

# 废弃 SCR 催化剂氧化酸洗除 As 工艺及机理研究

朱媛霏<sup>1,2</sup>, 李海霞<sup>1</sup>, 田丽艳<sup>1</sup>, 雒敏婷<sup>1</sup>, 杨秀红<sup>1\*</sup>, 张迎春<sup>2</sup>

(1. 中国科学院过程工程研究所公共技术中心, 北京 100019;  
2. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

**摘要:** 砷(As)及其他杂质元素是导致燃煤电厂废弃 SCR 脱硝催化剂失活的主要原因, 借助 Fenton 反应对废弃 SCR 脱硝催化剂中的有害杂质元素 As 及 Fe、Al 进行氧化酸洗脱除, 探究了酸洗液种类、酸浓度、氧化剂浓度、反应温度、反应时间、液固比等因素对杂质浸出率的影响。结果表明, 最佳的杂质浸出条件为: 反应温度为 50℃、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度为 1.5 mol/L、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度为 1.5 mol/L、转速为 500 r/min、反应时间为 240 min、液固比为 20 mL/g, 此时 As、Fe、Al 的浸出率分别为 99.58%、41.80%、39.60%。废弃催化剂杂质元素浸出机理为过氧化氢与被硫酸浸出的 Fe<sup>2+</sup> 形成了芬顿试剂, 将 As<sup>3+</sup> 氧化为 As<sup>5+</sup>, 使其氧化溶出, 提高了 As 元素的脱除效率。

**关键词:** Fenton 反应; 废弃 SCR 催化剂; 除杂

**中图分类号:** X773

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2023)02-0209-06

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.02.039

## Study on process and mechanism of removing arsenic from spent SCR catalysts

ZHU Yuan-fei<sup>1,2</sup>, LI Hai-xia<sup>1</sup>, TIAN Li-yan<sup>1</sup>, LUO Min-ting<sup>1</sup>,  
YANG Xiu-hong<sup>1\*</sup>, ZHANG Ying-chun<sup>2</sup>

(1. Institutional Center for Shared Technologies and Facilities, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100019, China; 2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Arsenic (As) and other impurity elements are the main causes for deactivation of SCR denitrification catalysts used in coal-fired power plants. The impurity elements such as As, Fe and Al in spent SCR catalyst are leached and removed by means of Fenton reaction, and the influences of factors such as the type of acid washing solution, acid concentration, oxidizer concentration, reaction temperature, reaction time, liquid-solid ratio on the leaching rate of impurities are explored. The optimal impurity leaching conditions are determined as follows: 50℃, the concentration of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> is 1.5 mol·L<sup>-1</sup>, the concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is 1.5 mol·L<sup>-1</sup>, the rotating speed is 500 rpm, the reaction lasts for 240 min, and the liquid-solid ratio is 20 mL·g<sup>-1</sup>. Under the optimal conditions, the leaching rates of As, Fe and Al are 99.58%, 41.80% and 39.60%, respectively. The leaching mechanism of impurity elements in spent SCR catalyst is that hydrogen peroxide and Fe<sup>2+</sup> leached by sulfuric acid form Fenton reagent, which oxidizes trivalent As<sup>3+</sup> to pentavalent As<sup>5+</sup>, and hence improves the removal efficiency of As.

**Key words:** Fenton reaction; spent SCR catalyst; removing impurities

我国每年约有 51.8% 的煤炭用于电厂发电。在燃煤电厂的电力生产过程中会产生大量对环境有害的氮氧化物<sup>[1-2]</sup>。选择性脱硝催化还原技术 (Selective Catalytic Reduction, SCR) 因二次污染小、效率高、运行稳定等优势, 成为煤电行业烟气脱硝的主流技术<sup>[3-4]</sup>。

SCR 催化剂作为 SCR 烟气脱硝技术的核心部分, 其催化活性决定了整个脱硝系统的脱硝效率<sup>[5-6]</sup>。

然而, SCR 脱硝系统的烟气中携带有大量的飞灰, 飞灰中的碱(土)金属氧化物和砷等元素易吸附在催化剂表面, 使催化剂出现堵塞、腐蚀、烧结等现象, 最终导致催化剂中毒失活, 通常使用 20 000 h 后更换一次催化剂<sup>[7-8]</sup>, 到 2022 年至少能够产生 52.4 万 m<sup>3</sup> 的废弃的催化剂<sup>[9-10]</sup>, 因此, 对废弃 SCR 脱硝催化剂进行资源化再利用已经迫在眉睫。

废弃 SCR 脱硝催化剂中有毒害作用的杂质元

收稿日期: 2022-09-28; 修回日期: 2022-12-25

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1907501)

作者简介: 朱媛霏(1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向为固废处理, zhuyuanfei0607@163.com; 杨秀红(1970-), 女, 博士, 正高级工程师, 研究方向为固废资源化利用, 通讯联系人, xhyang@icpe.ac.cn。

素含量过高,会阻碍催化剂的资源化利用<sup>[11]</sup>,尤其是以 As 元素为代表的重金属元素,会使催化剂选择性降低,易于将氨气氧化<sup>[12-13]</sup>。当催化剂中 As 元素含量大于  $200 \times 10^{-6}$  时,催化剂的活性将被降低 20%<sup>[14-15]</sup>。因此,As 元素成为了废弃催化剂除杂的主要目标。砷元素的去除方法主要有 2 种,分别为碱法除砷<sup>[16]</sup>和酸法除砷<sup>[17-18]</sup>。Li 等<sup>[16]</sup>对于 NaOH、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 等浸出液对砷元素的去除效果进行了对比,发现氢氧化钠对砷元素的去除效果最好,除砷率达到了 77.9%,但会使废弃催化剂的活性组分流失。Lee 等<sup>[17]</sup>和 Shang 等<sup>[18]</sup>借助硫酸溶液对废弃催化剂中的 As 元素进行了脱除,效果显著,但处理之后的废弃催化剂中砷元素含量仍旧较高,会对载体回收造成影响。

基于此,笔者提出一种以硫酸与过氧化氢为浸出液、芬顿反应为基础的一步去除杂质的氧化酸浸法,对废弃 SCR 脱硝催化剂中的 As、Fe、Al 等元素进行深度去除。并考察了反应时间、反应温度、酸浓度、液固比等工艺条件对脱硝催化剂中固有元素 As、Fe 和 Al 浸出的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料与试剂

实验所用废弃 SCR 催化剂由安徽思凯瑞环保科技有限公司提供,外观呈灰白色的蜂窝状,且部分坍塌为碎片,将其破碎研磨过 200 目筛(75 μm)后进行试验;硫酸(质量分数为 98%)、过氧化氢(质量分数为 30%),无水乙醇均为分析纯。

### 1.2 设备与仪器

主要实验设备与分析仪器包括:KQ-500DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);XGB2 型行星式球磨机(博蕴通仪器科技有限公司);AXIOS max 型 X 射线荧光光谱仪(PANalytical B. V.);Gemini 300 型扫描电子显微镜(德国蔡司);ICPE-9000 型电感耦合等离子体光谱仪(日本岛津);Rigaku SmartLab 型 X 射线衍射仪(日本理学株式会社);Autosorb iQ 型 BET 比表面全自动物理吸附仪(美国康塔仪器公司)。

### 1.3 实验方法

将废弃 SCR 脱硝催化剂吹灰除尘后,用去离子水超声 60 min 后冲洗烘干,利用球磨机对其球磨 2 h 后烘干过筛,获得废弃 SCR 脱硝催化剂粉末原料。向三口烧瓶中加入一定量配置好的酸洗液,将其温度升高至反应温度;量取一定质量的反应原料

并加入到酸洗液中,搅拌并设置固定转速,记录反应时间。反应结束以后,将反应产物吸取至抽滤器,借助真空泵对其进行抽滤,抽滤结束后,分别收集滤饼和滤液,将滤饼用去离子水进行洗涤后重复抽滤操作;准确记录酸洗液和洗涤液的体积,并用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP)对液体中的 As、Fe 和 Al 元素的浓度进行测试,杂质元素去除率计算式为:

$$x_i = [(VC_i)/(m\omega_i)] \times 100\% \quad (1)$$

式中: $x_i$  为元素  $i$  的去除率,%; $V$  为酸洗滤液的体积,mL; $C_i$  为酸洗滤液中杂质元素  $i$  的质量浓度,g/mL; $m$  为加入原料样品的质量,g; $\omega_i$  为原料中杂质元素  $i$  的质量分数,%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 废弃 SCR 催化剂物性分析

利用 X 荧光光谱分析仪(XRF)测得废弃 SCR 脱硝催化剂的化学组成如表 1 所示。

表 1 废弃 SCR 脱硝催化剂化学组成

(质量分数/%)

样品	TiO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
新鲜催化剂	90.23	3.84	1.52	0.65	0.53
废弃催化剂	88.93	4.40	2.37	1.09	0.81
样品	SO <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
新鲜催化剂	0.72	1.82	0.04	0	0.02
废弃催化剂	0.48	0.27	0.23	0.20	0.03

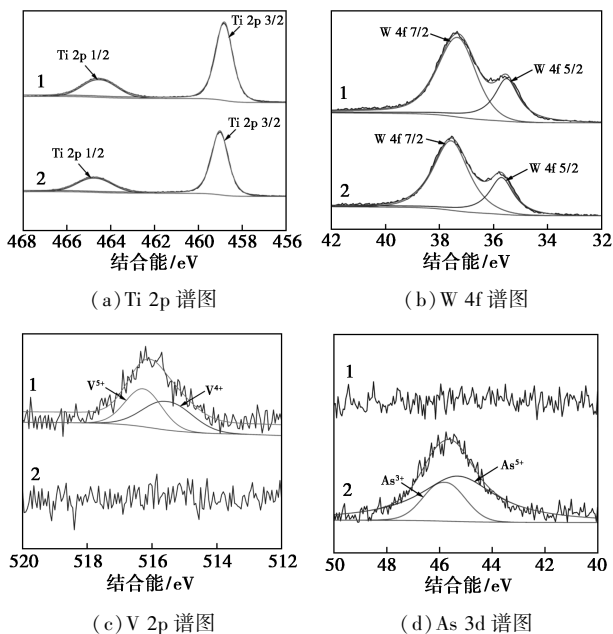
从表 1 中可以看出,相比于新鲜催化剂,废弃催化剂中的 V 元素质量分数显著降低,这是造成废弃催化剂活性降低甚至失活的主要原因之一。另外,废弃催化剂在运行过程中引入了对催化剂有毒害作用的杂质元素 Al、Fe、As 等,尤其是对催化剂活性有严重危害的 As 元素,当其附着于催化剂表面时,会与催化剂表层的酸性位点结合,降低催化剂表层有效的酸性位点数量,使催化剂无法对还原剂进行有效的吸附,是造催化剂中毒失活的主要原因。

将新鲜、废弃 SCR 脱硝的催化剂的比表面积和孔结构进行对比,结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,废弃 SCR 脱硝催化剂的比表面积、孔容和孔径相比于新鲜催化剂均出现不同程度的下降,尤其是比表面积由 60.026 m<sup>2</sup>/g 下降至 35.484 m<sup>2</sup>/g,导致催化剂有效酸性位点数量降低,是催化剂失活的重要原因。

表2 新鲜、废弃SCR脱硝催化剂的比表面积、孔结构

样品	BET/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔容/(m <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔径/nm
新鲜SCR催化剂	60.026	0.274	18.109
废弃SCR催化剂	35.484	0.206	17.742

对废弃SCR脱硝催化剂的表面元素价态进行XPS扫描测试,结果如图1所示。



1—新鲜SCR脱硝催化剂;2—废弃SCR脱硝催化剂

图1 新鲜、废弃SCR脱硝催化剂XPS谱图分析

从图1(a)中可以看出,新鲜、废弃SCR脱硝催化剂的Ti元素的谱图在458.9、464.6 eV的位置上均出现了Ti<sup>4+</sup>的峰,均以二氧化钛的形式存在。从图1(b)中可以看出,在W元素结合能为35.6 eV和37.7 eV处的XPS能谱中新鲜、废弃SCR脱硝催化剂均在相同的位置出现W<sup>6+</sup>的峰,表明废弃催化剂中的钛、钨元素在运行过程中均未出现价态变化<sup>[19]</sup>。

从图1(c)中可以看出,在新鲜催化剂中的V元素的谱图在515.5、516.5 eV位置出现了V<sup>4+</sup>、V<sup>5+</sup>的峰,经过分峰拟合得到两者比例分别为50.32%、49.68%,在V<sup>3+</sup>的峰位上未出现相对的峰,说明新鲜催化剂中的V主要以催化活性较高的V<sup>4+</sup>、V<sup>5+</sup>的形式存在,未出现无催化活性的V<sup>3+</sup><sup>[20]</sup>。从废弃催化剂的XPS谱图中可以看到,由于在催化剂运行中V元素流失严重,质量分数过低,信号较弱,无明显峰值出现,难以进行分析。从图1(d)中可以看出,As元素在新鲜催化剂中信号弱,无明显峰值出现,结合XRF的分析结果可知,新鲜催化剂中几乎没有As元素的存在,在废弃催化剂的XPS谱图中,45.6 eV

和46.3 eV的峰位上有明显的峰出现,分别对应As<sup>5+</sup>和As<sup>3+</sup>,根据分峰拟合推知,废弃催化剂中As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的比例为25.66:74.34。亚砷酸盐由于其高毒性和可转运性,对人类和环境的危害远远大于砷酸盐。因此,将三价砷元素氧化为五价被认为是降低砷毒性、提高砷去除率的有效手段,可采用Fenton反应并利用Fe和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>之间的一系列链式反应催化生成羟基自由基(·OH),以达到深度脱除As元素的目的。

## 2.2 酸洗液种类对杂质元素浸出率的影响

杂质元素浸出实验采用H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>三种酸洗液。将酸洗反应条件设置为:液固比为20 mL/g、转速为500 r/min、反应时间为240 min,探究酸洗液种类对杂质元素的酸洗浸出率随温度的变化规律,结果如图2所示。

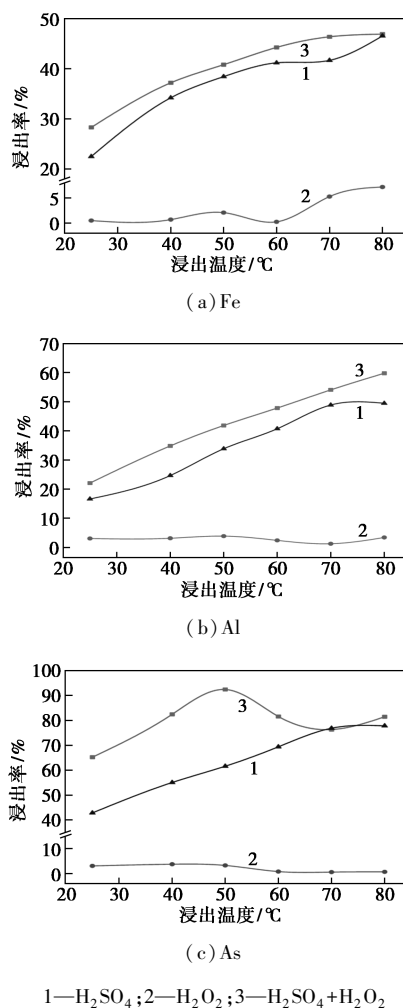


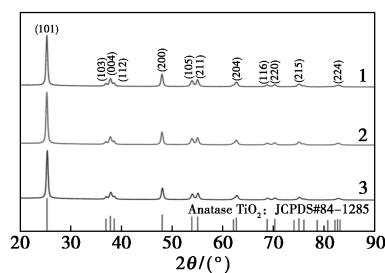
图2 不同酸洗液中浸出温度对杂质元素浸出率影响

由图2(a)、图2(b)可知,在以H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>为酸洗液时,升高温度,Fe、Al元素的酸洗浸出率被显

著提升,当温度从室温提升至 80℃ 时,Fe、Al 元素的浸出率分别由 28.32% 和 22.10% 升高至 59.79% 和 46.89%,说明温度的升高对 Fe、Al 元素的浸出有促进作用;且杂质元素 Fe、Al 的浸出率比仅以  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{H}_2\text{O}_2$  为浸出液时均有明显提升。

从图 2(c) 中可以看出,仅以  $\text{H}_2\text{SO}_4$  为酸洗液时,As 元素的酸洗浸出率随温度的升高而增加;仅以  $\text{H}_2\text{O}_2$  为酸洗浸出液时,As 元素的酸洗浸出率随温度的升高而下降。在以  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  为浸出液时,As 元素的浸出率在温度从室温增加到 50℃ 时由 65.25% 增加到 92.42%,且远高于仅以  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{H}_2\text{O}_2$  为酸洗液时的浸出率,继续增加温度,砷元素的浸出率随着温度升高出现降低的趋势,这是因为随着温度的升高,过氧化氢会发生热分解,从而降低 As 的浸出率,在 70~80℃,以  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  为浸出液时砷元素的浸出率趋于一致,说明此温度下,过氧化氢在高温作用下分解已趋于完全,As 元素在仅以硫酸的作用下浸出。综上可知,最佳的酸洗液种类为  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ ,最佳反应温度为 50℃。

对 3 种酸洗液的酸洗产物进行 XRD 分析,得到 XRD 图谱如图 3 所示。从图 3 中可以看出,酸洗后废弃催化剂的主晶相仍是锐钛矿型的  $\text{TiO}_2$ ,酸洗过程并未对废弃催化剂的晶体结构产生改变,说明此酸洗除杂方法也可应用于废弃催化剂的再生工艺中。



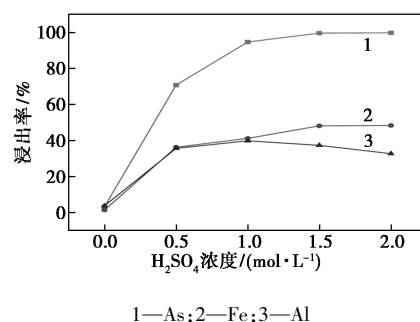
1— $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2— $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 3— $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$

图 3 不同种类酸洗液酸洗产物的 XRD 图谱

### 2.3 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 浓度对杂质元素酸洗浸出率的影响

在反应温度为 50℃、 $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为 2.5 mol/L、液固比为 20 mL/g、转速 500 r/min、浸出反应时间为 240 min 的条件下,探究各杂质元素的酸洗去除率随  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度的变化规律,结果如图 4 所示。

从图 4 中可以看出,随着酸洗液中  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度的增加,As、Fe 元素的浸出率有明显增加,当  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度增加至 1.5 mol/L 时,As、Fe 元素的酸洗浸出率分别提高至为 99.70%、48.14%,随着  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度进



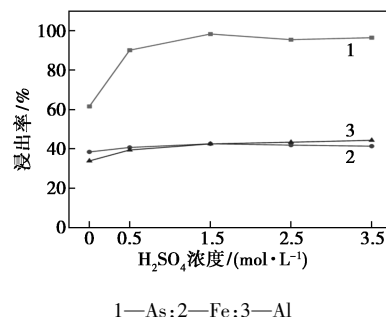
1—As; 2—Fe; 3—Al

图 4  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度对杂质元素 As、Fe、Al 浸出率的影响

一步提高,As、Fe 的酸洗浸出率变化不明显。而当酸洗液中  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度为 1.0 mol/L 时,Al 元素的浸出率为 39.85%,继续提升  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度,其浸出率出现下降的趋势。 $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度升高有利于除 As 过程的进行,但当  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度过高时,Al 元素的浸出率会随之下降,故选择最佳酸洗  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度为 1.5 mol/L。

### 2.4 $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度对杂质元素浸出率的影响

在反应温度为 50℃、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度为 1.5 mol/L、液固比 20 mL/g、转速 500 r/min、浸出反应时间为 240 min 的条件下,探究各杂质元素的酸洗浸出率随  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的变化规律,结果如图 5 所示。

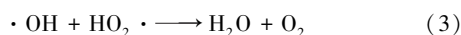
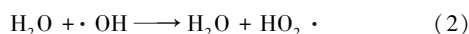


1—As; 2—Fe; 3—Al

图 5  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度对杂质元素 As、Fe、Al 浸出率的影响

由图 5 可知,酸洗液中未加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  时,As、Fe、Al 元素的浸出率分别为 61.61%、43.43%、33.88%,当酸洗液中加入 0.5 mol/L 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  时,As 元素的浸出率迅速增加至 90.15%,继续增加  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度,As 元素浸出率增加趋势放缓,当过  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度增加至 1.5 mol/L 时,As 元素浸出率达 98.34%,此时 Fe、Al 元素的浸出率分别为 43.89%、33.90%,继续增加  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度,As 元素浸出率略有下降,这是因为当反应体系中  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度低于 1.5 mol/L 时,羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )的浓度是控制反应速率的主要因素,提高过氧化氢的浓度能够有效地提升反应体系中 $\cdot\text{OH}$ 的含量,进而促进反应的进行。但当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度高

于 1.5 mol/L 时,会发生如式(2)、式(3)所示的反应,过量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\cdot\text{OH}$  反应生成  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$ ,从而抑制  $\text{As}^{3+}$  的氧化过程,导致 As 元素浸出率稍有下降。综上所述,选择  $\text{H}_2\text{O}_2$  最佳浓度为 1.5 mol/L。



## 2.5 浸出时间对杂质元素浸出率的影响

在反应温度为 50℃、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度为 1.5 mol/L、 $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为 1.5 mol/L、液固比为 20 mL/g、转速为 500 r/min,探究各杂质元素的酸洗浸出率随酸洗时间的变化规律,结果如图 6 所示。

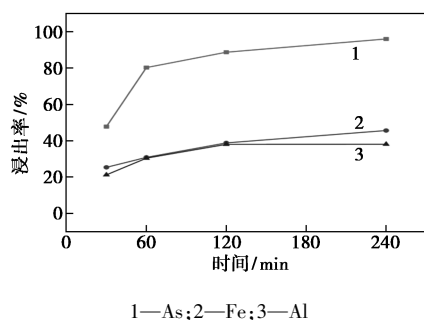


图 6 反应时间对杂质元素 As、Fe、Al 浸出率的影响

由图 6 可知,从反应开始的 0~30 min 内,As、Fe、Al 的浸出率快速增加至 47.75%、25.33%、21.21%。增加反应时间,Fe 元素被匀速缓慢浸出;反应时间为 30~120 min 之间时,Al 元素的浸出率随着反应时间延长缓慢增加,反应时间进一步延长,铝元素浸出率不再增加;As 元素的浸出率在反应时间为 60 min 时达到了 80.26%,继续增加反应时间,砷元素浸出率增长速度放缓,反应时间延长至 240 min 时,砷元素的浸出率达到了 95.98%,浸出反应趋于完全。砷元素浸出反应初期速率较快的原因是,在反应之初酸洗液中加入的过氧化氢引发了芬顿反应,使 As 元素快速浸出,随着反应时间增加,过氧化氢被大量分解消耗,砷元素的氧化去除速率随之下降。为了使反应趋于平衡,选取最佳反应时间为 240 min。

## 2.6 液固比对杂质元素浸出率的影响

在反应温度为 50℃、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度为 1.5 mol/L、 $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为 1.5 mol/L、转速为 500 r/min、浸出反应时间为 240 min 的条件下,探究各杂质元素的酸洗浸出率随液固比的变化规律,结果如图 7 所示。

从图 7 可知,在液固比为 5 mL/g 时,As、Fe、Al 元素的浸出率分别为 50.03%、30.06%、40.73%,提升液固比,As、Fe、Al 元素的酸洗浸出率明显升高,

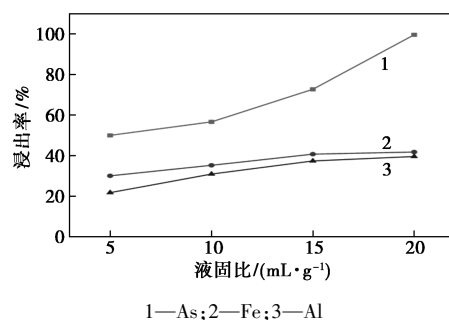


图 7 液固比对杂质元素 As、Fe、Al 浸出率的影响

当液固比为 20 mL/g 时,As、Fe、Al 元素的浸出率分别提升至 99.58%、41.80%、39.60%,砷元素趋于进出完全。综上所述,选择酸洗反应的最佳液固比为 20 mL/g。

综上所述,废弃脱硝 SCR 催化剂除杂最佳的氧化酸浸条件为: $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度为 1.5 mol/L、 $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为 1.5 mol/L、酸洗温度为 50℃、液固比为 20 mL/g、反应时间为 4 h。

## 2.7 酸浸机理分析

### 2.7.1 酸浸后钛钨载体化学组成分析

利用 XRF 对废弃 SCR 催化剂、酸洗后钛钨载体化学组成进行分析,结果如表 3 所示。

表 3 废弃 SCR 催化剂、酸洗后钛钨载体化学组成 (质量分数/%)

成分	TiO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
废弃催化剂	88.93	4.40	2.37	1.09	0.81
酸洗后钛钨载体	89.15	4.38	3.40	0.76	0.39
成分	K <sub>2</sub> O	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
废弃催化剂	0.032	0.20	0.27	0.23	
酸洗后钛钨载体	0.020	0.00	0.09	0.09	

与废弃催化剂相比,经过氧化酸洗处理后的钛钨载体中钛钨元素质量分数无明显变化,杂质元素质量分数明显降低,尤其是砷元素,几近完全除去,Fe、Al 等杂质元素也得到了有效去除。

### 2.7.2 酸浸后钛钨载体比表面积分析

对废弃 SCR 催化剂、酸洗后钛钨载体进行 BET 分析,得到其比表面积、孔容和孔径相关数据如表 4 所示。

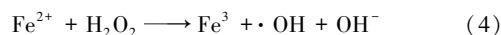
表 4 废弃 SCR 催化剂、酸洗后钛钨载体比表面积和孔结构

样品	BET/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔容/(m <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔径/nm
废弃 SCR 催化剂	35.484	0.206	17.461
酸洗后钛钨载体	38.307	0.206	17.742

从表 3、表 4 中可以看出,经过氧化酸洗除杂过程,酸洗后钛钨载体的比表面积、孔容和孔径较废弃 SCR 催化剂均略有增加,但远远达不到催化剂使用要求,所以必须对酸洗后钛钨载体进行进一步处理。

### 2.7.3 氧化酸浸除砷机理分析

酸洗除杂过程中发生芬顿反应将杂质元素氧化浸出的机理为:废弃 SCR 脱硝催化剂中的 FeO 溶于稀硫酸产生  $\text{Fe}^{2+}$ ,过氧化氢与  $\text{Fe}^{2+}$  反应生成  $\text{Fe}^{3+}$ ,与此同时生成了  $\text{OH}^-$  和羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ),反应过程推测如下:



在芬顿反应中,正是由于羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 的存在,使得芬顿试剂拥有强大的氧化能力,在  $\text{pH}=4$  的溶液中,羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 的氧化电势可达 2.73 eV,其氧化能力仅次于氟,可将不易溶的  $\text{As}^{3+}$  氧化为  $\text{As}^{5+}$ ,使其氧化溶出,提高了 As 元素的浸出效率。

## 3 结论

针对废弃催化剂中的 As、Fe、Al 等杂质元素,采用硫酸与过氧化氢为浸出液,以芬顿反应为浸出基础的一步去除杂质的氧化酸洗法,实现了对废弃 SCR 脱硝催化剂中的 As、Fe、Al 等元素的去除,简化了工艺流程。得到的主要结论如下:

(1) 废弃 SCR 脱硝催化剂与未服役催化剂相比,比表面积大幅度下降,并且吸附了较多的杂质元素 As、Fe 和 Al 等,尤其是 As 元素,会降低催化剂表层有效的酸性位点数量,是造成催化剂失活的主要原因。

(2) 氧化酸浸法的最佳反应条件为:反应温度为  $50^\circ\text{C}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度均为 1.5 mol/L、转速为 500 r/min、反应时间为 240 min、液固比为 20 mL/g。此时 As、Fe、Al 的浸出率分别为 99.58%、41.80%、39.60%。

(3) 废弃 SCR 脱硝催化剂酸洗除杂过程中,杂质元素浸出机理主要是基于芬顿反应进行,在酸洗过程中,过氧化氢与被硫酸浸出的  $\text{Fe}^{2+}$  形成了芬顿试剂,可将不易溶的  $\text{As}^{3+}$  氧化为  $\text{As}^{5+}$ ,使其氧化溶出,提高了 As 元素的浸出效率。

### 参考文献

[1] 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,2018,15(2):45-51.  
[2] 熊蔚立,黄伟,张国斌.火电厂氮氧化物( $\text{NO}_x$ )的危害和防治

[J].湖南电力,2002,(1):61-62.

- [3] Liang Z, Ma X, Hai L, *et al.* The energy consumption and environmental impacts of SCR technology in China[J]. Applied Energy, 2011, 88(4): 1120-1129.  
[4] Hu Y, Griffiths K, Norton P R. Surface science studies of selective catalytic reduction of  $\text{NO}$ : Progress in the last ten years[J]. Surface Science, 2009, 603(10-12): 1740-1750.  
[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.  
[6] Lietti L, Nova I, Forzatti P. Selective catalytic reduction (SCR) of  $\text{NO}$  by  $\text{NH}_3$  over  $\text{TiO}_2$ -supported  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{MoO}_3$  catalysts[J]. Topics in Catalysis, 2000, 11-12(1-4): 111-122.  
[7] 张立,陈崇明,王平.SCR 脱硝催化剂的再生与回收[J].电站辅机,2012,33(3):27-30.  
[8] Strege J R, Zygarlicke C J, Folkedahl B C, *et al.* SCR deactivation in a full-scale cofired utility boiler[J]. Fuel, 2008, 87(7): 1341-1347.  
[9] 李俊峰,张兵兵,李翼然.基于钒钛基 SCR 法废脱硝催化剂的回收利用[J].广州化工,2014,42(24):130-132.  
[10] 马光路.脱硝废弃催化剂金属氧化物回收方法及其经济效益估算[J].化工管理,2015(31):159-160.  
[11] 张涛,肖雨亭,白伟,等.失活脱硝催化剂再生和回收研究进展[J].电力科技与环保,2015,(5):20-22.  
[12] Yue P, Li J, Si W, *et al.* Deactivation and regeneration of a commercial SCR catalyst: Comparison with alkali metals and arsenic[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2015, 168: 195-202.  
[13] Peng Y, Li J H, Si W Z, *et al.* Deactivation and regeneration of a commercial SCR catalyst: Comparison with alkali metals and arsenic[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2015, 168: 195-202.  
[14] Sun K Q, Zhong Q. Study on arsenic poisoning of SCR catalyst[J]. China Environmental Protection Industry, 2008, (1): 40-42.  
[15] Chai L Y, Shi M Q, Liang Y J, *et al.* Behavior, distribution and environmental influence of arsenic in a typical lead smelter[J]. Journal of Central South University, 2015, 22(4): 1276-1286.  
[16] Li X, Li J, Yue P, *et al.* Regeneration of commercial SCR catalysts: Probing the existing forms of arsenic oxide[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(16): 9971-9978.  
[17] Lee J B, Kim S K, Dong W K, *et al.* Effect of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration in washing solution on regeneration of commercial selective catalytic reduction catalyst[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2012, 29(2): 270-276.  
[18] Shang X S, Hu G R, He C, *et al.* Regeneration of full-scale commercial honeycomb monolith catalyst ( $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3$ / $\text{TiO}_2$ ) used in coal-fired power plant[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012, 18(1): 513-519.  
[19] 武文粉,包炜军,李会泉,等. $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3$ / $\text{TiO}_2$  烟气脱硝催化剂失活前后元素的赋存特征[J].过程工程学报,2016,16(5):794-801.  
[20] Wu W F, Wang C Y, Bao W J, *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. ■