

伯胺 N1923 从废 SCR 催化剂碱浸出液中萃取分离钨的研究

肖海兵, 王正豪, 陈良, 翁定崧, 殷仁涛, 罗冬梅*

(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610207)

摘要:为回收利用废弃选择性催化还原(SCR)催化剂,采用酸化伯胺 N1923 从钠化焙烧废 SCR 催化剂的浸出碱液中萃取分离钨(W),并对萃取参数进行了优化。结果表明,在溶液 pH 为 10、N1923 质量分数为 10%、水相和有机相的相比为 1、时间为 4 min 和温度为 25℃时,W 的单级萃取率高达 99.28%;溶液中的其他元素 P、V 和 Si 的萃取率分别为 55.44%、96.70% 和 55.00%;用硫酸洗涤除去共萃的杂质元素 P、V 和 Si,W 的损失可忽略不计,氨水可以从有机相中反萃出 96.89% 的 W 得到钨酸铵溶液。利用傅里叶红外光谱仪分析了萃取过程,N1923 经 H₂SO₄ 预酸化后转化为伯胺盐(RNH₃⁺),通过阴离子交换萃取了 WO₄²⁻。

关键词:N1923;钨分离;溶剂萃取;废 SCR 催化剂

中图分类号:TF841.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)02-0104-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.02.021

Extraction of tungsten from alkaline leached solution of spent SCR catalyst by primary amine N1923

XIAO Hai-bing, WANG Zheng-hao, CHEN Liang, WENG Ding-song, YIN Ren-tao, LUO Dong-mei*

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610207, China)

Abstract:To recycle spent selective catalytic reduction (SCR) catalysts, the acidified primary amine N1923 is used to extract tungsten (W) from the leaching alkaline solution of spent SCR catalysts roasted with sodium. The optimized extraction conditions are obtained as follows: the pH of the solution is 10, the concentration of N1923 is 10% (v/v), the ratio of aqueous phase to organic phase is 1, the contact time is 4 min and the temperature is 25℃. Under these conditions, the single-stage extraction rate of W is as high as 99.28%. In addition, the extraction rates of P, V and Si are 55.44%, 96.70% and 55.00%, respectively. The co-extracted impurity elements (P, V, Si) are removed by sulfuric acid washing with negligible loss of W, and ammonia can strip 96.89% of W from the organic phase to get ammonium tungstate solution. The extraction process is analyzed by using FT-IR, and the result indicates that N1923 is converted into primary amine salts (RNH₃⁺) after acidification with H₂SO₄, which extracts WO₄²⁻ through anion exchange.

Key words:N1923; tungsten separation; solvent extraction; spent SCR catalyst

钨(W)是一种重要的战略性金属,在很多领域有着应用优势。从资源中回收利用 W 金属尤其重要^[1-2]。选择性催化还原(SCR)脱硝催化剂是火电厂和燃煤电厂使用最多的催化剂。SCR 催化剂处理的氮氧化物烟气中含有各种气体污染物、粉尘、碱金属、碱土金属、重金属等其他有害成分,因此 SCR 脱硝催化剂在运行过程中会出现中毒现象,使用寿命一般为 2.4 万 h 左右^[3]。轻微中毒的催化剂可再生循环使用,再生程序主要包括物理清洗、化学清洗、活性成分的再浸渍和煅烧,一般情况下,脱硝 SCR 废催化剂可再生 3~7 次。但完全失去催化活

性的工业 SCR 催化剂将永久转化为固体废物^[4]。废 SCR 催化剂中含有砷(As)、钛(Ti)、钒(V)和 W 等金属元素,长期堆积会对环境造成严重的破坏,如果能够回收其中的有价金属,不仅可以有效地保护环境,还能带来经济效益^[5-9]。

处理废 SCR 催化剂的方法包括焙烧浸出、直接酸或碱浸出和生物浸出等,其中加入碱性物质(如碳酸钠和氢氧化钠)焙烧-水浸是目前工业上处理 SCR 催化剂应用最广泛的方法^[6-9]。但浸出得到的碱性溶液中不仅含有其他杂质金属离子,而且浸出液中金属元素化学性质相近,因此,分离提纯浸出液

收稿日期:2022-03-30;修回日期:2022-12-07

基金项目:国家自然科学基金面上项目(NSFC51774205)

作者简介:肖海兵(1996-),男,硕士研究生,主要研究方向为矿物绿色加工回收,1103194741@qq.com;罗冬梅(1968-),女,博士,教授,主要研究方向为矿物绿色加工回收,通讯联系人,dmluo@scu.edu.cn。

中金属是目前重要的课题。

提纯溶液中金属 W 的方法有化学沉淀、离子交换树脂、吸附分离和溶剂萃取等方法^[10-13],其中,溶剂萃取法因其操作简单、成本低等特点而被广泛应用。Chen 等^[14]利用叔胺 N235 萃取分离硫磷混酸浸出白钨矿中的 W 和 La,在最佳条件下 W 和 La 的萃取率高达 99%,使用硫酸和氨水可分别反萃出 La 和 W,实现 2 种离子的分离。虽然这种方法回收率很高,但是由于溶液中存在高浓度的硫酸和磷酸,因此需要耗费大量的碱液将溶液的 pH 调节到 2.6。磷酸三丁酯在酸性条件下也能有效的萃取 W^[15-17]。Zeng 等^[18]采用 TBP 和 P507 的协同萃取,在最佳条件下经两段间歇连续萃取,Mo、W 和 Fe 的萃取率分别为 99%、94%和 10%,2 mol/L 的 HCl 可洗去 84% 以上的 Fe,但使用氨水只能反萃出 Mo 和 W 混合物。Chen 等^[19]发现 pH=0 时,在硫酸-磷酸-磷钨酸溶液体系中,W 和 P 聚合形成了磷钨酸($[PW_{12}O_{40}]^{3-}$)阴离子而被 N1923 共同萃取。为了减少 W 和 P 共萃的影响,Yang 等^[20]采用三辛基甲基氯化铵(Aliquat 336)在酸性条件下萃取 99.8% 的磷钨酸阴离子,之后使用 2.5 mol/L 碳酸氢铵,反萃时间 8 min、O/A 为 1、pH 为 9、温度为 60℃,通过 5 次反萃将共萃的 P 完全分离。Igosawa 等^[21]分离 W 和 P 时,首先用沉淀法除去 90% 的 P,再用叔胺(Alamine 336)在 pH 为 1.3 时萃取 W。Hong 等^[22]选择 Aliquat 336 在溶液平衡 pH 为 7.7 时萃取 W,少量共萃的 Mo 可以通过硫酸洗涤除去,但成本问题限制 Aliquat 336 的工业应用。Liao 等^[16]使用酸化伯胺 N1923 在 pH = 7.5、N1923 体积分数为 15%、仲辛醇为体积分数 5%、温度为 20℃、O/A 为 1 的条件下,W 的萃取率高达 97.0%,但此体系 P 也会共萃。

以上研究均是在酸性或者中性溶液中进行的萃取。目前,广泛采用的碱焙烧-浸出处理 SCR 废催化剂得到的是碱性溶液,通常其 pH>12,如果能够在碱性条件下进行萃取分离,则可以减少酸耗。

为此,笔者采用了酸化伯胺 N1923+异辛醇的煤油体系在碱性溶液中对含有 W 1.85 g/L、P 0.31 g/L、Si 0.19 g/L 和 V 0.097 g/L 的废催化剂浸出液进行萃取分离。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验原料废 SCR 催化剂来自某环保科技有限

公司,实验流程如图 1 所示,通过碳酸钠焙烧浸出,焙烧实验条件为:800℃、 $m(\text{Na}_2\text{CO}_3):m(\text{SCR 废催化剂})=1:2$ 、焙烧时间为 2 h。之后用去离子水浸出,浸出条件为:温度 80℃、液固比为 8、浸出时间 2 h,得到 pH 在 12.5 左右的碱性溶液,溶液中主要成分如表 1 所示。纯度 $\geq 93\%$ 的工业级 N1923 伯胺萃取剂,重庆康普化学股份有限公司生产,磺化煤油,成都美斯特能源材料公司生产,N1923 用硫酸(1 mol/L)溶液酸化,5%的仲辛醇加入其中作为相调节剂;硫酸、仲辛醇、氨水和氢氧化钠,均为分析级,成都科隆化学有限公司生产。

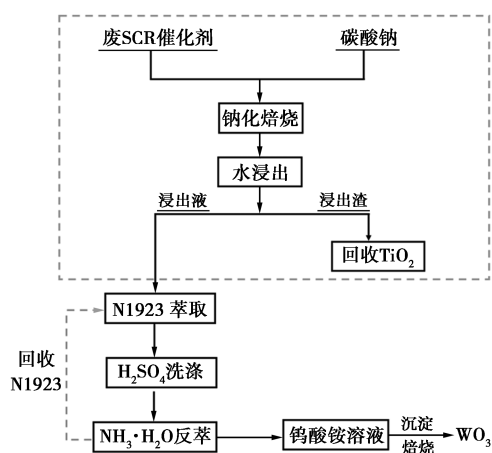


图 1 实验流程图

表 1 溶液中主要化学成分

元素	钨	钒	磷	硅	铝
质量浓度/(g·L ⁻¹)	1.85	0.097	0.31	0.19	0.074

1.2 实验方法

用氢氧化钠或硫酸调节水相在一稳定 pH,将水相和有机相按一定体积量(20 mL)加入到具塞锥形瓶,用塞子将瓶子封闭放入恒温磁力搅拌器中,设置搅拌转速为 400 r/min,改变萃取的温度和两相接触时间等萃取条件进行实验。反应结束后将水相和有机相转移到分液漏斗中,并保持静置分层,分离出下层萃余水相,上层负载有机相用相应的溶剂进行洗涤和反萃,获得相应的洗涤水相和反萃水相,之后将获得水相进行分析。

1.3 表征方法

用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)测定溶液的组成,用物质衡算规则计算负载有机溶液中各种元素的含量,萃取率(E)、洗涤率(W)和反萃率(S)的计算式分别为:

$$E = (V_{or}C_{or}) / (V_{or}C_{or} + V_{aq}C_{aq}) \times 100\% \quad (1)$$

$$S = [V_{aq}'C_{aq}']_{Me} / [V_{or}C_{or}]_{Me} \times 100\% \quad (2)$$

$$W = [V_{waq}C_{waq}]_{Me} / [V_{or}C_{or}]_{Me} \times 100\% \quad (3)$$

式中： V_{or} 、 V_{aq} 、 V_{waq} 和 V_{aq}' 分别对应于有机相、初始水相、洗涤水相以及反萃水相的体积； C_{or} 、 C_{aq} 、 C_{waq} 和 C_{aq}' 分别对应于有机相、初始水相、洗涤水相以及反萃水相中的金属元素浓度；Me 代表金属。

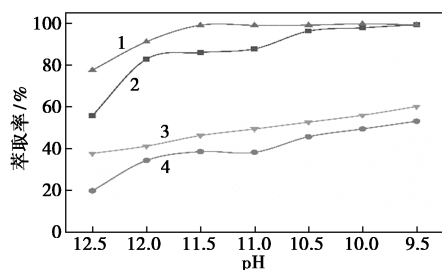
利用 pH 计 (PHSJ-3F 型, 上海雷磁仪器有限公司生产) 调节溶液的 pH; 利用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICAP7400, Thermo Fisher Scientific, USA) 测得水相中金属离子的浓度; 利用傅里叶红外光谱 (Nicolet iS10, Thermo Fisher Scientific, USA) 测得有机相的结构。

2 实验结果和讨论

2.1 萃取参数

2.1.1 平衡 pH 的影响

在有机相为 10% N1923+5% 仲辛醇+85% 磺化煤油、O/A 为 1、时间为 4 min、温度为 25℃ 的实验条件下, 研究了溶液平衡 pH 对 N1923 萃取溶液中金属离子的影响, 结果如图 2 所示。



1—钨的萃取率; 2—钼的萃取率; 3—硅的萃取率; 4—磷的萃取率

图 2 pH 对萃取金属离子的影响

从图 2 可以看出, 随着溶液的 pH 不断降低, 4 种金属 W、P、V、Si 的萃取率都不断增加, 当 pH 由 12.5 降低到 10 时, W 的萃取率由 55.85% 增加到 97.80%, 而 V 的萃取率也由 77.57% 增加到了 99.71%。说明在高 pH 下, 不利于金属离子的萃取, 这是由于溶液中的 OH^- 参与萃取反应, 与 V 和 W 竞争萃取剂。随着溶液 pH 的下降, 溶液中 OH^- 离子的浓度不断地减少, 因此, OH^- 竞争萃取剂的能力不断地减弱。根据 Nekovár 等^[23] 的研究数据, 绘制了 V 和 W 两种金属离子物种质量分数随 pH 变化示意图, 如图 3 所示。从图 3 可以看出, 在 $pH > 9$ 的碱性条件下, W 离子主要以单体离子 (WO_4^{2-}) 的形式存在; 随着 pH 从 12.5 降低到 10, 溶液中 V 离子的存

在形式由 $V_2O_7^{4-}$ 开始聚合为 $HV_2O_7^{3-}$, 在 Igosawa 研究报告中^[21], 在 pH 大于 8 的溶液中, WO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 并不会发生聚合, 因此溶液中 P 以 PO_4^{3-} 形式存在。 $HV_2O_7^{3-}$ 、 $V_2O_7^{4-}$ 、 WO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 之间的电荷密度 (电荷数/离子热化学半径) 排序为: $HV_2O_7^{3-} < V_2O_7^{4-} < WO_4^{2-} < PO_4^{3-}$, 根据最小电荷密度原理, 电荷密度越小, 越有利于萃取^[24-25], 所以, 萃取顺序为 $HV_2O_7^{3-} > V_2O_7^{4-} > WO_4^{2-} > PO_4^{3-}$ 。实验中 N1923 对 V 和 W 离子均有着很高的萃取率。此外, 随着 pH 的降低, P 和 Si 的萃取率也在增加, 在 pH 为 12.5 时, P 和 Si 的萃取率分别为 19.88% 和 37.70%; 当 pH 降低到 9.5 时, P 和 Si 的萃取率分别增加到了 53.13% 和 60.16%。综合考虑, 最佳萃取 pH 为 10。

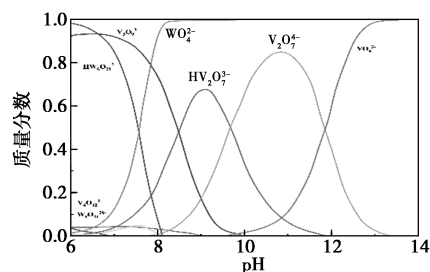
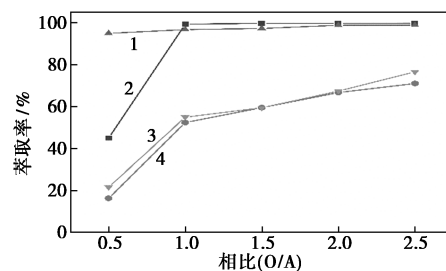


图 3 W(V) 和 V(V) 物种的分布与 pH 的关系

2.1.2 萃取相比的影响

在溶液平衡 pH 为 10、温度为 25℃、时间为 4 min、有机相为 10% N1923+5% 仲辛醇+85% 磺化煤油的条件下, 溶液中金属离子萃取率与相比 (O/A) 的关系如图 4 所示。从图 4 可以看出, 在 O/A = 0.5 时, W、P 和 Si 3 种离子的萃取率都很低, 分别为 45.00%、16.34% 和 21.64%; 当 O/A 增加到 1 时, W 的萃取率快速增加到 99.28%, 而 P 和 Si 的萃取率也分别增加到了 52.44% 和 55.00%; 之后继续增加相比, 2 种金属离子的萃取率也不断增加, 在 O/A = 4 时, P 和 Si 的萃取率增加到 71.03% 和 76.59%。在 O/A 变化过程中, V 的萃取率保持在



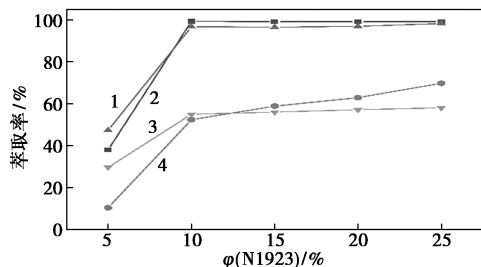
1—钨的萃取率; 2—钼的萃取率; 3—硅的萃取率; 4—磷的萃取率

图 4 相对对溶液中金属萃取率的影响

98%左右,这是由于 V 的浓度较低,在 O/A 变化的过程中,对其影响不大。高相比使得有机相和水相的接触面积变大,合适的相比能够萃取目标金属离子而尽量少萃取杂质离子。在本实验中,过高的相比会导致 P 和 Si 的萃取率增加。因此综合考虑选择最佳 O/A 为 1。

2.1.3 萃取剂体积分数的影响

在溶液平衡 pH 为 10、温度为 25℃、时间为 4 min、O/A 为 1、有机相为 5~25% N1923+5% 仲辛醇+磺化煤油%=100% 的实验条件下,研究了萃取剂 N1923 体积分数对溶液中金属离子萃取效果的影响,结果如图 5 所示。从图 5 可以看出,随着 N1923 的体积分数从 5% 增加到 10% 时,W、P、V 和 Si 的回收率分别由 38.05%、10.54%、47.40% 和 29.76% 上升到 99.28%、52.44%、96.70% 和 55.00%;之后继续增加 N1923 体积分数,W、V 和 Si 的萃取率波动不大,W 和 V 的基本完全被萃取,而 Si 的萃取率稳定在 58% 左右,P 离子随着 N1923 体积分数由 10% 增加到 25%,萃取率增大到了 69.79%。考虑到过高 N1923 体积分数不仅会造成严重的浪费,还会萃取过多的杂质离子,因此综合考虑最佳的 N1923 体积分数为 10%。



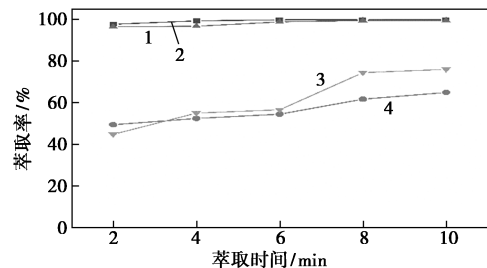
1—钨的萃取率;2—钨的萃取率;3—硅的萃取率;4—磷的萃取率

图 5 N1923 浓度对萃取金属萃取率的影响

2.1.4 萃取接触时间的影响

在溶液平衡 pH 为 10、O/A 为 1、温度为 25℃、有机相为 10% N1923+5% 仲辛醇+85% 磺化煤油的实验条件下,考察了有机相和水相接触时间对萃取的影响,结果如图 6 所示。从图 6 可以看出,N1923 萃取 W 的速度很快,萃取 4 min 时,W 的萃取反应过程基本已经达到平衡,萃取率为 99.28%;继续增加两相反应的接触时间,W 的萃取率波动很小,而 V 在整个萃取时间之内波动范围不大时,2 min 时的萃取率为 96.43%,之后增加到 6 min 后,萃取达到平衡,萃取率为 99.49%。P 和 Si 的萃取率也随着时间的增加不断增加,萃取时间从 2 min 增加到

10 min 时,萃取率分别从 44.42% 和 44.81% 增加到了 64.92% 和 76.03%。萃取过程中在保证目标离子 W 较高萃取率的前提下,要避免杂质的影响,且反应时间越短有利于水相和有机相的分离,提高生产效率,故而萃取时间选择 4 min 为宜。

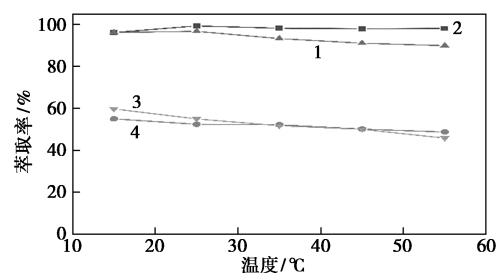


1—钨的萃取率;2—钨的萃取率;3—硅的萃取率;4—磷的萃取率

图 6 N1923 接触时间对金属萃取率的影响

2.1.5 萃取温度的影响

在溶液平衡 pH 为 10、反应时间为 4 min、O/A 为 1、有机相为 10% N1923+5% 仲辛醇+85% 磺化煤油的实验条件下,考察了温度对萃取的影响,结果如图 7 所示。从图 7 可以看出,温度从 15℃ 上升到 25℃,W 的萃取率从 96.18% 提高到 99.28%;继续升高温度,W 的萃取率变化不大,说明温度对 W 的萃取影响很小。而 V、P 和 Si 3 种金属随着温度的升高萃取率下降,说明温度升高对 V、P 和 Si 的萃取有抑制作用,这是由于 V、P 和 Si 的萃取反应是吸热反应。有机相在温度较高时会发生挥发,因此综合考虑萃取反应的温度控制在常温 25℃。



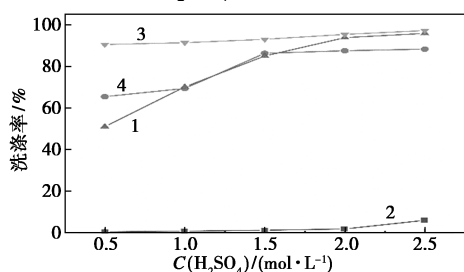
1—钨的萃取率;2—钨的萃取率;3—硅的萃取率;4—磷的萃取率

图 7 温度对金属离子萃取的影响

2.2 负载有机相的洗涤

在单级萃取的最优条件下,高效萃取了溶液中的 W 离子,但是依然有 52.44% 的 P、96.70% 的 V 和 55.00% 的 Si 被共萃,如果直接反萃,那么反萃溶液中的杂质元素会影响 W 溶液的纯度。实验研究发现,硫酸对有机相中的杂质元素的洗涤有很好的选择性。因此分别采用不同摩尔浓度的硫酸溶液,在相比 O/A=1、时间为 10 min、温度为 25℃ 的实验

条件下进行洗涤实验,结果如图 8 所示。从图 8 可以看出,在 H_2SO_4 浓度为 0.5 mol/L 时,Si 的洗涤率为 90.48%,继续增加 H_2SO_4 的浓度,洗涤率提高不大;在 H_2SO_4 浓度为 0.5 mol/L 时,V 和 P 的洗涤率分别为 50.97%和 65.43%,之后增加 H_2SO_4 的浓度到 1.5 mol/L,V 和 P 洗涤率有一个显著的提高,分别达到 84.96%和 86.26%,之后继续增加 H_2SO_4 的浓度,P 的洗涤率变化不大,而 V 的洗涤率继续增加,在 H_2SO_4 浓度到 2.5 mol/L 时,洗涤率为 95.85%。在 H_2SO_4 浓度为 0.5~2 mol/L 时,W 的洗涤率从 0.38%增加到 1.78%,继续升高到 2.5 mol/L 时,W 的洗涤率增加至 5.98%。因此,为了使杂质元素尽可能的洗脱除去,同时保持 W 的低损失率,故选择 1.5 mol/L H_2SO_4 为最佳浓度。



1—钒的萃取率;2—钨的萃取率;3—硅的萃取率;4—磷的萃取率

图 8 H_2SO_4 浓度对金属离子的洗涤分离影响

2.3 负载有机相的反萃

伯胺 N1923 属于弱碱型萃取剂,碱溶液可以很容易地剥离负载有机相中的钨萃取络合物。因此分别配制了不同摩尔浓度的氨水溶液,在相比 O/A = 1、时间为 10 min、温度为 25℃ 的实验条件下进行了 W 的选择性反萃实验,结果如图 9 所示。从图 9 可以看出,在 $NH_3 \cdot H_2O$ 浓度为 0.5 mol/L 时,W 的反萃率为 60.78%;之后增加到 1.5 mol/L 时,反萃率增加到 96.89%。随着氨水的浓度的增加,溶液中的 OH^- 的浓度也增加,促进了 OH^- 和钨萃取络合物的反应分离。继续增加 $NH_3 \cdot H_2O$ 的浓度,W 的反萃率提高不大,因此选择最佳的 $NH_3 \cdot H_2O$ 的浓度为 1.5 mol/L。

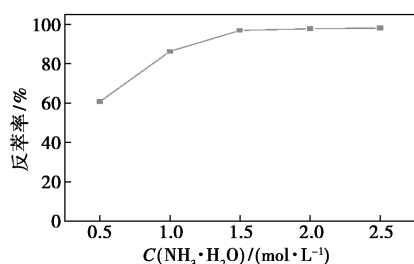
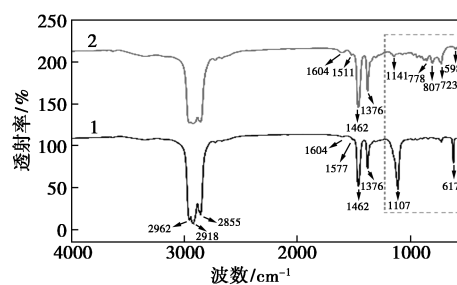


图 9 $NH_3 \cdot H_2O$ 浓度对 W 的反萃分离影响

2.4 红外光谱分析

为了进一步说明 N1923 对 W 的萃取机理,使用 FT-IR 光谱分析了新鲜 N1923 萃取剂、N1923 萃取 W 后有机相的红外光谱,如图 10 所示。从图 10 谱线 1 中可以看出,萃取前的 N1923 有机相的光谱中,2 853、2 918、2 962 cm^{-1} 归结为萃取剂分子中碳链中 $-CH_2-$ 和 $-CH_3$ 基团的振动峰,1 376 cm^{-1} 和 1 462 cm^{-1} 处的峰值对应于 $-CH$ 的对称变形振动和甲基 $-CH$ 的不对称变形振动,被硫酸酸化后的 N1923 出现了 617 cm^{-1} 和 1 107 cm^{-1} 的 SO_4^{2-} 的峰,此外,1 604 cm^{-1} 以及 1 511 cm^{-1} 对应了 RNH_3^+ 的对称变形振动和非对称变形振动,说明 H_2SO_4 酸化 N1923 生成 RNH_3^+ [26]。从图 10 谱线 2 中可以看出,其他波数的峰不变,仅在 500~1 000 cm^{-1} 出现了新的特征峰,其中 778 cm^{-1} 的峰对应的是 W—O 的伸缩振动峰,723 cm^{-1} 和 778 cm^{-1} 则对应 W—O—W 的伸缩振动峰 [27]; 而对应 SO_4^{2-} 的峰 1 141 cm^{-1} 和 598 cm^{-1} 大大减弱并发生了移动,推测是参加了萃取反应所致。因此,萃取过程的机理为:酸化后的 N1923 为阴离子萃取机理,pH = 10 时,W 在溶液中的存在形式为 WO_4^{2-} ,因此伯胺盐中的阴离子 (SO_4^{2-}) 与溶液中的 WO_4^{2-} 发生了置换, WO_4^{2-} 进入有机相,而 SO_4^{2-} 进入萃余水相,这与实验结束后萃余液的 pH 下降到 7.3 相一致。



1—酸化 N1923;2—负载 W 的 N1923

图 10 FT-IR 光谱图

3 结论

提出了一种用酸化伯胺 N1923 从废 SCR 催化剂浸出碱液中萃取分离 W 的方法,研究了萃取因素以及有机相的洗涤和反萃,探索了萃取机理,结论如下:

(1) 酸化伯胺 N1923 在碱性条件下对 W 有较高的萃取率,单级萃取率达到 99.28%。

(2) 硫酸可以作为洗液较好地除去有机相中共萃的杂质元素(P、V、Si)。

(3) 酸化伯胺 N1923 萃取 W 的过程是伯胺盐阴离子(SO_4^{2-})与溶液中的阴离子(WO_4^{2-})发生了置换。

参考文献

- [1] Zeng L, Cheng C Y. A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts [J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 98(1-2): 1-9.
- [2] 张振全, 赵备备, 李兰杰, 等. 废 SCR 脱硝催化剂钒、钨选择性分离研究 [J]. *钢铁钒钛*, 2021, 42(1): 24-31.
- [3] Zhang Q, Wu Y, Yuan H. Recycling strategies of spent $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst: A review [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2020, 161: 104983.
- [4] 曹一波. 燃煤电厂废 SCR 脱硝催化剂的再生及其钨的回收 [D]. 太原: 太原理工大学, 2020.
- [5] Ferella F. A review on management and recycling of spent selective catalytic reduction catalysts [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 246: 118990.
- [6] Wu W, Wang C, Bao W, *et al.* Selective reduction leaching of vanadium and iron by oxalic acid from spent $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst [J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 179: 52-59.
- [7] Choi I, Kim H, Moon G, *et al.* Spent $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst processing for valuable metals by soda roasting-water leaching [J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 175: 292-299.
- [8] Zhang Q, Wu Y, Li L, *et al.* Sustainable approach for spent $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts management: Selective recovery of heavy metal vanadium and production of value-added $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ photocatalysts [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(9): 12502-12510.
- [9] 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.
- [10] Cao C, Zhao Z, Chen X. Selective precipitation of tungstate from molybdate-containing solution using divalent ions [J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 110(1-4): 115-119.
- [11] Fan Y, Wang X, Wang M. Separation and recovery of chromium and vanadium from vanadium-containing chromate solution by ion exchange [J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 136: 31-35.
- [12] Rout P C, Sarangi K. Separation of vanadium using both hollow fiber membrane and solvent extraction technique-A comparative study [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 122: 270-277.
- [13] Nguyen T H, Lee M S. A review on the separation of molybdenum, tungsten, and vanadium from leach liquors of diverse resources by solvent extraction [J]. *Geosystem Engineering*, 2016, 19(5): 247-259.
- [14] Chen X, Chen Q, Guo F, *et al.* Solvent extraction of tungsten and rare earth with tertiary amine N235 from $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ mixed acid leaching liquor of scheelite [J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 196: 105423.
- [15] Liao Y, Zhao Z. Comparison of 2-octanol and tributyl Phosphate in recovery of tungsten from sulfuric-phosphoric acid Leach solution of scheelite [J]. *JOM*, 2018, 70(4): 581-586.
- [16] Liao Y, Zhao Z. Effects of phosphoric acid and ageing time on solvent extraction behavior of phosphotungstic acid [J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 169: 515-519.
- [17] Liu X, Deng L, Chen X, *et al.* Recovery of tungsten from acidic solutions rich in calcium and iron [J]. *Hydrometallurgy*, 2021, 204: 105719.
- [18] Zeng L, Yang T, Yi X, *et al.* Separation of molybdenum and tungsten from iron in hydrochloric-phosphoric acid solutions using solvent extraction with TBP and P507 [J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 198: 105500.
- [19] Chen X, Chen Q, Guo F, *et al.* Extraction behaviors of rare-earths in the mixed sulfur-phosphorus acid leaching solutions of scheelite [J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 175: 326-332.
- [20] Yang Y, Xie B, Wang R, *et al.* Extraction and separation of tungsten from acidic high-phosphorus solution [J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 164: 97-102.
- [21] Igosawa T, Matsumiya M, Sasaki Y. Recovery of tungsten compounds from spent tungstophosphate catalyst using leaching, solvent extraction with phosphonium-based ionic liquids and precipitation [J]. *Hydrometallurgy*, 2022, 208: 105803.
- [22] Nguyen T H, Lee M S. Separation of vanadium and tungsten from sodium molybdate solution by solvent extraction [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(20): 8608-8614.
- [23] Nekovář P, Schrötterová D. Extraction of V(V), Mo(VI) and W(VI) polynuclear species by primene JMT [J]. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland)*, 2000, 79(3): 229-233.
- [24] 孙盼, 黄焜, 刘会洲. 采用酸化伯胺 A-N1923-酒石酸钠体系从强碱性溶液萃取分离钒铬 [J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(7): 1559-1567.
- [25] 于淑秋, 陈家镛. 胺类萃取 Cr, Mo, W, V 等过渡元素规律的研究 [J]. *金属学报*, 1982, 2: 187-200.
- [26] Sun P, Huang K, Wang X, *et al.* Separation of V from alkaline solution containing Cr using acidified primary amine N1923 with the addition of trisodium citrate [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 179: 504-512.
- [27] Vijayalakshmi R, Jayachandran M, Sanjeeviraja C. Structural, electrochromic and FT-IR studies on electrodeposited tungsten trioxide films [J]. *Current Applied Physics*, 2003, 3(2-3): 171-175. ■