂的应用[J]. 电力科技与环保, 2007, 23(1):49-51.
- [2] YANG D, XU H. Discussion on the application of the SCR technology in coal-fired power plants[J]. Electric Power Environmental Protection, 2007, 23(1):49-51.
- [3] 贾双燕, 路涛, 李晓芸, 等. 选择性催化还原烟气脱硝技术及其在我国的应用研究[J]. 电力环境保护, 2004, 20(1):19-21.
- [4] JIA S Y, LU T, LI X Y, et al. SCR denitrification technology and its application in our country[J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2004, 20(1):19-21.
- [5] 王宝冬, 刘子林, 林德海, 等. 废钒-钛系脱硝催化剂回收利用策略与技术进展[J]. 材料导报, 2021, 35(15):15001-15010.
- [6] WANG B D, LIU Z L, LIN D H, et al. A review on recovery and utilization of spent V_2O_5 - WO_3 /TiO₂cataly[J]. Materials Reports, 2021, 35(15):15001-15010.
- [7] 刘慷, 肖志均, 谭效德, 等. 选择性催化还原烟气脱硝技术应用[J]. 中国电力, 2009, 42(8):75-79.
- [8] LIU K, XIAO Z J, TAN X D, et al. Application for selective catalytic reduction technology for flue gas denitrification[J]. Electric Power, 2009, 42(8):75-79.
- [9] 王世磊, 章贤臻, 李运姣, 等. 天然锰矿低温 NH_3 -SCR 烟气脱硝催化活性研究[J]. 矿产综合利用, 2020(1):76-82.
- [10] WANG S L, ZHANG X Z, LI Y J, et al. Recovery of titanium from spent SCR catalyst by sodium roasting[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1):76-82.
- [11] 贾秀敏, 陈天宝, 黄永, 等. 钠化焙烧法从 SCR 废脱硝催化剂中回收钛[J]. 钢铁钒钛, 2020, 41(6):1-5.
- [12] JIA X M, CHEN T B, HUANG Y, et al. Recovery of titanium from SCR spent denitrification catalysts by sodium roasting[J]. Iron and Steel Vanadium and Titanium, 2020, 41(6):1-5.
- [13] 严海军, 周玉娟, 徐斌, 等. 废 Pd/Al_2O_3 催化剂综合回收钯[J]. 矿产综合利用, 2020(1):16-24.
- [14] YAN H J, ZHOU Y J, XU B, et al. Review of recovery of palladium from the spent Pd/Al_2O_3 catalysts[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1):16-24.

- [8] 周凯, 陆斌, 王圣, 等. 废弃 SCR 脱硝催化剂中 Ti、V、W 元素回收工艺研究[J]. 电力科技与环保, 2019, 35(4): 8-13.
- ZHOU K, LU B, WANG S, et al. Research on recovery process of Ti, V and W in waste SCR denitration catalyst[J]. Electric Power Environmental Protection, 2019, 35(4): 8-13.
- [9] 李强, 陈铁军, 李奇勇, 等. 废弃 SCR 脱硝催化剂资源化利用研究进展[J]. 中国冶金, 2020, 30(5):1-10.
- LI Q, CHEN T J, LI Q Y, et al. Research progress on resource utilization of waste SCR denitration catalyst[J]. China Metallurgy, 2020, 30(5):1-10.
- [10] 林发蓉, 周忠蓉, 钟晓英, 等. 钛白粉生产中晶种制备工艺文献综述及机理分析[J]. 四川化工, 2021, 24(6):33-37.
- LIN F R, ZHOU Z R, ZHONG X Y, et al. Literature review and mechanism analysis of crystal seed preparation in titanium dioxide production[J]. Sichuan Chemical Industry, 2021, 24(6):33-37.
- [11] 霍红英. 偏钒酸铵掺杂高钛型高炉渣的光催化性能优化[J]. 矿产综合利用, 2020(6):43-47.
- HUO H Y. Optimization of photocatalytic performance of ammonium metavanadate doped high titanium blast furnace slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(6):43-47.
- [12] 刘江涛, 勾昱君, 钟晓辉, 等. 二氧化钛光催化材料的掺杂改性[J]. 矿产综合利用, 2020(3):63-68.
- LIU J T, GOU Y J, ZHONG X H, et al. Doping modification of titanium dioxide photocatalytic materials[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(3):63-68.
- [13] 石焱, 王帅, 关威, 等. 基于微波处理的烧结烟气 NO 脱除影响因素[J]. 矿产综合利用, 2022(1):190-194.
- SHI Y, WANG S, GUAN W, et al. Influencing factors of NO removal from sintering flue gas based on microwave treatment[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(1):190-194.
- [14] 曾小义, 梅其政, 孙正圆. 废 SCR 催化剂碳酸钠焙烧浸出回收二氧化钛[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(12): 23-28.
- ZENG X Y, MEI Q Z, SUN Z Y. High efficient recycling of TiO_2 from waste SCR catalyst by Na_2CO_3 roasting and water leaching[J]. Nonferrous Metals(smelting section) , 2019(12): 23-28.

Recovery of Titanium Resources from Spent SCR Denitration Catalysts

PENG Yang

(Sichuan Shunying Power Battery Materials Co., Ltd., Meishan 620031, Sichuan, China)

Abstract: The waste catalysts of the flue gas purification system of thermal power plants contain valuable metals such as titanium, tungsten, molybdenum, vanadium, etc.. The recovery of valuable resources from them is a hot research topic at present. The main valuable resource in the SCR denitration catalyst used in this paper is TiO_2 . The chemical titration results show that the content is 70.18%, the main impurities and their contents are: Na_2O content is 10.81%, SiO_2 content is 5.06%, Al_2O_3 content is 0.95% , and Fe_2O_3 content is 0.47%. The particle size analysis of the sample shows that there is TiO_2 distribution in each particle size, and there is no obvious aggregation phenomenon. In this paper, the combined process of sodium salt roasting, sulfuric acid leaching, and leaching residue calcination can remove most of the impurities and finally obtain a calcined product with a TiO_2 content of 89.75%.

Keywords: SCR denitration catalyst; Roasting; Calcination; Leaching