

废旧钒钛基催化剂回收和高值化利用研究进展

秦 玉¹, 孟令钦², 刘鹏飞^{1,2}, 郝利炜¹, 崔素萍², 王亚丽²

(1. 北京建筑材料科学研究总院有限公司, 北京 100041; 2. 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘 要: 在工业脱硝领域, 选择性催化还原技术(SCR)因其高效性而备受青睐。然而, SCR 催化剂在使用过程中不可避免地逐渐失去活性, 且难以通过常规手段再生, 导致大量废旧催化剂的产生。这些废旧催化剂含有 V、W、Ti 等有价值组分, 对其有效回收可以实现资源循环利用。本文重点介绍了目前商用钒钛基催化剂的失活机制和回收利用途径。详细总结和比较了湿法和火法两种主要回收方法, 并介绍了回收工艺涉及的反应机理和各自的优缺点。针对现有回收方法在全面回收所有元素方面的不足, 系统梳理了多种工艺的协同处理方式, 指出当前研究的焦点应当集中在如何在降低成本、简化操作流程的基础上, 进一步提升回收效率。同时, 对于回收过程中有价值组分的高值化应用, 也提出了进一步研究的必要性。本文旨在为未来废旧催化剂的回收利用提供参考, 这对资源回收利用和绿色低碳发展至关重要。

关键词: 选择性催化还原; 废旧钒钛基催化剂; 失活; 回收; 高值化利用

中图分类号: X705 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)05-1282-16

网络出版时间: 2025-03-26



氮氧化物(NO_x)作为大气的主要污染物之一, 其排放主要来自燃煤电厂、工业窑炉和机动车辆, 会引发酸雨、光化学烟雾和雾霾等环境问题^[1-3]。在控制 NO_x 排放的技术中, 选择性催化还原(SCR)技术以其高效的净化能力、运行的稳定性和低二次污染的特性, 已成为电力行业脱硝的主导技术, 并逐渐推广到钢铁、水泥和玻璃等行业^[4]。SCR 催化剂作为该技术的核心, 其组成和构型对脱硝效率具有决定性影响^[5]。

自 2014 年我国实施强制性烟气脱硝政策以来, SCR 催化剂得到了广泛应用。然而, 由于其有限的化学寿命(约 24 000 h), 这意味着在运行 2~3 年后, 大量催化剂将面临活性下降甚至失活的问题^[6]。据 GEPRsearch 预测, 到 2025 年废 SCR 催化剂年增量将达近 25 万 m^3 , 超过 12 万 t, 累计产生量将高达 8385 万 $\text{t}^{[7-8]}$ 。

当前, 以钒钛基 SCR 催化剂为主的废弃催化剂处理问题日益凸显。这类催化剂主要由 TiO_2 (含量超

过 80.0%, 质量分数)、 WO_3 (3.0%~5.0%) 和 V_2O_5 (0.5%~2.5%) 组成, 失活后可能含有微量重金属和碱金属^[9]。根据《国家危险废弃物目录》, 废弃 SCR 催化剂已被列为危险废物, 传统的填埋处理方法已被明令禁止^[10]。因此, 对废旧钒钛基 SCR 催化剂进行资源化利用, 避免环境污染, 成为了一个迫切需要解决的问题。资源化回收废弃 SCR 催化剂中的有价值组分, 对于防止环境污染和实现经济效益及社会效益具有重要意义。面对失活催化剂的回收, 主要流程涵盖预处理、干法或湿法工艺、分离提纯, 以及产品高值化利用等关键步骤^[11]。

已有研究主要集中在利用焙烧、浸出、选择性腐蚀等工艺回收 SCR 催化剂中的有价值组分^[12]。关键回收金属在新能源材料中高值化利用研究尚处于初步阶段, 对回收过程中金属元素和离子种类变化的认识尚不充分。未来, 开发高效、环保、经济的回收技术, 并探索关键金属的高值化利用途径, 将是推动废弃 SCR 催化剂资源化利用可持续发展的关键。

收稿日期: 2024-12-02。 修订日期: 2024-12-26。

基金项目: 国家自然科学基金(52072009)。

第一作者: 秦 玉(1986—), 女, 博士, 高级工程师。

通信作者: 崔素萍(1964—), 女, 博士, 教授;

郝利炜(1980—), 女, 硕士, 教授级高工。

Received date: 2024-12-02. Revised date: 2024-12-26.

First author: QIN Yu (1986—), female, Ph.D., Senior Engineer.

E-mail: qinyu@bbma.com.cn

Correspondent author: CUI Suping (1964—), female, Ph.D., Professor.

HAO Liwei (1980—), female, Master, Professorate

Senior Engineer.

E-mail: cuisuping@bjut.edu.cn; haoliwei@bbma.com.cn

1 催化剂的失活种类及原因

图 1 为 SCR 废催化剂回收过程^[11]。商业 SCR 催化剂主要以 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 或 $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ 为代表, 这些催化剂适用于高温脱硝环境, 操作温度通常介于 $300\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由于其高温特性, SCR 催化剂一般安装在烟气温度符合脱硝要求的高温区域。然而, 在实际操作中, 多种因素如粉煤灰、有害烟气成分、碱金属、碱土金属及重金属等, 未经过除尘脱硫处理, 可能会堵塞催化剂的微孔结构, 损害其物理化学特性, 进而加速催化剂失活^[13-15]。催化剂失活主要分为物理性失活和化学性失活。物理性失活涉及高温下的烧结、机械磨损和孔道堵塞; 化学性失活则包括碱金属、碱土金属、重金属的毒化作用以及酸性物质的影响^[16-18]。

1.1 物理失活

1) 堵塞: 催化剂堵塞是工业生产中最容易发生的物理失活过程, 由煤、矿物和固废分解产生的飞灰, 填充在催化剂内部的微孔中, 含有钾、钠、钙和镁等离子及氧化物的无机颗粒物会随燃煤烟气聚集在 SCR 反应器内沉积^[16], 导致反应气体无法接触催化剂表面, 阻碍了 SCR 反应的进行。

2) 磨损: 磨损是 SCR 反应器中催化剂表面活性组分流失的原因之一。烟气携带的颗粒物在气流作用下冲击催化剂表面, 引起磨损, 进而导致催化剂的脱硝活性减少, 威胁催化剂的稳定性和耐久性, 严重磨损甚至会导致催化剂失活。

3) 烧结: 异常工况下, 窑系统烟气温度可能升至 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, 此时超高温烟气进入 SCR 反应器会对催化剂造成严重损害, 短时间内即可导致催化剂失效^[19]。长期处于超过 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温环境, 活性钒单体会发生聚合, 随时间老化转变为晶体钒, 导致活性位点丧失; 同时, 锐钛矿型 TiO_2 向金红石型转变, 表面微孔数量减少, 活性位点数量进一步降低, 显著降低了催化剂的脱硝性能^[20]。

4) 结垢: 结垢是催化剂失活的主要原因之一。烟气中的飞灰通过物理沉积在催化剂表面, 进而积累形成固体层, 引发催化剂的结垢现象。结垢过程显著提高了气相传质阻力, 隔绝 NO_x 与表面活性位点的接触, 导致催化剂失活。一方面, 碳和焦炭在催化剂表面的机械沉积形成积碳沉积。碳会完全封装金属颗粒, 催化剂比表面积和活性中心位点相应下降, 从而导致其失活^[21]。另一方面, 金属氧化物、硫酸盐、碳酸盐等物质与 SCR 脱硝催化剂表面接触后逐渐熔融, 使催化剂表面结垢, 导致催化剂表面的活性金属位点包裹, 进而降低催化剂表面的酸度和活性位点数量^[22]。若 SCR 反应器的入口的烟气温度持续高于 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 催化剂烧结现象加剧, 难以恢复活性。

1.2 化学失活

1.2.1 碱金属中毒 碱金属在烟气中主要以钾、钠盐类和氧化物形式存在, 对 SCR 催化剂的脱硝性能有显著影响。在 SCR 反应过程中, NO_x 在催化作用下与吸附的 NH_3 反应生成 N_2 和 H_2O 。烟气中的碱

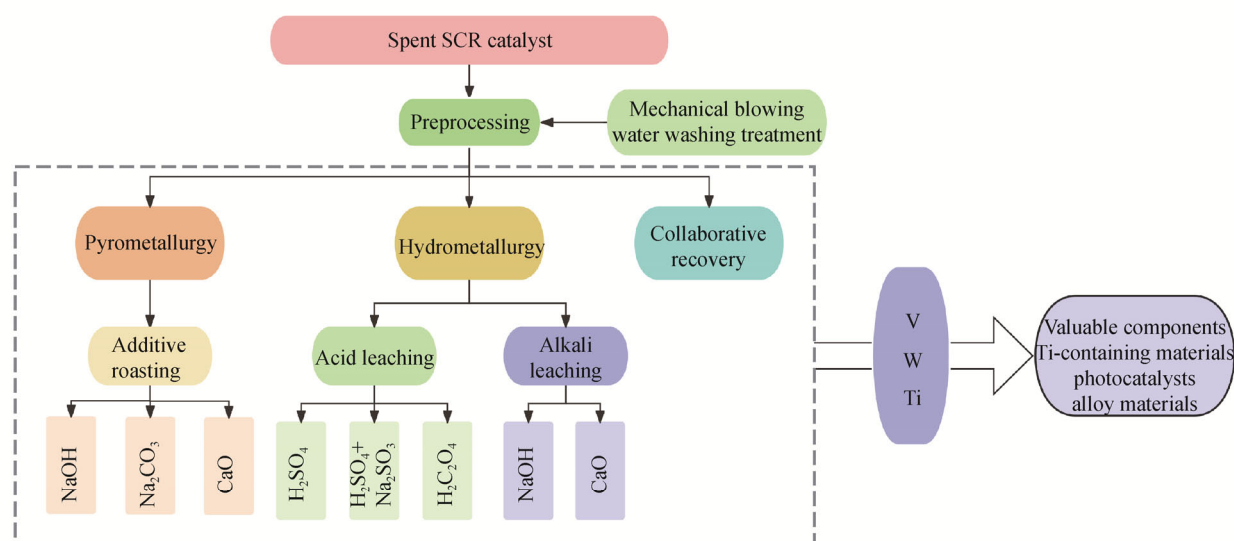


图 1 SCR 废催化剂回收过程示意图^[11]

Fig. 1 Schematic diagram of SCR spent catalyst recovery process^[11]

金属优先占据催化剂表面的酸性位点, 减弱 NH_3 的吸附能力, 导致催化剂脱硝性能下降, 使其碱金属中毒^[23]。研究表明, K、Na 等碱金属可直接与催化剂表面活性组分结合, 导致 V—OH 位点数量减少, 造成催化失活^[24]。Klimczak 等^[25]发现碱金属会影响催化剂表面酸性位点数量, 导致吸附 NH_3 的能力下降, 从而降低了 NH_2 中间体的形成。Kamata 等^[26]认为 K 会占据 V—OH 酸性位点的 H, 并生成 KVO_3 , 中和了催化剂表面酸性, 因此降低了表面 Brønsted 酸度, 导致脱硝活性降低。

1.2.2 碱土金属中毒 飞灰中的碱土金属, 如 Ca、Mg, 对 SCR 催化剂的活性也会产生显著影响。碱土金属与碱金属性质相似, 会与催化剂表面活性位点发生反应。Nicosiax 等^[27]发现 Ca 会造成表面 Brønsted 酸位数量减少, 阻碍 V—OH 吸附 NH_3 。Odenbrand^[28]发现 Ca 还会与 WO_3 生成 CaWO_4 , 导致 WO_3 的促进作用衰弱, 催化剂脱硝活性降低。此外, 烟气中的 Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} 等阴离子, 与碱土金属形成化合物, 会附着在催化剂表面, 进而阻碍吸附态 NH_3 的扩散, 降低催化剂的活性。

1.2.3 重金属中毒 重金属污染对 SCR 催化剂性能的影响是一个复杂而重要的研究领域, 尤其是由重金属如砷(As)、铅(Pb)和汞(Hg)等引起的毒化效应。这些重金属对催化剂的破坏作用在不同工业过程中表现出显著的差异性。例如, 在燃煤电厂和钢铁制造过程中, 催化剂常遭受砷(As)、铅(Pb)和汞(Hg)等重金属的毒化作用。而在水泥熟料生产过程中, 铊(Tl)的存在也可能对催化剂造成严重的失活效应, 如图 2 所示^[29–30]。

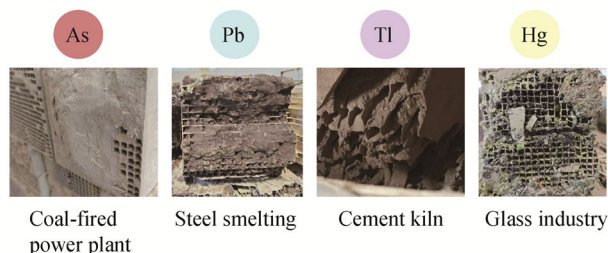


图2 不同行业 SCR 催化剂重金属中毒失活现象^[29–30]
Fig. 2 Deactivation of SCR catalysts in different industries due to heavy metal poisoning^[29–30]

各种煤炭燃料和固体废弃物燃烧的烟气中含有大量的 As 元素。在氧化气氛中, As 主要以 As_2O_3 的形式存在。当烟气中的 As_2O_3 浓度超过一定阈值时, 会与催化剂中的活性组分 V_2O_5 发生反应,

生成砷酸钒化合物, 产生的沉积物可能堵塞催化剂孔道, 导致催化剂孔道结构的破坏, 进而阻碍 NH_3 在催化剂内部的扩散过程^[31]。同时, 这些化合物还占据了催化剂表面的活性位点, 削弱催化剂的脱硝活性^[32–33]。

Pb 在烟气中的主要以 PbO 的形式存在, 随着温度的升高, PbO 可能转变为气态。Khodayari 等^[34]发现 Pb 的沉积覆盖了催化剂表面的活性位点, 导致 NH_3 无法吸附在催化剂表面, 抑制 NH_3 参与氧化还原反应。Pb 还会与催化剂中 V—OH 的 Brønsted 酸位点结合, 导致表面酸性位点数量降低, SCR 活性降低, 导致催化剂中毒^[33, 35]。

Hg 在 SCR 催化剂表面的行为包括催化氧化, 其中钒钛基催化剂活性位点 $\text{V}=\text{O}$ 对 Hg^0 存在明显的氧化作用。 Hg^0 会在催化剂表面的晶格氧上发生竞争吸附, 减少 NO_x 还原的有效活性位点^[36]。此外, Hg 与 O、S 元素具有较强的亲和性, 当烟气中存在 SO_2 、 O_2 时, 会促进了 Hg^0 的氧化, 进一步降低催化剂性能^[37]。同时, HCl 对烟气 Hg^0 的氧化具有重要作用, 导致催化剂活性组分毒化^[38]。

在水泥熟料生产过程中, Tl 在催化剂表面的富集导致了严重的中毒失活。Xu 等^[29]发现 Tl 以 Tl_2O_3 和 Tl_2SO_4 的形式存在, 覆盖了 V_2O_5 的酸位点以及 Ti—(OH)—Ti 桥连位点, 导致酸位点的数量和强度显著降低。在催化剂最佳活性温度 400°C , Tl 负载量可高达 6.4%(质量分数), 中毒催化剂的 NO_x 转化率也几乎损失殆尽。

值得注意的是, 除了重金属自身的挥发性外, 重金属随烟气向下游流动时, 也会与烟气飞灰颗粒中的不同矿物之间发生物理吸附、化学吸附等相互作用, 部分重金属会随着烟气温度降低而凝结, 沉积在飞灰等细颗粒表面, 从而影响了重金属在烟气中的存在形式(见图 3)^[39]。在煤炭和生物质等燃料中, 重金属元素通常与无机矿物或有机物质相结合。依据它们的挥发性, 这些重金属可以被划分为 3 个主要类别。第 1 类别包括那些具有高沸点和低挥发性的化合物, 如 Ca/Fe-Se , SeO_2 , PbCl_2 , PbSO_4 等, 它们主要富集在锅炉产生的飞灰和底渣中^[40]。第 2 类别涉及挥发性较高的化合物, 包括 AsCl_3 , HgCl_2 , SeCl_2 , PbCl_2 等, 这些化合物在燃料燃烧过程中大多以气态挥发, 随后随着烟气温度的下降, 部分凝结并附着在烟道内的飞灰及其它颗粒物上。至于第 3 类别, 则是那些在燃烧过程中极易挥发的元素, 如 Hg^0 , SeO_2 , As_2O_3 等, 它们几乎会

完全以气态形式被释放到大气中^[41]。此外,烟气气氛中的 O_2 、 HCl 、 SO_2 、 H_2O 等组分也会与重金属污染物之间发生协同作用,从而抑制或促进重金属

的释放或凝结,直接关系到重金属在烟气净化过程中的迁移和分布,最终影响重金属的形态与去除效率。

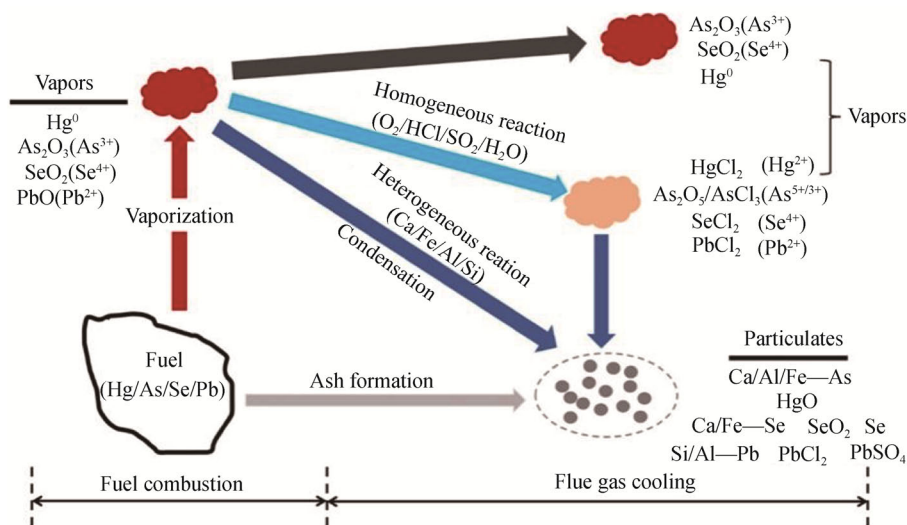


图 3 汞、砷、硒、铅从燃料到灰渣、炉渣和烟气的迁移规律^[39]

Fig. 3 Migration pattern of mercury, arsenic, selenium, and lead from fuel to fly ash, bottom ash, and flue gas^[39]

2 废旧 SCR 催化剂的回收技术

在废旧选择性催化还原(SCR)催化剂的回收领域,钛白粉(TiO_2)、五氧化二钒(V_2O_5)和三氧化钨(WO_3)因其经济价值和环境影响而成为回收的重点对象。在环境保护和资源循环利用方面,美国和日本等国家已经走在了前列。他们在 SCR 催化剂的回收技术与开发上投入了大量的精力。这些国家普遍采用的“氧化焙烧-碱浸”工艺,通过精确控制反应条件,实现了钒和钨的高效浸出。在这一过程中,通过调节 pH 值并结合离子交换法等技术手段,成功分离并回收了金属钒和钨^[42]。同时在回收过程中,必须考虑环境影响和成本效益,以确保回收过程的可持续性。

目前,废旧 SCR 催化剂的回收方法主要分为干法工艺(pyrometallurgy)和湿法工艺(hydrometallurgy),后者可进一步细分为酸性和碱性方法。还可以采用多种工艺相结合的综合回收方法^[43]。回收方法的选择应基于废弃催化剂的特性、回收目标以及环境与经济因素的综合考量。干法工艺以其高浸出率在有价值组分的回收中显示出优势,然而,其高成本、高能耗以及对设备高标准的要求限制了其应用。湿法工艺在提取效率和能耗方面具有优势,但回收过程中会产生大量废液,且杂质的存在对提纯造成困难。因此,每种方法的适用性需根据具体情况进行评估,以实现环境效益和经济效益的最优平衡。表 1 对一些典型的废旧 SCR 催化剂回收方法进行了总结,包括它们各自的反应条件、浸出率以及参考文献。

表 1 典型回收废旧 SCR 催化剂方法
Table 1 Typical Methods for Recovering Spent SCR Catalysts

Method	Feature	Reaction conditions	Leaching ratio/%	Refs.
Roasting	Na_2CO_3 additive	Roasting: $n(Na_2CO_3):n(V+W)=10:1$ (mole ratio), 1073 K, 20 min	V:40.0 W:92.0	[44]
		Water leaching: 1:10 g/mL, 1 h, RT		
		Roasting: $m(\text{catalyst}):m(Na_2CO_3)=1:1.2$ kg/kg, 1273 K, 1 h	V:99.3 Ti:98.3	[45]
		Water leaching: 1:2 g/mL, 1 h, 343 K	W:99.2	
		Acid Leaching: $HCl(8 \text{ mol/L})$, 1:10 g/mL, 3 h, 353 K		[46]
		Roasting: $n(Na_2CO_3):n(V+W)=2:1$, 1223 K, 20 min	V:>99.0 W:>99.0	
		Water leaching: 1:5 g/mL, 2 h, RT		

(Continued Table 1)				
Method	Feature	Reaction conditions	Leaching ratio/%	Refs.
Roasting	NaOH additive	Roasting: $m(\text{catalyst}):m(\text{NaOH})=1:1.8$ kg/kg, 823 K, 10 min	Ti:97.8	[47]
		Acid Leaching: H_2SO_4 (1 mol/L), 378 K, 4 h		
		Roasting: $m(\text{catalyst}):m(\text{NaOH})=1:1.8$ kg/kg, 823 K, 10 min	Ti:>98.0	[8]
		Acid Leaching: HCl (1 mol/L), 1:60 g/mL		
	CaO additive	Roasting: $m(\text{CaO}):m(\text{catalyst})=3:1$ kg/kg, 1123 K, 2 h	W:96.4	[48]
		Acid Leaching: HCl (4 mol/L), 1:10 g/mL, 2 h, RT		
		precipitates: $n(\text{CaCl}_2):n(\text{W})=1:1$ (mole ratio), pH=10, 323 K		
	Compound additives	Roasting: $m(\text{NaCl}):m(\text{NaOH}): \text{catalyst}=1.5:1:1$ kg/kg, 1023 K, 2.5 h	V:93.3 W:99.2	[49]
		Water leaching: 1:6 g/mL, 1 h, 363 K		
		Roasting: $m(\text{catalyst}):m(\text{Na}_2\text{CO}_3):m(\text{NaCl}):m(\text{KCl})=1.00:0.12:0.18:0.22$ kg/kg, 1023 K, 2 h	V:99.3 W:98.4	[50]
Acid Leaching	H_2SO_4 leaching	Water leaching: 2 h, 333 K		
		H_2SO_4 (5 mol/L), 1:20 g/mL, 2 h, 333 K	V:56.0	[51]
	$\text{H}_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_3$ leaching	H_2SO_4 (11%, in mass), 1:30 g/mL, $m(\text{Na}_2\text{SO}_3):m(\text{catalyst})=1:10$ kg/kg, 8 h, 413 K	V:99.2	[52]
		H_2SO_4 (5%, in mass), 1:10 g/mL, $m(\text{Na}_2\text{SO}_3):m(\text{catalyst})=1:10$ kg/kg, 2 h, 368 K	V:100	[53]
	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ leaching	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (1 mol/L), 1:20 g/mL, 20 min, 363 K	V:91.8 W:31.7	[54]
Alkali Leaching	NaOH leaching	NaOH(7.5 mol/L), 1:10 g/mL, 373 K	V:92.9 W:97.3	[55]
		NaOH(3 mol/L), 1:10 g/mL, 2 h, 523 K	V:99.0 W:96.0	[56]
		NaOH(4 mol/L), 1:10 g/mL, 2 h, 423 K, 0.3 MPa	V:95.6 W:95.3	[56]
		NaOH(5 mol/L), 1:5 g/mL, 3 h, 393 K	V:96.5 W:72.3	[57]
	Na_2CO_3 leaching	NaOH(5 mol/L), 1:5 g/mL, 3 h, 363 K	V:96.3 W:60.3	[56]
		Na_2CO_3 (100 g/L), 1:3 g/mL, 3 h, 453 K	W:98.5	[58]
		$m(\text{Na}_2\text{CO}_3):m(\text{catalyst})=0.2:1$ kg/kg, 1:2 g/mL, 2 h, 503 K,	V:89.4 W:75.1	[58]
		$m(\text{NaOH}):m(\text{catalyst})=0.08:1$ kg/kg		

RT is room temperature.

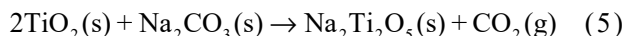
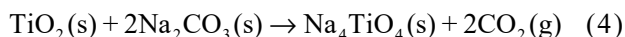
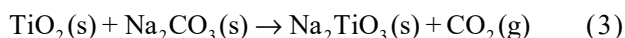
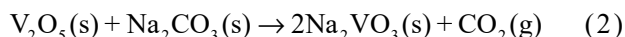
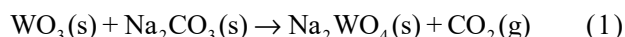
2.1 干法工艺(焙烧和熔炼)

在废旧 SCR 催化剂的回收领域，干法工艺因其高效的金属提取率和快速的反应速度而备受青睐。干法工艺通常采用碱性助剂进行焙烧，通过高温熔盐和氧化反应，促进有价值组分的转化，有效提取目标金属。V、W、Si 和 Al 等两性金属与碱性助剂发生熔融，形成可溶于水的钠盐，方便后续进行分离和纯化^[59]。对于废旧催化剂，其微观结构由细小的 TiO₂ 颗粒构成，这些颗粒聚集体内部含有无定形的钒和钨，被惰性的 TiO₂ 所包裹。在高温焙烧过程中，

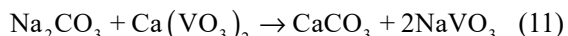
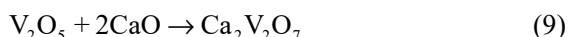
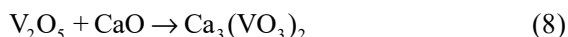
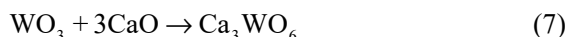
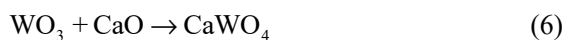
锐钛矿结构的 TiO₂ 转化为金红石结构，这一转变显著提高了钨的浸出率，因为锐钛矿结构中钨的固溶度较金红石结构低^[58, 60]。通过精确控制焙烧助剂的种类和焙烧条件，可以显著提升目标金属的浸出率，这对于提高废旧 SCR 催化剂的资源回收效率至关重要。

2.1.1 Na₂CO₃ 助剂焙烧 废旧催化剂干法回收过程中，Na₂CO₃ 因其成本效益和操作简便性，在焙烧过程中作为助剂被广泛采用。催化剂中的 V₂O₅ 和 WO₃ 主要活性组分转化为 NaVO₃ 和 Na₂WO₄，而

TiO₂ 转化为不溶于水的钛酸盐, 通过水浸的方式进行分离, 操作简单。反应方程式如下所示^[44]:



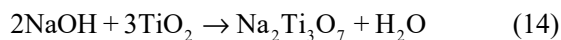
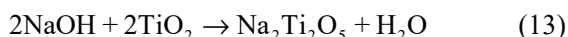
值得注意的是, 在某些废催化剂中, 由于氧化钙含量较高, V 和 W 会与催化剂中的钙发生副反应形成钙盐, 导致杂质含量增多。为解决这一问题, 通常在焙烧过程中增加 Na₂CO₃ 的量, 促进了其与 W 尽可能多的反应, 从而提高 W 的提取率, 并减少 Ca 盐的存在, 副反应如下所示^[44]:



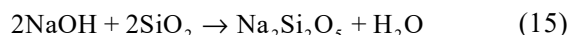
在焙烧过程中, 催化剂中的 V 组分与 CaO 反应, 可能导致不溶性的钒酸钙形成, 这会降低 V 组分浸出率。虽然 Na₂CO₃ 与钒酸钙反应生成钒酸钠, 从而一定程度上提高浸出率, 但这种效果有限。因此, 废旧催化剂中的含钙化合物会阻碍 V 和 W 的提取。为了实现高钙废旧催化剂的高浸出率, 需要在焙烧前进行预处理, 通过调整焙烧气氛和温度, 利用含钙化合物分解温度不同, 以去除其中的 Ca 等杂质, 避免干扰焙烧后的浸出过程。

2.1.2 NaOH 助剂焙烧 在废旧 SCR 催化剂的回收过程中, NaOH 助剂焙烧因其出色的氧化性能而备受重视。相较于 Na₂CO₃, NaOH 的强氧化性使其在处理难溶性矿物和废弃物质时更为有效。在废催化剂的回收领域, NaOH 的应用尤其突出, 特别是在从废催化剂中回收 TiO₂ 的过程中^[61]。NaOH 的加入促进了废催化剂中 WO₃、TiO₂、V₂O₅ 和 SiO₂ 等氧化物的转化, 将其转化为钨酸钠、钛酸钠、钒酸钠和硅酸钠等可溶性钠盐。这一转化过程不仅提高了氧化物的溶解度, 并为后续的分选和纯化步骤奠定了基础。

在焙烧过程中, NaOH 与 TiO₂ 之间可能发生多种化学反应, 不仅促进了氧化物的转化, 还有助于提高整个回收过程的效率。具体的化学反应如下^[47]:



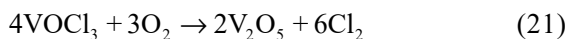
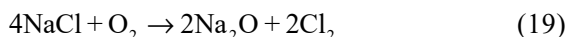
由于在焙烧过程中容易产生 Na₂Si₂O₅、Na₂WO₄、NaAlO₂ 等杂质, 所需的 NaOH 量容易过量。



回收的 TiO₂ 可进一步制备为光催化剂, 显著提升其附加值^[8]。α-Na₂TiO₃ 因其卓越的光催化性能而备受青睐, 因此焙烧温度需严格控制在 550 °C 以下, 以防止形成更稳定的 β-Na₂TiO₃ 和 γ-Na₂TiO₃ 变体。为了促进 α-Na₂TiO₃ 的生成, 通过制备成 60% 质量比的浆料, 使得转化率显著提高, 从无水条件下的 79.8% 增至 98.0%。纯水的加入不仅确保了 NaOH 和 TiO₂ 颗粒的均匀混合, 还在低温下增强了系统的流动性, 有效抑制了 γ-Na₂TiO₃ 的生成。NaOH 与纯水在提取 Ti 的过程中展现出显著的协同效应, 从而确保了最终 TiO₂ 产品的纯度超过 99%^[62-63]。

2.1.3 复合助剂焙烧 在废旧 SCR 催化剂的回收过程中, 采用复合助剂焙烧技术是一种提高有价组分回收率的有效方法。Choi 等^[55]的研究指出, 在含钙的废旧催化剂中, 焙烧过程中钙与钨形成钙盐, 会干扰后续的水浸出步骤。借鉴钨冶金中普遍使用的 HCl 分解钨酸钙的方法, 通过 HCl 浸出反应形成的 CaWO₄, 实现了钨的有效提取^[64]。考虑到原料中 CaO 的含量有限, 并且容易与 Ti、Al 和 V 反应, 生成其他钙盐, 阻碍了 CaO 和 W 的结合。通过额外添加氧化钙, 促进了氧化钙与钨的尽可能多的反应^[65-66]。实验结果表明, 过量的氧化钙能显著促进 CaWO₄ 的形成, 从而显著提高钨的提取率。

钠盐如 NaOH、Na₂CO₃、NaCl 等, 作为焙烧过程中常见添加剂, 能够促进固液反应并增强传质过程。特别是 NaOH, 由于其在钠盐中熔点较低, 能够在较低温度下实现熔融, 参与反应。然而, 单独使用一种钠盐作为焙烧添加剂时, 钒和钨的浸出效率往往难以同时达到较高水平。Wang 等^[48]研究发现当使用 NaOH 与 NaCl 的复合焙烧添加剂可以显著提升焙烧效率, 这不仅降低了焙烧温度, 还显著提高了钒和钨的浸出率, 分别达到 91.39% 和 98.26%。NaCl 的分解产生的 Cl₂ 作为催化剂和氧化剂, 加速了低价态 V 的氧化, 促进了在较低温度下形成可溶性钒酸盐, 抑制了 CaVO₄ 等不溶性物质的形成, 如式(18)~式(20)所示^[49, 67-68]。



此外,采用 Na_2CO_3 – NaCl – KCl 复合焙烧法也是一种高效的焙烧技术。与仅使用 Na_2CO_3 进行焙烧的方法相比,复合焙烧添加剂的熔点降至 610°C , 低于各单独组分的熔点^[50, 69]。熔化温度的降低有利于加速反应过程,从而提高整体的焙烧速率^[70]。

这些复合助剂焙烧方法为废旧 SCR 催化剂中 V 和 W 的回收提供了创新途径。通过优化工艺条件,不仅能提高资源的循环利用率,还能提升经济价值,为废弃 SCR 催化剂的回收和再利用开辟了新的可能性。未来的研究可以聚焦于进一步优化复合助剂焙烧工艺,以提高金属回收效率和选择性。这包括探索不同助剂的组合和比例,以及它们对金属浸出

率和焙烧效率的影响。

2.2 湿法工艺

湿法工艺在废旧选择性催化还原(SCR)催化剂的回收领域中扮演着重要角色,以其简便的操作流程、较低的能耗以及显著的成本效益而被广泛应用。该工艺主要分为酸性浸出和碱性浸出 2 大类。

2.2.1 H_2SO_4 酸浸 酸性浸出技术,尤其是以硫酸(H_2SO_4)作为浸出剂的方法,因其环境友好性、简便的操作流程以及低能耗特性而成为首选。该技术通常涉及使用无机酸,如硫酸,以及有机酸,例如草酸,来实现废旧 SCR 催化剂中 V_2O_5 的有效浸出^[67–74]。在不同的环境条件(如温度、pH 值等)下,这些酸能够与催化剂中的物质反应,形成各种金属离子和络合离子,从而实现有价值组分的溶解,图 4 为在不同 pH 值下的金属离子的存在形式^[42]。

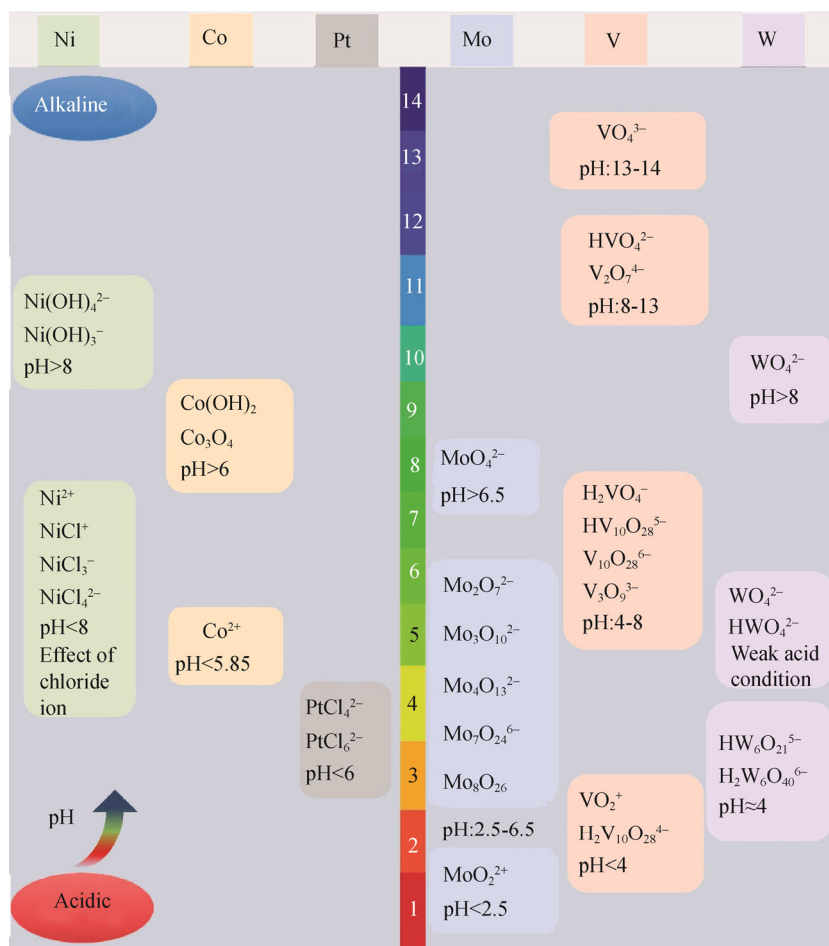
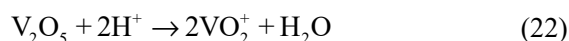


图 4 不同 pH 值下金属离子的存在形式^[42]

Fig. 4 State of existence of metal ions at different pH value^[42]

由于 V_2O_5 与 TiO_2 载体之间的相互作用较弱,易于溶解于酸中;而 WO_3 和 TiO_2 由于酸性溶解度低,几乎不溶。因此,使用 H_2SO_4 直接浸出催化剂

中的 V,进而从 W 和 Ti 中分离出 V,如式(22)所示。

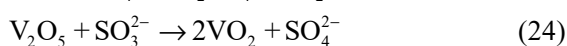
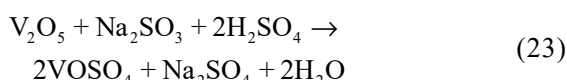


Li 等^[75]研究发现,提高温度和硫酸浓度可以提

高钒的浸出率,而液固比的提高则导致浸出率降低,说明 V 的浸出过程可能受到固体扩散控制。Li 等^[76]通过添加 H_2O_2 作为助剂可以显著提高钒的浸出率,并缩短所需的浸出时间。

2.2.2 $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_3$ 酸浸 在单独使用 H_2SO_4 进行酸浸时,钒的浸出率通常较低,约为 60%。考虑到钒的多种价态及其不同的物理化学性质,通过添加还原剂如 Na_2SO_3 ,可以将 V^{5+} 还原为溶解度更高的 V^{4+} ,从而提高钒的提取效率^[71-74, 77]。这种方法不仅避免了引入新的杂质,还提高了硫酸钒配合物的溶解度。

当 V_2O_5 通过还原性酸浸处理时,在溶液中发生以下反应, V^{5+} 被 SO_3^{2-} 还原为 V^{4+} ,酸浸得到 VO^{2+} ,其溶解度明显大于 VO_2^+ ,同时, SO_3^{2-} 被氧化为 SO_4^{2-} ,与 V 结合形成硫酸钒配合物,进一步提高了溶液体系的溶解^[71-72]。



Zhang 等^[53]提出通过 $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_3$ 体系从废旧 SCR 催化剂中浸出 V 的方法,通过后续的水热处理得到 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 光催化剂(见图 5)。与商用 P25 TiO_2 相比,具有更佳的分解罗丹明 B 溶液的能力。这个方法为废旧催化剂的高值化利用提供了有效的策略。

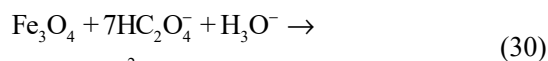
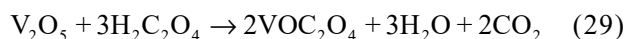
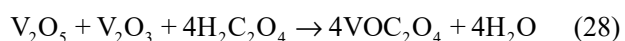
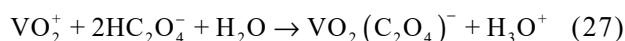
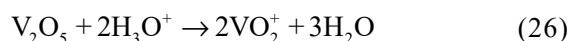


图 5 利用废弃 SCR 催化剂回收 V 并生产 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 光催化剂的流程^[53]

Fig. 5 Flow chart for the recovery of V and production of $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ photocatalysts from spent SCR catalysts^[53]

2.2.3 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 酸浸 在废旧催化剂的回收过程中,传统的无机酸浸出法因其元素萃取能力的限制而受到挑战。因此,研究者开始探索使用有机酸,

尤其是草酸,作为一种有效的金属络合剂,以提高催化剂的浸出效率。草酸与钒氧化物和铁氧化物形成表面络合物,并促进其还原溶解。由于 V^{5+} 和 Fe^{3+} 对草酸表面具有高的亲和力,以下所示的反应式展示了 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 与钒氧化物、铁氧化物相互作用,形成表面络合物,并发生还原溶解作用^[54,78-79]。



V_2O_5 溶解并发生表面质子化反应,释放出水性 VO_2^+ ,如式(25)所示。随后, VO_2^+ 和 HC_2O_4^- 反应生成 $\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$ 络合物,如式(26)所示, V 的浸出反应如式(27)和式(28)所示,最终生成 VOC_2O_4 草酸络合物,实现对 V 的浸出。对于 Fe 氧化物在溶液中也会被草酸还原,如式(30)所示。

Wu 等^[80]基于草酸的特性,选择性高效地浸出 V,图 6 为选择性草酸处理废弃催化剂的流程图。这种方法对 V 和 Fe 具有良好的选择性,适用于初步回收阶段,为后续回收过程提供了便利。并且 TiO_2 和 WO_3 则在草酸溶液中稳定,不发生氧化还原反应,只受溶解度的影响。同时,草酸在高温下分解,不会引入新的杂质,因此适合回收废催化剂。

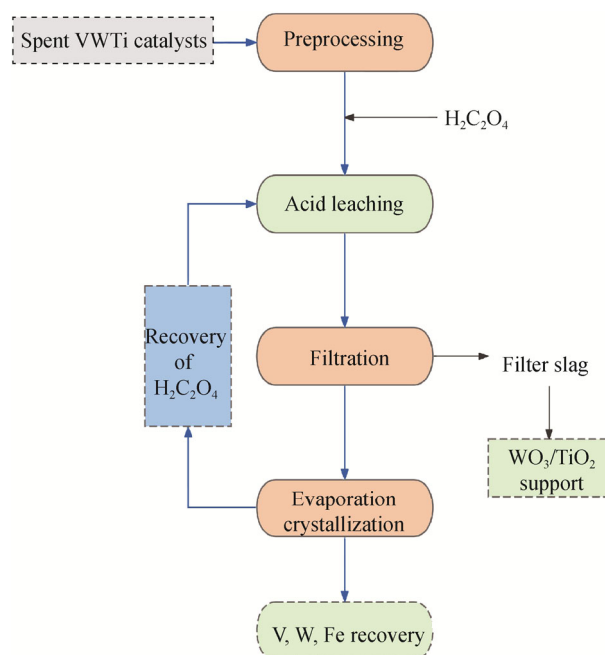


图 6 草酸酸浸回收 V、Fe 和 WO_3/TiO_2 载体的工艺流程图^[80]

Fig. 6 Process flow diagram for the recovery of V, Fe and WO_3/TiO_2 carriers by oxalic acid leaching^[80]

2.2.4 NaOH 碱浸 在湿法冶金回收工艺中, 碱性浸出因其高效的浸出能力而受到青睐。特别是氢氧化钠(NaOH)作为一种常用的浸出剂, 在处理废弃 SCR 催化剂时展现出了卓越的性能。

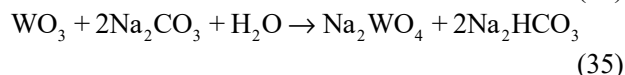
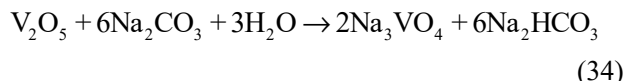
NaOH 对催化剂中 V 和 W 的吸附能力远超过酸性浸出剂, 归功于其 O 原子更倾向于与 V 或 W 结合形成多面体结构, 从而削弱催化剂中 V 和 W 与 O 的结合, 促进 V 和 W 的浸出^[81]。同时, Ti 会在碱性作用下转化为不溶的 Na_2TiO_3 , 而 V 和 W 很容易形成可溶性的 Na_2WO_4 和 NaVO_3 , 从而实现与 Ti 的分离。以下是碱浸过程中涉及的主要反应^[60]:



为了提升催化剂回收的经济价值, Huo 等^[57]利用 NaOH 碱浸废弃催化剂作为原料, 添加 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 并利用水热法制备 $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 光催化剂, 甲基蓝的分解率达到 73%。Wang 等^[48]通过 NaOH 溶液处理废旧 SCR 催化剂, 并分步引入 Na_3PO_4 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 以去除杂质, 最终制备出 $\text{ZnWO}_4/\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ 光催化剂。在可见光照射下, 甲基蓝的分解率达到 95.7%。

2.2.5 Na_2CO_3 碱浸 与 NaOH 相比, Na_2CO_3 作为浸出剂在低温下溶解度较低, 导致其在 50~70 °C 温度范围内的浸出效率不高。同时, 在 Na_2WO_4 和

Na_2CO_3 共存体系中, Na_2WO_4 的溶解度会随着 Na_2CO_3 浓度的增加而降低。为了改善 Na_2CO_3 的浸出效率, 多采用加压浸出法。Zhao 等^[82]通过 Na_2CO_3 加压碱浸法获得了高纯的 Na_2WO_4 溶液, 反应式如所示。



此外, 采用 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ 共浸方法也能显著提高难浸物种的浸出率。Liu 等^[65]通过增加 NaOH 的用量, 将溶液 pH 值提高至 8.5 以上, 明显提高了 Na_2CO_3 的浸出效果。

2.3 联合回收方法

为了克服单一湿法工艺在回收废弃 SCR 催化剂中 V 和 W 的高效回收但难以回收 Ti 的限制, 研究者们开始探索将湿法与其他工艺相结合的联合回收方法。这种集成方法能够有效提高所有有价组分的回收率, 同时获得高纯度的产品。

Chio 等^[83–84]设计了一种 SCR 废催化剂的综合回收方法, 该方法结合了焙烧、HCl 分解、NaOH 浸出和沉淀等步骤, 实现了从废催化剂中高效回收 V、W 和 Ti(见图 7a)。这一流程不仅提高了各个金属的回收率, 分别达到 91.6%、94.1%和 90.0%, 而且最终产品纯度超过 99%。

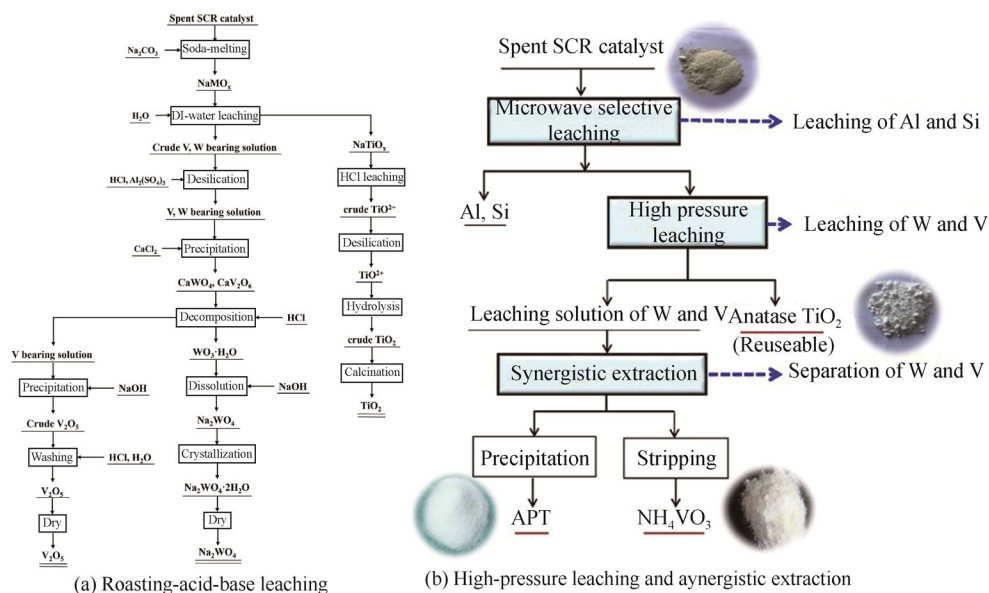


图 7 SCR 废催化剂中综合回收 W、V、Ti
Fig. 7 Integrated recovery of W, V, Ti from spent SCR catalysts

Ma 等^[42]采用高压浸出和协同萃取的回收工艺, 成功实现了仲钨酸铵(APT)和偏钒酸铵的高纯产品,

回收的 TiO_2 载体符合再利用标准(见图 7b)。通过微波辅助碱浸方法, 有效分离了杂质组分, 最终实现

了高质量的 APT、偏钒酸铵产品。

在 SCR 废催化剂的浸出过程中, 酸浸主要浸出催化剂中的 V, 碱浸主要浸出催化剂中的 Ti 和 W(见 表 2)。在酸浸过程中, 通常会加入还原剂来控制 V

的价态。在碱性浸取过程中, 需要在加压条件下进行, 这可能需要更复杂的设备。因此, 将浸出法与火法或湿法工艺相结合, 为废旧 SCR 催化剂的回收提供了一种有效的策略。

表 2 不同资源化回收废旧催化剂技术的优缺点

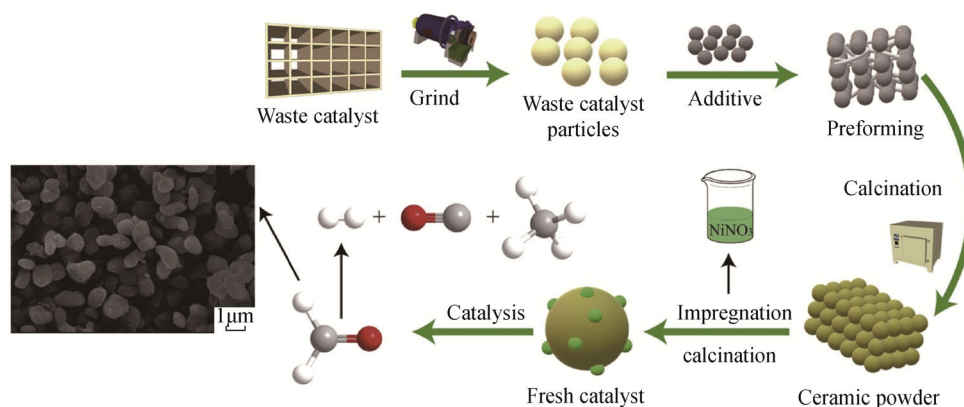
Table 2 Advantages and disadvantages of different technologies for resource recovery of spent catalysts			
Recycling type		Advantages	Disadvantages
Pyrometallurgy		Wide range of applications, with high TiO_2 recovery, while the carrier can be decomposed and destroyed to be prepared as a nano photocatalytic material	High energy consumption, high temperatures, special equipment, additional CO_2 release when adding Na_2CO_3 additive at the same time
Hydrometallurgy		Acid Leaching Alkali Leaching	Produces waste liquid, can not be effective leaching of W, V and W are chemically similar and other impurities are present that cannot be separated and purified
Combination recovery		Roasting-acid/alkali leaching	Higher recovery and purity of TiO_2 , V_2O_5 and WO_3 More complex and costly operational processes

3 废旧 SCR 催化剂高值化利用

废弃的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂因其高含量的 Ti(超过 80%, 质量分数)而具有显著的回收价值。通过采用碱浸焙烧工艺, 可以分离出不溶性的钛酸盐, 经过酸洗、过滤和煅烧等步骤, 最终获得高纯度的 TiO_2 粉体。近期研究已经开始探索将这些废弃催化剂转化为具有商业价值的产品, 如颜料和陶瓷材料, 甚至作为光催化剂, 以实现“以废治废”的环保目的^[85-87]。

3.1 催化剂载体

废旧 SCR 催化剂中含有的多种氧化物不仅具有催化活性, 而且可以作为催化剂载体使用, 这为催化剂的再利用提供了新的可能性。Jin 等^[87]利用 Al_2O_3 、硅藻土和聚集剂, 对废旧 SCR 催化剂进行煅烧, 成功制备了陶瓷载体。通过负载了 NiO, 在甲醛和水蒸气重整制氢反应中表现出色, 尤其在 500 °C 时, 对 H_2 的选择性达到了 100%, 甲醛的转化率超过了 93.0%(见图 8a)。



(a) Conversion of spent SCR catalysts to NiO-based catalysts



(b) Conversion of spent SCR catalysts to MnFe-based catalysts

图 8 废旧 SCR 催化剂高值化利用途径

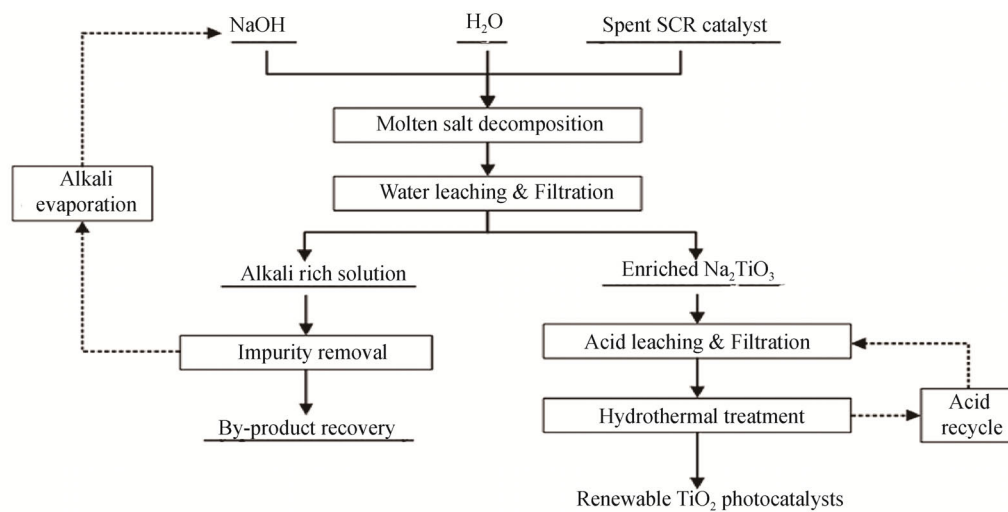
Fig. 8 High-value utilisation of spent SCR catalysts

Zhou 等^[88]利用回收的 TiO_2 负载 MnFe 复合氧化物, 构建了一种无钨系 SCR 催化剂(见图 8b)。该催化剂在 100~300 °C 的宽温度范围内展现了超过 96% 的 NO 转化率, 并且具有优异的水热稳定性, 为低温脱硝提供了新的选择。Yang 等^[89]则通过熔盐焙烧–浸出方法提取 W 和 V, 将残渣转化为纳米级 TiO_2 , 实现了对重金属 Pd(II) 和 Cd(II) 离子的高性能吸附。Li 等^[90]将废催化剂中回收的 TiO_2 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 结合, 通过自组装技术制备了新型光催化剂。对罗丹明 B 的降解效率上达到了 97.11%。Hassan 等^[91]利用废催化剂中的 TiO_2 制备了固体超酸催化剂, 成功应用于废油的酯化反应中, 实现了“以废治废”的高效利用策略。

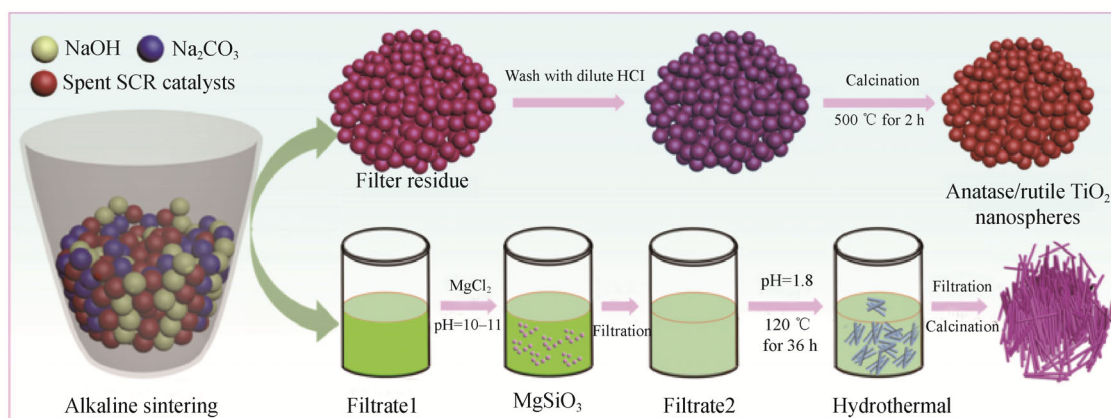
3.2 光催化剂

V_2O_5 、 WO_3 和 TiO_2 是制备光催化剂的理想材料。特别是 TiO_2 , 展现出典型的光催化活性, 研究将废弃的 SCR 催化剂作为光催化剂载体进行回收利用,

这方面的研究有待进一步探索。Huo 等^[92]使用 NaOH 溶液浸出 V 和 W, 加入 $\text{Bi(NO}_3)_3$ 进行水热反应, 获得 $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 光催化剂。Qian 等^[93]首先通过碱浸出催化剂中的 V, 随后通过焙烧和水热反应, 将 TiO_2 转化为 TiOSO_4 , 有效利用了 Ti, 所制备的光催化剂在较低的 Ti 含量下展现出与 P25 相似的催化活性, 并证明了将 Ti 溶解并转化为纳米 TiO_2 的可行性。Ma 等^[94]利用 Na_2CO_3 助剂焙烧将废 SCR 催化剂中的 TiO_2 转化为 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, 然后通过酸浸和焙烧, 获得纳米级锐钛矿型 TiO_2 和少量高纯度的金红石型 TiO_2 。Zhang 等^[47]采用 NaOH 熔盐法有效的提取了钛组分, 通过再生处理, 成功制备出性能稳定的高纯度 TiO_2 光催化剂, 该过程如图 9a 所示。Chen 等^[95]采用 $\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ 碱浸法, 从废催化剂中回收了 99.2% 的 TiO_2 纳米球, 并回收了高纯度的 V_2O_5 微棒。同源 Z 型结构显著抑制了 TiO_2 光激发电子/空穴的重组, 使其具有更好的光催化性能(见图 9b)。



(a) Ti recovery and production of sustainable TiO_2 photocatalytic materials from spent SCR catalysts



(b) Preparation of anatase/rutile TiO_2 nanospheres and V_2O_5 microcrystals

图 9 废 SCR 催化剂制备光催化材料的工艺流程

Fig. 9 Process flow for the preparation of photocatalytic materials from spent SCR catalysts

3.3 钛金属产品

由于废 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂组分丰富, 回收价值高, 利用废 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂作为钛的来源是一种有效而有意义的方法, 可以提供更多的增值利用潜力。纯化高纯度金属钛元素或将其用于制备合金和纳米粉末已成为目前废催化剂应用的一个重要方向。Zhang 等^[96]提出了一种环境友善的方法, 用废 SCR 催化剂、含钛高炉渣和铝合金废料制备 Ti_5Si_3 和 $Ti_5Si_4-TiAl_3$ 合金。利用废铝合金为还原剂, 从废催化剂和含钛高炉渣中提取 Ti 和 Si(见图 10a)。

最后, 采用电磁定向结晶法分离 Ti-Si-Al 熔体, 获得 Ti_5Si_3 和 $Ti_5Si_4-TiAl_3$ 合金, 这是一种能耗低于传统 Ti 冶金工艺的方法。Li 等^[89]利用硅热还原法, 成功从废催化剂中制备了含 W 和 V 的 Si-Ti 合金, 通过延长时间和增加碱度, 提高了 Ti、W 和 V 的提取率, 并改善了合金和残渣的分离效果(见图 10b)。Bai 等^[70]首次采用碳热还原法, 将湿法工艺除杂后的 TiO_2 还原转化为 Ti_2CO , 通过油酸进一步提纯后, 利用阴极沉积法, 实现了将低品位 TiO_2 转化为高纯度 Ti 金属(见图 10c)。

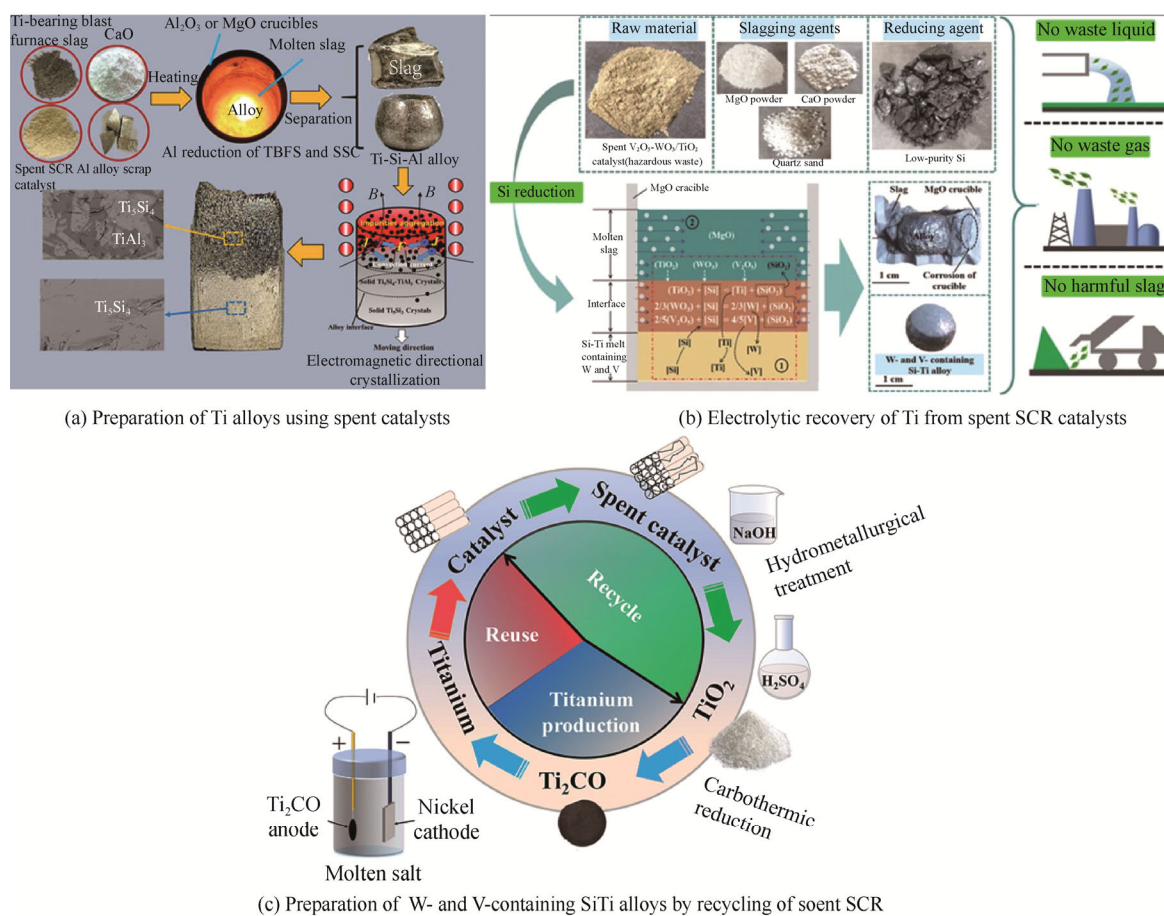


图 10 废 SCR 催化剂回收制备 Ti 金属产品

Fig. 10 Recycling of spent SCR catalysts for the preparation of Ti metal products

4 总结和展望

SCR 技术因其高效性和适用性, 已成为钢铁、水泥和玻璃等行业 NO_x 减排的核心技术。随着这些行业对 SCR 技术的依赖性增强, 废旧催化剂的回收和高值化利用成为了一个迫切需要解决的问题。在废旧催化剂难以再生的情况下, 回收有价组分成为首选。

焙烧方法因其高提取率而在回收工艺中占主导

地位, 但同时也带来了高能耗和环境污染问题。相比之下, 湿法工艺操作简单, 成本低, 单金属提取率高而倍受青睐, 但其发展受限于浸出剂对多种有价元素的提取率低和许多杂质的浸出。因此多工艺协同处理和高附加值产品的开发是未来 SCR 催化剂回收的发展方向。

在 SCR 催化剂的回收过程中, 关键在于高效提取 V、W 和 Ti, 同时降低能耗和环境危害。酸法和碱法均能有效回收超过 90% 的 V, 但鉴于 V 的毒性,

推荐使用还原酸浸出法以优先提取钒，便于制备高纯度的 V_2O_5 。W 和 Ti 的回收难度较大，尤其是 W，其浸出率受限于溶剂的选择和浓度控制，低浓度碱的浸出率通常不高，仅为 70% 左右。Ti 则只溶于浓碱液，且废催化剂中钛的比例较大，提取会消耗大量试剂，导致成本过高。因此目前最合理的方法是使用碱来浸出 W，同时通过控制碱的浓度尽可能地将 Ti 保留在渣中。碱性浸出液中硅铝杂质含量较高，在回收产品前需要对其进行提纯。同时，废旧催化剂中的重金属成分要求对回收工艺进行针对性调整，以提升回收率和纯度。

目前，废旧钒钛基催化剂的回收利用研究集中在操作条件和反应机理对回收率的影响，而对回收过程中的物能消耗和环境影响的评价不足。未来研究可采用生命周期评估和物质流分析，以评估废催化剂回收过程中的环境影响和资源利用效率。此外，开发新型高效的浸出剂、优化焙烧和湿法工艺条件、以及探索废旧催化剂的高值化利用途径，如制备新型材料或作为其他工业过程的原料，将是推动 SCR 催化剂回收技术发展的关键。

参考文献:

- [1] DONG Y L, JIANG X, LIANG Z H, et al. Coal power flexibility, energy efficiency and pollutant emissions implications in China: A plant-level analysis based on case units[J]. *Resour Conserv Recycl*, 2018, 134: 184–195.
- [2] ZHU J M, HAO Q J, CHEN J J, et al. Distribution characteristics and comparison of chemical stabilization ways of heavy metals from MSW incineration fly ashes[J]. *Waste Manag*, 2020, 113: 488–496.
- [3] ZHU N, SHAN W P, LIAN Z H, et al. A superior Fe-V-Ti catalyst with high activity and SO_2 resistance for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. *J Hazard Mater*, 2020, 382: 120970.
- [4] KURATA O, IKI N, INOUE T, et al. Development of a wide range-operable, rich-lean low- NO_x combustor for NH_3 fuel gas-turbine power generation[J]. *Proc Combust Inst*, 2019, 37(4): 4587–4595.
- [5] JIA Y, JIANG J, ZHENG R Z, et al. Insight into the reaction mechanism over PMoA for low temperature NH_3 -SCR: A combined *in situ* DRIFTS and DFT transition state calculations[J]. *J Hazard Mater*, 2021, 412: 125258.
- [6] LEE J B, EOM Y S, KIM J H, et al. Regeneration of waste SCR catalyst by air lift loop reactor[J]. *J Cent South Univ*, 2013, 20(5): 1314–1318.
- [7] LI S, GONG H Y, HU H Y, et al. Re-using of coal-fired fly ash for arsenic vapors *in situ* retention before SCR catalyst: Experiments and mechanisms[J]. *Chemosphere*, 2020, 254: 126700.
- [8] LONG H M, ZHANG Y D, YANG T, et al. A promising method to recover spent $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalyst: Treatment by vanadium-titanium magnetite sintering process[J]. *J Iron Steel Res Int*, 2022, 29(8): 1176–1184.
- [9] LIU J L, WANG C Y, WANG X R, et al. Iron removal and titanium dioxide support recovery from spent $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalyst[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 301: 121934.
- [10] LI R Q, LIU M M, SHAN Y L, et al. Large virtual transboundary hazardous waste flows: The case of China[J]. *Environ Sci Technol*, 2023, 57(21): 8161–8173.
- [11] WEN J W, WANG X L, YU F S, et al. Recovery and value-added utilization of critical metals from spent catalysts for new energy industry[J]. *J Clean Prod*, 2023, 419: 138295.
- [12] FENG E K, GAO D J, YU F S, et al. TiO_2 recovered from spent selective catalytic reduction catalysts as anode material for lithium-ion batteries[J]. *J Clean Prod*, 2024, 444: 141120.
- [13] KONG M, LIU Q C, JIANG L J, et al. K^+ deactivation of $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalyst during selective catalytic reduction of NO with NH_3 : Effect of vanadium content[J]. *Chem Eng J*, 2019, 370: 518–526.
- [14] LI C X, SHEN M Q, WANG J Q, et al. New insights into the promotional mechanism of ceria for activity and ammonium bisulfate resistance over V/WTi catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *Appl Catal A Gen*, 2018, 560: 153–164.
- [15] LI M, LIU B, WANG X R, et al. A promising approach to recover a spent SCR catalyst: Deactivation by arsenic and alkaline metals and catalyst regeneration[J]. *Chem Eng J*, 2018, 342: 1–8.
- [16] CHANG H Z, SHI C N, LI M G, et al. The effect of cations (NH_4^+ , Na^+ , K^+ , and Ca^{2+}) on chemical deactivation of commercial SCR catalyst by bromides[J]. *Chin J Catal*, 2018, 39(4): 710–717.
- [17] GUO Y Q, CHEN B, LI Y X, et al. The co-benefits of clean air and low-carbon policies on heavy metal emission reductions from coal-fired power plants in China[J]. *Resour Conserv Recycl*, 2022, 181: 106258.
- [18] WU Y W, ZHOU X Y, CAI Q, et al. Intrinsic mechanism insight of the interaction between lead species and the vanadium-based catalysts based on first-principles investigation[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 607: 1362–1372.
- [19] CHOUNG J W, NAM I S, HAM S W. Effect of promoters including tungsten and barium on the thermal stability of V_2O_5 /sulfated TiO_2 catalyst for NO reduction by NH_3 [J]. *Catal Today*, 2006, 111(3–4): 242–247.
- [20] WANG J, LIU X L, ZENG J L, et al. Catalytic oxidation of trichloroethylene over TiO_2 supported ruthenium catalysts[J]. *Catal Commun*, 2016, 76: 13–18.
- [21] LANZA A, USBERTI N, FORZATTI P, et al. Kinetic and mass transfer effects of fly ash deposition on the performance of SCR monoliths: A study in microslab reactor[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2021, 60(18): 6742–6752.
- [22] XU L W, WANG C Z, CHANG H Z, et al. New insight into SO_2 poisoning and regeneration of CeO_2-WO_3/TiO_2 and $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalysts for low-temperature NH_3 -SCR[J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(12): 7064–7071.
- [23] PENG Y, LI J H, HUANG X, et al. Deactivation mechanism of potassium on the V_2O_5/CeO_2 catalysts for SCR reaction: Acidity, reducibility and adsorbed- NO_x [J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(8): 4515–4520.
- [24] ZHENG Y J, JENSEN A D, JOHNSON J E, et al. Deactivation of $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ SCR catalyst at biomass fired power plants: Elucidation of mechanisms by lab- and pilot-scale experiments[J]. *Appl Catal B Environ*, 2008, 83(3/4): 186–194.
- [25] KLIMCZAK M, KERN P, HEINZELMANN T, et al. High-throughput study of the effects of inorganic additives and poisons on NH_3 -SCR catalysts: Part I: $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalysts[J]. *Appl Catal B Environ*,

- 2010, 95(1/2): 39–47.
- [26] KAMATA H, TAKAHASHI K, INGEMAR ODENBRAND C U. The role of K_2O in the selective reduction of NO with NH_3 over a $V_2O_5(WO_3)/TiO_2$ commercial selective catalytic reduction catalyst[J]. J Mol Catal A Chem, 1999, 139(2/3): 189–198.
- [27] NICOSIA D, CZEKAJ I, KRÖCHER O. Chemical deactivation of V_2O_5/WO_3-TiO_2 SCR catalysts by additives and impurities from fuels, lubrication oils and urea solution[J]. Appl Catal B Environ, 2008, 77(3/4): 228–236.
- [28] INGEMAR ODENBRAND C U. $CaSO_4$ deactivated $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ SCR catalyst for a diesel power plant. Characterization and simulation of the kinetics of the SCR reactions[J]. Appl Catal B Environ, 2018, 234: 365–377.
- [29] HUANG X, WANG D, ZHAO H M, et al. Severe deactivation and artificial enrichment of thallium on commercial SCR catalysts installed in cement kiln[J]. Appl Catal B Environ, 2020, 277: 119194.
- [30] CHEN J J, YIN R Q, CHEN G D, et al. Selective capture of Tl_2O from flue gas with formation of p-n junction on $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalyst under working conditions[J]. Green Energy Environ, 2023, 8(1): 4–9.
- [31] NIU T Q, WANG J, CHU H C, et al. Deep removal of arsenic from regenerated products of spent $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ SCR catalysts and its concurrent activation by bioleaching through a novel mechanism[J]. Chem Eng J, 2021, 420: 127722.
- [32] YIN J J, LIU M, WU Q Y, et al. Optimized fluegas denitrification control strategy to enhance SCR performance during load-cycling transient processes in coal-fired power plants[J]. Fuel, 2023, 344: 127837.
- [33] PENG Y, LI J H, SI W Z, et al. Deactivation and regeneration of a commercial SCR catalyst: Comparison with alkali metals and arsenic[J]. Appl Catal B Environ, 2015, 168: 195–202.
- [34] KHODAYARI R, INGEMAR ODENBRAND C U. Deactivating effects of lead on the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over a $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ catalyst for waste incineration applications[J]. Ind Eng Chem Res, 1998, 37(4): 1196–1202.
- [35] PENG Y, SI W Z, LI X, et al. Investigation of the poisoning mechanism of lead on the CeO_2-WO_3 catalyst for the NH_3 -SCR reaction via *in situ* IR and Raman spectroscopy measurement[J]. Environ Sci Technol, 2016, 50(17): 9576–9582.
- [36] ZHAO L K, LI C T, ZHANG J, et al. Promotional effect of CeO_2 modified support on $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalyst for elemental mercury oxidation in simulated coal-fired flue gas[J]. Fuel, 2015, 153: 361–369.
- [37] YANG Y J, LIU J, WANG Z, et al. Reaction mechanism of elemental mercury oxidation to $HgSO_4$ during SO_2/SO_3 conversion over V_2O_5/TiO_2 catalyst[J]. Proc Combust Inst, 2021, 38(3): 4317–4325.
- [38] GAO Y Y, LI Z X. A DFT study of the Hg^0 oxidation mechanism on the $V_2O_5-TiO_2$ (001) surface[J]. Mol Catal, 2017, 433: 372–382.
- [39] HUANG Y, HU H, GONG H, et al. Research progress on emission and control technologies of arsenic, selenium and lead in coal-fired power plants[J]. J Fuel Chem Technol, 2020, 48(11): 1281–1297.
- [40] IZQUIERDO M, QUEROL X. Leaching behaviour of elements from coal combustion fly ash: An overview[J]. Int J Coal Geol, 2012, 94: 54–66.
- [41] XU M H, YAN R, ZHENG C G, et al. Status of trace element emission in a coal combustion process: A review[J]. Fuel Process Technol, 2004, 85(2/3): 215–237.
- [42] MA L W, XI X L, CHEN J P, et al. Comprehensive recovery of W, V, and Ti from spent selective reduction catalysts[J]. Rare Met, 2023, 42(10): 3518–3531.
- [43] WEI Y X, LI D, QIAO J X, et al. Recovery of spent SCR denitration catalyst: A review and recent advances[J]. J Environ Chem Eng, 2023, 11(3): 110104.
- [44] MOON G, KIM J H, LEE J Y, et al. Leaching of spent selective catalytic reduction catalyst using alkaline melting for recovery of titanium, tungsten, and vanadium[J]. Hydrometallurgy, 2019, 189: 105132.
- [45] CHOI I H, MOON G, LEE J Y, et al. Alkali fusion using sodium carbonate for extraction of vanadium and tungsten for the preparation of synthetic sodium titanate from spent SCR catalyst[J]. Sci Rep, 2019, 9(1): 12316.
- [46] ZHANG Q J, WU Y F, ZUO T Y. Titanium extraction from spent selective catalytic reduction catalysts in a NaOH molten-salt system: Thermodynamic, experimental, and kinetic studies[J]. Metall Mater Trans B, 2019, 50(1): 471–479.
- [47] ZHANG Q J, WU Y F, ZUO T Y. Green recovery of titanium and effective regeneration of TiO_2 photocatalysts from spent selective catalytic reduction catalysts[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2018, 6(3): 3091–3101.
- [48] WANG B, YANG Q W. Optimization of roasting parameters for recovery of vanadium and tungsten from spent SCR catalyst with composite roasting[J]. Processes, 2021, 9(11): 1923.
- [49] SONG C S, ZHOU D L, YANG L, et al. Recovery TiO_2 and sodium titanate nanowires as Cd(II) adsorbent from waste $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ selective catalytic reduction catalysts by $Na_2CO_3-NaCl-KCl$ molten salt roasting method[J]. J Taiwan Inst Chem Eng, 2018, 88: 226–233.
- [50] NEJAD D G, KHANCHI A R, TAGHIZADEH M. Recovery of vanadium from magnetite ore using direct acid leaching: Optimization of parameters by plackett-burman and response surface methodologies[J]. JOM, 2018, 70(6): 1024–1030.
- [51] 张亚平, 滕玉婷, 陆斌, 等. 失活钒钨钛脱硝催化剂的再生处理技术[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(4): 440–449.
- ZHANG Yaping, TENG Yuting, LU Bin, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(4): 440–449.
- [52] ZHANG Q J, WU Y F, LI L L, et al. Sustainable approach for spent $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalysts management: Selective recovery of heavy metal vanadium and production of value-added WO_3-TiO_2 photocatalysts[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2018, 6(9): 12502–12510.
- [53] WU W F, WANG C Y, WANG X R, et al. Removal of V and Fe from spent denitrification catalyst by using oxalic acid: Study of dissolution kinetics and toxicity[J]. Green Energy Environ, 2021, 6(5): 660–669.
- [54] WU W C, TSAI T Y, SHEN Y H. Tungsten recovery from spent SCR catalyst using alkaline leaching and ion exchange[J]. Minerals, 2016, 6(4): 107.
- [55] CHOI I H, MOON G, LEE J Y, et al. Extraction of tungsten and vanadium from spent selective catalytic reduction catalyst for stationary application by pressure leaching process[J]. J Clean Prod, 2018, 197: 163–169.
- [56] HUO Y T, CHANG Z D, LI W J, et al. Reuse and valorization of vanadium and tungsten from waste $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ SCR catalyst[J]. Waste Biomass Valorization, 2015, 6(2): 159–165.
- [57] WANG Y Z, CHANG Z D, BLAMO B J, et al. Preparation of photocatalytic $Zn_3(VO_4)_2/ZnWO_4$ from waste $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ SCR catalyst[J]. Waste Biomass Valorization, 2017, 8(7): 2423–2430.
- [58] CHOI I H, KIM H R, MOON G, et al. Spent $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalyst

- processing for valuable metals by soda roasting-water leaching[J]. Hydrometallurgy, 2018, 175: 292–299.
- [59] ZHANG Q J, WU Y F, YUAN H R. Recycling strategies of spent V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 catalyst: A review[J]. Resour Conserv Recycl, 2020, 161: 104983.
- [60] YANG J H, HE L H, LIU X H, et al. Comparative kinetic analysis of conventional and ultrasound-assisted leaching of scheelite by sodium carbonate[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2018, 28(4): 775–782.
- [61] YAN X, SUN D Y, JIANG J C, et al. Self-assembled twine-like $Na_2Ti_3O_7$ nanostructure as advanced anode for sodium-ion batteries[J]. J Alloys Compd, 2017, 697: 208–214.
- [62] BECKER I, HOFMANN I, MÜLLER F A. Preparation of bioactive sodium titanate ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(16): 4547–4553.
- [63] GAUR R P S. Modern hydrometallurgical production methods for tungsten[J]. JOM, 2006, 58(9): 45–49.
- [64] MARTINS J I, LIMA J L F C, MOREIRA A, et al. Tungsten recovery from alkaline leach solutions as synthetic scheelite[J]. Hydrometallurgy, 2007, 85(2–4): 110–115.
- [65] LIU X H, DENG L Q, CHEN X Y, et al. Recovery of tungsten from acidic solutions rich in calcium and iron[J]. Hydrometallurgy, 2021, 204: 105719.
- [66] WANG M Y, WANG X W, SHEN J F, et al. Extraction of vanadium from stone coal by modified salt-roasting process[J]. J Cent South Univ Technol, 2011, 18(6): 1940–1944.
- [67] ZHAO Y, CHEN L, YI H, et al. Vanadium transitions during roasting-leaching process of vanadium extraction from stone coal[J]. Minerals, 8(2): 63.
- [68] ZHAO S X, LI Q, WANG L, et al. Molten salt synthesis of lead lanthanum zirconate titanate stannate powders and ceramics[J]. Mater Lett, 2006, 60(3): 425–430.
- [69] ZHAO W, CHU M S, LIU Z G, et al. High-temperature interactions between vanadium-titanium magnetite carbon composite hot briquettes and pellets under simulated blast furnace conditions[J]. Metall Mater Trans B, 2019, 50(4): 1878–1895.
- [70] BAI X Y, SHANG X J, WAN H L, et al. Sustainable recycling of titanium from TiO_2 in spent SCR denitration catalyst via molten salt electrolysis[J]. J Energy Chem, 2021, 58: 557–563.
- [71] NAVARRO C A, JOHN A. Deoxydehydration using a commercial catalyst and readily available reductant[J]. Inorg Chem Commun, 2019, 99: 145–148.
- [72] TAVAKOLI M R, DORNIAN S, DREISINGER D B. The leaching of vanadium pentoxide using sulfuric acid and sulfite as a reducing agent[J]. Hydrometallurgy, 2014, 141: 59–66.
- [73] KOLOGRIEVA U, VOLKOV A, KRASNANSKAYA I, et al. Analysis of hydrometallurgical methods for obtaining vanadium concentrates from the waste by chemical production of vanadium pentoxide[J]. Materials, 15(3): 938.
- [74] WANG H J, FENG Y L, LI H R, et al. The kinetics of vanadium extraction from spent hydroprocessing catalyst by leaching with sulfuric acid at atmospheric pressure[J]. Metall Res Technol, 116(2): 214.
- [75] LI Q C, LIU Z Y, LIU Q Y. Kinetics of vanadium leaching from a spent industrial V_2O_5 / TiO_2 catalyst by sulfuric acid[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(8): 2956–2962.
- [76] LI H R, FENG Y L, LIANG J L, et al. Vanadium recovery from clay vanadium mineral using an acid leaching method[J]. Rare Met, 2008, 27(2): 116–120.
- [77] ROMANOVSKAIA E, ROMANOVSKI V, KWAPINSKI W, et al. Selective recovery of vanadium pentoxide from spent catalysts of sulfuric acid production: Sustainable approach[J]. Hydrometallurgy, 2021, 200: 105568.
- [78] BRUYÈRE V I E, MORANDO P J, BLES A M A. The dissolution of vanadium pentoxide in aqueous solutions of oxalic and mineral acids[J]. J Colloid Interface Sci, 1999, 209(1): 207–214.
- [79] BRUYÈRE V I E, GARCÍA RODENAS L A, MORANDO P J, et al. Reduction of vanadium(v) by oxalic acid in aqueous acid solutions[J]. J Chem Soc, Dalton Trans, 2001(24): 3593–3597.
- [80] WU W F, WANG C Y, BAO W J, et al. Selective reduction leaching of vanadium and iron by oxalic acid from spent V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 catalyst[J]. Hydrometallurgy, 2018, 179: 52–59.
- [81] SU Q F, MIAO J F, LI H R, et al. Optimizing vanadium and tungsten leaching with lowered silicon from spent SCR catalyst by pre-mixing treatment[J]. Hydrometallurgy, 2018, 181: 230–239.
- [82] YANG X, FENG Y, LI H, et al. Optimization mechanism of additive of composite sodium salts on vanadium oxidation of siliceous shale[J]. Minerals, 7(6): 103.
- [83] CHOI I H, CHO Y C, MOON G, et al. Recent developments in the recycling of spent selective catalytic reduction catalyst in south Korea[J]. Catalysts, 2020, 10(2): 182.
- [84] ZHANG Y K, LEI Y, MA W H, et al. Environmentally friendly approach for sustainable recycling of spent SCR catalysts and Al alloy scrap to prepare $TiAl_3$ and low-Fe Al alloys[J]. Green Chem, 2022, 24(16): 6241–6254.
- [85] TIAN B Y, ZHAO W X, CUI Y C, et al. Utilizing waste Zn-Mn batteries in combination with waste SCR catalyst to construct a magnetically recoverable and highly photocatalytic materials[J]. Chem Phys Lett, 2022, 796: 139530.
- [86] ZHANG H, ZHANG J M, DING H, et al. Solid-phase synthesis of perovskite using spent SCR catalyst and calcium carbonate and its application as ceramic opacifier[J]. J Ind Eng Chem, 2022, 114: 499–507.
- [87] JIN Q J, SHEN Y S, CAI Y, et al. Resource utilization of waste V_2O_5 -based $deNO_x$ catalysts for hydrogen production from formaldehyde and water via steam reforming[J]. J Hazard Mater, 2020, 381: 120934.
- [88] ZHOU X, PFEIFFER H, ZHOU J H, et al. A green approach for preparation of MnFeTi Low-temperature NH_3 -SCR catalysts: Utilizing spent V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 Catalysts[J]. Resour Conserv Recycl, 2024, 204: 107479.
- [89] WANG L L, LI J, LAN T W, et al. Promoter or inhibitor: Self-tunable defense effects of $Ce(SO_4)_2$ against K and Zn co-poisoning over NO_x reduction catalysts[J]. Appl Catal B Environ Energy, 2024, 348: 123797.
- [90] LI M, DONG B, CHANG Z D, et al. Synthesis of $TiO_2/g-C_3N_4$ photocatalyst with recovered TiO_2 from spent SCR catalyst for photodegrading rhodamine B[J]. Waste Biomass Valorization, 2023, 14(3): 687–701.
- [91] ABDERAMANE HASSAN M, WANG W, DONG B, et al. Production of biodiesel from waste culinary oil catalyzed by $S_2O_8^{2-}/TiO_2-SiO_2$ solid super-acid catalyst prepared with recovered TiO_2 from spent SCR[J]. Mater Today Sustain, 2024, 26: 100730.
- [92] HUO W C, DONG X A, LI J Y, et al. Synthesis of Bi_2WO_6 with gradient oxygen vacancies for highly photocatalytic NO oxidation and mechanism study[J]. Chem Eng J, 2019, 361: 129–138.

- [93] QIAN X, AO W, WANG X, et al. Preparation of fly ash based titanium dioxide composite photocatalysts using spent SCR catalyst carriers[J]. *J of Environm Chem Eng*, 2022, 10(3): 107980.
- [94] MA B T, QIU Z F, YANG J, et al. Recovery of nano-TiO₂ from spent SCR catalyst by sulfuric acid dissolution and direct precipitation[J]. *Waste Biomass Valorization*, 2019, 10(10): 3037–3044.
- [95] CHEN H J, WANG R, YANG Y L, et al. Environmentally-friendly harvesting TiO₂ nanospheres and V₂O₅ microrods from spent selective catalytic reduction catalysts[J]. *Prog Nat Sci Mater Int*, 2021, 31(6): 858–864.
- [96] ZHANG Y K, LEI Y, MA W H, et al. A green approach for simultaneously preparing Ti₃Si₃ and Ti₃Si₄-TiAl₃ alloys using spent SCR catalyst, Ti-bearing blast furnace slag, and Al alloy scrap[J]. *Chem Eng J*, 2022, 430: 132916.

Research Progress in the Recovery and High-Value Utilization of Spent Vanadium-Titanium Based Catalysts

QIN Yu¹, MENG Lingqin², LIU Pengfei^{1,2}, HAO Liwei¹, CUI Suping², WANG Yali²

(1. Beijing Building Materials Academy of Sciences Research, Beijing 100041, China;

2. Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Extended Abstract

In the field of industrial denitration, Selective Catalytic Reduction (SCR) technology is highly favored for its efficiency. However, SCR catalysts inevitably lose activity over time and are difficult to regenerate through conventional means, resulting in a significant amount of spent catalysts. These spent catalysts contain valuable components such as vanadium (V), tungsten (W), and titanium (Ti), and their effective recovery can enable resource recycling.

This article focuses on the deactivation mechanisms and recycling pathways of commercial vanadium-titanium-based catalysts currently in use. It provides a detailed summary and comparison of the two main recycling methods: hydrometallurgical and pyrometallurgical processes, and discusses the reaction mechanisms involved and the advantages and disadvantages of each. Faced with the challenges of full element recovery in typical methods, this article collates cooperative treatment recycling processes, finding that current work needs to focus on reducing process costs and simplifying procedures while further improving recovery rates. Additionally, the high-value utilization of valuable components is also worthy of in-depth research. This article aims to provide a reference for the future recycling and utilization of spent catalysts, which is crucial for resource recovery and green low-carbon development.

Summary and prospects Selective Catalytic Reduction (SCR) technology, due to its high efficiency and applicability, has become a core technology for NO_x emission reduction in industries such as steel, cement, and glass. As these industries increasingly rely on SCR technology, the recycling and high-value utilization of spent catalysts have become an urgent issue that needs to be addressed. When spent catalysts are difficult to regenerate, the recovery of valuable components becomes the preferred option.

Thermal treatment methods dominate the recycling process due to their high extraction rates but also bring about issues of high energy consumption and environmental pollution. In contrast, hydrometallurgical processes are favored for their simplicity, low cost, and high single-metal extraction rates, yet their development is limited by the low extraction rates of leaching agents for multiple valuable elements and the leaching of many impurities. Therefore, the integration of multiple processes and the development of high-value-added products represent the future direction for SCR catalyst recycling.

In the recycling process of SCR catalysts, the key lies in the efficient extraction of vanadium (V), tungsten (W), and titanium (Ti) while reducing energy consumption and environmental harm. Both acid and alkali methods can effectively recover over 90% of V, but given the toxicity of V, the use of a reducing acid leaching method is recommended to prioritize vanadium extraction, facilitating the preparation of high-purity V₂O₅. The recovery of W and Ti is more challenging, especially for W, whose leaching rate is limited by the choice and concentration of solvents, with low-concentration alkali leaching rates typically around 70%. Ti is only soluble in concentrated alkali solutions, and due to the high proportion of titanium in spent catalysts, its extraction would consume a large amount of reagents, leading to high costs. Thus, the most reasonable method is to use alkali to leach W while controlling the alkali concentration to retain as much Ti as possible in the residue. The alkaline leachate contains high levels of silicon and aluminum impurities, which need to be purified before the recovery of products. Additionally, the presence of heavy metals in spent catalysts requires targeted adjustments to the recycling process to enhance recovery rates and purity.

Currently, research on the recycling and utilization of spent vanadium-titanium catalysts focuses on the impact of operating conditions and reaction mechanisms on recovery rates, with insufficient evaluation of energy consumption and environmental impacts during the recycling process. Future studies could employ life cycle assessment and material flow analysis to evaluate the environmental impacts and resource efficiency of spent catalyst recycling. Moreover, the development of new and efficient leaching agents, optimization of thermal and hydrometallurgical process conditions, and exploration of high-value utilization pathways for spent catalysts, such as the preparation of new materials or as raw materials for other industrial processes, will be key to advancing SCR catalyst recycling technology.

Keywords selective catalytic reduction; waste vanadium titanium based catalysts; inactivation; recycling; high value utilization