

文章编号:1673-9981(2017)02-0097-06

## 微波与常规加热酸浸废 SCR 催化剂提钒效果比较\*

梁雪梅

广东省生产力促进中心,广东 广州 510070

**摘要:**以废 SCR(选择性催化还原法)脱硝催化剂为研究对象,采用  $H_2SO_4$  酸浸提钒,并引入微波强化浸出,考察  $H_2SO_4$  浓度、浸出温度、液固比、助浸剂及微波功率等因素对钒浸出率的影响,同时比较微波强化及常规加热对钒浸出效果的影响,并建立废 SCR 催化剂中的钒酸浸动力学模型.结果表明: $H^+$  在废 SCR 催化剂提钒浸出过程中起到关键作用,钒的浸出率随着  $H_2SO_4$  浓度、 $CaF_2$  助浸剂添加量、液固比及温度的增加而增大;微波加热可强化废 SCR 催化剂中的钒浸出,钒浸出率随微波功率增加而增大;在  $H_2SO_4$  浓度 5 mol/L、 $CaF_2$  助浸剂添加量 20 kg/t、液固比 10:1、微波功率 600 W、浸出时间 30 min 及浸出温度 100 °C 的最佳微波强化浸出工艺条件下,钒的浸出率达到 92.3%,比常规加热浸出提高了 31.8%;废 SCR 催化剂提钒酸浸过程主要为固膜扩散和化学反应过程,其表观活化能为 24.57 kJ/mol.

**关键词:**废 SCR 催化剂;酸浸;常规加热;微波加热;钒

**中图分类号:** TB332; X705

**文献标识码:** A

在众多的烟气脱硝技术中,选择性催化还原法(SCR)是目前世界上应用最多、最为成熟有效的一种烟气脱硝技术<sup>[1-2]</sup>. SCR 催化剂是脱硝技术的核心,商业 SCR 催化剂以锐钛矿型  $TiO_2$  为载体,主要活性成分包括  $V_2O_5$  和  $WO_3$  等. SCR 脱硝催化剂在使用过程中会受到烟气中灰分、杂质及有害化学成分的影响,导致其活性不断下降直到彻底失活<sup>[3]</sup>. 根据全国电厂装机总容量预测<sup>[3-4]</sup>,未来几年内脱硝催化剂的年度弃量将高达 12~15 万  $m^3$ . 2016 年 6 月,国家颁布新《国家危险废物名录》将废烟气脱硝催化剂(钒钛系)纳入危险废物进行管理,环保部也发布指南建议对于失活催化剂首先考虑再生,因破碎等原因而不能再生的废烟气脱硝催化剂(钒钛系)应尽可能回收其中的钒、钨和钛等金属. 因此,妥善处置这些失效脱硝催化剂(钒钛系),避免钒、钨、钛等金属造成环境污染,减少金属资源的流失,对 SCR 脱硝催化剂资源化发展具有重要意义.

目前,废弃 SCR 脱硝催化剂的有价金属回收尚

处于研究阶段,国内外相关文献较少. 废脱硝催化剂的回收利用方法主要有干法、湿法及干-湿结合法. 干法是将废催化剂与还原剂及助熔剂通过焙烧熔融,使金属元素还原成金属或合金加以回收,但该方法能耗高,并产生大量废气,处理成本高<sup>[5-6]</sup>. 湿法是通过酸或碱浸出废催化剂中的钒、钨等主要成分,再通过物理化学方法将浸出的钒、钨等进行分离. 郝永利等人<sup>[7]</sup>采用湿法,在 155 °C 及 0.6 MPa 条件下,用氢氧化钠浸出废 SCR 催化剂中钒、钨,除杂后沉淀分离回收钒和钨. 干-湿结合法是用 NaOH 或  $Na_2CO_3$  混合废 SCR 催化剂钠化焙烧,然后溶解浸出钒、钨、钛. 李化全等人<sup>[8]</sup>采用干-湿法,将废弃脱硝催化剂与 NaOH 在 500 °C 下焙烧,钒、钨、钛等分别生成相应的钠盐,然后浸出三种钠盐,该法钒、钨的回收率均可达 95% 以上,但干-湿结合法需要高温焙烧,从而导致二氧化钛生成可溶性钛盐,不利于后续钒、钨、钛的分离. 相比而言,湿法酸浸回收废 SCR 催化剂中的钒,操作相对简单并易于实现工业

收稿日期:2017-06-12

\* 基金项目:广东省企业技术研发与升级改造专项资金项目(2013B061000005)

作者简介:梁雪梅(1975-),女,辽宁抚顺人,工程师,硕士.

化,不需要焙烧,后续工艺较易实现钒、钨、钛的分离。

本文用  $H_2SO_4$  酸浸废 SCR 脱硝催化剂中的钒,通过微波与常规加热,考察  $H_2SO_4$  浓度、助浸剂添加量、液固比、温度及微波功率等因素对钒浸出率的影响,确定废催化剂浸钒的最优化条件,并建立废 SCR 催化剂酸浸出钒的动力学模型,为 SCR 脱硝废催化剂回收工艺选择及条件优化提供重要的理论依据。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

废 SCR 催化剂为国内某火电厂废弃的钒钛系脱硝催化剂,100 °C 下干燥 24 h,采用 XRF 法(X-射线荧光光谱分析)分析其化学成分,主要成分及含量列于表 1。由表 1 可知,废 SCR 催化剂的主要成分为  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$  和  $WO_3$ ,次要成分主要有  $SiO_2$  和  $CaO$  等。

表 1 废 SCR 催化剂的化学成分

Table 1 Composition of waste SCR catalyst

化学成分	含量 w/%	化学成分	含量 w/%
$V_2O_5$	0.35	$Fe_2O_3$	0.38
$WO_3$	5.1	$BaO$	3.84
$TiO_2$	78.49	$Na_2O$	0.05
$SO_3$	2.25	$K_2O$	0.08
$SiO_2$	5.18	$P_2O_5$	0.15
$Al_2O_3$	1.38	$As_2O_3$	0.03
$CaO$	2.41	$SrO$	0.06

### 1.2 实验方法

预处理:首先清洗废 SCR 催化剂的表面灰尘,清洗干净后在 100 °C 干燥 24 h,然后将干燥后的催化剂研磨成粉末,取粒度小于 0.074 mm 的催化剂样品进行实验。

浸出:取 5.0 g 废 SCR 催化剂放入烧杯中,  $H_2SO_4$  溶液作为浸出剂,置于温度可调的恒温磁力搅拌器中常规搅拌,转速为 400 r/min。微波强化浸出在 MARS5 微波消解仪中进行,微波频率为 2450 MHz,功率可调。

检测:根据标准 YB/T 5328-2006,采用高锰酸钾-硫酸亚铁铵滴定法测定浸出液中钒的浓度  $C_v$ 。废 SCR 催化剂中钒的浸出率  $\eta_v$  由下面公式计算,其中  $V$  为浸出液的体积,  $M_v$  为废 SCR 催化剂中钒的质量。

$$\eta_v = \frac{V \times C_v}{M_v} \times 100\% \quad (1)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫酸浓度对钒浸出的影响

在以  $H_2SO_4$  为浸出剂,液固比 10 : 1、浸出温度 90 °C、浸出时间 1 h 的条件下,考察  $H_2SO_4$  浓度对钒浸出率的影响(图 1)。

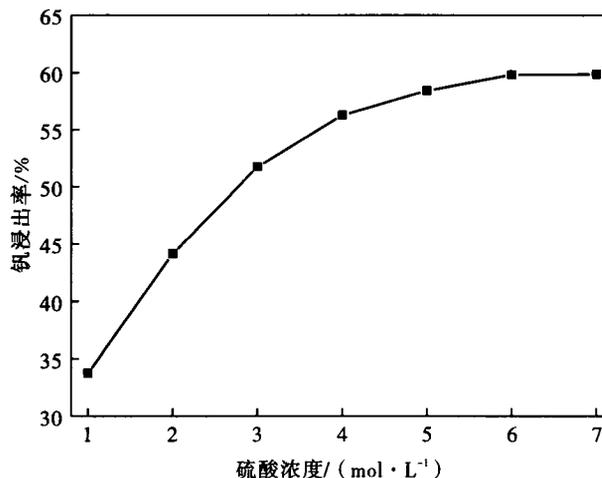


图 1  $H_2SO_4$  浓度对钒浸出率的影响

Fig. 1 Effect of concentration of  $H_2SO_4$  on vanadium recovery output

从图 1 可见,钒的浸出率随着  $H_2SO_4$  浓度的增大而提高。当  $H_2SO_4$  浓度从 1 mol/L 增加至 5 mol/L 时,钒浸出率快速提高,从 33.7% 增至 58.4%,提高了 24.7%;当  $H_2SO_4$  浓度大于 5 mol/L 时,钒浸出率变化趋于平缓。因为  $H^+$  在废 SCR 催化剂中的钒浸出过程中起到关键性作用,随着  $H_2SO_4$  浓度的增加,  $H^+$  使溶解平衡向钒离子浸出方向移动,从而提高了钒的浸出率;在  $H_2SO_4$  浓度大于 5 mol/L 时,钒的溶解基本达到平衡,钒浸出率变化趋缓。综合考虑,选择  $H_2SO_4$  的适宜浓度为 5 mol/L。

### 2.2 助浸剂 $CaF_2$ 添加量对钒浸出的影响

为了提高废催化剂的钒浸出率,通常会添加助

浸剂. 选择  $\text{CaF}_2$  为助浸剂, 在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度为 5 mol/L、液固比 10 : 1、浸出温度 90 °C、浸出时间 1 h 的条件下, 考察  $\text{CaF}_2$  的添加量对钒浸出率的影响 (图 2).

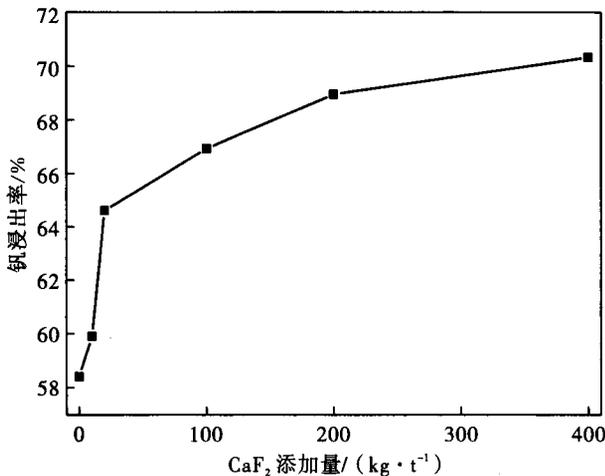


图 2 氟化钙添加量对钒浸出率的影响

Fig. 2 Effect of the dosage of additive  $\text{CaF}_2$  on vanadium recovery output

从图 2 可见: 当无添加助浸剂时钒的浸出率为 58.4%, 当  $\text{CaF}_2$  添加量为 20 kg/t 时钒的浸出率快速增至 64.6%; 当  $\text{CaF}_2$  添加量由 20 kg/t 增至 400 kg/t 时, 钒的浸出率由 64.6% 缓慢增至 70.3%。钒的浸出率随着  $\text{CaF}_2$  添加量的增加而不断提高, 这是由于  $\text{F}^-$  能与废催化剂颗粒中 Al 及 Si 反应形成可溶性物质, 从而使废 SCR 催化剂的颗粒表面疏松多孔, 增大了浸出剂与催化剂颗粒的接触面积, 促进了钒的浸出<sup>[9]</sup>. 因此, 综合考虑成本等因素, 选择助浸剂  $\text{CaF}_2$  适宜的添加量为 20 kg/t.

### 2.3 液固比对钒浸出的影响

以浓度 5 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  为浸出剂、添加 20 kg/t 的  $\text{CaF}_2$  助浸剂, 在浸出温度 90 °C、浸出时间 1 h 的条件下, 考察不同液固比对钒浸出率的影响 (图 3).

从图 3 可见, 钒的浸出率随着液固比的增加而不断提高, 随着液固比的提高, 浸出液中  $\text{H}^+$  的量也随之增大, 有利于钒的浸出. 当液固比大于 10 : 1 时, 钒的浸出率增长缓慢. 随着液固比值的增大浸出成本增加且设备损害加剧, 综合考虑选择适宜的液固比为 10 : 1.

### 2.4 温度对钒浸出的影响

以 5 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  为浸出剂, 液固比 10 : 1,

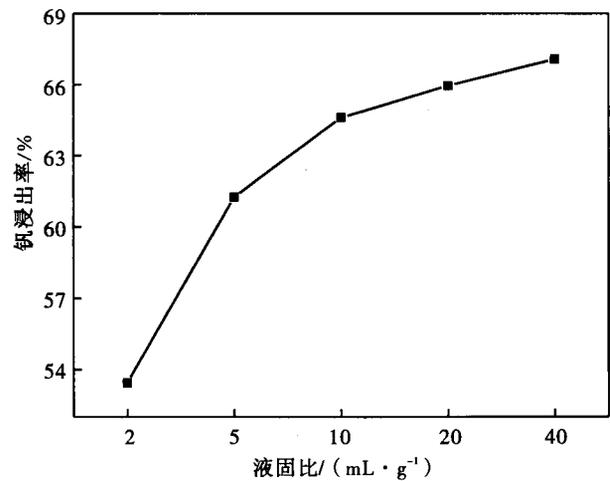


图 3 液固比对钒浸出率的影响

Fig. 3 Effect of liquid-solid ratio on vanadium recovery output

$\text{CaF}_2$  助浸剂的添加量为 20 kg/t, 考察不同温度条件下钒的浸出率随时间的变化 (图 4).

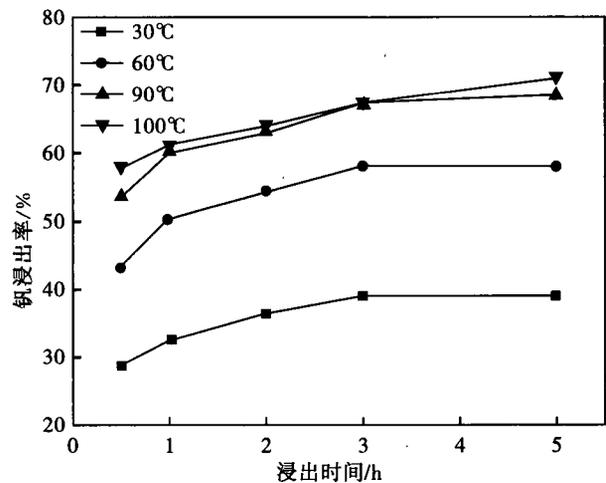


图 4 不同温度下钒浸出率随浸出时间的变化

Fig. 4 The leaching rate of vanadium at different temperatures varies with leaching time

从图 4 可见: 当浸出时间由 0.5 h 增至 3.0 h 时, 不同温度下钒的浸出率均缓慢提高; 浸出 3.0 h 后, 在温度 30~90 °C 下钒浸出率的变化趋于平缓, 钒的浸出率分别为 39.2%, 58.0% 和 67.6%, 而当浸出温度为 100 °C 时钒的浸出率继续缓慢地提高, 浸出 5.0 h 后钒浸出率为 71.2%。这主要是因为浸出温度升高, 导致溶液中分子运动加剧且有利于扩散, 同时反应物间的反应速率加快, 从而提高了钒的浸出率.

## 2.5 微波功率对钒浸出的影响

为进一步提高酸浸钒的浸出率,采用微波辐射强化浸出废 SCR 催化剂中的钒,并与传统加热浸出进行对比,同时考察微波功率对钒浸出率的影响.在以浓度为 5 mol/L 的  $H_2SO_4$  为浸出剂、液固比 10:1、浸出温度 100 °C 及助浸剂氟化钙添加量为 20 kg/t 的条件下,分别采用传统及微波强化的方式对废 SCR 催化剂中的钒浸出.微波强化浸出是在微波仪聚四氟乙烯罐内进行浸出,微波功率根据需要设定.图 5 为传统及微波辐射强化两种方式的效果比较.

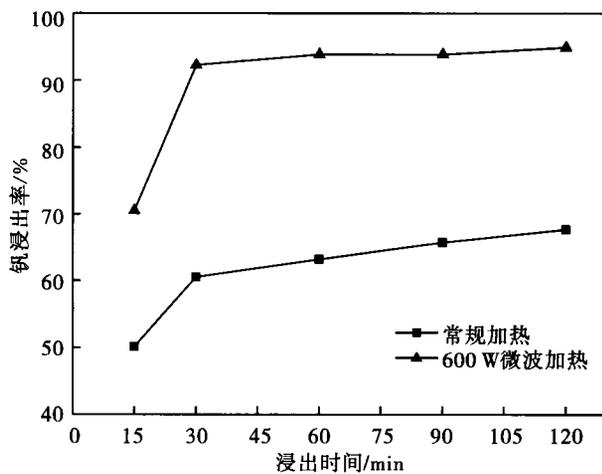


图 5 微波浸出和传统浸出钒的比较

Fig. 5 Comparison of vanadium recovery output by microwave heating and conventional heating

从图 5 可见:浸出 120 min 时,采用传统及功率为 600 W 的微波强化浸出,钒的浸出率分别为 67.7% 和 94.9%;当浸出时间为 30 min 时,微波强化浸出钒的浸出率达到 92.3%,比传统浸出提高了 31.8%.相对于常规加热,微波加热具有选择性加热的特点<sup>[11-12]</sup>,催化剂中  $V_2O_5$  和  $Fe_2O_3$  升温速率较大,而  $Al_2O_3$  和  $SiO_2$  升温很慢或基本上不升温,所以催化剂各组分在微波场中因热膨胀系数不同而在晶格间产生应力,导致颗粒产生裂隙,有效地促进了催化剂单体颗粒的解离,从而增加了反应面积<sup>[13]</sup>,提高了钒的浸出率.同时,由于微波加热浸出速度快,在浸出 30 min 时,钒的浸出率迅速升高且浸出基本达到平衡.这是因为微波加热是体加热,升温过程中催化剂的内外部同时产生热量,大大提高了浸出速率<sup>[14]</sup>.综合考虑,选择微波适宜的浸出时间为

30 min.

进一步考察微波功率对废 SCR 催化剂中的钒浸出的影响,结果见图 6.从图 6 可以看出,在浸出时间为 30 min 条件下,钒的浸出率随着微波功率的增大而提高.当微波功率从 300 W 提高到 600 W 时,钒的浸出率从 63.8% 提高到 92.3%.这是因为微波属于超高频电磁波,催化剂中的分子会在微波场中变形和极化,并随微波场变化进行转向和排列,在这个过程中分子必须克服原来的热运动及分子间的相互引力作用,产生类似于摩擦的作用.随着微波功率增大,更多的电磁能通过催化剂中分子的运动和介电损耗转换为热能,促进了酸浸过程中温度的升高,从而提高了钒的浸出率<sup>[15-17]</sup>.

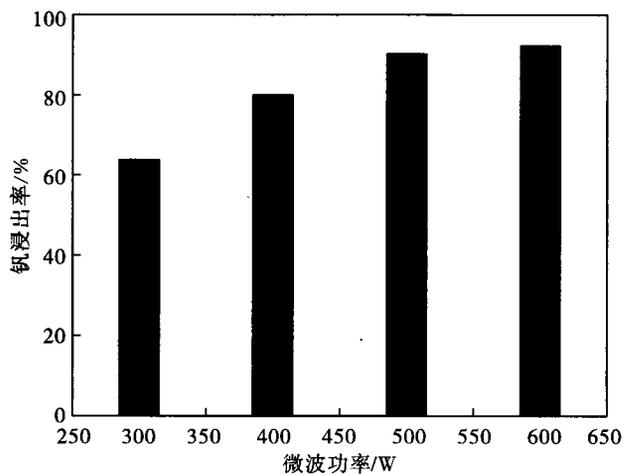


图 6 微波功率对钒浸出率的影响

Fig. 6 Effect of microwave power on vanadium recovery output

## 2.6 废 SCR 催化剂的酸浸动力学模型

酸浸废 SCR 催化剂的反应是固-液多相反应,其特点是反应发生在两相界面上,反应速度与反应物接近界面的速度、生成物离开界面的速度及界面反应速度都有关,其中最慢步骤决定浸出反应速度<sup>[18-19]</sup>.废 SCR 催化剂中含有硅、钙等氧化物,在硫酸浸出过程中反应界面逐渐向颗粒核心迁移,而不溶物和生成的沉淀包覆反应界面四周.因此,酸浸废 SCR 催化剂的过程符合核缩,钒的浸出速率主要由化学反应控制或固膜扩散控制.

假使化学反应和固膜扩散都影响着反应速率,分别将化学反应控制模型占优方程  $1 - (1-x)^{\frac{1}{3}} = kt$  及固膜扩散控制占优方程  $1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{\frac{2}{3}} = kt$  的微分方程联立,得出固膜扩散和化学反应混合控

制模型方程  $\frac{1}{3} \ln(1-x) + [(1-x)^{-\frac{1}{3}} - 1] = kt^{[18]}$ ,

其中  $x$  为钒的浸出率, %;  $t$  为反应时间, min;  $k$  为反应速率常数。

对于酸浸废 SCR 催化剂中的钒, 将不同温度下钒浸出率的数据代入混合控制模型方程中, 并对数据进行线性拟合, 结果如图 7 所示。从图 7 可见: 不同温度下酸浸出动力学曲线均呈现良好的线性关系, 所得直线斜率即为反应速率常数  $k$ ; 拟合相关系数  $R^2$  达到 0.9 以上, 表明废 SCR 催化剂中钒浸出过程受固膜扩散和化学反应控制。

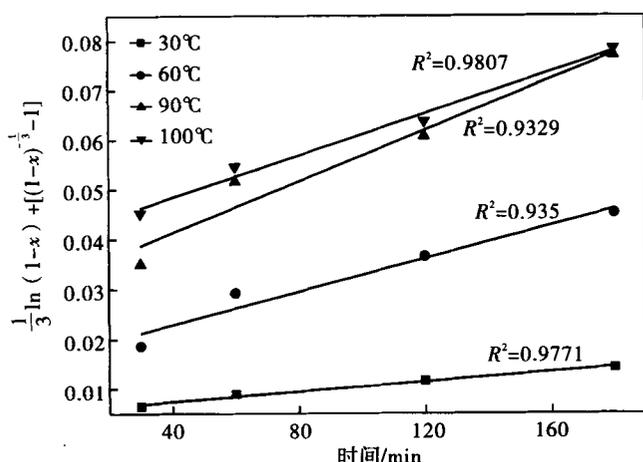


图 7 不同温度下钒浸出拟合曲线

Fig.7 Fitting curve of leaching vanadium at different temperatures

以  $\ln k$  对  $1/T$  ( $T$  表示温度) 作图可得浸出过程的阿伦尼乌斯曲线, 拟合计算出废 SCR 催化剂中酸浸钒的表观活化能(图 8)。从图 8 可见, 废 SCR 催化剂中酸浸钒的表观活化能  $E_a = 24.57 \text{ kJ/mol}$ 。当  $E_a$  值在  $20 \sim 40 \text{ kJ/mol}$  范围时, 浸出过程为固膜扩散和化学反应控制的混合控制<sup>[20]</sup>。因此, 通过表观活化能计算结果进一步证明, 酸浸废 SCR 催化剂中钒的过程为固膜扩散和化学反应混合控制。

### 3 结论

(1)  $H^+$  在废 SCR 催化剂钒浸出过程中起到关键作用, 钒的浸出率随着  $H_2SO_4$  浓度、 $CaF_2$  助浸剂添加量、固液比及温度的增加而增大。

(2) 微波加热浸出钒的速度快, 浸出时间为 30 min 时浸出基本已完成; 微波功率越高, 钒的浸出率

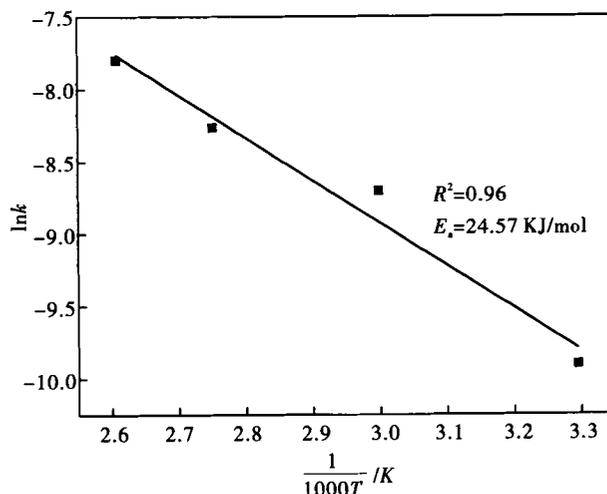


图 8  $\ln k - T^{-1}$  曲线

Fig.8 Curve of  $\ln k - T^{-1}$

越大。

(3) 微波强化酸浸废 SCR 催化剂中钒的最佳工艺条件为: 硫酸浓度 5 mol/L、液固比 10 : 1、助浸剂添加量 20 kg/t、微波功率 600 W、浸出时间 30 min、浸出温度 100 °C。在最佳工艺条件下, 钒的浸出率可达到 92.3%, 比传统加热酸浸法提高了 31.8%。

(4) 酸浸废 SCR 催化剂中钒的动力学模型符合  $\frac{1}{3} \ln(1-x) + [(1-x)^{-\frac{1}{3}} - 1] = kt$  方程, 表观活化能  $E_a = 24.57 \text{ kJ/mol}$ , 浸出过程主要受固膜扩散和化学反应二者的控制。

### 参考文献:

- [1] CHENG XX, BIXIAOTAO T. A review of recent advances in selective catalytic NO<sub>x</sub> reduction reactor technologies[J]. Particuology, 2014, 16: 1-18.
- [2] ROY S, HEGDE M S, MADRAS G. Catalysis for NO<sub>x</sub> abatement [J]. Applied Energy, 2009, 86 (11): 2283-2297.
- [3] 张琛, 刘建华, 杨晓博, 等. 超声强化废 SCR 催化剂浸出 V 和 W 的研究 [J]. 功能材料, 2015, 20 (46): 20063-20067.
- [4] 赵炜, 于爱华, 王虎, 等. 湿法工艺回收板式 SCR 废弃催化剂中的钛、钒、钼 [J]. 化工进展, 2015, 34 (7): 2039-2048.
- [5] 余岳溪, 廖永进, 李娟, 等. 废弃 SCR 脱硝催化剂无害化处理的研究进展 [J]. 环境工程, 2016(6): 136-139.
- [6] 卢国俭, 欧阳春, 冉维娟, 等. 氢氧化钠碱浸钼钨废催化剂综合回收研究 [J]. 稀有金属, 2014, 38(2): 270-276.

- [7] 郝永利,曾瑞. 烟气脱硝催化剂的回收利用工艺[J]. 中国环保产业, 2015(1):35-38.
- [8] 李化全,郭传华. 废弃脱硝催化剂中有价元素钛钒钨的综合利用研究[J]. 无机盐工业, 2014,46(5):52-54.
- [9] JU Z J, WANG C Y, YIN F. Dissolution kinetics of vanadium from black shale by activated sulfuric acid leaching in atmosphere pressure[J]. International Journal of Mineral Processing, 2015,138:1-5.
- [10] 佟志芳,毕诗文,于海燕,等. 微波作用下铝酸钙炉渣非等温浸出动力学[J]. 中国有色金属学报, 2006,16(2):357-362.
- [11] 陈伟,丁德馨,胡南,等. 微波焙烧预处理难浸含金硫精矿[J]. 中国有色金属学报, 2015,25(7):2000-2004.
- [12] MA S J, LUO W J, MO W, et al. Removal of arsenic and sulfur from a refractory gold concentrate by microwave heating[J]. Minerals Engineering, 2010,23(1):61-63.
- [13] 谷晋川,刘亚川,谢扩军,等. 难选冶金矿微波预处理研究[J]. 有色金属, 2003,55(2):55-57.
- [14] 李晓光,陈津,郝赳赳,等. 微波加热与常规加热时高碳铬铁粉固相脱碳动力学对比研究[J]. 中国有色金属学报, 2014,24(8):2181-2187.
- [15] OLIVER KAPPE A. Controlled microwave heating in modern organic synthesis [J]. Angewandte Chemie, 2004,43(46):6250-6284.
- [16] AIHARAHSEH M, HANKINS N, KINGMAN S, et al. The influence of microwaves on the leaching kinetics of chalcopyrite[J]. Minerals Engineering, 2005,18(13/14):1259-1268.
- [17] BAYCA S U. Microwave radiation leaching of colemanite in sulfuric acid solutions[J]. Separation and Purification Technology, 2013,105:24-32.
- [18] 张纯,闵小波,张建强,等. 锌冶炼中浸渣锌还原浸出机制与动力学[J]. 中国有色金属学报, 2016,26(1):197-203.
- [19] 张燕娟,黎铨海,潘柳萍,等. 机械活化对钢铁酸锌溶解动力学及物化性质的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012,22(1):315-323.
- [20] LI M T, WEI C, QIU S, et al. Kinetics of vanadium dissolution from black shale in pressure acid leaching [J]. Hydrometallurgy, 2010,104(2):193-200.

## Comparison of effect of microwave and conventional heating acid leaching waste SCR catalyst on vanadium extraction

LIANG Xuemei

Guangdong Productivity Promotion Center, Guangzhou 510070, China

**Abstract:** In this study, extraction of vanadium from SCR (selective catalytic reduction) denitration catalyst by microwave and conventional leaching methods were investigated. The parameters such as  $H_2SO_4$  concentration, leaching temperature, liquid-solid ratio, leaching agent and microwave power on the effects of  $H_2SO_4$  on the extraction of vanadium were also investigated. The results of conventional acid leaching experiments were compared to the microwave leaching method. A kinetic model for the leaching of vanadium in waste SCR catalyst was established. The results shows that  $H^+$  ions play an important role in the process of leaching vanadium for the waste SCR catalyst. The vanadium recovery output increases with the increasing of the sulfuric acid concentration, temperature, liquid-solid ratio and dosage of  $CaF_2$ . Besides, the leaching rate could be enhanced with microwave heating in comparison with conventional heating. Consequently, the optimized experimental conditions were achieved: 5 mol/L sulfuric acid, 100 °C leaching temperature, 10:1 liquid-solid ratio, 20 kg/t dosage of  $CaF_2$  as assisted leaching reagent, 600 W microwave power. The vanadium recovery output reached up to 92.3% in 30 mins, having an increase of 31.8% compared with conventional heating under the same conditions. Furthermore, the process of leaching of vanadium was controlled by the combination of the diffusion of solid layer and chemical reaction, and the apparent activation energy was 24.57 kJ/mol.

**Key words:** waste SCR catalyst; acid leaching; conventional heating; microwave heating; vanadium