

# 微波辅助氢氧化钠浸出废 SCR 催化剂中的钨和钒

曾 玲<sup>1</sup>, 于明明<sup>1</sup>, 杨德龙<sup>1</sup>, 吴 迪<sup>2</sup>, 原伟泉<sup>3</sup>

1. 江西理工大学 资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000;
2. 广东省科学院资源利用与稀土开发研究所, 广东 广州 510650;
3. 赣南科技学院 资源与建筑工程学院, 江西 赣州 341000)

**摘要:**针对某 SCR 脱硝催化剂中 W 和 V 的高效浸出, 研究了采用微波辅助氢氧化钠浸出废 SCR 催化剂中的 W 和 V。结果表明:在微波功率 600 W、反应时间 1 h、反应温度 60 °C、氢氧化钠浓度 40%、液固体积质量比 7.5/1 条件下, SCR 脱硝催化剂中的 W、V 浸出率分别可达 89.96%、96.32%;碱浸渣经 4 mol/L HCl 溶液浸出 1 h 后, 可得到纯度为 98.76% 的 TiO<sub>2</sub>;与传统水浴加热方式相比, 微波加热浸出方式不仅可以提高 SCR 脱硝催化剂对钨和钒的浸出率, 同时还可大大缩短试验反应时间, 为 SCR 脱硝催化剂中 W 和 V 的绿色有效浸出提供技术支持。

**关键词:**废 SCR 催化剂;微波;辅助;氢氧化钠;浸出;钒;钨

**中图分类号:**TF803.21;TF841.1;TF841.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)02-0134-06

**DOI:**10.13355/j.cnki.sfyj.2024.02.004

选择性催化还原法(SCR)是目前较实用和有效的烟气脱硝技术之一<sup>[1]</sup>, 可广泛应用于火力发电厂的废气处理。该技术的核心是 SCR 脱硝催化剂的选择, 目前以钒-钨-钛系 SCR 脱硝催化剂的应用最为广泛<sup>[2]</sup>。SCR 脱硝催化剂的设计寿命通常为 3 年, 预计到 2025 年废弃 SCR 脱硝催化剂产生量将达 14.33 万 t。由于 SCR 脱硝催化剂本身由重金属氧化物组成, 且在使用过程会吸收烟气中砷、汞、镉等重金属, 严重污染生态环境, 废 SCR 脱硝催化剂处置问题亟待解决<sup>[3-5]</sup>。同时, 钒-钨-钛系 SCR 脱硝催化剂含 1%~5% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 5%~10% WO<sub>3</sub> 及 TiO<sub>2</sub> 85%~90%, 若能回收其中的钒、钨、钛等元素, 可降低 SCR 脱硝催化剂对生态环境的污染危害, 同时还能产生一定的经济效益<sup>[6-8]</sup>。

目前主要采用高温碱熔—浸出或者直接浸出工艺回收 SCR 脱硝催化剂中的有价元素。高温碱熔法是在高温环境中固体碱(NaOH 或 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)与

废 SCR 催化剂进行钠化反应, 转变为水溶性的钒酸盐、钨酸盐及难溶性的钛酸盐, 通过浸出实现 V、W 与 Ti 的分离技术, V 和 W 浸出率较高, 可达 99% 以上, 但能耗较大, 处理成本较高。直接浸出是通过酸或碱溶剂浸出废 SCR 催化剂中的 V、W 等主要成分, 其次通过物理或化学方法将浸出的 V、W 等进行分离。废 SCR 催化剂中 V 的浸出通常采用酸浸法, 但由于废 SCR 催化剂中的 V 主要以 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 VOSO<sub>4</sub> 形式存在, 前者易溶于碱而难溶于酸, 故酸法浸出效率不高。碱浸工艺则是在高温高压下用浓 NaOH 溶液浸出废 SCR 催化剂, 得到 NaVO<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 滤液, 浸出率可达 90% 以上。直接浸出工艺流程相对简单, 但仅适用于提取废 SCR 催化剂中 V 和 W, 浸出耗时久, 浸出过程要求高温高压, 处理成本同样很高<sup>[9-12]</sup>。

微波辅助浸出工艺作为一种新的浸出反应强化手段, 在湿法冶金过程中逐渐得到了广泛应用。

**收稿日期:**2023-11-22

**基金项目:**江西省自然科学基金资助项目(20224BAB204038, 20232BAB214039);中国科协青年人才托举工程项目(2022QNRC001);江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ2203617);广东省科学院发展专项资助项目(2021GDASYL-2021010103059)。

**第一作者简介:**曾玲(2004—), 女, 本科, 主要研究方向为矿物加工。

**通信作者简介:**于明明(1990—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为固废综合利用。E-mail: mingmy1990@163.com。

该法可明显缩短反应时间,降低能量消耗,提高有用金属元素浸出率<sup>[13-15]</sup>。研究了利用微波辅助方式提高废 SCR 脱硝催化剂的浸出效率,以实现废 SCR 脱硝催化剂中 W 和 V 的绿色有效浸出,为废 SCR 脱硝催化剂中 W 和 V 的高效浸出提供技术参考。

## 1 试验原料及方法

### 1.1 试验原料

试验原料为来自国内某火电厂的废弃 SCR 脱硝催化剂。将原料在 100 °C 恒温干燥箱中干燥 24 h,然后对干燥后的废 SCR 催化剂进行 XRD、XRF 分析。废 SCR 催化剂的主要成分见表 1, XRD 分析结果如图 1 所示。由表 1 看出:废 SCR 催化剂中主要成分为 TiO<sub>2</sub>,质量分数为 79.28%,其中 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、WO<sub>3</sub> 质量分数分别为 1.72%、4.14%,还含有少量 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO 等。由图 1 看出,废 SCR 催化剂的物相单一,主要是锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>,谱图上也没有明显的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 WO<sub>3</sub> 特征衍射峰,也未出现其他杂质峰。

表 1 废 SCR 脱硝催化剂多元素分析结果 %

WO <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	BaO	其他
4.14	1.72	79.28	2.26	1.76	2.14	1.22	7.48

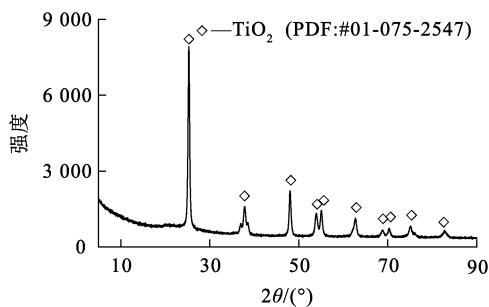


图 1 废 SCR 催化剂的 XRD 分析结果

### 1.2 试验方法

准确称取废 SCR 催化剂 10 g 置于圆底烧瓶中,加入配制好的氢氧化钠溶液,将圆底烧瓶置于微波反应器中,设定好反应温度、反应时间、微波功率,调整好一定搅拌转速后开始反应;待反应结束后,将反应产物固液分离,收集滤液定容;随后采用电感耦合等离子光谱发生仪(ICP-OES, Prodigy7)测定浸出液中 W 和 V 含量,计算废 SCR 催化剂中

W、V 浸出率  $\eta(W)$ 、 $\eta(V)$ ,计算公式如下:

$$\eta(W) = \frac{\rho(W) \times V}{m \times w(W)_0} \times 100\%; \quad (1)$$

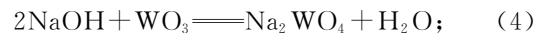
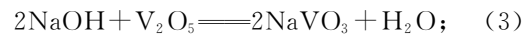
$$\eta(V) = \frac{\rho(V) \times V}{m \times w(V)_0} \times 100\%. \quad (2)$$

式中:V—浸出液体积,L;m—废 SCR 催化剂质量,g; $\rho(W)$ 、 $\rho(V)$ —碱浸液中钨、钒质量浓度,g/L; $w(W)_0$ 、 $w(V)_0$ —废 SCR 催化剂中钨、钒质量分数,%。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 浸出过程热力学分析

废 SCR 催化剂中 W、V 和 Ti 在氢氧化钠溶液中可能发生的反应如下:



通过 HSC 热力学软件计算并绘制反应(3)~(5)在温度 0~200 °C 下的反应吉布斯自由能变  $\Delta G$  与温度的函数关系图,如图 2 所示。可以看出:在 0~200 °C 温度范围内,3 个反应的  $\Delta G$  均小于 0,说明在该温度范围内,废 SCR 催化剂中的 W、V 和 Ti 可与 NaOH 进行反应;反应(3)和(4)的  $\Delta G$  高于反应(5), $\Delta G$  越小,反应越易发生,说明在 0~200 °C 内,V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 最易与 NaOH 反应,其次为 WO<sub>3</sub>,而 TiO<sub>2</sub> 最难与 NaOH 反应。

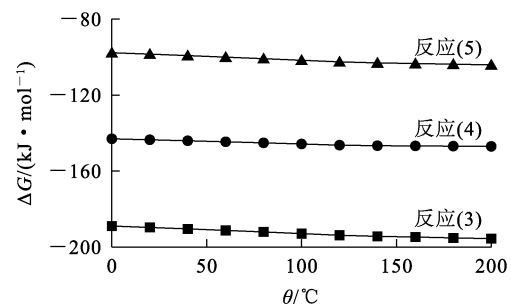


图 2 废 SCR 催化剂与 NaOH 溶液反应的  $\Delta G$ - $\theta$  关系

### 2.2 微波辅助浸出条件试验

#### 2.2.1 氢氧化钠浓度对 W 和 V 浸出率的影响

在微波功率 600 W、反应时间 1 h、反应温度 80 °C、液固体积质量比 7.5/1 条件下,考察氢氧化钠浓度对 W 和 V 浸出率的影响,试验结果如图 3 所示。

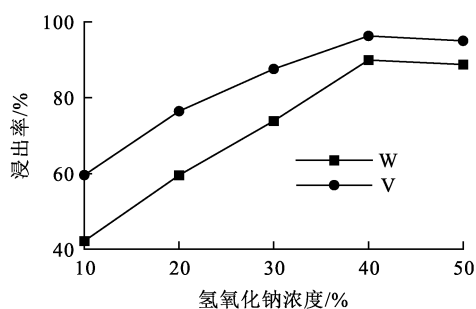


图 3 氢氧化钠浓度对 W 和 V 浸出率的影响

由图 3 看出,随氢氧化钠浓度升高,W、V 浸出率均显著提高;氢氧化钠浓度由 10% 升至 40% 时,W、V 浸出率分别由 42.18%、59.6% 升至 86.78%、94.03%,这是因为氢氧化钠浓度升高有利于固液界面间的传质效果,进而提高 W、V 浸出率;氢氧化钠浓度从 40% 继续升高至 50% 时,W、V 浸出率有所降低,这可能是由于氢氧化钠浓度过高时,碱性过强,溶液黏度过高,从而导致传质效果变差。因此,确定适宜的氢氧化钠浓度为 40%。

### 2.2.2 液固体积质量比对 W 和 V 浸出率的影响

在微波功率 600 W、反应时间 1 h、反应温度 80 °C、氢氧化钠浓度 40% 条件下,考察液固体积质量比对 W 和 V 浸出率的影响,试验结果如图 4 所示。

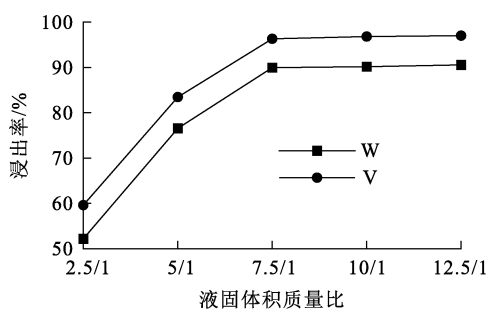


图 4 液固体积质量比对 W 和 V 浸出率的影响

由图 4 看出,液固体积质量比的变化对 W 和 V 浸出率影响很大;浸出体系的液固体积质量比由 2.5/1 增至 7.5/1 时,W、V 浸出率分别由 52.18%、59.6% 升至 89.96%、96.32%。液固体积质量比较低时,氢氧化钠的量不足以与废 SCR 催化剂中的 W 和 V 全部反应,且较低的液固体积质量比会造成体系黏度增大,从而使浸出体系的传质效果变差。反应液固体积质量比较高时,

与废 SCR 催化剂反应的氢氧化钠的量增加,且液固体积质量比的增大会使浸出体系黏度减小,改善反应传质效果,使 W 和 V 浸出率提高。液固体积质量比从 7.5/1 增至 12.5/1,W 和 V 浸出率没有明显变化,且过高的液固体积质量比必然会增加氢氧化钠用量。因此,确定适宜的液固体积质量比为 7.5/1。

### 2.2.3 反应时间对 W、V 浸出率的影响

在微波功率 600 W、氢氧化钠浓度 20%、反应温度 80 °C、液固体积质量比 7.5/1 条件下,考察反应时间对 W 和 V 浸出率的影响,试验结果如图 5 所示。

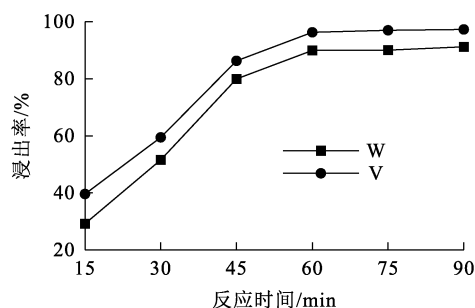


图 5 反应时间对 W 和 V 浸出率的影响

由图 5 看出:反应时间由 15 min 增至 60 min 时,废 SCR 催化剂中的 W、V 浸出率分别由 29.18%、39.6% 升至 89.96%、96.32%;继续延长微波辐射时间,W 和 V 浸出率几乎无变化,由此可知,反应 60 min 时,W 和 V 的浸出已达到稳定状态。因此,确定适宜的反应时间为 60 min。

### 2.2.4 反应温度对 W 和 V 浸出率的影响

在微波功率 600 W、反应时间 1 h、氢氧化钠浓度 40%、液固体积质量比 7.5/1 条件下,考察反应温度对废 SCR 催化剂中 W 和 V 浸出率的影响,试验结果如图 6 所示。

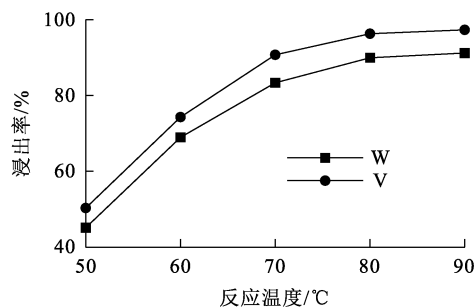


图 6 反应温度对 W 和 V 浸出率的影响

由图 6 看出,反应温度的升高会促进废 SCR 催化剂中 W 和 V 的浸出:反应温度由 50 °C 升至 80 °C 时,金属元素 W、V 浸出率分别由 45.12%、50.33% 升至 89.96%、96.32%,这是因为 W 和 V 与氢氧化钠的反应为吸热反应,反应温度升高可加快浸出反应进行,同时反应温度升高会加快浸出体系中分子之间相互碰撞速度,提高反应浸出效率;温度继续升至 90 °C 时,W 和 V 浸出率变化不大,且反应温度过高会造成水分大量蒸发,引起碱浓度升高,影响传质效果。因此,确定适宜的反应温度为 80 °C。

### 2.2.5 微波功率对 W 和 V 浸出率的影响

在反应时间 1 h、反应温度 80 °C、氢氧化钠浓度 50%、液固体积质量比 7.5/1 条件下,考察微波功率对废 SCR 催化剂中 W 和 V 浸出率的影响,试验结果如图 7 所示。不同微波功率下浸出体系的升温速度如图 8 所示。

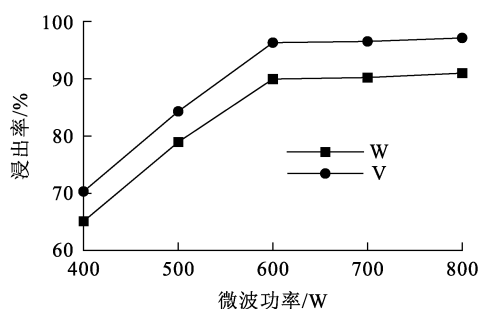


图 7 微波功率对 W 和 V 浸出率的影响

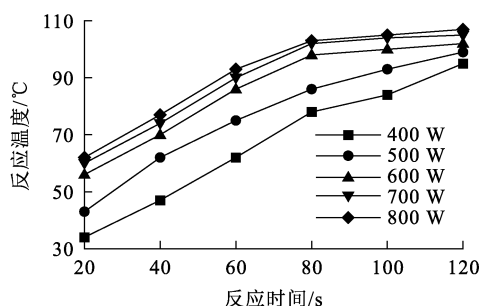


图 8 不同微波功率下浸出体系的升温速度

由图 7 看出,微波功率的变化对废 SCR 催化剂中 W 和 V 的浸出率影响较大:微波功率由 400 W 升至 600 W 时,W、V 浸出率分别由 65.12%、70.33% 升至 87.82%、96.32%。由图 8 看出:随微波功率增大,浸出体系中的能量也不断

增加,使浸出体系升温速度加快,同时促进浸出反应发生,提高 W 和 V 浸出效率,缩短了浸出反应时间。微波功率从 600 W 升至 800 W 时,W 和 V 浸出率变化不大,因此,确定适宜的微波功率为 600 W。

### 2.3 微波加热浸出与传统加热浸出工艺对比

试验对比研究了微波辅助加热与传统水浴加热对氢氧化钠浸出废 SCR 催化剂中 W 和 V 的影响。传统加热过程在恒温油浴中进行。在氢氧化钠浓度 40%、液固体积质量比 7.5/1、反应温度 80 °C 条件下,考察 2 种加热方式下 W 和 V 浸出率差异,试验结果如图 9 所示。

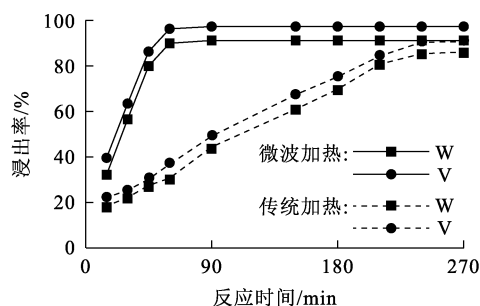


图 9 微波加热与传统加热的 W 和 V 浸出率对比

由图 9 看出,与传统加热方式相比,微波加热可明显提高 W 和 V 浸出速度:传统加热 240 min 时,W 和 V 浸出率达最大,分别为 85.41% 和 90.45%;而微波加热反应 60 min 时 W 和 V 浸出率即可达最大,分别为 89.96% 和 96.32%,浸出率与传统水浴加热方式相比明显提高,说明采用微波辐射的方式可缩短浸出时间,提高浸出率。

### 2.4 废 SCR 催化剂浸出前后物相与形貌分析

微波辅助浸出后所得碱浸渣的多元素分析结果见表 2,废 SCR 催化剂与碱浸渣的物相分析结果如图 10 所示。由表 2 看出:废 SCR 催化剂碱浸后, $WO_3$  和  $V_2O_5$  含量明显降低,说明  $WO_3$  和  $V_2O_5$  在氢氧化钠溶液中被浸出; $TiO_2$  含量略有降低,但  $Na_2O$  含量明显升高。由图 10 看出:废 SCR 催化剂和碱浸渣物相均以二氧化钛的峰为主,但碱浸渣中二氧化钛的峰值明显降低;结合表 2 可知,在碱浸过程中废 SCR 催化剂中的部分二氧化钛与氢氧化钠反应生成了钛酸钠(反应(3))。

表 2 废 SCR 催化剂碱浸渣多元分析结果 %

WO <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	BaO	Na <sub>2</sub> O	其他
0.32	0.07	68.14	1.92	0.96	2.89	1.49	13.96	10.25

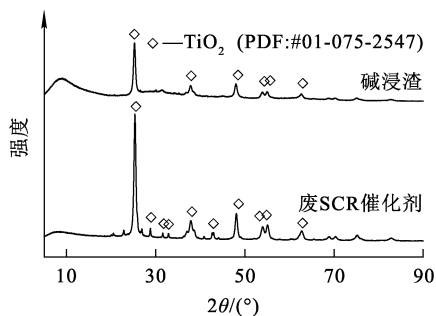


图 10 废 SCR 催化剂与碱浸渣的 XRD 图谱

### 2.5 二氧化钛的制备

废 SCR 催化剂碱浸渣中主要以二氧化钛和钛酸钠为主,经酸浸后可制备纯度较高的二氧化钛样品。在微波功率 600 W、反应时间 1 h、液固体积质量比 10/1 条件下,考察盐酸浓度和反应温度对所得样品中 TiO<sub>2</sub>纯度的影响,试验结果如图 11 所示。

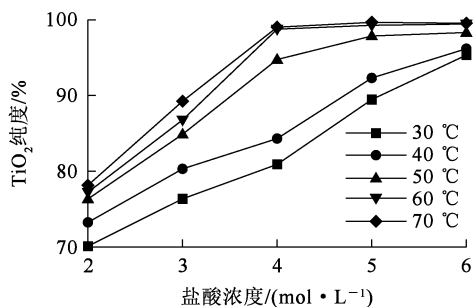


图 11 盐酸浓度和反应温度对 TiO<sub>2</sub>纯度的影响

由图 11 看出:在不同反应温度下,随盐酸浓度增大,所得样品中 TiO<sub>2</sub>纯度逐渐提高;反应温度为 60、70 °C 时,在盐酸浓度增至 4 mol/L 时, TiO<sub>2</sub>纯度达最高,大于 98%,继续增大盐酸浓度, TiO<sub>2</sub>纯度提升不大。随反应温度升高, TiO<sub>2</sub>纯度也呈逐渐提升趋势。反应温度高于 60 °C 后, TiO<sub>2</sub>纯度提升幅度不大。综合考虑酸用量和能耗,选择 60 °C 和 4 mol/L 为最佳的反应温度和盐酸用量,此时所得样品中 TiO<sub>2</sub>纯度为 98.76%。

所得样品的多元分析结果见表 3, XRD 分

析结果如图 12 所示。由表 3 看出:样品 TiO<sub>2</sub>纯度达 98.76%,此外还有少量的 Al 和 Na。由图 12 看出:样品主要物相为 TiO<sub>2</sub>,且峰型尖锐无其他杂峰,说明 TiO<sub>2</sub>样品纯度较高。

表 3 碱浸渣酸浸样品多元分析结果 %

WO <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	BaO	Na <sub>2</sub> O	其他
—	—	98.76	0.50	0.36	—	—	0.62	0.26

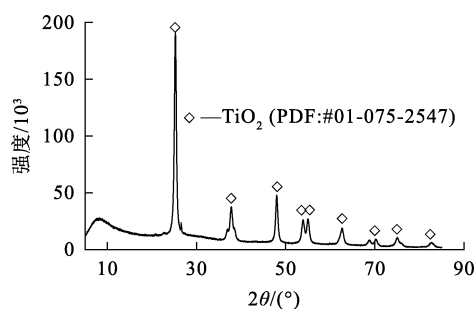


图 12 碱浸渣酸浸后样品的 XRD 图谱

### 3 结论

1) 某废 SCR 催化剂中含 4.14% WO<sub>3</sub> 和 1.72% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 及 79.28% TiO<sub>2</sub>, 具有较高的回收利用价值。在微波功率 600 W、反应时间 60 min、反应温度 60 °C、氢氧化钠浓度 40%、液固体积质量比 7.5/1 条件下, W、V 浸出率分别为 89.96%、96.32%。

2) 碱浸渣经 4 mol/L HCl 浸出 1 h 后, 可得纯度为 98.76% 的 TiO<sub>2</sub>, 产品纯度较高, 可作为制备钛白粉的原料。

3) 与传统水浴加热相比, 采用微波加热法浸出废 SCR 催化剂中的 W 和 V 可提高 W、V 浸出率, 明显缩短反应时间, 降低能耗, 实现 W 和 V 的高效绿色浸出。

### 参考文献:

[1] 郦建国, 朱法华, 孙雪丽. 中国火电大气污染防治现状及挑战[J]. 中国电力, 2018, 51(6): 2-10.  
 [2] 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.  
 [3] 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.  
 [4] 陈晨, 陆强, 蔺卓玮, 等. 燃煤电厂废弃 SCR 脱硝催化剂元素回收研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(10): 3306-3312.

- [5] 龚鹏,张兵,刘思浩. 失活商用 SCR 催化剂的再生与资源化利用现状[J]. 无机盐工业, 2021, 53(1):14-17.
- [6] 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.
- [7] 李文军,许腾飞,刘雪松,等. 微波焙烧法与马弗炉焙烧法处理废脱硝催化剂的效果比较[J]. 化工环保, 2017, 37(5): 572-575.
- [8] 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. DOI: 10. 1016/j. hydromet. 2019. 105132.
- [9] 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(1): 163-169.
- [10] CHEN J P, MA L W, CAO M X, et al. Extraction of tungsten and vanadium from the spent SCR catalyst by high pressure alkaline leaching method [J]. Materials Science Forum, 2018, 913:954-960.
- [11] KIM H R, LEE J Y, KIM J S. Leaching of vanadium and tungsten from spent SCR catalysts for de-NO<sub>x</sub> by soda roasting and water leaching method[J]. Journal of the Korean Institute of Resources Recycling, 2012, 21(6): 65-73.
- [12] CHOI I H, KIM H R, MOON G, et al. Spent V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst processing for valuable metals by soda roasting-water leaching[J]. Hydrometallurgy, 2018, 175: 292-299.
- [13] YANG D L, YU M M, ZHAO Y Q, et al. Leaching kinetics of Y and Eu from waste phosphors under microwave irradiation [J]. Processes, 2023, 11(7). DOI: 10. 3390/pr11071939.
- [14] BILEN A, BIROL B, SARIDEDE M N, et al. Direct microwave leaching conditions of rare earth elements in fluorescent wastes[J]. Journal of Rare Earths, 2023. DOI: 10. 1016/j. jre. 2023. 07. 010.
- [15] CHEN H C, WEN Z P, PAN J H, et al. Study on leaching behavior differences of rare earth elements from coal fly ash during microwave-assisted HCl leaching [J]. International Journal of Coal Preparation & Utilization, 2023, 43(11):1993-2015.

## Microwave-assisted Leaching of Tungsten and Vanadium from Spent SCR Catalyst Using Sodium Hydroxide

ZENG Ling<sup>1</sup>, YU Mingming<sup>1</sup>, YANG Delong<sup>1</sup>, WU Di<sup>2</sup>, YUAN Weiquan<sup>3</sup>

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;

2. Institute of Resource Utilization and Rare Earth Development, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China;

3. School of Resources and Architectural Engineering, GanNan University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

**Abstract:** Aiming at the high efficiency leaching of W and V in a SCR denitration catalyst, the microwave assisted leaching of W and V in waste SCR catalyst was studied. The results show that under the conditions of microwave power of 600 W, reaction time of 1 h, reaction temperature of 60 °C, sodium hydroxide concentration of 40% and liquid volume/solid mass ratio of 7.5/1, the leaching rates of W and V in SCR denitration catalyst can reach 89.96% and 96.32%, respectively. After leaching the alkaline leaching residue with 4 mol/L HCl solution for 1 h, TiO<sub>2</sub> with a purity of 98.76% is obtained. Compared with the traditional water bath heating method, microwave heating leaching method can not only improve the leaching rate of tungsten and vanadium on SCR denitrification catalyst, but also greatly shorten the test reaction time, which provides a reliable technical basis for the green effective leaching of W and V in SCR denitrification catalyst.

**Key words:** spent SCR catalyst; microwave; assist; alkaline; leaching; tungsten; vanadium