

废弃 SCR 脱硝催化剂处置与回收研究进展

黄延伟^{1,2}, 朱媛霏^{1,2}, 杨秀红^{1*}, 张迎春²

1. 中国科学院过程工程研究所公共技术中心, 北京 100190

2. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

摘要 废弃 SCR 脱硝催化剂是能源行业产生的典型难处理多金属危险废物, 国内年排放量可达 50 万 m³, 因此, 废弃 SCR 脱硝催化剂的高效处置, 以及对废弃 SCR 脱硝催化剂中有价元素进行资源化回收利用颇为必要。介绍了废弃 SCR 脱硝催化剂的性质, 综述了废弃 SCR 脱硝催化剂处置方式和资源化回收的研究进展, 对比了各类回收技术的优缺点, 展望了废弃 SCR 脱硝催化剂的高效回收利用。

关键词 废弃催化剂; SCR 脱硝; 处置利用; 再生; 资源化回收

目前, 中国能源结构呈“煤多, 油少, 气短”的状况, 导致国内能源消耗主要以煤炭为主, 但煤炭主要由 C、H、O、N、S 等元素构成, 燃烧后会不可避免地产生大量污染性气体, 如: 氮氧化物(NO_x)、二氧化硫(SO₂)和二氧化碳(CO₂)等。据中国电力企业联合会统计的数据显示, 每 1 t 标准煤的燃烧会产生 2620 kg CO₂、280 kg 炉渣、8.5 kg SO₂ 与 7.4 kg NO_x^[1], 这些气体直接排放到空气中, 会严重污染环境。尤其是 NO_x 污染性气体不仅会对人的身体健康造成直接危害, 且在紫外线照射条件下可与碳氢化合物结合, 产生光化学烟雾, 对生物体造成毒害, 并

使大气能见度显著降低。因此, 为有效降低 NO_x 的排放, 需要对燃烧后的烟气进行脱硝处理^[2-4]。

烟气脱硝技术主要包括非选择性催化剂还原法(selective non-catalytic reduction, SNCR)和选择性脱硝催化还原法(selective catalytic reduction, SCR)。其中, SCR 技术具有二次污染小、效率高、运行稳定、反应温度低且受燃料类型限制更小等优势, 已成为重点行业烟气脱硝的主流技术, 烟气中的大部分氮氧化物都是借助此方法处理^[5-6]。SCR 催化剂作为 SCR 烟气脱硝技术的核心部分, 其催化活性决定了整个脱硝系统的脱硝效率^[7]。

收稿日期: 2022-11-10; 修回日期: 2023-03-06

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1907501)

作者简介: 黄延伟, 博士研究生, 研究方向为工业废物资源化利用, 电子信箱: yanweihuang1026@163.com; 杨秀红(通信作者), 研究员, 研究方向为工业废物资源化利用技术, 电子信箱: xhyang@ipe.ac.cn

引用格式: 黄延伟, 朱媛霏, 杨秀红, 等. 废弃 SCR 脱硝催化剂处置与回收研究进展[J]. 科技导报, 2024, 42(4): 62-72; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2024.04.006

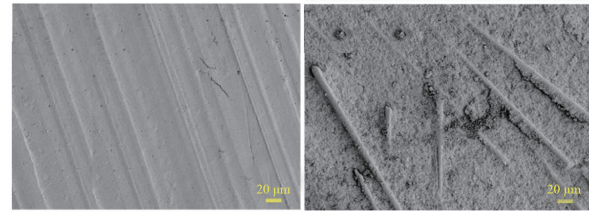
SCR脱硝催化剂主要由载体、活性组分、助剂组成,常见的SCR脱硝催化剂为商业 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂或 $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ 催化剂,其中 TiO_2 含量最高,为催化剂的载体; WO_3 为催化剂助剂,既能提高催化剂热稳定性,又可在一定程度上增强催化剂活性能力; V_2O_5 是催化剂的活性组分,可选择性地与 NO_x 发生反应,将 NO_x 还原为 N_2 和 H_2O ,达到脱除目的^[8-9]。然而,SCR脱硝催化剂长期暴露在未除尘脱硫的有毒烟气中,烟气中的碱金属、碱土金属氧化物和砷等元素易吸附、堵塞在催化剂表面,使催化剂出现堵塞、腐蚀、烧结等现象,最终导致催化剂发生中毒失活,逐渐转变为废弃催化剂^[10-12]。据统计,全球每年消耗的固体催化剂约80万t,产生的废催化剂为50万~70万t。这些废弃催化剂被列入《国家危险废物名录》,需要对其进行综合利用处置,但目前中国对于废弃催化剂的有效处置利用率较低(2016年,中国的废弃催化剂综合利用处置率为83%,有效利用率约25%)^[13]。因此,近年来,为高效处置废弃SCR脱硝催化剂和回收利用废弃SCR脱硝催化剂中的有价金属元素,人们对废弃SCR脱硝催化剂处置方式、回收技术等进行了广泛研究。

1 废弃SCR脱硝催化剂的性质

在微观上,废弃SCR催化剂的主晶相仍为锐钛矿型 TiO_2 ,但与新鲜催化剂相比,载体 TiO_2 的晶粒尺寸稍有增加,比表面积和孔容显著降低,具体数据对比详见表1^[14]。对比废弃前后催化剂的表面微观形貌可知,未经运行脱硝的新鲜催化剂表面完整光滑、无磨损和颗粒状杂质,而废弃催化剂表面磨损严重、结构疏松、活性组分和载体二氧化钛流失,作为成型助剂的玻璃纤维暴露在表面(图1)。

表1 新鲜、废弃SCR脱硝催化剂的晶粒尺寸、比表面积和孔结构

样品	晶粒尺寸/ nm	BET/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容/ ($m^3 \cdot g^{-1}$)	孔径/ nm
新鲜SCR催化剂	21.5	60.026	0.274	18.109
废弃SCR催化剂	21.8	35.484	0.206	17.742



(a) 新鲜催化剂 (b) 废弃催化剂

图1 SCR催化剂表面SEM图

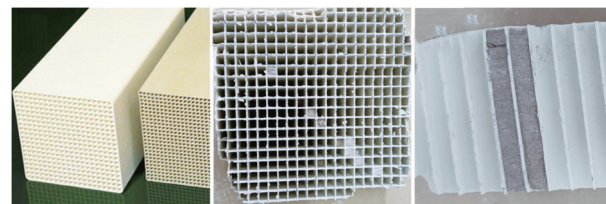
表面破损将会阻碍反应物与还原剂在催化剂表面与活性位点接触,而显著降低废弃催化剂的脱硝能力,导致催化剂失效。

另外,由于活性组分V元素价态发生变化,形成了 V^{3+} ,导致 V^{4+} 和 V^{5+} 的价态比降低,使得V元素成为了废弃催化剂的杂质元素,如表2^[15]所示。除此之外,废弃催化剂中还夹杂着石英、莫来石等飞灰杂质,沉积K、Na、Fe、硫酸氢氨等,造成K、Na、Fe含量明显高于钛钨粉^[16-17]。

表2 XPS谱测定新鲜、废弃SCR脱硝催化剂表面V原子的价态

催化剂	结合能/eV			表面原子浓度/%			表面原子比	
	V^{3+}	V^{4+}	V^{5+}	V^{3+}	V^{4+}	V^{5+}	V/Ti	V^{4+}/V^{5+}
新鲜	—	515.7	516.6	—	62.5	37.5	0.046	1.67
废弃	514.6	515.8	516.6	3.0	51.5	45.5	0.036	1.13

目前,根据废弃SCR脱硝催化剂外观结构差异,可将其分为2种:一种为整体式蜂窝状结构,其结构相对完整,但通道被部分沉积飞灰杂质堵塞,此类废催化剂占比约为70%;另一种结构是蜂窝状结构坍塌成块状薄片,并夹杂大量飞灰杂质粉末等,占比达20%~30%,具体结构如图2所示。针对2种不同外观结构的废弃催化剂,其处置方式也不



(a) 新鲜催化剂 (b) 蜂窝状废弃催化剂 (c) 块状废弃催化剂

图2 催化剂外观结构图

同。对于结构相对完整的蜂窝状失活催化剂,可优先考虑再生的处置方法,而对于结构塌陷的块状薄片废弃SCR脱硝催化剂,往往需要采用无害化处置填埋或资源化回收的处置方式。

2 废弃SCR脱硝催化剂的处置方式

SCR脱硝催化剂经堵塞、烧结、磨损及中毒等失活机理失效后,可通过再生技术恢复其活性,但是再生是有限的,且再生后再生产潜力极小,失活的SCR脱硝催化剂逐渐转变为废弃SCR脱硝催化剂^[18]。对于结构较为完整的废弃SCR脱硝催化剂,国内外均优先采用再生技术恢复其活性,并对其进行循环利用,延长使用寿命。目前,再生技术成熟

的知名机构有:美国的科杰(CoaLogix)公司、康宁(Cormetech)公司、德国的埃宾杰(Ebinger-kat)公司和奥地利安博巨环境能源(Envirgy)公司,以及中国的天河(保定)环境工程有限公司、大唐国际化工技术研究院有限公司、北京国电龙源环保工程有限公司、福建龙净环保股份有限公司、国家电投集团远达环保股份有限公司、北京低碳清洁能源研究院等。对于结构塌陷且不可再生的废弃SCR脱硝催化剂,由于其成分结构复杂,废弃污染物较多,国内外对其处置要求不同。其中,美国环保局对危险废物重金属处理方法普遍采用的是水泥稳定固化技术,而中国主要分为填埋和焚烧、无害化处置以及资源化利用三大类处置方式^[19-21],不同处置方式的优缺点比较见表3。

表3 废弃SCR脱硝催化剂不同处置方式的比较

处置方式	优点	缺点	
填埋	操作简单、成本经济	会对人类健康、环境等造成二次伤害	
焚烧	减少容积、除去部分有害物质	燃烧过程会将有害重金属元素释放到环境,造成环境污染	
无害化处置	熔融固化	可稳固重金属元素,有效减容	需要高温,成本高,能耗大
	烧结固化	抑制有毒元素浸出	能耗较大,不利于工业化发展
	水泥固化	原料易得,设备工艺简单,处理成本低,无二次污染	所需水泥添加量大,废弃物增容显著,固化产物占地大
	化学试剂固化	减小容积,提高废催化剂处置效率	化学稳定剂成本昂贵,操作复杂,无法广泛适用
资源化回收	掺烧资源化	抑制重金属元素浸出,可实现危废催化剂降级利用	掺烧后底灰含有有毒金属元素
	掺混工业原料	可将废弃危化物转为工业原料,保证原料性能和毒性浸出要求	掺入量过多,会恶化新催化剂性能;废弃催化剂处理量有限,无法大规模应用

2.1 填埋和焚烧

填埋是将废弃SCR脱硝催化剂以最终使用状态永久存在于环境中,是一种操作简单、低成本经济的处置方式。但废弃SCR脱硝催化剂中往往沉积着As、Cr等有害元素,且含有V₂O₅有毒性金属氧化物,若不作处理直接填埋或填埋不当均会对人类身体健康、环境等造成二次危害。即使对废弃SCR脱硝催化剂处理后再适当填埋,重金属仍有浸出的可能,造成环境污染。因此,中国已经将不具备再生价值的废弃SCR脱硝催化剂纳入危险废弃物进

行管理,且禁止对其进行直接填埋^[22]。

焚烧是处置废弃物常见的一种处理方法,尤其适合处理可燃性有机物。废弃物经焚烧后,会缩小容积,减少有害物质。但废弃SCR脱硝催化剂是一种固体危险废弃物,且不可燃,对其进行焚烧处理,不仅不会减小容积,还可能在燃烧过程中将催化剂表面富集的As、Cr等有害重金属元素经高温气化后释放到烟气中,对环境产生二次污染。另外,焚烧废弃SCR脱硝催化剂会对催化剂中含有的有价金属元素造成巨大的浪费^[23-24]。

2.2 无害化处理

针对填埋和焚烧处置方式仍会对环境产生危害这一主要问题,国内外研究者主要通过固化手段对废弃SCR脱硝催化剂进行无害化处理,即将废弃催化剂脱毒或转为低毒物质。目前,常见的无害化处置方法有熔融固化、烧结固化、水泥固化以及化学药剂固化等^[22,25-26]。

2.2.1 熔融固化

熔融固化主要是将固体危险废弃物升温至高温(约1400℃)发生熔融,得到的熔融相经快速冷却后形成致密而稳定的玻璃态熔渣^[27]。此方法可将重金属元素稳定固熔在熔渣的晶体网络结构中,可有效地抑制重金属的浸出,显著降低废弃物的容积、重量,且熔渣产物还可作为玻璃陶瓷、混凝土骨料、水泥等建筑材料得到进一步资源化利用^[28]。

Hu等^[29]发现废弃催化剂飞灰中的Ca主要以Ca(OH)₂和CaCO₃的形式存在,高温熔融后钙化物与杂质SiO₂、Al₂O₃之间发生化学反应生成铝硅酸盐,其可抑制可浸出CaCrO₄的形成,降低了废催化剂中Cr重金属元素的挥发和浸出浓度。周昊等^[30]采用高温熔融反应系统(图3^[30])对废弃SCR催化剂进行熔融实验,旨在探究废弃SCR催化剂As、Pb、Se、V重金属在高温熔融处理过程中的固化效果。研究发现,高温熔融处理技术可有效稳固废弃SCR催化剂中的重金属,且As、Pb、Se、V重金属元素的浸出量随熔融温度的升高而显著降低。这主要是因为高温熔融产生的熔融液相可包裹重金属元素,且熔融液相经冷却后形成致密玻璃体。当温度越高,熔融反应越剧烈,对重金属浸出的抑制效果也就越显著。

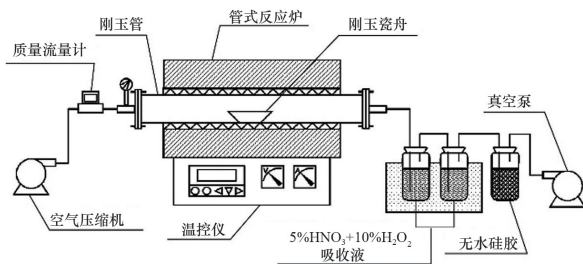


图3 废弃SCR催化剂高温熔融反应系统示意

高温熔融固化技术虽可以稳固重金属元素,抑制其浸出,达到填埋的标准要求。但其需要较高温度,能耗较大、实施成本略高,限制了该技术进一步发展和应用^[31]。

2.2.2 烧结固化

烧结固化是将废弃物与细小的玻璃屑或玻璃粉经混合造粒,在1000~1100℃高温下形成玻璃固化体,借助玻璃体的致密结晶结构,确保固化体的长期稳定,从而抑制有毒元素的浸出^[32]。烧结固化与熔融固化相比,烧结温度略有降低,但其所需能耗仍较大,不利于工业化发展。

李浩等^[33]研究了烧结时间、烧结温度对垃圾焚烧飞灰中重金属元素浸出量的影响。发现飞灰经900~1000℃烧结10 min后,浸取液中Pb、Zn、Cr等有毒重金属元素的浸出率减少60%以上。尤其是适当提高烧结温度,可有效降低飞灰的浸出毒性,且烧结温度一定时,随着烧结时间的延长,Cu、Ni、Pb、Zn、Cr和Hg的含量减少,浸出毒性降低。Quina等^[34]报道了垃圾焚烧飞灰经高温烧结前后,毒性重金属元素的浸出情况。研究表明,飞灰经700~1200℃温度烧结后,孔隙率降低,密度和强度增加,从而抑制了Cr、Pb、Cd、Hg等有毒重金属元素浸出。

2.2.3 水泥固化

水泥固化技术是利用水泥的水化反应产生具有一定强度的水化产物,这种水化产物可有效固定废催化剂的有害物质,从而阻止废物与环境接触,实现废物的无害化处理^[35],具体固化机理如图4^[36]所示。水泥固化技术因原料易得、操作简便、处理成本低廉、无二次污染等特点,被美国环保局列为

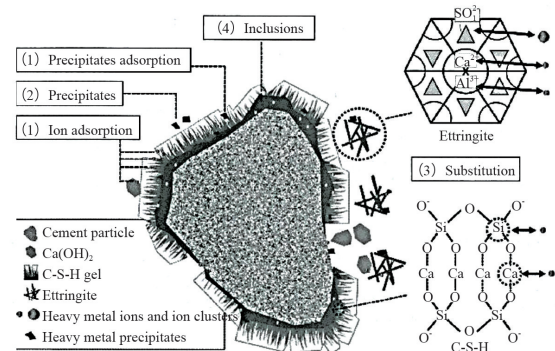


图4 重金属在水泥基材料中固化机理的示意

有毒有害废物的最佳处理技术,其最大缺点就是废物增容比较大。

Liu 等^[37]研究了水泥固化过程前后废弃 V_2O_5 - WO_3/TiO_2 催化剂中 V 元素的浸出行为,并探究了固化剂 (Na_2S 和 $DDTCNa$) 种类对废催化剂中 V 元素浸出率的影响。机理分析表明, V 元素在水泥基体中发生水化反应,形成不溶性钙矾化合物,可以将重金属 V 固定在水泥基体中。同时,研究发现:固化剂 $DDTCNa$ 对于 V 的稳固性优于 Na_2S , 是因为 $DDTCNa$ 可与 V 元素发生络合反应,更易形成硫化物沉淀,从而固定 V 元素的浸出。He 等^[38]考察了废弃 SCR 脱硝催化剂与水泥混合配比对 V、As、Cr、Pb 等有害物质浸出特性的影响。实验结果表明,水泥固化能有效固定废 SCR 脱硝催化剂中的有害物质 (V、As、Cr、Pb)。当废催化剂添加量为 50% 时,水泥固化产物中 V、As、Cr 和 Pb 的浸出浓度极低,分别为 0.6 、 1.3 、 $2.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $16.5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 这些有害金属元素的浸出浓度远远低于中国国家标准和欧洲法规。

2.2.4 化学试剂固化

化学试剂固化是通过添加化学药剂 (Na_2S 、石灰、磷酸盐等) 与废催化剂中金属元素发生化学反应,使有毒金属元素或氧化物转变为低溶解性,甚至不溶性、低迁移性及低毒性物质的过程^[39]。

Bontempi 等^[40]以硅溶胶作为金属稳定剂对城市固体废物的飞灰进行稳定化处理,得到了一种新型惰性材料 COSMOS (colloidal silica medium to obtain safe inert), 该惰性材料由碳酸钙、硫酸钙、氧化硅和大量不可溶的非晶态化合物组成。王丽媛等^[41]采用 20:1 的人造沸石和乙基黄原酸钾作为稳定化学药剂对含镍废弃催化剂进行处理,结果表明,在较低 pH 下,能够抑制 Ni 金属元素的浸出,使其满足填埋控制要求。朱子晗等^[42]发现添加 0.9% 二乙基 DTC-3% 磷酸二氢钠复配药剂稳定化处理垃圾焚烧的飞灰,能够有效减少飞灰中的 Pb 金属元素的浸出量,使其满足中国 GB18598—2019 标准要求,且显著降低了处理成本。

相对于水泥固化,化学试剂固化技术处理废催化剂更能减小体积增容,提高危险废物处置效率。

同时,该技术还可防止对环境造成二次污染,更具有可持续发展价值。

2.3 资源化回收利用

采用固化手段对废弃 SCR 脱硝催化剂进行无害化处理虽会减少环境污染,但会对废催化剂中 TiO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 等金属元素造成巨大浪费。为了防止宝贵金属资源浪费,国内外研究人员从环保的角度出发,对废弃 SCR 脱硝催化剂的资源化回收利用进行了大量的研究。目前,回收利用方法主要包括掺烧资源化、掺混工业原料等。

2.3.1 掺烧资源化

掺烧资源化利用主要是将废 SCR 脱硝催化剂与煤粉掺烧,在高温过程中重金属元素与煤粉熔融形成玻璃态,从而抑制毒性金属元素的浸出,最终以底灰的形式利用。Wang 等^[43]采用高温熔融固化技术研究了废弃 SCR 脱硝催化剂与煤粉的混烧特性,重点考察了废弃 SCR 催化剂与煤粉混烧过程中对煤粉燃烧特性的影响及掺烧过程中重金属的迁移释放情况。结果表明,掺入适量废弃 SCR 脱硝催化剂,可促进煤的燃烧,这主要是因为废催化剂中 TiO_2 的催化作用能够降低煤粉的着火温度和燃尽温度。同时,废 SCR 催化剂与煤粉共烧可有效固化底灰中的 V/As 重金属元素,使底灰中 V 和 As 的浸出浓度和浸出率均低于排放标准。

2.3.2 掺混工业原料

将废弃 SCR 脱硝催化剂进行简单除杂、破碎之后,掺混于新催化剂中,将危险废弃物转化为工业原料。此方法的缺点在于,当废弃催化剂的掺入比例过高时,会对制备的新催化剂性能产生不良影响,导致新催化剂的比表面积、强度与气孔率降低。一般废弃催化剂的掺混量低于 5% 时,其催化活性无明显下降,但当掺混量高于 5% 后,会导致催化剂的寿命缩短^[44-45]。因此,此方法对于废弃催化剂的处理量有限,无法大规模应用。

3 废弃 SCR 脱硝催化剂有价金属元素回收技术

每立方米的废弃催化剂大约含有 390 kg 的

TiO₂和55 kg的WO₃+V₂O₅^[46],若能通过资源提取对其进行循环利用,不仅能缓解环境污染压力,更能创造出巨大的经济效益。目前对于废弃SCR脱硝催化剂中有价金属氧化物的回收技术主要包括干

法回收技术、湿法回收技术和其他回收技术。表4、表5分别汇总了不同资源化回收技术的优缺点比较和有价金属元素的浸出率。

表4 不同资源化回收技术的优缺点

回收技术	优点	缺点
干法回收	应用广泛, TiO ₂ 回收率高, 可分解和破坏二氧化钛的组分结构, 制备成纳米光催化材料	高温, 能耗高, 设备特殊, Na ₂ CO ₃ 作为添加剂时, 会有污染性气体CO ₂ 释放
湿法回收	酸法 碱法	湿法回收具有反应条件温和、工艺能耗低, 浸出率高、成本较低, 二次污染不严重, 且易大规模工业化
其他技术	干湿结合 电解法 微生物法	产生废液, 有价值的金属W不能被有效浸出 产生废液, V和W化学性质相似, 且溶液中存在其他杂质, 导致V和W的分离纯化极为困难 操作流程较为繁琐, 成本较高 工艺复杂, 不利于大规模应用 浸出机理不清晰, 浸出时间长, 且浸出过程易受众多因素干扰, 尚未得到工业化应用

表5 不同资源化回收技术回收有价金属元素的浸出率

回收技术	试剂	反应条件	浸出率/%	文献
干法回收	NaOH	废催化剂: NaOH=1:1.5, 500°C, 60 min	V: 97.63, W: 95.15, Ti: 94.94	[49]
	Na ₂ CO ₃	废催化剂: Na ₂ CO ₃ =1:3.8, 700°C, 3.5 h	V: 86.77, W: 78.48, Ti: 92.15	[50]
	Na ₂ CO ₃ -H ₂ O	废催化剂: Na ₂ CO ₃ =1:1.3, 850°C, 3 h	V: 52.26, W: 99.9, Ti: 93.4	[51]
湿法回收	H ₂ SO ₄	80°C, 12 h	V: 64.4	[54]
	HCl	80°C, 12 h	V: 72.9	[54]
	H ₂ C ₂ O ₄	80°C, 12 h	V: 67.3	[54]
	HNO ₃	80°C, 12 h	V: 34.9	[54]
	NaOH	NaOH: 30%(质量分数), 100°C, 3 h	Ti: 97	[56]
碱法回收	Na ₂ CO ₃	废催化剂: Na ₂ CO ₃ =1:3.8, 700°C, 3.5h	V: 75.42, W: 85.21, Ti: 92.15	[57]
	NaOH/Na ₂ CO ₃	0.2 mol/L Na ₂ CO ₃ -2 mol/L NaOH, 液固比20, 300°C	V: 96.6, W: 98.8	[58]
	NaOH/高压	NaOH: 4 mol/L, 250°C, 液固比0.4	W: 99	[59]
其他技术	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ : 13%(质量分数), 液固比10, 70°C, 120 min	V: 90.3	[61]
	Na ₂ CO ₃ /H ₂ SO ₄	酸浸140°C, 液固比30, 废催化剂: Na ₂ CO ₃ =1:1.5, 750°C焙烧	V: 97.6, W: 93.6, Ti: 97.17	[62]
	微生物法	—	S-介导法	V: 90

3.1 干法回收技术

干法回收主要是将固体碱(Na₂CO₃、NaOH等)与废弃催化剂按一定比例混合后,在空气中高温焙烧,使WO₃、V₂O₅金属氧化物转变为可溶于水的Na₂WO₃、Na₃VO₄,而TiO₂与碱化物反应生成不溶于水的钛酸盐,然后实现Ti与V、W的分离。最后将得到的钛酸盐通过化学沉淀或溶剂萃取进行回

收^[47-48]。

李化全等^[49]为了回收废弃SCR脱硝催化剂中的有价金属元素Ti、V和W,将熔融剂固体NaOH与废弃SCR催化剂在500°C进行熔盐反应。研究发现:当废催化剂与固体NaOH质量比为1:1.5、熔盐反应时间为60 min时,具备最佳的有价金属氧化物的回收率, TiO₂、WO₃和V₂O₅的回收率分别为

94.94%、95.15%、97.63%，可基本实现废弃SCR催化剂的资源化利用。陈颖敏等^[50]以 Na_2CO_3 为添加剂，并借助钠化焙烧工艺对废弃SCR催化剂中 TiO_2 载体进行回收。结果表明，当 Na_2CO_3 与废催化剂质量比为3.8、焙烧温度为 700°C 、焙烧时间为3.5 h时， TiO_2 回收率最高，可达92.15%。张振全等^[51]利用碳酸钠焙烧-水浸工艺解决了废SCR脱硝催化剂中Ti与V、As、W的高效分离，其中，V、As和W的浸出率分别为52.26%、98.24%和99.9%。Li等^[52]采用硫酸铵焙烧-水浸工艺从工业废钒渣中成功提取了Fe、Ti有价金属元素，具体工艺流程见图5^[52]。硫酸铵焙烧具有金属回收率高、能耗低，且浸出过程不需要大量的酸碱溶液，对环境友好，是一种很具前景的焙烧技术。

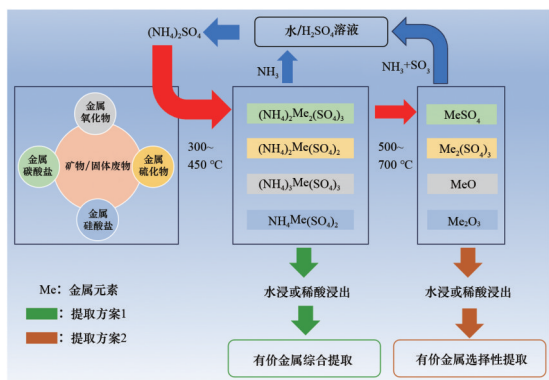


图5 硫酸铵焙烧从矿物或工业固体废物中提取有价金属的工艺和机理示意

干法回收技术可有效提取废弃SCR脱硝催化剂中的有价金属元素，尤其是对 TiO_2 的回收。但该方法需要高温焙烧，能耗较大，成本较高，且采用 NaCO_3 作为添加剂会产生 CO_2 气体污染环境等，限制了其实际应用^[53]。

3.2 湿法回收技术

湿法回收技术是将废弃SCR脱硝催化剂与强酸或者强碱在高温下进行反应，然后利用废催化剂中部分金属元素溶于强酸或强碱、部分不溶于酸碱的性质，逐步提取分离金属元素的过程，具体工艺流程如图6所示。与干法回收技术相比，湿法回收工艺耗能低，操作方便，但会产生较多废液。

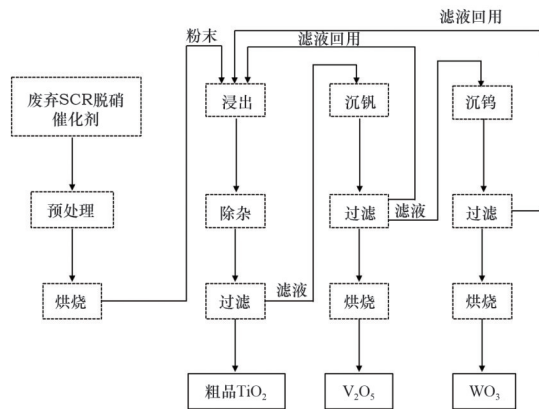


图6 废弃SCR脱硝催化剂湿法回收工艺流程

3.2.1 酸法浸出工艺

酸法浸出工艺主要是将预处理后的废SCR脱硝催化剂在一定温度下($80\sim 200^\circ\text{C}$)与酸(H_2SO_4 、 HCl 等)进行酸解反应，过滤后得到钛酸溶液，再对滤液水解、过滤、焙烧后得到钛白粉 TiO_2 ，而滤渣含有V、W元素的盐类，可对其进行提取、分离。李立成等^[54]比较了硫酸、草酸、硝酸和盐酸对废弃SCR催化剂中V金属元素的提取效果。通过对比发现，4种酸处理废催化剂，基本不影响废催化剂的晶型结构，样品始终保持锐钛矿型 TiO_2 (图7^[54])，但提V量差异较大。尤其在高温下，盐酸提V效果最佳，可去除样品中质量分数约72.9%的 V_2O_5 ，其次分别为草酸(质量分数为67.3%)、硫酸(质量分数为64.4%)和硝酸(质量分数为34.9%)。吴涛等^[55]采用硫酸法对废弃SCR催化剂中的Ti元素进行回收

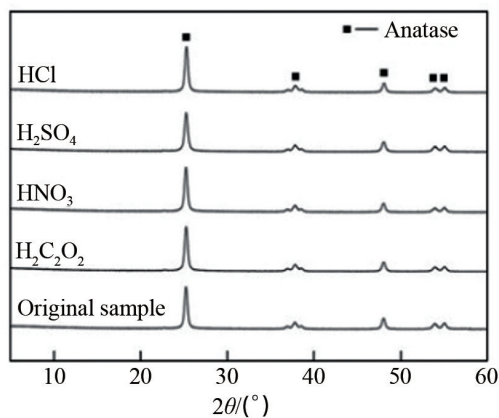


图7 废弃脱硝催化剂及经过不同酸处理后样品的XRD图谱

提取,并系统研究了酸解反应参数(H_2SO_4 质量分数、反应温度和反应时间等)对酸解率的影响。研究结果显示,当硫酸质量分数为95%、反应温度为190℃、反应时间为8 h时,酸解率高达85%,并可得到质量浓度为180 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的钛液,再经水解除杂后获得偏钛酸,可作为原材料用于脱硝催化剂制造中。现有的酸法浸出工艺回收 TiO_2 效率较高,但未对W元素进行有效的回收利用。

3.2.2 碱法浸出工艺

碱法浸出机理同酸法浸出,其具有污染低、条件温和、效率高等优点,是处理难分解危险废物应用最为广泛的方法。目前,碱法浸出工艺中应用最广泛的强碱为NaOH溶剂。

杨睿^[56]研究了NaOH回收 TiO_2 的最佳碱浸工艺条件,并对回收的 TiO_2 载体重新负载活性成分制备出新催化剂。在碱液质量分数为30%、反应温度100℃、反应时间3 h最佳条件下,回收的 TiO_2 纯度达到了97%,制备出的新催化剂达到商用催化剂标准。谢宗^[57]采用NaOH碱性湿法浸出废弃SCR催化剂中的V和W,但W的浸出率低于90%,主要是因为废催化剂粉末是超细 TiO_2 颗粒的团聚体,W在 TiO_2 晶格中以溶剂状态存在。因此,被包裹的 TiO_2 颗粒阻碍了浸出剂的扩散,从而降低了W的浸出率。为提高NaOH浸出废催化剂中W金属元素的浸出率, Kim等^[58]研究了一种新型NaOH和 Na_2CO_3 混合碱性溶液并利用压力辅助的浸出工艺,以实现V和W的高效浸出,同时降低NaOH浓度。在最佳浸出条件下,温度为300℃、液固比为20、搅拌速率为1000 r/min、添加0.2 mol/L Na_2CO_3 、2 mol/L NaOH溶液,有效回收了废弃 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂中的V和W金属,V和W元素的浸出率分别为96.6%和98.8%。Choi等^[59]开发了一种高压辅助NaOH碱性浸出的方法,并考察了NaOH浓度、固液比、原料粒径和温度对金属浸出过程的影响。研究发现,当NaOH浓度为4 mol/L、温度为250℃、粒径<150 mm、固液比为0.4时,W的浸出率可达99%。W浸出率比直接NaOH碱性浸出提高了10%,但V的浸出率从99%降至91.5%。

碱法浸出技术有利于高效回收废弃SCR脱硝

催化剂中V和W。但是,V和W的化学性质非常相似,且溶液中存在其他杂质,这使得V和W的分离纯化极为困难^[60]。因此,要从浸出液中设计出高效分离纯化V和W的工艺,还需要付出更多努力。

3.3 其他回收技术

废SCR脱硝催化剂中含有 SiO_2 、 Al_2O_3 等杂质,在高温焙烧过程中,V可与杂质发生反应转化为 VOSO_4 ,导致V浸出率的降低。湿法工艺处理废催化剂虽然成本低廉、元素浸出率较高,但由于V、W化学性质相似,导致V、W分离纯化较难。因此,Li等^[61]采用无盐焙烧+草酸铵浸出的方法,从钒渣中提取V元素,其研究发现,在最佳浸出条件($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 质量分数为13%、浸出温度为70℃、浸出时间60 min)下,V浸出率高达90.3%。滕玉婷等^[62]采用干湿结合技术对废弃SCR脱硝催化剂实现了Ti、V、W有价金属元素的高效分离和浸出,并结合硫酸溶解法和有机萃取法资源化回收了 TiO_2 、 V_2O_5 和 WO_3 。

此外,针对焙烧技术能耗大,而湿法回收技术会产生大量的废液的问题,肖春雨等^[63]公开了一种电解法资源化回收废弃SCR脱硝催化剂中V元素的方法,该方法主要将粉碎后的废催化剂放置电解槽内,向其加入适量强电解质溶液进行第1次电解,得到负极电解液。再对其过滤获得含V元素的溶液,进行第2次电解,得到正极混合液。然后加NaOH调节溶液pH值,最后利用铵盐溶液沉钒,过滤、焙烧得到 V_2O_5 。Wang等^[64]提出了采用微生物浸出方法来提取回收废弃SCR脱硝催化剂中的 V_2O_5 和 WO_3 ,并系统研究对比了贫营养化法、富营养化法、S-介导法、Fe-介导法、S-介导与Fe-介导混合法所培养的功能性细菌混合液对废SCR脱硝催化剂中V、W元素的浸取效果。结果表明,S-介导法培养的功能性细菌可产生酸性硫杆菌,其有助于V、W的浸出,使得V、W浸出率高达90%。与化学湿法浸出或焙烧技术相比,微生物浸出技术反应条件温和,具有成本低、能耗低、环境友好等优点,但浸出过程会受到众多因素干扰,并且具体浸出机理还有待进一步研究。目前,还未得到工业化应用^[65]。

4 结论

SCR脱硝技术已在燃煤烟气 NO_x 减排中得到大规模应用,每年产生大量的废弃SCR脱硝催化剂。今后其可能还会应用于水泥、钢铁等行业,必会导致废弃催化剂产量急剧增加。针对目前及未来需求,对于废弃SCR脱硝催化剂的高效处置以及有价元素的资源化回收利用的研究可围绕以下几个重点展开。

1) 对于废弃SCR脱硝催化剂的回收,应该发挥其最大资源利用价值。废弃SCR脱硝催化剂含有大量Ti、W和V等有价金属元素,需要对废弃SCR脱硝催化剂进行精细分类,减少填埋、焚烧等直接固化方式,鼓励发展新型回收技术,充分回收Ti、V和W等有价金属元素。

2) 酸浸法和碱浸法等直接浸出法工艺具有较高的Ti-W-V回收率,但也存在化学废液较多,不利于环保等问题。因此,如何从原理上进一步改进工艺,减少酸碱的用量,同时能够高效利用有价元素将是下一步发展的重点方向。

3) 废弃SCR脱硝催化剂中的V和W的化学性质非常相似,使得V和W从溶液中分离纯化极为困难。针对SCR脱硝催化剂的特点,可以考虑设计出Ti-W-V同步浸出的工艺路线,充分回收和提纯V和W元素。

4) 废弃SCR脱硝催化剂回收利用的反应机理、反应动力学以及工艺条件研究比较充分,但是对整个回收过程的能量和材料消耗以及环境影响等方面的研究尚未展开。因此,在未来的研究中,可以采用生命周期评价和物质流分析的方法,对废催化剂整个回收过程的环境影响和资源利用效率进行评价。

参考文献(References)

- [1] 中国电力企业联合会. 中国电力行业年度发展报告 2018版[M]. 北京: 中国市场出版社, 2018.
- [2] 彭浩, 张晓云. 我国氮氧化物治理技术的现状和研究进展[J]. 广东化工, 2009, 36(12): 83-85.
- [3] 刘恩丽, 张强, 陈伟堂. 我国燃煤电厂超低排放常见问题与建议[J]. 广东化工, 2021, 48(10): 159-160.
- [4] 李国亮. 氮氧化物对环境的危害及污染控制技术[J]. 山西化工, 2019, 39(05): 123-124.
- [5] Liang Z, Ma X, Hai L, et al. The energy consumption and environmental impacts of SCR technology in China[J]. Applied Energy, 2011, 88(4): 1120-1129.
- [6] Hu Y, Griffiths K, Norton P R. Surface science studies of selective catalytic reduction of NO : Progress in the last ten years[J]. Surface Science, 2009, 603(10-12): 1740-1750.
- [7] 曾瑞. 浅谈SCR废催化剂的回收再利用[J]. 中国环保产业, 2013(2): 39-42.
- [8] Nakajima F, Hamada I. The state-of-the-art technology of NO_x control[J]. Catalysis Today, 1996, 29(1/4): 109-115.
- [9] 滕玉婷. 废弃SCR脱硝催化剂资源化成分回收[D]. 南京: 东南大学, 2020.
- [10] 张立, 陈崇明, 王平. SCR脱硝催化剂的再生与回收[J]. 电站辅机, 2012, 33(3): 27-30.
- [11] 袁一帆, 官贞珍. 金属氧化物脱硝催化剂钾、钠中毒及抗中毒研究进展[J]. 广东化工, 2021, 48(12): 75-77.
- [12] 袁玲, 邱兆富, 杨骥, 等. SCR催化剂碱(土)金属中毒及其改性再生研究进展[J]. 环境工程, 2018, 36(4): 117-121.
- [13] Wang J Z, Du H, Olayiwola, et al. Recent advances in the recovery of transition metals from spent hydrodesulfurization catalysts[J]. Tungsten, 2021, 3(3): 305-328.
- [14] 朱媛霏, 李海霞, 田丽艳, 等. 废弃SCR催化剂氧化酸洗除As工艺及机理研究[J]. 现代化工, 2023, 43(2): 209-214.
- [15] Qi C P, Bao W J, Wang L G, et al. Study of the V_2O_5 - WO_3/TiO_2 catalyst synthesized from waste catalyst on selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [J]. Catalysts, 2017, 7(12): 110.
- [16] 武文粉, 包炜军, 李会泉, 等. V_2O_5 - WO_3/TiO_2 烟气脱硝催化剂失活前后元素的赋存特征[J]. 过程工程学报, 2016, 16(5): 794-801.
- [17] 武文粉. 废脱硝催化剂回收钒钨及载体循环利用过程基础研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2020.
- [18] 竹涛, 张星, 高放, 等. 废弃SCR催化剂再生研究进展[J]. 环境工程, 2018, 36(10): 92-96.
- [19] Cheng H I, Zehra T, Lim L B L, et al. Sorption characteristics of peat of Brunei Darussalam IV: Equilibrium, thermodynamics and kinetics of adsorption of methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution[J].

- Environmental Earth Sciences, 2014, 72(7): 2263–2277.
- [20] 汪波. 废弃脱硝催化剂的处置[J]. 中国环保产业, 2015 (12): 53–56.
- [21] 张春平, 秦川, 杨岗, 等. 失活SCR脱硝催化剂处理技术进展[J]. 华电技术, 2020, 42(1): 8–14.
- [22] 戴泽军. 废弃SCR催化剂重金属浸出特性及其无害化处理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2018.
- [23] 王祺. 化工危险废物焚烧及烟气处理工艺研究[J]. 化工设计通讯, 2022, 48(6): 188–190.
- [24] 薛琦. 危险废物焚烧处置技术的分析[J]. 化工管理, 2022(2): 44–46.
- [25] 王乐乐. 废弃SCR催化剂中重金属钒、砷的迁移特性及无害化处置研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.
- [26] Daniel L, Camilla M, Mikko H. Thermal treatment of solid residues from WtE units: A review[J]. Waste Management, 2015, 37: 82–94.
- [27] Dai Z J, Wang L L, Tang H, et al. Speciation analysis and leaching behaviors of selected trace elements in spent SCR catalyst[J]. Chemosphere, 2018, 207: 440–448.
- [28] 许佳诺. 铁矿石堆积床性质正交试验与烧结过程中废弃SCR催化剂的协同处置研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
- [29] Hu H Y, Liu H, Shen W Q, et al. Comparison of CaO's effect on the fate of heavy metals during thermal treatment of two typical types of MSWI fly ashes in China[J]. Chemosphere, 2013, 93(4): 590–596.
- [30] 周昊, 许佳诺, 周明熙, 等. 高温熔融处理废弃SCR催化剂过程中的重金属固化研究[J]. 动力工程学报, 2020, 40(6): 492–501.
- [31] 曹礼梅, 王青, 张巍, 等. 典型燃煤电厂废SCR催化剂解析及环境管理思考[J]. 装备环境工程, 2018, 15(2): 45–51.
- [32] 罗忠涛, 肖宇领, 杨久俊, 等. 垃圾焚烧飞灰有毒重金属固化稳定技术研究综述[J]. 环境污染与防治, 2012, 34(8): 58–62.
- [33] 李浩, 王恒, 韩涛, 等. 采用烧结法降低垃圾焚烧飞灰浸出毒性的研究[J]. 环境化学, 2007(6): 828–831.
- [34] Quina M J, Bordado J C, Quinta R M. Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: An overview[J]. Waste Manage, 2008, 28: 2097–2121.
- [35] 靳美娟. 城市生活垃圾焚烧飞灰水泥固化技术研究[J]. 环境工程学报, 2016, 10(6): 3235–3241.
- [36] 王登权, 何伟, 王强, 等. 重金属在水泥基材料中的固化和浸出研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(5): 683–693.
- [37] Liu L J, Wang L L, Su S, et al. Leaching behavior of vanadium from spent SCR catalyst and its immobilization in cement-based solidification/stabilization with sulfurizing agent[J]. Fuel, 2019(243): 406–412.
- [38] He C, Kong F, Bao Q, et al. Cement solidification/stabilization of the toxicants from spent commercial SCR catalyst[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2020, 96(2): 514–520.
- [39] 周建国, 张曙光, 李萍, 等. 城市生活垃圾焚烧飞灰中重金属的固化/稳定化处理[J]. 天津城建大学学报, 2015, 21(2): 109–113.
- [40] Bontempi E, Zacco A, Borgese L. A new method for municipal solid waste incinerator (MSWI) fly ash inertization, based on colloidal silica[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2010, 12(3): 2093–2099.
- [41] 王丽媛, 俞欣, 王苏琴, 等. 含镍废药剂稳定化与水泥固化比较分析[J]. 黑龙江环境通报, 2015, 39(2): 63–66.
- [42] 朱子晗, 郭燕燕, 赵由才, 等. 垃圾焚烧飞灰中Pb及特征药剂稳定化处理[J]. 中国环境科学, 2021, 41(6): 2737–2743.
- [43] Wang L L, Su S, Qing M X, et al. Melting solidification and leaching behaviors of V/As during co-combustion of the spent SCR catalyst with coal[J]. Fuel, 2019, 252: 164–171.
- [44] 何川, 王乐乐, 杨晓宁, 等. 废弃选择性催化还原催化剂混掺对新催化剂脱硝性能的影响[J]. 化工进展, 2018, 37(2): 581–586.
- [45] Ferella F. A review on management and recycling of spent selective catalytic reduction catalysts[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 246: 1–19.
- [46] 任真. 脱硝废弃催化剂金属氧化物的回收利用[J]. 华电技术, 2012, 34(12): 65–67.
- [47] Kim J W, Hwang I J. Separation of valuables from spent selective catalytic reduction catalyst leaching solution by fabricated anion extraction resins[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(1): 1100–1108.
- [48] 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: 182–201.
- [49] 李化全, 郭传华. 废弃脱硝催化剂中有价元素钛钒的综合利用研究[J]. 无机盐工业, 2014, 46(5): 52–54.
- [50] 陈颖敏, 谢宗, 王超凡. 燃煤电厂废弃SCR催化剂回收二氧化钛的研究[J]. 中国电力, 2016, 49(6): 151–156.

- [51] 张振全, 赵备备, 李兰杰, 等. 废SCR脱硝催化剂钒、钛、钨选择性分离研究[J]. 钢铁钒钛, 2021, 42(1): 24-31.
- [52] Li P, Luo S H, Wang J. Extraction and separation of Fe and Ti from extracted vanadium residue by enhanced ammonium sulfate leaching and synthesis of LiFePO_4/C for lithium-ion batteries[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 282: 120065.
- [53] Zhang Q, Wu Y, Zuo T. Titanium extraction from spent selective catalytic reduction catalysts in a NaOH molten-salt system: Thermodynamic, experimental and kinetic studies[J]. Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science, 2019, 50(1): 471-479.
- [54] 李力成, 王磊, 赵学娟, 等. 几种酸在废弃脱硝催化剂中提钒效果的比较[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(10): 2230-2237.
- [55] 吴涛, 刘显彬, 席文昌. 从废弃脱硝催化剂进行钛分离中酸解率影响因素研究[J]. 现代化工, 2018, 38(1): 115-117.
- [56] 杨睿. 失效SCR催化剂中 TiO_2 的回收及再利用技术研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2015.
- [57] 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.
- [58] Kim J W, Lee W G, Hwang I S, et al. Recovery of tungsten from spent selective catalytic reduction catalysts by pressure leaching[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 28: 73-77.
- [59] 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]. Journal of Cleaner Production, 2018, 197: 163-169.
- [60] 侯学军, 章小明, 程文博, 等. 废钒钛基SCR催化剂的处置方法研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(10): 5313-5324.
- [61] Li M, Du H, Zheng S L, et al. Extraction of vanadium from vanadium slag via non-salt roasting and ammonium oxalate leaching[J]. Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, 2017, 69(10): 1970-1975.
- [62] 滕玉婷, 张亚平, 王玲, 等. 干湿法结合工艺回收废弃SCR脱硝催化剂中的钛、钒和钨[J]. 环境工程, 2020, 38(11): 163-167.
- [63] 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: 中国, CN102732730A[P]. 2012-10-17.
- [64] Wang S H, Xie Y L, Yan W F, et al. Leaching of vanadium from waste $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst catalyzed by functional microorganisms[J]. Science of The Total Environment, 2018, 639: 497-503.
- [65] Fonti V, Beolchini F, Dell'Anno A. Does bioleaching represent a biotechnological strategy for remediation of contaminated sediments?[J]. Science of the Total Environment, 2017, 563/564: 302-319.

Research progress on the disposal and recovery of waste SCR denitrification catalys

HUANG Yanwei^{1,2}, ZHU Yuanfei^{1,2}, YANG Xiuhong^{1*}, ZHANG Yingchun²

1. Institutional Center for Shared Technologies and Facilities, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

Abstract Waste denitration catalyst is a typical refractory multi-metal hazardous waste from the energy industry, and its annual emission reaches 500,000 m³ in China. Therefore, the efficient disposal of waste SCR denitrification catalysts and the recycling of valuable elements in waste SCR denitrification catalysts have become the focus of current research. In this review, we introduced the properties of waste SCR denitrification catalysts, summarized the research progress of disposal methods and resource recovery of waste SCR denitrification catalysts in recent years, and compared the advantages and disadvantages of each method. Finally, the efficient recovery and utilization of waste SCR denitrification catalysts were prospected.

Keywords waste catalyst; SCR denitration; disposal; regeneration; resources recover ●



(责任编辑 王丽娜)