

废 SCR 脱硝催化剂碱性浸出液制备白钨精矿工艺研究

刘晋隆^{1,2,3} 王晨晔^{1,2,3} 王兴瑞^{1,2,3} 李会泉^{1,2,3}

(1. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190;

2. 战略金属资源绿色循环利用国家工程研究中心, 北京 100190;

3. 中国科学院大学, 北京 100049)

[摘要] 目前,通常采用氢氧化钠碱浸法从废 SCR 脱硝催化剂中提取钨,得到含钨碱性浸出液。该浸出液中除钨之外还含有钒、硅、硫等杂质元素,并且由于溶液碱浓度较高,传统的萃取和吸附方法难以实施,传统盐酸中和-氯化钙沉淀法则会引入 Cl^- 导致设备腐蚀。本文提出了一种新的硫酸镁脱硅-氧化钙沉淀工艺,进行除硅沉钨,制备白钨精矿。在硫酸镁脱硅过程中,通过使用硫酸来调节体系 pH 值为 11,在镁硅摩尔比为 0.9 的条件下,可达到 97.6% 的硅脱除率。利用氧化钙将脱硅液沉淀生产白钨精矿,在钙钨摩尔比为 1.1、温度 108 °C 沸腾的最佳工艺条件下,得到的白钨精矿产品中 WO_3 含量达到 74.69%,硫含量为 0.90%,硅含量为 1.00%,满足 YS/T 231—2015 白钨精矿一级品标准。该工艺实现了废 SCR 脱硝催化剂碱性浸出液中钨的高效回收,同时避免了传统盐酸中和-氯化钙沉淀制备白钨精矿过程中引入 Cl^- 可能导致设备腐蚀的问题。

[关键词] 废 SCR 脱硝催化剂; 钨资源回收; 脱硅; 沉淀; 白钨精矿

[中图分类号] X701; TF841.1

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-2423(2024)01-0007-07

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/lf.2024.01.002

0 前言

随着我国经济的迅速发展,能源消耗量与日俱增。在我国能源结构中,以煤炭为代表的化石能源

仍占主导地位。据国家统计局数据,我国能源消费总量中,煤炭占比超 50%,火力发电量占总发电量约 70%^[1]。然而,煤炭的燃烧会产生大量 NO_x 等有害气体,导致严重的大气环境污染。为了解决燃煤发电造成的环境污染问题,2011 年生态环境部出台《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223—2011),要求新建燃煤电厂的氮氧化物排放量在 100 mg/m^3 以下。选择性催化还原 (SCR) 技术是目前最有效、最成熟的氮氧化物脱除技术^[2-3]。钒钛系 SCR 催化剂广泛应用于燃煤电厂尾气中 NO_x 的处理^[4]。在 SCR 脱硝系统运行过程中,SCR 催化剂因中毒、积灰等原因失活。虽然失活的催化剂可通过再生过程恢复活性^[5],但是,当催化剂机械结构被破坏后,只能作为固体废物处置^[6]。根据《煤电节能减排升级与改造行动计划(2014~2020年)》的要求,新建燃煤发电机组的 NO_x 排放浓度要达到 50 mg/m^3 以下。随着燃煤电厂尾气排放标准进一步提高,SCR 催化剂装机量逐年提高,与此同时废 SCR 催化剂的产生

[收稿日期] 2023-10-31

[基金项目] 国家重点研发计划(No. 2022YFC3901001);国家自然科学基金(No. 52274411)

[作者简介] 刘晋隆(1995—),男,黑龙江齐齐哈尔人,博士研究生,主要从事二次资源循环利用研究工作。

[通讯作者] 王兴瑞(1984—),副研究员,研究方向为湿法冶金与二次资源循环利用。

[引用格式] 刘晋隆,王晨晔,王兴瑞,等.废 SCR 脱硝催化剂碱性浸出液制备白钨精矿工艺研究[J].绿色矿冶,2024,40(1):7-13.

LIU Jinlong, WANG Chenye, WANG Xingrui, et al. Preparation of scheelite concentrate from alkaline leaching solution of spent SCR denitrification catalyst [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(1): 7-13.

量也在逐年增加。预计到 2030 年,废 SCR 催化剂年产生量将超过 30 万 m^3 ^[7]。废 SCR 催化剂主要由 80% ~ 90% TiO_2 、0.3% ~ 1% V_2O_5 、3% ~ 6% WO_3 以及玻璃纤维等结构助剂组成^[8-9],目前已被列入《国家危险废物名录(2021 年版)》中,属于 HW50 类危险废物^[10],如果处理不当,将导致土壤和水源污染,并对人体健康造成危害。因此,研究废 SCR 催化剂绿色处理技术对于环境保护和提高其利用价值有重要意义^[11]。

废催化剂的主要组分二氧化钛以及钒、钨等金属资源用途广泛,具有很高的回收价值。目前废催化剂中的二氧化钛可以作为生产新鲜 SCR 催化剂的载体进行循环回用^[12],钒可以通过硫酸、草酸等酸浸手段实现高效浸出与回收^[13],但废弃 SCR 催化剂中钨的回收仍比较困难。钨是我国 24 种战略性矿产金属之一,因具有高熔点、高硬度、稳定的化学性质和优异的耐腐蚀性能广泛应用于特种合金材料。目前多采用碱浸工艺提取废 SCR 催化剂中的钨^[14-15],该方法将废 SCR 催化剂在 5% ~ 30% 浓度的 NaOH 水溶液中进行常压浸出或加压浸出反应,得到含钨碱性浸出液^[16-17]。然而,这种碱性浸出液中除钨之外还含有钒、硅、硫等杂质元素,并且由于溶液碱浓度较高,传统的萃取和吸附方法难以实施^[18]。

为了解决废 SCR 催化剂碱性浸出液中钨的分离和提取问题,Wu^[19]采用树脂吸附法提取碱性浸出液中的钨;张琛^[20]、Sola^[21]和 Nguyen^[22]等使用 P204、N235 等溶剂萃取碱性浸出液中的钨。然而,树脂吸附法和溶剂萃取法要求对溶液体系的 pH 进行精确控制,并且通常在近中性或酸性条件下进行,碱性浸出液的中和过程会产生大量废盐。此外,浸出液中的钒、硅等元素严重影响产品中钨的纯度和回收率。相比之下,沉淀法采用可溶性钙盐制备白钨精矿 CaWO_4 ,工艺流程简单。Choi 等^[23]使用盐酸中和含钨碱性浸出液,再用氯化钙沉淀白钨精矿,但由于 Cl^- 对金属设备具有严重的腐蚀作用^[24],该工艺在实际应用中设备投资费用较高。因此,在不引入氯离子的情况下制备白钨精矿是该工艺实际应用中的关键所在。

本文研究了从废 SCR 催化剂碱性浸出液中制备白钨精矿的方法。为了模拟实际情况,配置了含有钨、钒、硅的废 SCR 催化剂碱性浸出液。首先通过添加硫酸调节 pH 值至弱碱性,并使用硫酸镁脱

除碱性浸出液中的硅元素,随后在沸腾条件下使用氧化钙沉淀钨,制备白钨精矿。值得注意的是,在整个研究过程中未向体系中引入 Cl^- 。同时,对硫酸镁去除硅的机理以及氧化钙沉淀钨酸钙的机理进行了研究。本文将为废 SCR 催化剂资源化利用提供了一种可行的方法。

1 实验部分

1.1 原料

废 SCR 催化剂碱性浸出模拟液采用分析纯二水合钨酸钠、九水合硅酸钠、偏钒酸钠和氢氧化钠配制。取质量百分数 10% 的 NaOH 溶液,按照液固比 5:1 循环浸出废催化剂 4 次得到碱性浸出模拟液。模拟溶液的成分分析见表 1。

表 1 碱性浸出模拟液成分

成分	W/g·L ⁻¹	Si/g·L ⁻¹	V/g·L ⁻¹	NaOH/g·L ⁻¹
含量	16	10	2.2	80

1.2 试剂与仪器

实验使用的二水合钨酸钠、九水合硅酸钠、氢氧化钠、硫酸镁、氯化钙、氧化钙、硫酸均为分析纯,购买自国药集团化学试剂有限公司;偏钒酸钠购买自阿拉丁化学试剂有限公司。所用试剂纯度均为分析纯。

固体样品的化学成分分析采用荷兰帕纳科公司 X 射线荧光光谱仪(XRF)。固体样品微观形貌观察和能谱分析采用德国蔡司有限公司 GeminiSEM 热场发射扫描电子显微镜(SEM)。液体样品元素浓度测试采用 AVIO200 型电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES),固体样品 X 射线衍射分析(XRD)采用日本理学公司 Smartlab9 型 X 射线衍射仪,其工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA;使用 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线,波长为 0.154 nm;扫描速度 10°/min。

1.3 实验方法

实验流程如图 1 所示。取 250 mL 模拟溶液进行脱硅,通过硫酸调节溶液 pH = 11,并在常温条件下按照镁硅摩尔比 0.7、0.8、0.9、1.0 的比例加入硫酸镁,过滤得到脱硅液。最后,在脱硅液中加入氧化钙沉淀钨,生成钨酸钙(白钨精矿),沉淀反应中使用的钙钨摩尔比分别为 1.0、1.1、1.2,反应温度为 30 °C、50 °C、70 °C 和 108 °C(此温度下体系沸腾),反应时间为 3 h,在反应装置上安装冷凝管回流,以防止水分散失。

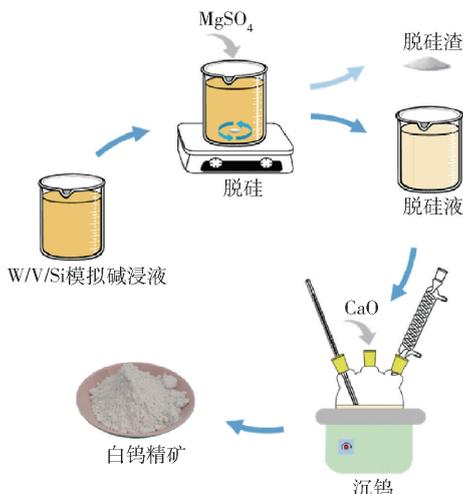


图1 废催化剂碱浸液制备白钨精矿实验流程

2 结果与讨论

2.1 脱硅

不同镁硅比条件下硅、钒、钨的沉淀率如图2所示。由图2可知,在镁硅比0.7~1.0范围内,硅沉淀率始终保持在95%以上;当镁硅比为1.0时,硅沉淀率达到最高值98.1%。然而,随着镁硅比的提高,钒和钨的沉淀率逐渐上升。在pH=11的条件下,水中硅主要以游离 SiO_2 和 SiO_3^{2-} [25]的形式存在。在碱性条件下,硫酸镁水解生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀,这些沉淀颗粒具有较大的活性表面,对硅化合物具有强吸附作用。随着反应时间推移,沉淀颗粒逐渐转变为难溶的硅酸镁 [26]。

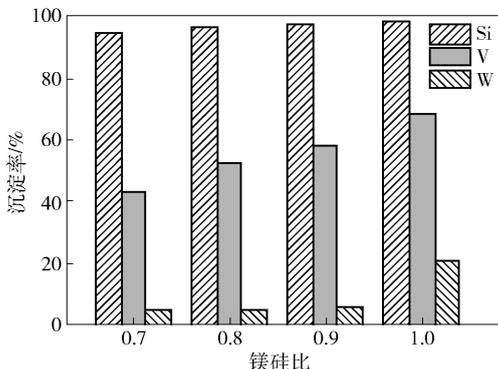
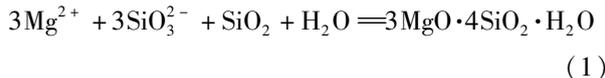


图2 不同镁硅比条件下硅、钒、钨的沉淀率

不同镁硅比条件下脱硅渣XRD分析结果如图3所示。由图3可知,脱硅渣主要由滑石 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶相组成。当镁硅比为0.7时,在 $20^\circ \sim 30^\circ$ 位置出现明显的非晶相鼓包峰,而絮凝产物通常呈现非晶相 [27]。滑石衍射峰宽且强度较弱,表明沉淀过程形成的滑石结晶度低。XRD结果表明,硫酸

镁在脱硅过程中同时具有沉淀与絮凝作用。当镁硅比为0.7~0.9时,XRD衍射图谱中未检索到含钒、钨的晶相,因此在脱硅过程中,只有少量的钒和钨被 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 絮凝沉淀。综上所述,硫酸镁脱硅过程沉淀反应方程式如(1)所示。



随着镁硅比的提高,非晶相鼓包峰强度减弱,硅酸镁XRD峰略增强。当镁硅比提高至1.0时,过剩的 Mg^{2+} 开始与钨发生沉淀反应,生成 MgWO_4 。为了充分脱除硅,同时避免脱硅过程中钨的损失,优选镁硅比为0.9。在此条件下,硅的脱除率可达97.6%。

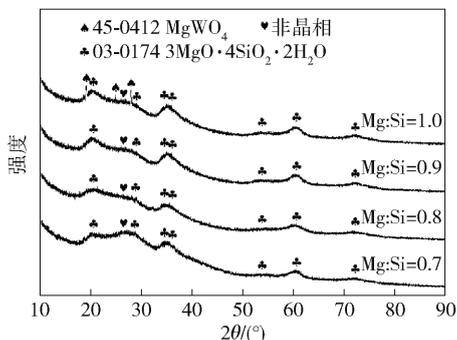


图3 不同镁硅比条件下脱硅渣的XRD图

当镁硅比为0.9时,脱硅渣的化学组成见表2。由表2可知,脱硅渣中, SiO_2 占69.04%, MgO 占20.81%, V_2O_5 占5.24%。此外,脱硅渣中还有少量的 Na_2O 、 WO_3 和 SO_3 。经过脱硅反应后,模拟碱浸液中钨、硅和钒元素的浓度分别为15.18 g/L、0.24 g/L和0.83 g/L。在脱硅过程中,硅沉淀率高达97.6%,钒沉淀率为62.3%,而钨沉淀率仅为5.12%,说明脱硅过程成功地实现了碱浸液中硅杂质的高效脱除,并且有效控制了钨的沉淀损失。

表2 脱硅渣的XRF组成

组分	SiO_2	MgO	V_2O_5	Na_2O	WO_3	SO_3	含水率*
含量/%	69.04	20.81	5.24	2.02	1.30	0.32	1.14

注: * 含水率通过脱硅渣样品于 110°C 烘箱中烘干过夜测定。

2.2 沉钨

2.2.1 钙钨比的影响

向脱硅液中加入 CaO 进行沉钨反应,考察钙钨比对白钨精矿品位的影响,钨酸钙的沉淀反应通常可在1 h沉淀完全 [28],为了排除反应时间的干扰,选择反应时间为3 h进行实验。实验结果如图4所

示。

由于在脱硅过程中使用硫酸镁,大量硫酸根离子被引入脱硅液体系中。因此,在氧化钙沉钨过程中存在着两个竞争反应。这些竞争反应主要涉及 WO_4^{2-} 和 SO_4^{2-} 两种阴离子。

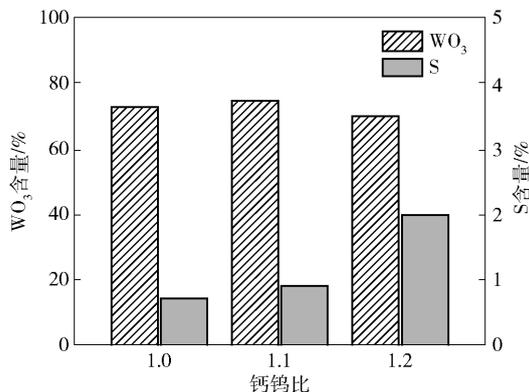
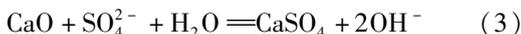
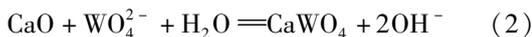


图4 不同钙钨比对白钨精矿中 WO_3 、S 含量的影响

在常温条件下, CaWO_4 的溶度积 K_{sp} 为 8.7×10^{-9} , 而 CaSO_4 的 K_{sp} 为 9.1×10^{-6} [28]。由于 CaWO_4 的溶解度远小于 CaSO_4 , 加入 CaO 后脱硅液中首先发生反应(2)。由图4可知, 随着钙钨比的提高, CaO 与 WO_4^{2-} 首先反应, 生成 CaWO_4 沉淀, 剩余的 CaO 与 SO_4^{2-} 反应生成 CaSO_4 。因此, 白钨精矿中的硫含量随钙钨比的升高而增加。根据《钨精矿》(YS/T 231—2015) 对钨精矿中硫元素含量的限定, 硫含量高会降低钨精矿的品位 [29]。因此, 在制备白钨精矿时, 优选钙钨比为 1.1。在这个条件下制备得到的白钨精矿中硫含量为 0.90%, WO_3 含量为 74.69%。

2.2.2 反应温度的影响

理论计算表明, 钨酸钙的沉淀反应的平衡常数 K 随反应温度的升高而增大, 因此提高反应温度有利于钨酸钙沉淀的生成 [30]。在钙钨比为 1.1 的条件下, 考察了不同反应温度对沉钨效率的影响, 结果如图5所示。

由图5可知, 当反应温度为 30 °C、50 °C、70 °C 时, 随着反应温度的升高, 钨的沉淀率逐渐提升, 这个实验结果与文献报道相吻合 [31]。当反应温度达到 108 °C 时, 体系进入沸腾状态, 此时钨的沉淀率显著提升, 达到 95.0%。因此反应温度对于钨的沉淀有明显影响, 适当提高温度能够有效提高沉钨效率。

不同温度条件下获得的白钨精矿的 SEM 结果如图6所示。由图6可看出, 在 30 °C、50 °C、70 °C

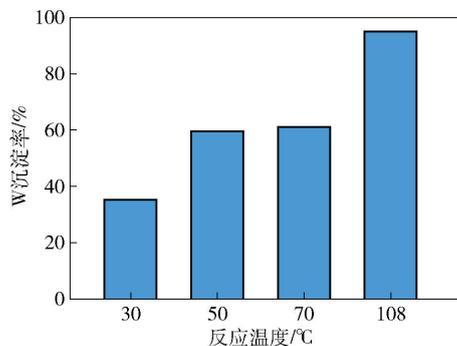


图5 不同反应温度对钨沉淀率的影响

温度下得到的白钨精矿存在颗粒团聚现象, 尺寸大小不一, 晶粒形状也不规则。然而, 在 108 °C 沸腾温度条件下产生的白钨精矿与低温沉钨产物形貌有显著区别, 沸腾条件下的白钨精矿晶粒为球形, 晶粒间界面清晰, 晶粒直径约 1 μm , 结晶程度较高。这是由于在沸腾条件下溶液中存在大量的晶核 [32], 晶核加速了 CaWO_4 的沉淀反应。因此, 在沸腾条件下 CaWO_4 沉淀效率更高, 并且形成的晶粒形状更加规则均一。

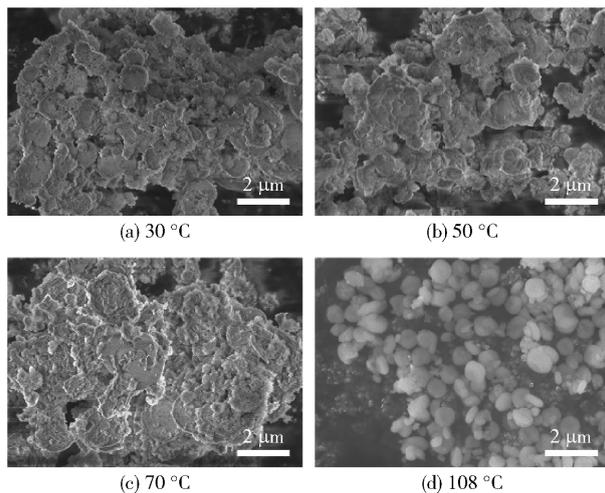


图6 不同沉淀反应温度白钨精矿产物的 SEM 结果

不同反应温度条件下白钨精矿产品的 XRD 如图7(a)所示。由图7(a)可知, 沉淀物中仅检测到 CaWO_4 晶相; 随着反应温度的升高, CaWO_4 衍射峰的强度增强, 说明较高的反应温度有利于 CaWO_4 在溶液中的晶化。其中, CaWO_4 (112) 晶面 XRD 峰强度最强。不同温度条件下白钨精矿产品 (112) 晶面的 XRD 结果如图7(b)所示。由图7(b)可以观察到, 在温度为 30 °C、50 °C 和 70 °C 时, CaWO_4 衍射峰的强度和半峰宽度相近; 而在 108 °C 沸腾条件下得到的 CaWO_4 衍射峰强度最大, 半峰宽最窄。这表明, 在 108 °C 沸腾条件下得到的白钨精矿具有较大

的晶体尺寸和良好的结晶性,进一步证实沸腾条件

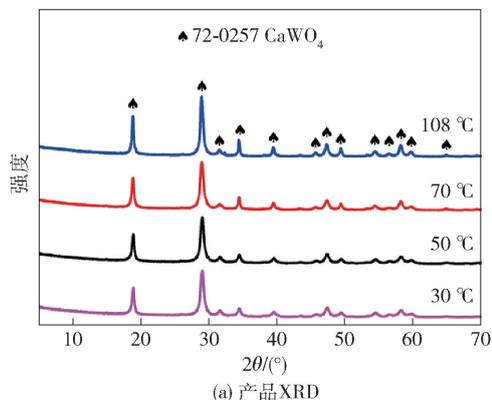
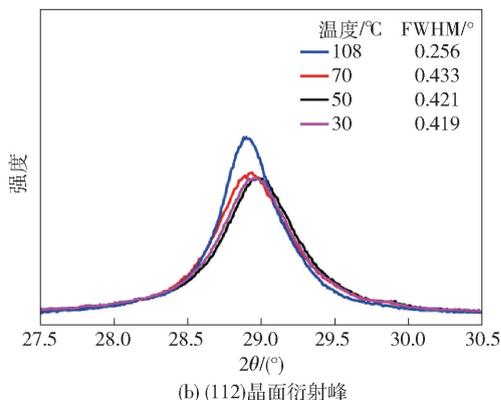


图7 不同反应温度白钨精矿产品XRD与(112)晶面衍射峰

综上所述,钨酸钙的沉淀反应机理如下:由于钨酸钙的溶解度远低于硫酸钙,因此加入氧化钙后, Ca^{2+} 首先与 WO_4^{2-} 发生沉淀反应,且 CaWO_4 的沉淀率随反应温度的升高而上升。在108 °C沸腾条件下,一方面由于反应温度的升高, CaWO_4 沉淀反应速率加快;另一方面,沸腾条件下产生大量晶核促进 CaWO_4 晶体生长^[33],从而避免溶液体系处于钨酸钙过饱和状态,生成了形状均一、结晶度高的钨酸钙晶体。因此,在沸腾条件下,钨沉淀率显著提升。

对于 CaWO_4 沉淀形成具有积极影响。

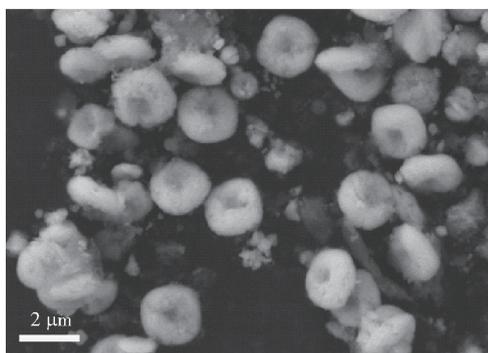


2.2.3 白钨精矿产品指标

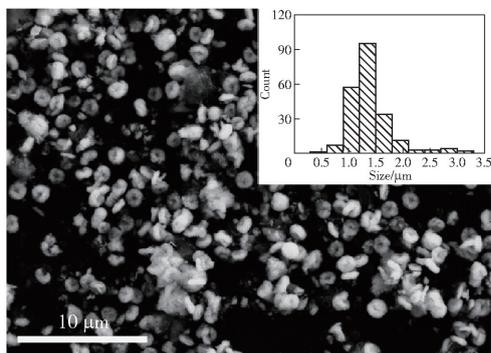
在钙钨比1.1、温度108 °C沸腾条件下反应3 h,得到的白钨精矿的化学组成见表3。由表3可知, WO_3 含量为74.69%, SO_3 含量为2.24%(以硫计0.90%), SiO_2 含量为2.14%(以硅计为1.00%),水分<1%。扫描电镜和粒径统计结果如图8所示。由图8可知,白钨精矿产品呈圆饼形,其直径主要集中在0.5~3 μm。综上所述,实验得到的白钨精矿产品满足YS/T 231—2015中白钨精矿一级品标准,可用于钨的冶炼并制备下游产品。

表3 白钨精矿产品化学组成

组分	WO_3	CaO	SO_3	SiO_2	V_2O_5	MgO	Na_2O	水分
含量/%	74.69	15.93	2.24	2.14	1.51	1.48	1.21	0.80



(a) 2 μm标尺



(b) 10 μm标尺

图8 白钨精矿产品形貌与粒度分布

3 结论

本文利用硫酸镁脱硅-氧化钙沉淀工艺从废SCR催化剂碱性浸出模拟溶液制备白钨精矿。首先采用硫酸镁沉淀溶液中的硅,在常温、镁硅摩尔比0.9的条件下,硅脱除率达到97.6%,钒脱除率

62.3%,钨沉淀率5.12%。通过沉淀和絮凝作用,实现了溶液中硅酸根的脱除。接着采用氧化钙在钙钨比1.1、温度108 °C沸腾条件下反应,得到的白钨精矿中 WO_3 含量74.69%,硫含量0.90%,水分<1%,粒径小于9 μm,符合YS/T 231—2015钨精矿行业标准中白钨精矿一级标准。整个过程未向体系

中引入 Cl^- , 避免了 Cl^- 导致的设备腐蚀问题, 并实现废 SCR 催化剂碱性浸出液中钨的高效回收。

[参考文献]

- [1] 中国统计年鉴 2022[EB/OL]. (2022-01-01) [2023-08-18]. <http://www.stats.gov.cn/sj/ndsj/2022/>.
- [2] KOMPIO P G W A, BRUCKNER A, HIPLER F, et al. $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts under thermal stress: Responses of structure and catalytic behavior in the selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 217: 365-377.
- [3] 王鹏, 张金勇, 罗能荣, 等. 脱硝技术现状与分析[J]. *有色冶金节能*, 2017, 33(1): 46-51.
- [4] LI Xiansheng, LIU Changdong, LI Xiang, et al. A neutral and coordination regeneration method of Ca-poisoned $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ SCR catalyst [J]. *Catalysis Communications*, 2017, 100: 112-116.
- [5] 武文粉, 李会泉, 孟子衡, 等. 碱溶法回收废 SCR 脱硝催化剂中的二氧化钛[J]. *过程工程学报*, 2019, 19(S1): 72-80.
- [6] LIU J, WANG C, WANG X, et al. Iron removal and titanium dioxide support recovery from spent $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 301, 121934.
- [7] CHOI I H, KIM H R, MOON G, et al. Spent $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst processing for valuable metals by soda roasting-water leaching [J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 175: 292-299.
- [8] 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.
- [9] 邓文燕. SCR 脱硝废催化剂中有价金属的分离和回收工艺研究[D]. 天津大学, 2015.
- [10] 李化全, 郭传华. 废弃脱硝催化剂中有价元素钛钒钨的综合利用研究[J]. *无机盐工业*, 2014, 46(5): 52-54.
- [11] 肖雨亭, 赵建新, 汪德志, 等. 选择性催化还原脱硝催化剂钒组分回收的方法; CN 201210220296. 9 [P]. 2012-10-17.
- [12] 王乐乐, 杨万荣, 姚燕, 等. SCR 脱硝催化剂掺废特性及性能影响[J]. *化工进展*, 2023, 42(S1): 489-497.
- [13] WU Wenfen, WANG Chenye, BAO Weijun, et al. Selective reduction leaching of vanadium and iron by oxalic acid from spent $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst [J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 179: 52-59.
- [14] 陈书锐, 马兰, 杨绍利. 废钛基 SCR 脱硝催化剂回收处理研究现状及发展趋势[J]. *化学工程与技术*, 2018, 8(4): 233-241.
- [15] 谢宗. 燃煤电厂废弃 SCR 催化剂中回收有价金属的研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2016.
- [16] ZHANG Q, WU Y, YUAN H. Recycling strategies of spent $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst: A review [J]. *Resources Conservation and Recycling*, 2020, 161: 104983.
- [17] 王超凡. 废弃 SCR 催化剂中有价金属回收的实验研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2015.
- [18] 赵玮, 于爱华, 王虎, 等. 湿法工艺回收板式 SCR 废催化剂中的钛、钒、钼[J]. *化工进展*, 2015, 34(7): 2039-2042, 2048.
- [19] WU Wencheng, TSAITangyi, SHEN Yunhwei. Tungsten recovery from spent SCR catalyst using alkaline leaching and ion exchange [J]. *Minerals*, 2016, 6(4).
- [20] 张琛. 废 SCR 催化剂中钒、钨的浸出与萃取分离研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [21] Ana Belen Cueva Sola, Pankaj Kumar Parhi, LEE JinYoung, et al. Environmentally friendly approach to recover vanadium and tungsten from spent SCR catalyst leach liquors using Aliquat 336 [J]. *RSC Advances*, 2020, 10(34).
- [22] NGUYEN Thi Hong, LEE Man Seung. Separation of vanadium and tungsten from sodium molybdate solution by solvent extraction [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(20).
- [23] CHOI In-hyeok, MOON Gyeonghye, LEE Jin-Young, et al. Hydrometallurgical processing of spent selective catalytic reduction (SCR) catalyst for recovery of tungsten [J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 178: 22.
- [24] 戚春萍, 武文粉, 王晨晔, 等. 燃煤电厂废旧 SCR 脱硝催化剂中 TiO_2 载体的回收与再利用[J]. *化工学报*, 2017, 68(11): 4239-4248.
- [25] 赵振兴, 韩桂华, 李芮丽, 等. 稠油污水回用锅炉化学除硅技术的研究[J]. *工业水处理*, 2004(8): 28-31.
- [26] 张博, 范代娣, 屈撑国, 等. 镁剂除硅剂在稠油污水处理过程中的应用[J]. *石油化工应用*, 2015, 34(8): 87-91.
- [27] 赵洁. 多孔硅酸镁材料的制备及其吸附污水性能的研究[J]. *化学工程师*, 2021, 35(12): 10-13.
- [28] 迪安 J. A [美]. 兰氏化学手册(第 2 版) [M]. 魏俊发, 译. 北京: 科学出版社, 2000.
- [29] 中华人民共和国工业和信息化部. 钨精矿: YS/T 231—2015 [S]. 中国标准出版社, 2015-10-01.
- [30] 万林生, 黄小晶, 杨亮, 等. 钨酸钠溶液氢氧化钙苛化-沉淀白钨的研究[J]. *有色金属科学与工程*, 2014, 5(4): 23-27.
- [31] 刘永生, 徐义. 等摩尔法制备粗颗粒人工合成白钨

- [J]. 中国钨业, 1992(12): 18-22.
- [32] S. E. Drummond, H. Ohmo, 徐九华. 沸腾热液体体系的化学演化与矿物沉淀作用[J]. 地质地球化学, 1987(5): 10-19.
- [33] 冯曼. 亚熔盐多元体系中钒铬酸盐清洁分离应用基础研究[D]. 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2018.

Preparation of Scheelite Concentrate from Alkaline Leaching Solution of Spent SCR Denitrification Catalyst

LIU Jinlong^{1,2,3}, WANG Chenye^{1,2,3}, WANG Xingrui^{1,2,3}, LI Huiquan^{1,2,3}

(1. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. National Engineering Research Center for Green Recycling for Strategic Metal Resources, Beijing 100190, China;

3. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: At present, sodium hydroxide alkali leaching method is usually used to extract tungsten from spent SCR denitration catalyst, and tungsten-containing alkaline leaching solution is obtained. In addition to tungsten, the alkaline leaching solution also contains impurity elements such as vanadium, silicon, and sulfur. Due to the high alkali concentration of the solution, traditional extraction and adsorption methods are difficult to implement. The traditional hydrochloric acid neutralization-calcium chloride precipitation method would take Cl^- into the system, resulting in equipment corrosion. In this paper, a new magnesium sulfate desilication-calcium oxide precipitation process was proposed to remove silicon and precipitate tungsten to prepare scheelite concentrate. In the process of magnesium sulfate desilication, by using sulfuric acid to adjust the pH value of the system to 11, under the condition of magnesium-to-silicon molar ratio of 0.9, the silicon removal rate can reach 97.6%. The desilication solution was precipitated by calcium oxide to produce scheelite concentrate. Under the optimum process conditions of calcium-to-tungsten molar ratio of 1.1 and boiling temperature of 108 °C, the WO_3 content in the obtained scheelite concentrate product reached 74.69%, the sulfur content was 0.90%, and the silicon content was 1.00%, which met the requirements of YS/T 231—2015 Grade I scheelite concentrate. The process realizes the efficient recovery of tungsten from the alkaline leaching solution of spent SCR denitration catalyst, and avoids the potential equipment corrosion issues associated with the traditional hydrochloric acid neutralization-calcium chloride precipitation method.

Key words: spent SCR catalyst; tungsten recovery; desilication; precipitation; scheelite concentrate