

废 SCR 脱硝催化剂再生与金属回收及载体回用技术

毕冬雪¹, 李雅轩¹, 肖雨亭², 陆金丰², 路光杰¹, 何发泉¹

(1. 国能龙源环保有限公司, 北京 100039; 2. 国能龙源催化剂江苏有限公司, 江苏 宜兴 214151)

摘要: 为实现我国燃煤锅炉烟气中氮氧化物(NO_x)的超低排放, 选择性催化还原(SCR)技术被大量推广应用。SCR技术的关键在于脱硝催化剂的性能, 脱硝催化剂在使用过程中由于物理结构损坏和化学中毒导致催化剂失活。随着SCR技术推广而产生的废脱硝催化剂量大幅度增加, 面临着带来环境污染风险和资源浪费问题。基于废脱硝催化剂主要成分锐钛型 TiO_2 、钨、钒与新催化剂一致, 循环回用至新催化剂制备是必然的发展趋势。废脱硝催化剂的回收利用主要分为直接再生回用、有价金属回收和载体回用三类。直接再生回用针对的是结构完好的废脱硝催化剂, 可采用空气吹扫、清水冲洗、化学药剂清洗、活性植入、高温焙烧等工艺处理。我国废脱硝催化剂的结构破损率超过50%, 大部分无法直接再生回用, 可采取酸碱主导工艺、熔融技术从破损的废脱硝催化剂中回收V、W、Ti等有价金属。因此, 需要加快研究可行的载体回用技术, 创建基于脱硝催化剂载体孔结构劣化指数的载体重构技术判定标准, 揭示载体深度净化和重构机理, 形成经济合理的废弃环保催化剂无害化、资源化成套技术。以资源绿色循环利用为目标, 根据废SCR脱硝催化剂的品质设计适宜的技术路线和生产工艺。未来可通过对废SCR脱硝催化剂再生全生命周期运行管理和催化剂产品在长期运行中的特征表现及运行深入探究, 完善工艺、加强回收利用效率和降低生产能耗, 解决再生载体催化剂可靠性的难题。

关键词: 废脱硝催化剂; 再生; 有价金属回收; 载体回用

中图分类号: TK229.6; X701.7

文章编号: 1674–8069(2022)03–232–06

文献标识码: B

DOI 编号: 10.19944/j. eptep. 1674–8069. 2022. 03. 010

[引用本文格式] 毕冬雪, 李雅轩, 肖雨亭, 等. 废SCR脱硝催化剂再生与金属回收及载体回用技术[J]. 电力科技与环保, 2022, 38(3): 232–237.

BI Dongxue, LI Yaxuan, XIAO Yuting, et al. Waste SCR denitration catalyst regeneration and metal recovery and carrier reuse technology[J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2022, 38(3): 232–237.

Waste SCR denitration catalyst regeneration and metal recovery and carrier reuse technology

BI Dongxue¹, LI Yaxuan¹, XIAO Yuting², LU Jinfeng², LU Guangjie¹, HE Faquan¹

(1. China Energy Longyuan Environmental Protection Co., Ltd., Beijing 100039, China; 2. China Energy Jiangsu Longyuan Catalyst Co., Ltd., Yixing 214151, China)

Abstract: In order to achieve the ultra-low emission of nitrogen oxides and NO_x in coal-fired boilers in our country, selective catalytic reduction (SCR) denitrification technology has been widely promoted and applied in China. The key to SCR denitrification technology lies in the performance of SCR denitrification catalyst. The SCR catalyst are can be deactivated due to physical structure damage and chemical poisoning during use. The large amount of waste SCR catalyst produced faces the problem of environmental pollution risks and resource waste. Based on the fact that the main components of the waste denitration catalyst, anatase TiO_2 , W, and V are consistent with the new catalyst, it is an inevitable development trend to recycle and reuse the new catalyst. The recycling and utilization of waste denitration catalysts are mainly divided into three categories: direct regeneration and recycling, valuable metal recycling and carrier recycling. For the spent denitration catalyst with intact structure, it can be directly regenerated and reused by air purging, water washing, chemical cleaning, active implantation, high temperature roasting and other processes. The structural damage rate of waste denitration catalysts in our country exceeds 50%. Most of them cannot be directly regenerated and reused. Valuable metals such as V, W, and Ti can be recovered from damaged waste denitration catalysts by adopting acid-base leading process and melting technology. Therefore, it is necessary to speed up the research on feasible carrier reuse technology, create a carrier reconstruction technology judgment standard based on the degradation index of the pore structure of the denitration catalyst carrier, reveal the deep purification and reconstruction mechanism of the carrier, and form an economical and re-

收稿日期: 2022-02-21

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1907503)

asonable waste environmental protection catalyst. With the goal of green recycling of resources, appropriate technical routes and production processes are designed according to the quality of waste SCR denitration catalysts. Through the full life cycle operation management of the regeneration of spent SCR denitrification catalysts and the characteristic performance and operation of catalyst products in long-term operation, the process can be improved. The efficiency of recycling and utilization and the reduction of production energy consumption can solve the problem of the reliability of the regenerated carrier catalyst.

Key words: SCR denitration catalyst; regeneration; valuable metal recovery; carrier reuse

1 引言

燃煤烟气中的氮氧化物(NO_x)是大气主要污染物之一,也是形成酸雨和光化学烟雾的罪魁祸首之一。“十三五”期间,随着“超低排放”、“蓝天保卫战”等相继实行,对于工业烟气污染排放的要求更严格^[1]。选择性催化还原技术(Selective Catalytic Reduction, SCR)是控制 NO_x 排放的关键技术^[2-3]。随着“选择性催化还原”技术推广而产生的废脱硝催化剂量大幅度增加,电力和非电力行业总安装量及未来脱硝催化剂淘汰量十分巨大。目前我国仅燃煤电厂就安装了超过 110 万 m^3 脱硝催化剂,预计每年产生约 30 万 m^3 废钒钨钛系脱硝催化剂^[4]。据估计到 2020 年需要更新的废脱硝催化剂 44 万 m^3 ,其中无法再生的占比为 50% 左右,约 22 万 m^3 ^[5]。钒基脱硝催化剂是工业上普遍应用的 SCR 脱硝催化剂,由载体 TiO_2 (约占 90%)、活性成分 V_2O_5 (约占 1%) 和助剂 WO_3 (约占 5%) 等构成。在脱硝催化剂使用过程中,其表面会沉积烟气中的砷、铅等重金属元素。因此废脱硝催化剂是一种有害固体废物,其中废钒钨钛系催化剂被列入《国家危险废物名录(2021 年版)》。

发达国家脱硝催化剂用量相对较小,质量和运行条件比较好,废脱硝催化剂基本处于结构完好状态,再生后直接回用,寿命达到 10 a 以上。在美国,部分燃煤电厂集中的地区(亚特兰大),出现了由第三方运维企业承担区域内所有电厂的催化剂全寿命运行管理的案例。我国燃煤消耗量为全球的 50%,土地短缺,各地基本没有预留填埋场给废 SCR 脱硝催化剂,而基于其主要成分锐钛型 TiO_2 、钨、钒与新催化剂一致,循环回用至新催化剂制备是必然的发展趋势^[6-7]。

基于此背景,本文对 SCR 催化剂的再生回收技术进行了综述,提供了脱硝催化剂再生处理和有价

金属回收的进一步研究和发展方向。

2 脱硝催化剂失活机理

SCR 脱硝催化剂的催化效率会随着使用时间的延长而逐渐降低。国内由于催化剂产品质量、燃煤煤种、运行条件复杂必然造成废脱硝催化剂失效程度及污染物赋存态发生变化。导致脱硝催化剂失活的因素主要包括物理中毒和化学中毒。

2.1 物理中毒

(1) 催化剂的烧结。由于催化剂长时间暴露在 450℃ 以上的高温环境中,引起了催化剂活性表面的烧结。导致催化剂颗粒增大、比表面积减小,致使催化剂的活性降低。

(2) 孔内堵塞。催化剂表面微孔被烟尘和纳米级铵盐颗粒堵塞,导致催化剂表面的活性位点减少,使催化剂的活性降低甚至失活^[8-9]。重金属,如铅或砷,积累在催化剂表面并降低对 NH_3 吸附能力。铅可以与废气组分如 PbCl_2 形成沉积,堵塞催化剂通道,抑制反应物向活性表面流动^[10]。

2.2 化学中毒

化石燃料在燃烧过程中会释放出碱金属,主要包括 K、Na 等^[11],导致它们沉积在催化剂表面,特别是在高粉尘条件下。尤其是 K 对 SCR 催化剂失活的影响是最严重的。碱金属化合物作为粉煤灰的组分,与钒基催化剂 V-OH 和 V=O 位点的相互作用,造成 V-OH 中的氢键被替换,催化剂的酸性下降,从而使催化剂失活。同时, As_2O_3 会促进氨的氧化,增加了 NH_3 的消耗^[12]。赵宁等^[13]对某燃煤电厂运行前后的催化剂测试结果表明,碱金属中毒是造成该催化剂活性下降的主要原因。

2.3 催化剂的磨损

由于国内部分锅炉偏离设计条件进行燃烧,导致催化剂的运行条件较恶劣。催化剂长期处于烟气量大、高烟温和大量粉尘的条件下,高速烟气和颗粒

物会对催化剂表面造成冲击,长期超负荷运行造成了催化剂的磨损。除了高温烟气的冲刷,SCR脱硝系统中吹灰器的运行也会对催化剂造成磨损。

3 脱硝催化剂回收利用

废SCR催化剂中 TiO_2 、 WO_3 、 V_2O_5 等主要金属元素,目前可通过干法回收、湿法回收、干湿法协调回收等技术^[14-15]。 WO_3 、 V_2O_5 等还可作为活性组分应用于脱硝催化剂的再生过程中。 TiO_2 也可继续作为催化剂的载体应用,又可以用作涂料、陶瓷原料等其他用途。SCR脱硝催化剂的回收利用主要分为脱硝催化剂的直接再生回用、有价金属回收和载体回用等。

3.1 直接再生回用

在废脱硝催化剂领域,发达国家脱硝催化剂用量相对较小,质量和运行条件比较好,废脱硝催化剂基本处于结构完好状态,再生后直接回用。在美国,部分燃煤电厂集中的地区(亚特兰大),出现了由第三方运维企业承担区域内所有电厂的催化剂全寿命运行管理的案例。针对结构完好的废脱硝催化剂可以通过空气吹扫、清水冲洗、化学药剂清洗、活性植入、高温焙烧等工艺处理后直接再生回用^[16-17]。

3.1.1 空气吹扫-水洗-超声波清洗

首先,利用清洁干燥的压缩空气吹扫废脱硝催化剂,去除催化剂表面沉积的烟尘颗粒物。清灰完毕后,再用水洗去除催化剂表面的部分颗粒和可溶性盐类。张萼松等采用水洗和酸洗方法清除催化剂孔道中的堵塞物^[18],结果表明,水洗可以还原部分物质而酸洗能恢复催化剂表面的活性位,同时均匀负载具有提高活性位酸性作用的硫物种。此外,辅助超声清洗可去除较难清洗的附着物。

3.1.2 化学药剂清洗再生

通常使用的化学药剂为酸、碱溶液。酸洗更适用于碱金属中毒的催化剂再生。碱洗一般适用与P、As中毒有关的催化剂再生^[19]。Yanke Yu等使用了不同清洗剂对失活催化剂样品进行了活性修复^[20]。结果表明,相比单一清洗,混合依次清洗的效率更高。在0.04 mol/L EDTA-2Na+0.04 mol/L H_2SO_4 洗涤条件下,再生催化剂在380℃时,NO的转化率可达到93.7%。

除酸外,碱液是对废 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂进行再生的另一种有效洗涤试剂。Yanke Yu等研

究了NaOH溶液洗涤对废 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂的再生^[21]。用1 L 0.2 mol/L NaOH溶液洗涤废催化剂,不仅可恢复再生催化剂的部分活性,同时还可去除S、Ca、Si、Mg、K等污染物、提高催化剂的比表面积和 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 比及恢复部分孔隙率。Liqiang Qi等人研究了一种 Na_2CO_3 溶液洗涤方法用于再生砷中毒的催化剂^[22]。分别用去离子水、醋酸溶液、 Na_2CO_3 溶液洗涤,再生后催化剂对 NO_x 转化率由约64.05%提高到80.76%,是新催化剂的98.45%。

3.1.3 活性植入

脱硝催化剂在运行和清洗过程中会导致催化剂活性组分的流失。再生时根据催化剂活性组分流失程度,对其进行不同程度的活性植入。活性植入是指将清洗后的催化剂样品,放进一定浓度的活性成分前驱体偏钒酸铵溶液中,浸泡一定时间,使催化剂载体吸附偏钒酸铵。何发泉等通过活性液浸渍酸洗后的失活催化剂^[23],结果表明,再生催化剂的脱硝效率从47.19%提升至70.74%,并且氨逃逸和 SO_2 转化率明显下降。

3.2 有价金属回收

我国脱硝催化剂销售价格只有国外的30%左右,低成本导致大部分催化剂产品质量低^[24]。我国 NO_x 排放水平为世界最严格,但煤质差且煤质变化大,燃煤电厂的运行负荷波动频繁,对催化剂产生了较大危害。因此我国废脱硝催化剂的结构破损率较高,大部分无法直接再生回用。当废 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂发生磨损、坍塌、破碎、热烧结等不可逆失活,无法再生时,每吨废旧催化剂中 TiO_2 含量为800~900 kg, V_2O_5 含量为5~15 kg, WO_3 含量为7~10 kg,相应的原料成本分别为12000~13500元,380~1140元,8750~12500元^[25]。因此,从破损的废脱硝催化剂中可以回收V、W、Ti等有价金属。

典型有价金属回收流程分为三个基本步骤:预处理、溶解有价金属和分离提纯。为提高有价金属的回收率,在处理前需要对废脱硝催化剂进行预处理,主要包括物理清洗和粒度缩减。催化剂表面堵塞孔道的粉尘可以通过物理清洗去除^[26]。清洗后的催化剂经粉碎机粉碎后可以有效提高有价金属的浸出率。将有价金属转化为离子态的溶解步骤是废催化剂中有价金属回收的关键,主要以酸浸提、碱浸提、碱焙烧和生物浸提技术为主。用强酸溶液直接提取三种有价金属(V、Ti、W),但作为高级产品的

分离和回收可能较困难, 成本高、效益较差。典型的有价金属回收流程如图 1 所示。不同有价金属回收工艺比较如表 1 所示。

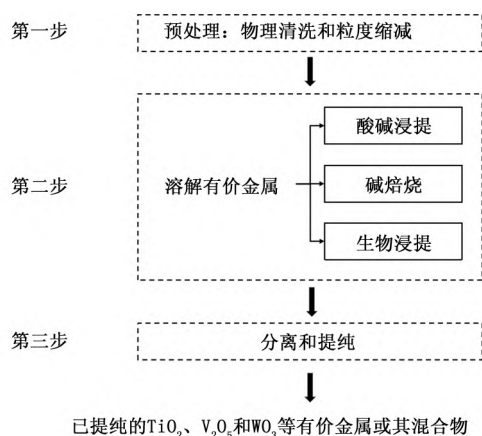


图 1 典型的有价金属回收流程

Fig. 1 Typical pathway for recovery of valuable metals from spent $V_2O_5 - WO_3/TiO_2$ catalyst

表 1 不同有价金属回收工艺比较

Tab. 1 Comparison of valuable metals recovery processes

项目	酸碱主导工艺	熔融技术
适用条件	可适用大规模生产阶段	实验室或小规模生产阶段
优点	再生效果好; 酸洗再生既能够洗掉催化剂表面的碱金属等杂质, 也能够恢复活性位点, 增加 Lewis 和 Brønsted 的酸性位点 ^[27]	该方法原理清晰、方法简单
缺点	造成二次污染、产生废酸污染	能耗高且对各种设备的要求严格, 投资大, 成本较高; 水浸提取率比湿法回收低。目前该方法并不适用于大规模工业化生产, 其中一些工艺流程还需改进 ^[28]

3.2.1 酸碱主导工艺

在酸浸过程中, 通常使用无机酸和有机酸, 如 HCl、HNO₃、H₂SO₄ 和草酸等。碱浸法具有污染少、条件温和、效率高等优点, NaOH 被广泛用于废 SCR 脱硝催化剂的碱浸处理工艺。戚春萍等以燃煤电厂废 SCR 脱硝催化剂为研究对象, 考察了不同反应条件对碱浸过程 Al、Si、V、W、Ti 等元素浸出率以及浸

出渣比表面积、孔容的影响^[29]。结果表明, 在最优工艺条件下得到的浸出渣主要成分为锐钛矿型 TiO₂, 经稀硫酸洗涤后作为载体, 通过负载与新鲜催化剂相同含量的 WO₃ 和 V₂O₅, 制备的催化剂脱硝活性恢复至新鲜催化剂水平, 300℃ 时 NO 转化率达到 97.8%, 且具有良好的抗硫抗水性。

唐丁玲等针对不同 NaOH 浓度和浸出温度对废脱硝催化剂进行碱浸提取钒、钨的实验研究^[30]。当 NaOH 浓度为 7.5 mol/L, 碱浸温度为 100℃ 时, V₂O₅ 和 WO₃ 的碱浸效率分别为 92.94% 和 97.30%。V、W 在 NaOH 溶液中的浸出是典型的液-固非均相反应, 可以用缩核模型进行分析, 结果表明, V 和 W 的浸出动力学受固体膜扩散控制, 表观活化能分别为 17.74 kJ/mol 和 37.88 kJ/mol。

3.2.2 熔盐法

熔盐法是通过高温熔盐氧化强化金属的化学转化, 从难分解的矿物和废弃物中提取目标金属。在碱性焙烧过程中, V、W、Si、Al 等两性金属与熔融碱发生反应, 分别转化为水溶性的钒酸钠、钨酸钠、硅酸钠、铝酸钠等两性金属钠盐。此外, Ti 可以与熔融碱反应形成不溶性的钛酸钠^[31]。这些钠盐可以通过简单的浸出分离, 然后通过化学沉淀法^[32]或溶剂萃取法^[33]回收。

In-Hyeok Choi 等研究了 Na₂CO₃ 添加量、焙烧时间和温度对 V 和 W 提取效率的影响^[34-35], 结果表明, 随着 Na₂CO₃ 用量的增加, W 的提取效率显著提高, 过量的 Na₂CO₃ 抑制了 CaWO₄ 的生成。在最佳反应条件下, W 的最大提取率为 92%。钒的提取效率低于 50%, 这可能是焙烧过程中 Ca(VO₃)₂ 的形成造成的。但由于成本较高, 工业上应用较少。

3.3 载体回用

针对脱硝催化剂固废, 欧洲、美国采取填埋处置, 日本采取部分填埋、部分回收金属。从 2012 年开始大规模安装脱硝装置以来, 我国废脱硝催化剂处置回用发生了变化。目前, 结构破损的废脱硝催化剂超过 50%, 且废脱硝催化剂循环回用产业粗放发展, 缺乏实用技术。部分废脱硝催化剂经过简单清洗、磨碎后, 掺入新催化剂生产中, 但由于粉体理化性能指标差, 不仅严重损害了催化剂的脱硝性能和使用寿命, 而且会造成新的隐患。需要加快研究最佳可行的载体回用技术, 掌握载体酸碱特性与孔道结构、反应活性、选择性的影响规律, 研发 TiO₂ 载

体表面官能团重构、载体碱溶解可控重构和酸溶结晶重构新方法,再生载体达到脱硝钛白粉标准,系统解决废环保催化剂固废循环与全量利用问题。

4 展望

国家重点研发计划《废弃环保催化剂金属回收和载体再用技术研发及工业示范项目》,将针对废环保催化剂各组分的迁移变化规律及分离机理,及载体回用和金属回收关键控制要素和影响规律进行研究。同时创建基于脱硝催化剂载体孔结构劣化指数的载体重构技术判定标准,揭示载体深度净化和重构机理,形成经济合理的废弃环保催化剂无害化、资源化成套技术。目前,已完成脱硝催化剂载体重构和有价金属分离机理研究,并形成一套完整的废脱硝催化剂深度净化与载体重构技术,并将在内蒙古自治区乌海市建设规模20000t/a废失活脱硝催化剂综合利用示范工程,完成科技成果的转化工作。同时,制订了一套再生载体高掺杂比例脱硝催化剂生产工艺,即将应用于大型烟气脱硝装置中。

未来可从完善工艺、加强回收利用效率和降低生产能耗三个方向发展,在催化剂再生全寿命周期运行管理方法和催化剂产品在长期运行中的特征表现及运行深入探究,解决再生载体催化剂可靠性的难题,全面实现产品创新,平台创新,模式创新。

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.
LI Jianguo, ZHU Fahua, SUN Xueli, et al. Current status and challenges of atmospheric pollution prevention and control of thermal power plants in china [J]. Electric Power 2018, 51(6): 2-10.

[2] 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, (2): 45-51.
CAO Limei, WANG Qing, ZHANG Wei, et al. Spent SCR catalysts and environmental management in typical coal-fired power plant [J]. Equipment Environmental Engineering 2018, (2): 45-51.

[3] 姜焯,高翔,吴卫红,等. 选择性催化还原脱硝催化剂失活研究综述[J]. 中国电机工程学报 2013, 33(14): 18-31.
JIANG Ye, GAO Xiang, WU Weihong, et al. Review of the deactivation of selective catalytic reduction deNO_x catalysts [J]. Proceedings of the CSEE 2013, 33(14): 18-31.

[4] 张荀,柏源,刘涛,等. 火电厂氮氧化物控制对策研究[J]. 电力科技与环保 2014, 30(1): 30-32.
ZHANG Xun, BAI Yuan, LIU Tao, et al. Thinking on control strategy and problems of industrialization for nitrogen oxides control in

thermal power industry [J]. Electric Power Technology and Environmental Protection 2014, 30(1): 30-32

[5] 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.
ZENG Rui. Reclamation and recycling of SCR waste catalyzer [J]. China Environmental Protection Industry 2013(2): 39-42.

[6] 赵中伟,孙丰龙,杨金洪,等. 我国钨资源、技术和产业发展现状与展望[J]. 中国有色金属学报 2019, 29(9): 1902-1916.
ZHAO Zhongwei, SUN Fenglong, YANG Jinhong, et al. Status and prospect for tungsten resources, technologies and industrial development in China [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals 2019, 29(9): 1902-1916.

[7] 科技日报. 火电厂脱硝催化剂报废高峰将至回收再利用势在必行[J]. 技术与市场 2018, 25(10): 4.
Science and Technology Daily. Large amount of pent denitrification catalyst in thermal power plant will be imperative to be recovered and reused [J]. Technology and Market 2018, 25(10): 4.

[8] Du Xuesen, et al. Oxidation of sulfur dioxide over V₂O₅/TiO₂ catalyst with low vanadium loading: A theoretical study [J]. The Journal of Physical Chemistry C 2018, 122(8): 4517-4523.

[9] 段竞芳,史伟伟,夏启斌,等. 失活钒钛基SCR催化剂性能表征及其再生[J]. 功能材料 2012, 43(16): 2191-2195.
DUAN Jingfang, SHI Weiwei, XIA Qibin, et al. Characterization and regeneration of deactivated commercial SCR catalyst [J]. Journal of Functional Materials 2012, 43(16): 2191-2195.

[10] Liqiang Qi, Jintao Li, Yuan Yao, et al. Heavy metal poisoned and regeneration of selective catalytic reduction catalysts [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 366: 492-500.

[11] Fushun Tang, Bolian Xu, Haihua Shi, et al. The poisoning effect of Na⁺ and Ca²⁺ ions doped on the V₂O₅/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. Applied Catalysis B, Environmental, 2009, 94(1): 71-76.

[12] Yuanmeng Tian, Jian Yang, Lan Liu, et al. Insight into regeneration mechanism with sulfuric acid for arsenic poisoned commercial SCR catalyst [J]. Journal of the Energy Institute 2020, 93(1): 387-394.

[13] 赵宁,李丽,韦正乐,等. 燃煤电厂选择性催化还原脱硝催化剂失活及其原因分析[J]. 环境污染与防治 2013, 35(12): 68-71+77.
ZHAO Ning, LI Li, WEI Zhengle, et al. Discussion and research on the deactivation of the SCR de-NO_x catalyst in the coal-fired power plants [J]. Environmental Pollution & Control, 2013, 35(12): 68-71+77.

[14] 闫巍,余智勇,张畅,等. 废弃SCR催化剂中钒和钨的浸出及回收[J]. 化工环保 2018, 38(4): 471-475.
YAN Wei, YU Zhiyong, ZHANG Chang, et al. Leaching and recovery of vanadium and tungsten from spent SCR catalyst [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2018, 38(4): 471-475.

[15] 周凯,陆斌,王圣,等. 废弃SCR脱硝催化剂中Ti、V、W元素回

- 收工艺研究[J]. 电力科技与环保 2019, 35(4): 8-13.
- ZHOU Kai, LU Bin, WANG Sheng, et al. Research on recovery process of Ti, V and W in waste SCR denitration catalyst[J]. Electric Power Technology and Environmental Protection 2019, 35(4): 8-13.
- [16] 张军, 姚杰, 庄柯, 等. 火电厂 SCR 脱硝催化剂质量现状[J]. 中国电力 2017, 50(10): 140-143.
- ZHANG Jun, YAO Jie, ZHUANG Ke, et al. Quality status of SCR deNO_x catalysts for thermal power plants[J]. Electric Power 2017, 50(10): 140-143.
- [17] 周子健, 刘小伟, 葛振武, 等. 基于失活商业脱硝催化剂制备的再生 SCR 催化剂性能研究[J]. 中国电机工程学报, 2017, 37(9): 2614-2622.
- ZHOU Zijian, LIU Xiaowei, GE Zhenwu, et al. NO reduction over a novel SCR catalyst regenerated from deactivated commercial deNO_x catalyst[J]. Proceedings of the CSEE 2017, 37(9): 2614-2622.
- [18] 张崧松, 于洁, 王乐乐, 等. 燃煤电厂 SCR 催化剂的失活及再生实验研究[J]. 燃料化学学报 2018, 46(10): 1249-1256.
- ZHANG Esong, YU Jie, WANG Lele, et al. Deactivation and regeneration of commercial SCR catalysts used in coal fired power plant[J]. 2018, 46(10): 1249-1256.
- [19] 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): 2039-2042+2048.
- ZHAO Wei, YU Aihua, WANG Hu, et al. Recovery of waste SCR catalyst from titanium, vanadium and molybdenum by wet method[J]. Chemical Industry And Engineering Progress 2015, 34(7): 2039-2042+2048.
- [20] Yanke Yu, Jinxiu Wang, Jinsheng Chen, et al. Regeneration of commercial selective catalyst reduction catalysts deactivated by Pb and other inorganic elements[J]. Journal of Environmental Sciences 2016, 37(9): 100-108.
- [21] Yanke Yu, et al. Regeneration of deactivated commercial SCR catalyst by alkali washing[J]. Catalysis Communications 2013, 39: 78-81.
- [22] Yanke Yu, Chi He, Jinsheng Chen, et al. Heavy metal poisoned and regeneration of selective catalytic reduction catalysts[J]. Journal of Hazardous Materials 2019, 366: 492-500.
- [23] 何发泉, 王宝冬, 马少丹, 等. 生物质电厂 SCR 脱硝催化剂失效及再生研究[J]. 现代化工 2017, 37(8): 72-76.
- HE Faquan, WANG Baodong, MA Shaodan, et al. Deactivation mechanism and regeneration of SCR denitration catalyst served in biomass power plant[J]. Modern Chemical Industry 2017, 37(8): 72-76.
- [24] 李如冰, 吴玉锋, 章启军, 等. 关于商用 SCR (V₂O₅-WO₃/TiO₂) 催化剂的再生和回收研究概述[J]. 现代化工 2017, 37(3): 29-33.
- LI Rubing, WU Yufeng, ZHANG Qijun, et al. A comprehensive review of the regeneration and recovery of commercial SCR catalyst (V₂O₅-WO₃/TiO₂) [J]. Modern Chemical Industry, 2017, 37(3): 29-33.
- [25] 陈雨帆. 废弃 SCR 催化剂全组分的回收工艺设计及其经济性分析[D]. 华北电力大学(北京) 2017.
- CHEN Yufan. The design and economic analysis of wastes SCR catalysts all components recovery process[D]. School of Energy, Power and Mechanical Engineering(Beijing) 2017.
- [26] Aguilar-Romero, M, et al. Acidity, surface species, and catalytic activity study on V₂O₅-WO₃/TiO₂ nanotube catalysts for selective NO reduction by NH₃ [J]. Fuel 2017(198): 123-133.
- [27] L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, P. Grange, et al. Selective catalytic reduction of NO with ammonia over V₂O₅ supported sulfated titanium pillared clay catalysts: Influence of V₂O₅ content [J]. Applied Catalysis B, 2005(59): 105-111.
- [28] In-Hyeok Choi, Gyeonghye Moon, Jin-Young Lee, 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.
- [29] 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.
- QI Chunping, WU Wefen, 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.
- [30] 唐丁玲, 宋浩, 刘丁丁, 等. 废弃脱硝催化剂碱浸提取钒和钨的浸出动力学研究[J]. 环境工程学报 2017, 11(2): 1093-1100.
- TANG Dingling, SONG Hao, LIU Dingding, et al. Study on leaching kinetics of extracting vanadium and tungsten by sodium hydroxide from spent SCR catalyst[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering 2017, 11(2): 1093-1100.
- [31] Qijun Zhang, Yufeng Wu, Tiejong Zuo. Titanium extraction from spent selective catalytic reduction catalysts in a NaOH Molten-Salt System: Thermodynamic, Experimental, and Kinetic Studies [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2019, 471-479
- [32] In-Hyeok Choi, Yeon-Chul Cho, Gyeonghye Moon, et al. Recent developments in the recycling of spent selective catalytic reduction catalyst in South Korea [J]. Catalysts 2020, 10(2): 182.
- [33] Jung Woon Kim, In Ju Hwang. 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.
- [34] In-Hyeok Choi, Gyeonghye Moon, Jin-Young Lee, 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.
- [35] Lei Deng, et al. A study on deactivation of V₂O₅-WO₃-TiO₂ SCR catalyst by alkali metals during entrained-flow combustion [J]. Journal of the Energy Institute 2016, 90(5): 743-751.

第一作者简介: 毕冬雪(1992-) 女, 博士, 主要从事废催化剂循环利用的研究。E-mail: 20066979@chnenergy.com.cn