

资源环境与节能

废旧 SCR 脱硝催化剂资源化利用研究进展

宋世哲^{1,2}, 钱峰^{1,2}, 刘忠成³, 马光宇^{1,2}, 侯洪宇^{1,2}, 徐鹏飞^{1,2}

(1. 海洋装备用金属材料及其应用国家重点实验室, 辽宁鞍山 114009; 2. 鞍钢股份有限公司技术中心, 辽宁鞍山 114009; 3. 鞍钢股份有限公司鲅鱼圈钢铁分公司, 辽宁营口 115007)

摘要:近年来, 选择性催化还原(SCR)技术的广泛应用导致了废旧 SCR 脱硝催化剂的大量产生, 为了节约资源, 保护环境, 必须对其进行妥善处理。废旧 SCR 脱硝催化剂通过回收有价值组分、整体利用和固化处理等方式可实现资源化利用。回收有价值组分的方法主要包括酸碱浸出、活化焙烧、熔盐电解、化学沉淀、有机萃取、离子交换等; 整体利用的方法主要包括制备再生催化剂、生产含钛球团和含钛烧结矿; 固化处理的方法主要包括熔融固化、水泥固化和陶瓷固化。对上述方法做出了详细的总结和展望, 希望可以为未来废旧 SCR 脱硝催化剂的资源化利用提供启发和参考。

关键词:废旧 SCR 脱硝催化剂; 资源化利用; 有价值组分; 整体利用; 固化处理

中图分类号: X757, TQ426

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)05-0098-10

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.05.013

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Research progress on resource utilization of spent SCR denitrification catalyst

Song Shizhe^{1,2}, Qian Feng^{1,2}, Liu Zhongcheng³, Ma Guangyu^{1,2}, Hou Hongyu^{1,2}, Xu Pengfei^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Metal Material for Marine Equipment and Application, Anshan 114009, Liaoning, China; 2. Technical Center, Angang Steel Co. Ltd., Anshan 114009, Liaoning, China; 3. Bayuquan Iron & Steel Subsidiary Company of Angang Steel Co. Ltd., Yingkou 115007, Liaoning, China)

Abstract: Recently, due to the increasing application of selective catalytic reduction (SCR) technology, a large number of spent SCR denitrification catalysts were inevitably produced. In order to save the resources and protect the environment, much attention should be attracted on their proper disposal. Spent SCR denitrification catalysts could be recycled as resources through the recovery of valuable components, overall utilization or solidification treatment, respectively. The valuable components could be effectively recovered from spent denitrification catalysts by acid-base leaching, active roasting, molten salt electrolysis, chemical precipitation, organic extraction, ion exchange. The catalyst could also be wholly used as a raw material for regenerating the catalyst and producing titanium-containing pellets or titanium-containing sinter. Moreover, it can also be solidified by melt solidification, cement solidification, ceramic solidification. Overall, the above-mentioned methods were comprehensively summarized and prospected, which will provide inspiration and reference for the resource utilization of spent SCR denitrification catalysts in the future.

Key words: spent SCR denitrification catalyst, resource utilization, valuable components, overall utilization, solidification treatment

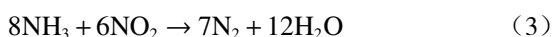
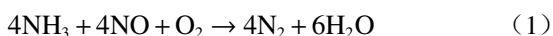
收稿日期: 2024-04-17

作者简介: 宋世哲, 1995 年出生, 男, 吉林吉林人, 硕士, 长期从事冶金资源循环利用方面的研究工作, E-mail: 535424234@qq.com.

0 引言

氮氧化物(NO_x)作为大气的主要污染物之一,大量排放容易造成酸雨、臭氧层破坏、光化学烟雾等环境问题^[1],是环境治理的重点关注对象。在众多的脱硝技术中,选择性催化还原(SCR)技术由于具有优异的脱硝性能,能够很好地满足超低排放要求,在电力、钢铁、焦化等行业中得到了广泛应用^[2]。

SCR脱硝技术是指还原剂在催化剂的作用下,选择性地与 NO_x 反应生成 N_2 和 H_2O ,而不被 O_2 氧化的脱硝技术。还原剂主要包括 NH_3 、 CO 、 CH_x 等,其中使用最多的是 NH_3 ,反应原理如式(1)~(3)^[3]所示。



催化剂是SCR脱硝技术的核心,目前工业上应用最多的是 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂。该催化剂是以锐钛矿型 TiO_2 为载体, V_2O_5 为活性组分, WO_3 为活性助剂,辅以一定量的黏结、填充组分构成^[4]。在实际应用过程中,催化剂会因为堵塞、中毒、烧结、磨损等原因失去活性,导致脱硝效率大幅度下降,在不能满足生产需求时需进行更换^[5],更换下来的钒钛系废旧SCR脱硝催化剂在《国家危险废物名录(2021版)》中被划归为“HW50 催化剂”类危险废物,这使它的处理难度和关注度都大幅提高。而废旧SCR脱硝催化剂又含有大量的钒、钨、钛等二次金属资源,且产生量逐年增加,因此,废旧SCR脱硝催化剂的处理对我国环保产业来说既是挑战,又是机遇,如能够资源化利用废旧SCR脱硝催化剂就可以化害为利,在减少环境污染的同时节约资源,带来可观的经济效益。

笔者从废旧SCR脱硝催化剂有色组分的回收再利用、整体利用和固化处理三个方面概述了近年来废旧SCR脱硝催化剂资源化利用的研究进展,以期对未来废旧SCR脱硝催化剂的资源化利用提供启发和参考。

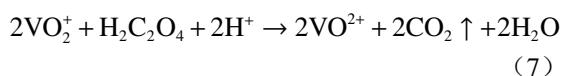
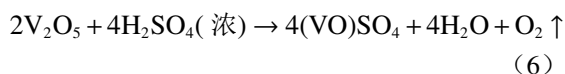
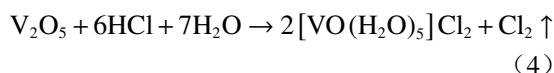
1 废旧SCR脱硝催化剂有色组分的回收再利用

SCR脱硝催化剂在实际生产过程中如发生永久性中毒、烧结或经多次再生后不再具备再生潜能,

就会成为废旧SCR脱硝催化剂^[6]。废旧SCR脱硝催化剂并不是工业垃圾,而是一个巨大的二次资源宝库,其 TiO_2 质量分数可达到75%~85%, WO_3 质量分数达2%~10%, V_2O_5 质量分数达0.5%~3.0%,钒、钨、钛均具有极高的回收价值^[7-8]。为了将有色组分回收工艺介绍得更加充分,指导生产实践更加清晰明确,笔者根据回收元素的不同,对其回收再利用方式进行了介绍。

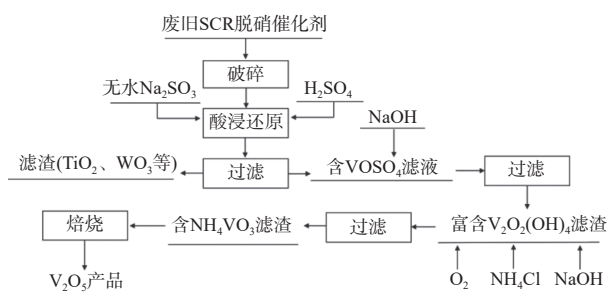
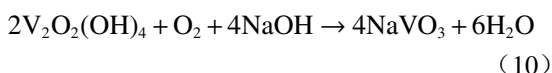
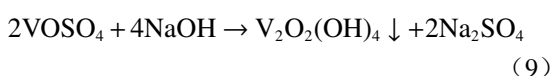
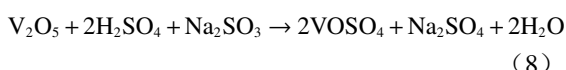
1.1 钒元素回收

由于废旧SCR脱硝催化剂中的 TiO_2 、 WO_3 性质稳定且微溶于酸,而 V_2O_5 能与酸发生反应,因此,可采用酸浸的方法选择性地回收钒元素^[9]。常规酸对废旧SCR脱硝催化剂活性组分 V_2O_5 的提取能力由大到小依次为盐酸(72.9%)>草酸(67.3%)>硫酸(64.4%)>硝酸(34.9%)^[10]。根据紫外-可见分光光度法(UV-Vis)分析结果显示, V_2O_5 与盐酸、硫酸以及草酸反应后,难溶的 V^{5+} 会被还原为 V^{4+} ,形成可溶性的 VO^{2+} ,大幅度提高钒的溶解度^[11],从而提升了酸的提钒效果,盐酸、硫酸、草酸提钒时的反应过程分别如式(4)~(7)所示。而硝酸的强氧化性则会使钒保持在难溶的高价态^[12],导致浸出率较低,因此,在使用酸法提钒时不建议采用硝酸。



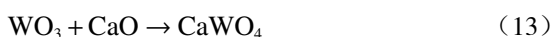
除酸的种类会影响钒的浸出效果之外,加热方式也是很重要的影响因素之一。有研究表明,以硫酸为浸出剂,采用微波加热进行提钒显著促进了钒的浸出速率,反应完全仅需30 min。而且,随着微波功率的提高,钒的浸出率也会大幅增加,在最佳工艺条件下,微波加热酸浸与传统加热酸浸法相比,浸出率可提高约32%,达到92.3%^[13]。

多药剂联合浸出也是一种很好的技术手段。如图1所示,采用稀硫酸浸取、 Na_2SO_3 还原、 O_2 氧化的方法就可以很好地回收废旧SCR脱硝催化剂中的钒元素,在最佳工艺条件下, V_2O_5 的回收率可达到95%以上,可能发生的主要反应如式(8)~(12)所示^[14]。

图1 V_2O_5 回收工艺流程^[14]Fig. 1 The recovery process flow chart of V_2O_5 

1.2 钨元素回收

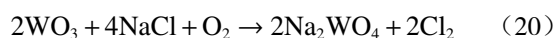
钨元素在废旧SCR脱硝催化剂中一般以 WO_3 的形式存在,可采用钙化焙烧的方法将其转化为 $CaWO_4$ 再进行回收利用。焙烧时可根据具体情况选择是否添加钙剂。如废旧SCR脱硝催化剂中含有足量的钙,破碎后可直接进行高温焙烧,焙烧过程中钙会与钨反应生成 $CaWO_4$,焙烧产物经草酸处理后可得到 $H_2[WO_3(C_2O_4)H_2O]$ 溶液,向溶液中加入盐酸会生成 H_2WO_4 沉淀,焙烧该沉淀可得到 WO_3 产品^[15],上述过程可能发生的化学反应为式(13)~(16)^[16]。



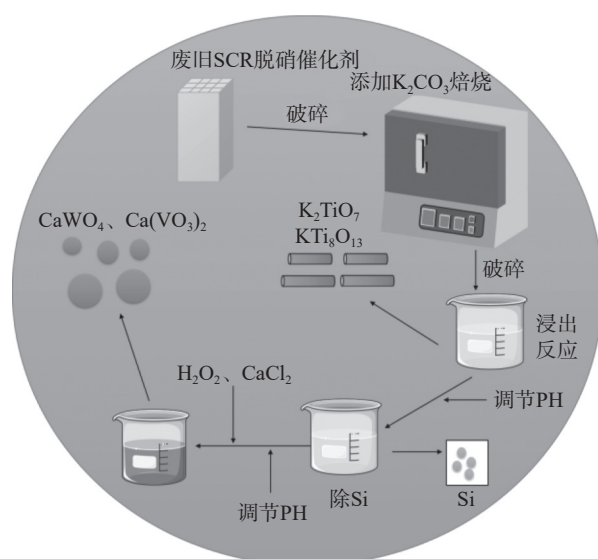
如废旧SCR脱硝催化剂中钙含量不足,就需要添加钙剂进行焙烧。焙烧后为获得纯净的 $CaWO_4$ 产品,可通过盐酸酸溶+氢氧化钠碱浸的方法进行除杂。盐酸酸溶可除去Fe、Al、Mg等酸溶性杂质,碱浸则可除去产物中的 TiO_2 、 SiO_2 等杂质,除杂后可获得纯净的 Na_2WO_4 溶液,调节pH,并向 Na_2WO_4 溶液中加入 $CaCl_2$ 溶液,可得到高纯度的 $CaWO_4$ 产品,上述过程可能发生的化学反应如式(17)~(19)所示^[17]。



除钙化焙烧外,钠化焙烧法同样具有极佳的回收效果。钠化焙烧主要可分为氯化钠焙烧法、氢氧化钠焙烧法和碳酸钠焙烧法,三种方法的工艺流程基本一致,均是先将钠剂与废旧SCR脱硝催化剂粉末混匀、焙烧,然后再通过离子交换等方法进行深度分离处理,得到 Na_2WO_4 产品。上述三种方法钨元素的回收率均可达到85%以上^[18-20]。三种钠化焙烧法的工艺区别主要在于焙烧温度不同,最佳焙烧温度由低到高的顺序为氢氧化钠(500℃)<碳酸钠(800℃)<氯化钠(900℃)。氯化钠焙烧法除焙烧温度高以外,焙烧过程中还会产生一定量的有毒气体,因此,并不建议采用此法。上述过程可能发生的化学反应如式(20)~(22)所示。



此外,钾盐焙烧法也可有效地回收废旧SCR脱硝催化剂中的钨元素。以废旧SCR脱硝催化剂为原料, K_2CO_3 为熔融剂,在最佳焙烧温度900℃的条件下,钨会转化为 K_2WO_4 ,对焙烧产物进行水浸、除杂、钙化沉淀后,可得到 $CaWO_4$ 产品,工艺流程如图2所示^[21]。钾盐焙烧法的优势在于除杂简单高效,在焙烧过程中, K_2CO_3 会与废旧SCR脱硝催化剂中的Si、Al、Ca等杂质元素反应生成不溶性的硅酸盐,硅酸盐通过水洗过滤便可去除,上述过程可能发生的化学反应如式(23)~(24)所示。

图2 钾盐焙烧回收钒钛工艺流程^[21]Fig. 2 The process flow chart for recovering of vanadium and tungsten from spent SCR catalysts by K_2CO_3 roasting

1.3 钛元素回收

废旧SCR脱硝催化剂中钛元素的含量最高,极具回收价值。在湿法回收废旧SCR脱硝催化剂中的有价元素时, TiO_2 多会进入到滤渣中,形成富钛渣。富钛渣可通过制备再生催化剂、制备高纯钛等方法实现高附加值利用。

有研究表明,废旧SCR脱硝催化剂经氢氧化钠浸出、稀硫酸洗涤后得到的富钛渣可用作再生载体。在富钛渣表面负载与新鲜催化剂相同含量的 WO_3 和 V_2O_5 , 再进行活化焙烧可制备出具有良好抗硫抗水性能的再生催化剂,工艺流程如图3所示。稀硫酸洗涤是该工艺的核心步骤,该步骤不仅可去除滤渣中的杂质,同时,在酸洗过程中还会引入 SO_4^{2-} 离子,增加再生催化剂酸性点位数量,提高再生催化剂的催化活性^[22]。

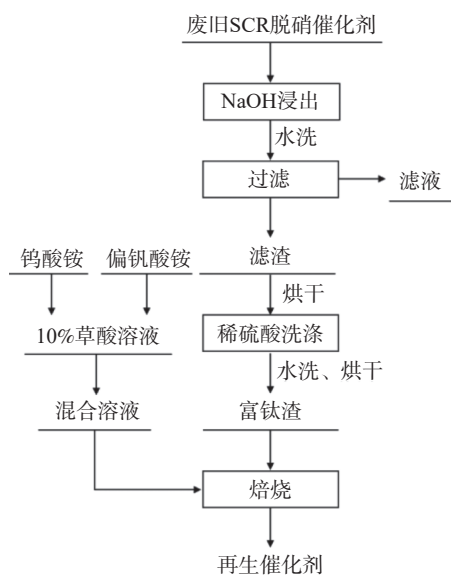
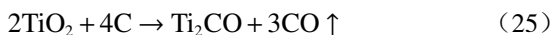


图3 再生催化剂工艺流程^[22]

Fig. 3 The process flow chart for preparing regenerated catalyst

经氢氧化钠浸出、稀硫酸洗涤处理后富钛渣也可用作真空碳热还原的原料,反应原理如式(25)所示。



碳热还原得到的 Ti_2CO 经油酸吸附处理后可得到高纯度的 Ti_2CO 。将高纯度的 Ti_2CO 作为电极阳极,镍为阴极, NaCl 和 KCl 为熔盐电解质进行熔盐电解,可以制得纯度高达 99.5% 的金属钛^[23]。

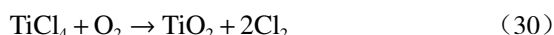
Na_2TiO_3 不溶于水,也可以利用该特点来回收废旧SCR脱硝催化剂中的 TiO_2 。碳酸钠焙烧法和氢氧化钠熔盐处理法都可将 TiO_2 转变为 NaTiO_3 , 两种方法得到的产物经水洗分离均可得到富钛渣,但二者在后续处理上却稍显不同。碳酸钠焙烧法得到的富钛渣一般采用硫酸浸出、碳酸钠中和的方法

将 NaTiO_3 转变为 H_2TiO_3 , 然后再对 H_2TiO_3 进行高温处理,最终可制备出纳米级的 TiO_2 材料^[24]。可能发生的主要反应如式(26)~(28)所示。



而氢氧化钠熔盐法得到的富钛渣则可在酸浸和过滤后进行水热处理,制备成 TiO_2 光催化剂。因 TiO_2 光催化剂中带有少量的金属掺杂,在可见光照下,可有效降解水体中的污染物,特别是针对染料有很好的降解效果^[25]。两种方法得到的产品均有可观的经济价值,属于高附加值利用,值得进一步深入研究。

此外,也可利用废旧SCR脱硝催化剂中 TiO_2 含量高的特点把它作为氯化法生产钛白的原料。首先将废旧SCR脱硝催化剂与还原剂(石油焦)和氯化钠混合,然后进行氯化焙烧生产粗 TiCl_4 , 再对粗 TiCl_4 进行精制,最后对精制的 TiCl_4 进行高温氧化等处理可得到高品质的金红石型钛白粉^[2]。上述过程可能发生的反应方程式如式(29)~(30)所示。



以废旧SCR脱硝催化剂为原料,火法制备钛合金也是一种很好的资源化利用方法。应用热力学软件对废旧SCR脱硝催化剂直接合金化过程进行计算得知,选用铝做还原剂, SiO_2 - TiO_2 - CaO - Al_2O_3 - CaF_2 - Na_2O 渣系经反应完全后渣成分为 SiO_2 3%, CaO 15%, CaF_2 44%, Na_2O 2%, Al_2O_3 35%, 钢中钛含量可达 2.5%,说明以废旧SCR脱硝催化剂为原料制备铁钛合金理论上可行。以上述热力学计算结果为基础进行验证性试验,试验结果表明,钢中钛含量可达 1.67%,为热力学软件计算值的 67%。渣中大量 TiO_2 被还原进入钢中,实现了废旧SCR脱硝催化剂中钛元素直接还原制成铁钛合金^[26],说明该法切实可行。

1.4 钒、钨、钛元素的综合回收

综合回收钒、钨、钛三种元素较仅回收单一元素更有优势,在一定程度上可以减少废渣和废液的产生,具有更高的经济和环境效益。目前针对逐级分离—单独提纯工艺的相关报道比较多,此类工艺的核心是利用钒、钨、钛理化性质上的差异对三种元素进行逐级分离,最终实现钒、钨、钛的综合回收。

在低温条件下, V_2O_5 和 WO_3 可与氢氧化钠溶液反应生成可溶性盐,而 TiO_2 基本不反应,因此,可采用氢氧化钠浸出的方法实现钛与钒、钨的粗分离,然后再通过甲酸处理可实现钒、钨元素的分离,最终实现钒、钨、钛的综合回收,具体工艺流程如图4所示^[27]。

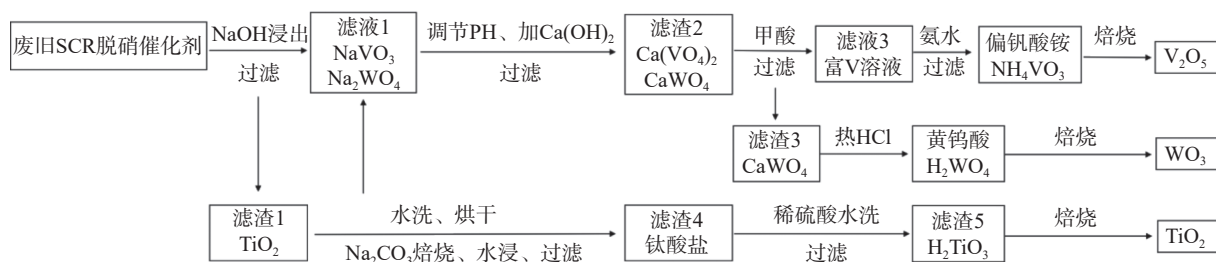
图4 钒、钨、钛三组分的综合回收利用工艺流程^[27]

Fig. 4 The process flow chart of comprehensive recovery and utilization of vanadium, tungsten and titanium

另有研究显示,采用加压碱浸技术比常压碱浸技术更有优势。以氢氧化钠溶液为药剂进行加压碱浸废旧SCR脱硝催化剂时,与常压碱浸相比,钒、钨元素的浸出率更高^[28],所需的氢氧化钠溶液浓度更低,分离得到的TiO₂颗粒更细,晶型更完整^[29],产品的附加值更高。因此,在条件允许情况下,建议采用加压碱浸技术。

通过化学沉淀法回收V₂O₅和WO₃时,由于大量杂质的存在会导致回收产物的纯度、品质大幅降低,为解决这一问题,有学者建议采用有机萃取法对钒、钨进行提纯,具体工艺流程如图5所示。废旧SCR脱硝催化剂经预处理(吹灰、水洗、酸洗、干燥、球磨)后,采用酸浸还原法(以Na₂SO₃为还原剂、H₂SO₄为洗涤剂)浸出钒,得到的滤液1经P₂₀₄-TBP-磺化煤油萃取,H₂SO₄溶液反萃后,钒会以VOSO₄形式富集于水相中,蒸发结晶后,通过铵盐沉钒(先加入KClO₃溶液,再加入浓氨水)处理,干燥、煅烧后可得到高纯度的V₂O₅。酸浸还原得到含钨、钛滤渣1,经加压碱浸(以NaOH为浸出剂,Na₂CO₃为辅

助剂)后,钨会以Na₂WO₄的形式进入到滤液2,调节滤液2的pH至8.5~9.5除硅后,采用N₂₃₅-TBP-磺化煤油萃取,NH₃·H₂O溶液反萃,钨酸铵会进入到水相,对其进行蒸发结晶、煅烧处理可得到高纯度的WO₃。此外,滤渣1也可采用水热处理法生产具有优势(001)面的高性能WO₃-TiO₂光催化剂^[30]。滤渣2经氢氧化钠碱融除杂后可得到富钛料,富钛料经硫酸洗涤、水洗、煅烧处理后可得到高纯度的TiO₂^[31]。

离子交换法同样也是一种高效的提纯方法^[32],该法非常适用于处理碱性体系下的钒、钨混合液。如通过碳酸钠和氯化钠焙烧的废旧SCR脱硝催化剂经冲洗、过滤得到的钒、钨浸出液就可采用Dex-V树脂进行离子交换富集钒、钨元素。富钒、钨浸出液经铵盐沉钒、过滤处理后,可得到NH₄VO₃和富钨浸出液。蒸发富钨浸出液可析出偏钨酸铵。而焙烧得到的浸出渣中的钛主要以纳米TiO₂/Na₂Ti₆O₁₃的形式存在,它可以用作吸附材料,如用来吸附Pb、Cr、Cd等重金属离子,上述工艺具体流程如图6所示^[33]。

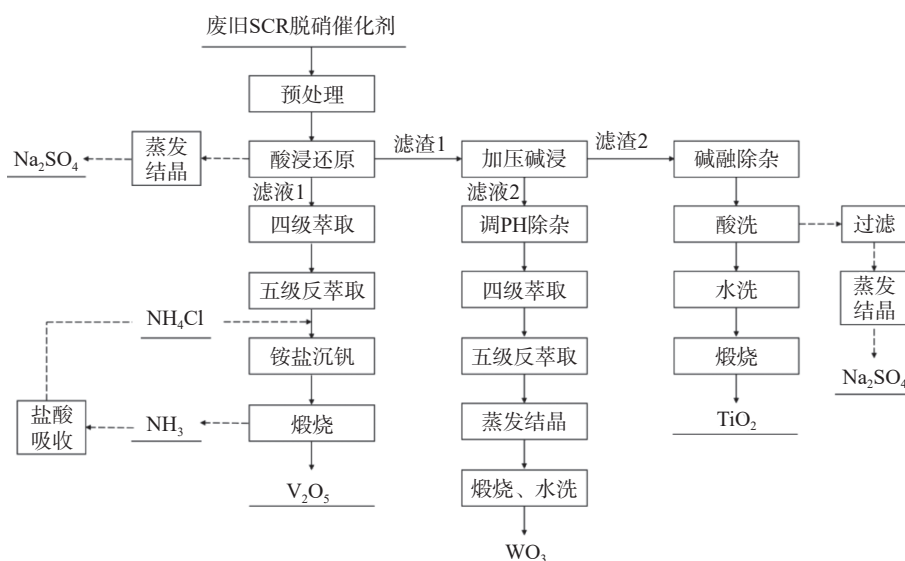
图5 废旧SCR脱硝催化剂中钒、钨、钛高纯度回收^[31]

Fig. 5 The high-purity recovery process flow chart of vanadium, tungsten and titanium in spent SCR catalyst

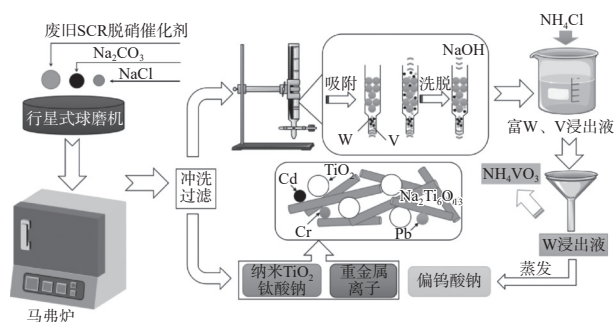
图6 高附加值利用钒、钨、钛工艺流程^[33]

Fig. 6 The process chart of high value-added utilization of titanium and recovery of vanadium and tungsten elements

湿法处理过程中难免会产生新的废渣、废液,带来新的环保问题,而火法处理则可有效地避免上述问题的发生。如可将废旧SCR脱硝催化剂与碳

粉、石灰、铁屑等原料混合,进行碳热还原/熔融分离回收有价金属。废旧SCR脱硝催化剂经熔化、还原后,钒、钨元素会与铁元素形成合金,该合金可作为钢铁冶金的原料,而钛元素会在渣中富集,富钛渣则可作为提钛原料,在最佳工艺条件下,三种元素的回收率均可达到90%以上^[34]。

综上所述,采用湿法、火法或湿法-火法相结合的方式均可有效地分离回收废旧SCR脱硝催化剂中的有价组分。但无论采用什么方法,都需要理清回收工艺中相关物质的转化关系,充分利用好化学反应,因此,将回收工艺中相关物质的转化关系绘制成图7,希望可以为废旧SCR脱硝催化剂中有价组分的回收提供更加清晰的思路。

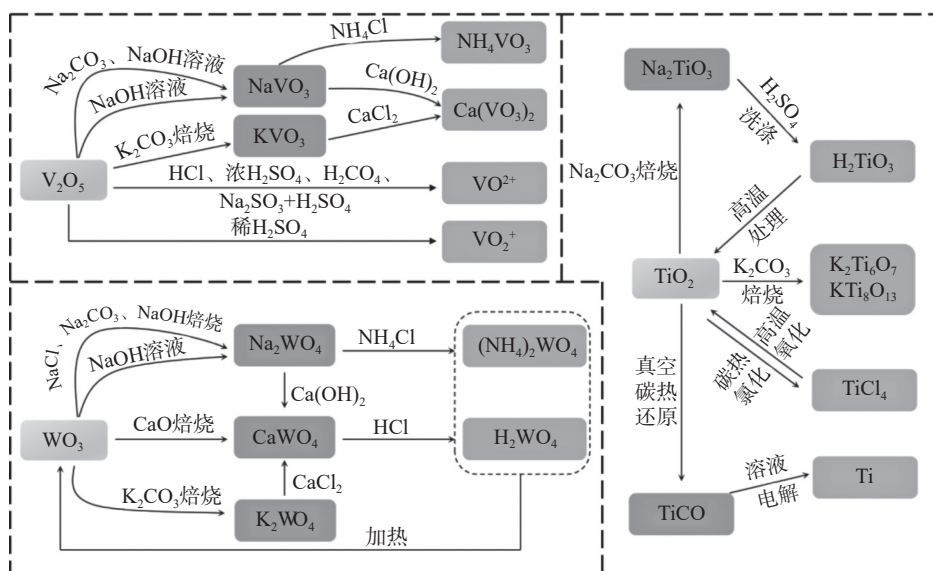


图7 回收工艺中相关物质的转化关系

Fig. 7 The conversion relationship of substances in recovery process

2 废旧SCR脱硝催化剂的整体利用

从废旧SCR脱硝催化剂中提取有价组分成本较高,在一定程度上限制了它的大规模工业化应用。为了找寻低成本资源化处置方式,研究人员对废旧SCR脱硝催化剂的整体利用展开了研究,如以其为原料制备再生催化剂、生产含钛球团或含钛烧结矿等。

将废旧SCR脱硝催化剂直接用作合成新SCR脱硝催化剂的原料被认为是一种十分经济、高效的利用方法。研究表明,在废旧SCR脱硝催化剂掺混比例低于5%时,制备的新催化剂会保持着良好的脱硝性能,一旦掺混比例超过5%,脱硝效率就会急

速下降,使用寿命也会大幅度缩短。分析认为,大量掺杂废旧SCR脱硝催化剂会引入过量的有害物质,使新催化剂中毒,从而导致其脱硝性能大幅降低。因此,在配料时要严格控制废旧SCR脱硝催化剂的加入量^[35]。

废旧SCR脱硝催化剂也可用作制备其他催化剂的原料。如将废旧SCR脱硝催化剂研磨、煅烧为陶瓷载体,然后将纳米级的NiO颗粒负载在陶瓷载体上,就可制备成新的陶瓷基催化剂,该催化剂可用于催化甲醛和水蒸汽的重整制氢反应,制备过程如图8所示。当然陶瓷载体也可负载其他纳米金属材料(如Ag、Au、Pt、Pd等)用在环境或能源等其他催化领域,实现废旧SCR脱硝催化剂的高附加值利用^[36]。

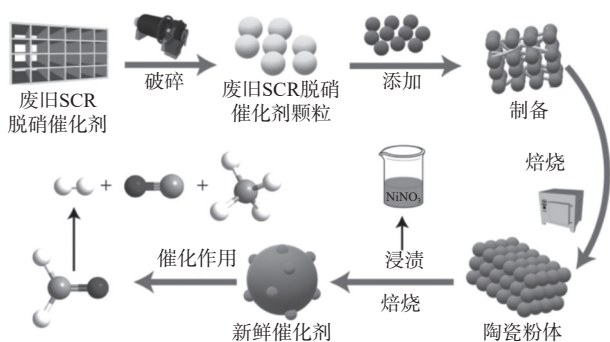
图 8 制氢催化剂的制备流程^[36]

Fig. 8 The process chart for preparation of the reforming hydrogen production catalyst

由于废旧 SCR 脱硝催化剂含有质量分数超 75% 的 TiO_2 , 分析认为其可作为一种含钛添加料生产含钛球团矿和含钛烧结矿, 而由于钛的存在, 该类球团矿和烧结矿可作为高炉护炉料使用。废旧 SCR 脱硝催化剂中的 V_2O_5 和 WO_3 在高炉强还原气氛下会被还原成单质进入到铁水中, 且钒、钨两种元素对于后续炼钢工艺来讲均属于有益元素, 是冶炼特殊钢种的重要组分。同时, 高炉还可以消纳废旧 SCR 脱硝催化剂中的有害组分。因此, 废旧 SCR 脱硝催化剂在钢铁冶金流程中的应用在理论上可行。

为指导生产实践, 有学者对废旧 SCR 脱硝催化剂生产含钛球团矿和含钛烧结矿进行了系统的研究。以废旧 SCR 脱硝催化剂为原料制备含钛球团矿时, 如直接将其加入到铁矿粉中进行造球, 得到的球团冶金性能很不稳定, 特别是抗压强度恶化严重。分析认为这很可能是因为球团焙烧过程中, 锐钛矿型 TiO_2 转变为金红石型 TiO_2 的相变温度区间与 Fe_2O_3 发生相变的温度区间重合, 两种相变互相干扰, 产生了应力, 从而导致了球团开裂, 抗压强度恶化。如对废旧 SCR 脱硝催化剂进行加热改性处理, 使 TiO_2 的相变提前发生, 再混合造球, 就可有效解决上述问题, 得到的含钛球团和普通氧化球团冶金性能基本相当, 在高炉冶炼时可直接替代使用^[37]。

以废旧 SCR 脱硝催化剂为原料制备含钛烧结矿时, 如直接将其添加到钒钛磁铁矿原料体系中进行烧结, 在添加量低于 1% 时, 烧结速度和成品率会有所提高, 烧结矿产量和转鼓强度会略有降低, 而低温还原粉化率基本无变化。如将废旧 SCR 脱硝催化剂直接加入到普通烧结原料体系中进行烧结时, 低温还原粉化率则会大幅降低, 分析认为, 这很可能是因为引入的 TiO_2 在烧结过程中形成了钙钛矿相,

诱导出现了更多的次生赤铁矿, 导致了低温还原粉化率的降低, 如先造粒、再烧结则可有效解决该问题^[38-39]。

综上所述, 利用钢铁冶金流程处理废旧 SCR 脱硝催化剂切实可行, 不仅可以减少二次污染, 而且还能实现有价值组分的全部回收利用。2021 年国家发改委下发了《关于“十四五”大宗固体废弃物综合利用的指导意见》(发改环资[2021]381号), 明确提出“在钢铁冶金行业推广‘固废不出厂’, 加强全量化利用”的要求。因此, 将钢铁企业产生的废旧 SCR 脱硝催化剂在钢铁冶金企业内部处置不仅符合国家政策导向, 而且还可以保护环境、节约资源, 为企业节省外委处置费用, 确保生产顺行。同时钢铁企业具有处理量大、环保设备齐全等优势, 还可以利用钢铁冶金流程处理其他企业产生的废旧 SCR 脱硝催化剂, 充分发挥钢铁企业的环保效能, 值得进一步深入研究。

3 废旧 SCR 脱硝催化剂的固化处理

由于当前废旧 SCR 脱硝催化剂的处理工艺成本普遍较高, 且未得到大规模应用, 导致其仍有大量堆存。而废旧 SCR 脱硝催化剂含有大量的有毒有害元素(如 As、Cr、Ni、Se 等), 简单堆存极易污染环境, 因此, 十分有必要对其进行固化处理, 降低浸出毒性。熔融固化、水泥固化、陶瓷固化是目前固化处理的主要技术手段。

熔融固化技术是指在高温条件下把固态污染物熔化为玻璃态, 借助玻璃体的致密结构, 将毒害元素牢固地封存于玻璃体中, 以减少毒害元素浸出的技术。由于废旧 SCR 脱硝催化剂中的 TiO_2 熔点高, 难熔融, 所以在处理过程中可加入 Fe_2O_3 -CaO-SiO₂-Al₂O₃ 复合添加剂、焦炭、煤粉等药剂助熔, 提高固化效率。采用该技术固化后, 废旧 SCR 脱硝催化剂中的重金属 Ni、Se 浸出质量浓度可分别减小 98.6% 和 96.8%^[40], 但能耗高、产品附加值低限制了该技术的推广应用。

水泥固化易操作, 成本低, 效果优良, 在固废处理领域应用最广。有学者对水泥固化处理废旧 SCR 脱硝催化剂进行了系统的研究, 结果表明, 提高水泥掺混量、延长养护时间等均有利于提高固化效果, 但综合考虑经济成本和固化效果, 建议水泥掺混量控制在 30% 即可。水泥固化技术虽经济性好, 但处理后体积的大幅增加会给后续填埋处理造成压

力,因此,建议在处理过程中添加 Na_2S 、重金属螯合剂二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTCNa)等化学稳定剂,在减小废弃物增容的同时降低重金属的浸出浓度^[41],达到更好的固化效果。

陶瓷固化废旧SCR脱硝催化剂不仅可降低环境风险,还可增加固化产物的经济价值,是近年来的研究热点。研究表明,直接焙烧废旧SCR脱硝催化剂虽可实现陶瓷固化,但浸出毒性达不到国家标准,因此,需添加外剂对其进行改性处理。 Nb_2O_5 中 Nb^{5+} 的离子半径与 TiO_2 中的 Ti^{4+} 离子半径相当,二者间容易形成固溶体,因此,可以选择 Nb_2O_5 作为外加剂。添加 Nb_2O_5 对废旧SCR脱硝催化剂进行陶瓷固化,得到的钛基陶瓷致密化程度显著提高,Cr、Ni、As等有害元素浸出率均可达到国家标准,体积密度、抗压强度、抗弯强度均有明显提升,维氏硬度可达到商用钛瓷标准,实现了高附加值利用^[42]。

4 结语

随着SCR脱硝技术在烟气治理中的广泛应用,使得废旧SCR脱硝催化剂的产生量逐年增加,如何处理废旧SCR脱硝催化剂已成为未来脱硝行业必

须明确的问题。合理资源化利用此含有多种有价值组分危险废物,不仅可以降低环境风险,还可以带来一定的经济效益,促进社会的可持续发展。废旧SCR脱硝催化剂可通过酸碱浸出、活化焙烧、熔盐电解、化学沉淀、有机萃取、离子交换等一种或几种方法联合回收废旧SCR脱硝催化剂中的有价值组分,或者可将其整体用作生产再生催化剂、含钛球团或含钛烧结矿的原料,也可通过熔融固化、水泥固化、陶瓷固化等方式对其进行固化处理。

现有技术由于处置成本高、产品附加值低、容易产生二次污染等原因,并未得到大规模工业化应用,因此,未来的研究应致力于开发处置成本低、产品附加值高、无“三废”产生、可实现资源闭路循环的新工艺。特别是应加大对整体利用技术的研发投入,进一步优化废旧SCR脱硝催化剂在钢铁冶金流程中的应用,明确各元素的迁移规律,充分发挥钢铁企业的环保效能。与此同时,也应积极探索废旧SCR脱硝催化剂整体利用的其他可能性,如用做钛白粉的生产原料、制备高纯钛等,争取早日实现废旧SCR脱硝催化剂的清洁高效利用。

参考文献

- [1] Shi Zhiwei, Peng Qingguo, E Jiaqiang, *et al.* Mechanism, performance and modification methods for NH_3 -SCR catalysts: A review[J]. *Fuel*, 2022, 331:125885.
- [2] Wang Baodong, Liu Zilin, Lin Dehai. A review on recovery and utilization of spent V_2O_5 - WO_3/TiO_2 catalyst[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(15): 15001-15010.
(王宝冬, 刘子林, 林德海. 废钒-钛系脱硝催化剂回收利用策略与技术进展[J]. 材料导报, 2021, 35(15): 15001-15010.)
- [3] Francesco Ferella. A review on management and recycling of spent selective catalytic reduction catalysts[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 246: 118990.
- [4] Qian Xi, Ao Weihua, Ding Hao, *et al.* A review on resource utilization of spent V-W-Ti based selective catalytic reduction catalysts[J]. *Materials*, 2022, 15: 7984.
- [5] Duan Jingfang. Study of deactivation mechanism and regeneration method of deactivated commercial V_2O_5 - WO_3 - $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ SCR catalysts[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
(段竞芳. 商业钒钛系SCR脱硝催化剂的失活分析与再生研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.)
- [6] Li Qiang, Chen Tiejun, Li Qiyong, *et al.* Research progress on resource utilization of waste SCR denitration catalyst[J]. *China Metallurgy*, 2020, 30(5): 1-10.
(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.)
- [7] Long Hongming, Ding Long, Tao Jiajie, *et al.* Analysis on resource utilization of spent V_2O_5 - WO_3/TiO_2 catalyst produced in sintering flue gas[J]. *Iron and Steel*, 2022, 57(7): 162-178.
(龙红明, 丁龙, 陶家杰, 等. 烧结烟气脱硝废钒钨钛催化剂资源化利用途径分析[J]. 钢铁, 2022, 57(7): 162-178.)
- [8] Chen J P, Yang R T. Role of WO_3 in mixed V_2O_5 - WO_3/TiO_2 catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia[J]. *Appl Catal A-Gen*, 1992, 80(1): 135.
- [9] Wang Jinliang, Hu Huazhou. Research progress on recycling spent SCR denitrification catalyst[J]. *Modern Chemical Industry*, 2020, 40(7): 40-44.

- (汪金良, 胡华舟. 废弃 SCR 脱硝催化剂资源化利用研究进展 [J]. 现代化工, 2020, 40(7): 40-44.)
- [10] Li Licheng, Wang Lei, Zhao Xuejuan, *et al.* Comparison of effect of different acid treatments on vanadium extraction of waste deNO_x catalyst[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(10): 2230-2237.
(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.)
- [11] Selbin J. The chemistry of oxovanadium(rv)[J]. Chemical Reviews, 1965, 65(2): 153-75
- [12] Hsu L Y, Teng H.. Influence of thermal treatment on the catalytic activity of Cu—loaded carbons in NO reduction with NH₃ and regeneration of the thermally deactivated catalysts[J]. Applied Catalysis B(Environmental), 2003, 42(1): 69-76.
- [13] Liang Xuemei. Comparison of effect of microwave and conventional heating acid leaching waste SCR catalyst on vanadium extraction[J]. Materials Research and Application, 2017, 11(2): 97-102.
(梁雪梅. 微波与常规加热酸浸废 SCR 催化剂提钒效果比较 [J]. 材料研究与应用, 2017, 11(2): 97-102.)
- [14] Zhang Bingbing, Yu Dandan, Wang Fang, *et al.* Technology of vanadium recovery from deactivated denitration catalyst[J]. Henan Science, 2016, 34(6): 866-870.
(张兵兵, 于丹丹, 王芳, 等. 废脱硝催化剂中五氧化二钒回收工艺研究 [J]. 河南科学, 2016, 34(6): 866-870.)
- [15] Yao Junxuan, Cao Yibo, Wang Jiancheng, *et al.* Successive calcination-oxalate acid leaching treatment of spent SCR catalyst: A highly efficient and selective method for recycling tungsten element[J]. Hydrometallurgy, 2021, 201: 105576.
- [16] Kalpaki A O, Ilhan S, Kahraman C, *et al.* Dissolution behavior of calcium tungstate in oxalic acid solutions[J]. Hydrometallurgy, 2012, 121: 7-15.
- [17] Choi I, Moon G, Lee J, *et al.* Hydrometallurgical processing of spent selective catalytic reduction (SCR) catalyst for recovery of tungsten[J]. Hydrometallurgy, 2018, 178: 137.
- [18] Li Huaquan, Guo Chuanhua. Comprehensive recovery of valuable elements vanadium, titanium and tungsten from abandoned denitration catalyst[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2014, 46(5): 52-54.
(李化全, 郭传华. 废弃脱硝催化剂中有价元素钒钛钨的综合利用研究 [J]. 无机盐工业, 2014, 46(5): 52-54.)
- [19] Jia Yong, Ding Wanli, Ding Xilou, *et al.* The leaching of tungsten and vanadium from spent selective catalytic reduction catalyst[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(10): 3759-3764.
(贾勇, 丁万丽, 丁希楼, 等. 废 SCR 脱硝催化剂中钨和钒的浸出试验研究 [J]. 环境科学学报, 2016, 36(10): 3759-3764.)
- [20] Liu Xianghui, He Faquan, Lu Guangjie, *et al.* Recovery of titanium, vanadium and tungsten from waste SCR catalysts by roasting with waste NaCl salts[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2023, 52(2): 454-460.
- [21] Liu Xianghui, Yang Qiaowen. Recovery of vanadium and tungsten from waste selective catalytic reduction catalysts by K₂CO₃ roasting and water leaching followed by CaCl₂ precipitation[J]. International Journal of Coal Science and Technology, 2021, 8(4): 727.
- [22] Qi Chunping, Wu Wenfen, Wang Chenye, *et al.* Recycling and reuse of TiO₂ carrier from waste SCR catalysts used in coal-fired power plants[J]. CIESC Journal, 2017, 68(11): 4239-4248.
(戚春萍, 武文粉, 王晨晔, 等. 燃煤电厂废旧 SCR 脱硝催化剂中 TiO₂ 载体的回收与再利用 [J]. 化工学报, 2017, 68(11): 4239-4248.)
- [23] Bai Xuyang, Shang Xiaojia, Wan Heli, *et al.* Sustainable recycling of titanium from TiO₂ in spent SCR denitration catalyst via molten salt electrolysis[J]. J Energy Chem, 2021, 58: 557.
- [24] Ma Benteng, Qiu Zhaofu, Yang Ji, *et al.* Recovery of nano-TiO₂ from spent SCR catalyst by sulfuric acid dissolution and direct precipitation[J]. Waste Biomass Valori, 2019, 10(10): 3037-3044.
- [25] Zhang Qijun, Wu Yufeng, Zuo Tieyong. Green recovery of titanium and effective regeneration of TiO₂ photocatalysts from spent selective catalytic reduction catalysts[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2018, 6(3): 3091.
- [26] Chen Guangyu, Kang Jialong, Liu Junjie, *et al.* Study on direct alloying of waste SCR catalysts[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2018, 39(6): 99-102.
(陈广玉, 康嘉龙, 刘俊杰, 等. 废弃脱硝催化剂直接合金化研究 [J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(6): 99-102.)
- [27] Xie Zong. Study on recovery of valuable metals from SCR catalyst waste in coal-fired power plants[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2016.
(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.)
- [28] Chen Jiapeng, Ma Liwen, Cao Mingxing, *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.

- [29] Choi I H, Moon Gyeonghye, 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.
- [30] Zhang Qijun, Wu Yufeng, Li Lili, *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.
- [31] Teng Yuting. Recovery of waste SCR denitration catalyst resource components[D]. Nanjing: Southeast University, 2020.
(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.)
- [32] Liu Yuanxin. Thermodynamics and new technology research of sheelite sodium hydroxide roasting[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2016.
(刘元鑫. 白钨矿氢氧化钠焙烧热力学及新工艺研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2016.)
- [33] Yang Bi, Zhou Jiabei, Wang Weiwen, *et al.* Extraction and separation of tungsten and vanadium from spent V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 SCR catalysts and recovery of TiO_2 and sodium titanate nanorods as adsorbent for heavy metal ions[J]. *Colloid Surface A*, 2020, 601: 124963.
- [34] Li Pufang, Mu Lin, Wang Shebin. Carbon thermal reduction/melting separation of valuable metals from spent SCR catalysts[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2020, 52(1): 93.
(李朴芳, 穆林, 王社斌. 碳热还原/熔融分离废SCR催化剂中有价金属[J]. *无机盐工业*, 2020, 52(1): 93.)
- [35] He Chuan, Wang Lele, Yang Xiaoning, *et al.* Effects of spent SCR catalyst blending on the de- NO_x activity of new catalyst[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(2): 581-586.
(何川, 王乐乐, 杨晓宁, 等. 废弃选择性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.)
- [36] Jin Qijie, Shen Yuesong, Cai Yi, *et al.* Resource utilization of waste V_2O_5 -based de- NO_x catalysts for hydrogen production from formaldehyde and water via steam reforming[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 381: 120934.
- [37] Long Hongming, Ding Long, Yang Tao, *et al.* The invention relates to a method for treating invalid catalyst by using blast furnace pellet production process: China, CN202110213867.5[P]. 2021-07-23.
(龙红明, 丁龙, 杨涛, 等. 一种利用高炉球团生产工序处理失效催化剂的方法: 中国, CN202110213867.5[P]. 2021-07-23.)
- [38] Qian Lixin, Yang Tao, Long Hongming, *et al.* Recycle of waste V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 catalysts in the iron ore sintering process via preballing approach[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2021, 9(48): 16373.
- [39] Long Hongming, Zhang Yudong, Yang Tao, *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: 1176-1184.
- [40] Zhou Hao, Guo Xutao, Zhou Mingxi. Influence of different additives on harmless melting treatment of waste SCR catalysts[J]. *Journal of Chinese Society of Power Engineering*, 2017, 37(12): 999-1006.
(周昊, 国旭涛, 周明熙. 不同添加剂对废弃SCR催化剂熔融无害化处理的影响[J]. *动力工程学报*, 2017, 37(12): 999-1006.)
- [41] Yang Tao. Experimental study on leaching toxicity of heavy metals in spent SCR catalyst and its cement solidification/stabilization product[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2017.
(杨涛. 废弃钒钛系SCR催化剂重金属浸出毒性及其水泥固化研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.)
- [42] Liu Haipei, Li Zhong, Shen Yuesong, *et al.* Effects of different admixtures on performance of titanium-based ceramics prepared by waste denitrification catalyst[J]. *Thermal Power Generation*, 46(7): 66-71.
(刘海沛, 李众, 沈岳松, 等. 不同外加剂对废弃脱硝催化剂制备钛基陶瓷性能的影响[J]. *热力发电*, 46(7): 66-71.)