



几种酸在废弃脱硝催化剂中提钒效果的比较

李力成¹, 王 磊¹, 赵学娟², 钱 祺¹, 宋珊珊¹, 李小保¹

(1. 南京林业大学 化学工程学院, 南京 210037;

2. 南京工程学院 材料工程学院, 南京 211167)

摘 要: 对比盐酸、硫酸、硝酸和草酸等几种常规酸对废弃脱硝催化剂活性组分五氧化二钒(V_2O_5)的提取效果, 并考察酸的种类、浓度以及提钒温度对提钒效果的影响。结果表明: 盐酸的提钒效果最佳, 可将 V_2O_5 含量降至 0.191%(质量分数), 几种酸的提钒效果由大到小的顺序依次为盐酸、草酸、硫酸、硝酸。其次, 硫酸的浓度对其提钒量影响最大, 浓硫酸的效果是稀硫酸的 2.8 倍; 而处理温度则对草酸的提钒效果影响最为显著, 室温下草酸较高温少提取 58.4%的 V_2O_5 。Uv-vis 结果显示: V_2O_5 经盐酸、硫酸以及草酸提取后, 在浸渍液中出现 $(VO)^{2+}$ 的低价钒离子, 这有利于提升酸的提钒效果。此外, 酸处理对样品的比表面积影响较为显著, 经浓草酸处理比表面积可恢复至 $60.8 \text{ m}^2/\text{g}$, 相比原有废弃催化剂的提升 39.6%。

关键词: 脱硝催化剂; 酸; 提钒; $(VO)^{2+}$

中图分类号: TQ09

文献标志码: A

截止到 2015 年, 全国火电装机容量已达到 13.6 亿 kW·h。而目前火电机组广泛使用的脱硝技术为选择性催化还原技术(Selective catalytic reduction, SCR), SCR 系统中最关键的部件为催化剂, 成本通常占脱硝装置总投资的 30%~50%, 一般电厂运行 3 年左右即需要更换新鲜脱硝催化剂^[1]。按照蜂窝式 SCR 催化剂“2+1”的安装使用模式, 从 2014 年开始将产生 $1.2 \times 10^4 \text{ t/a}$ SCR 废催化剂, 至 2018 年预计将达到 $3.8 \times 10^4 \text{ t/a}$, 其中包含约 91%的 TiO_2 、1% V_2O_5 、8% WO_3 或 MoO_3 。2014 年 8 月环境保护部印发的《废烟气脱硝催化剂危险废物经营许可证审查指南》^[2]明确将废烟气 SCR 催化剂列为危险废物, 必须进行无害化处理。由于催化剂中活性组分 V_2O_5 是一类剧毒金属氧化物, 故降低 V_2O_5 的含量成为 SCR 催化剂无害化处理的关键^[3]。

目前, 国内各大科研院所已开展大量关于废弃脱硝催化剂中 V_2O_5 回收的研究工作。大部分工作选择向催化剂体系中引入碱土金属, 通过高温焙烧使碱土金属与氧化钒生成可溶性盐, 再进一步溶解实现提钒。常用的碱土金属有 Na_2CO_3 、 $NaOH$ 和 $CaCO_3$ 等^[4-6], 也有研究者选用 KOH 亚熔盐来提钒^[7]。然而 SCR 反

应是典型的酸催化反应, 引入碱土金属易使 SCR 催化剂中毒失活^[8], 且通过碱法回收后的氧化钒也难以重新作为催化剂的载体。相比之下, 用酸液浸渍催化剂提钒的工艺无需考虑上述问题, 但目前针对酸法处理废弃 SCR 催化剂的研究报道较少。

因此, 本文作者对比了盐酸、硫酸、硝酸和草酸($H_2C_2O_4$)等几种常用酸对废弃脱硝催化剂中 V_2O_5 的提取效果, 初步考察了这几种酸的浓度、处理温度对提钒的影响, 通过 XRD、BET、FESEM 等结构表征手段考察酸处理对样品晶相结构和孔结构的影响, 借助 XRF、Uv-vis 和 FT-IR 等仪器对比分析几种酸的钒提取效果。

1 实验

1.1 实验原料

实验主要原料为某电厂废弃 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 脱硝催化剂(比表面积约为 $43.6 \text{ m}^2/\text{g}$, 锐钛矿), 盐酸(南京化学试剂有限公司生产, 38%, 分析纯), 硫酸(南京化学试剂有限公司生产, 98%, 分析纯), 硝酸(永华化学

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21406118, 91434109, 91334202); 南京工程学院引进人才科研启动基金项目(YKJ201310); 青年基金重点项目(OKJA201401); 江苏高校优势学科建设工程资助项目

收稿日期: 2015-12-04; **修订日期:** 2016-04-05

通信作者: 李力成, 讲师, 博士; 电话: 13655160109; E-mail: llc0024@yahoo.com

科技有限公司生产, 68%, 分析纯), 草酸(上海凌峰化学试剂有限公司生产, 99.5%, 分析纯)。

1.2 钒回收过程

采用盐酸、硫酸、草酸和硝酸对催化剂进行浸渍处理。首先将废弃脱硝催化剂破碎处理, 得到废弃催化剂粉末样品(250~425 μm)。取 2 g 样品在室温下与 50 mL 酸液混合, 其中草酸按室温下饱和浓度配制。搅拌 12 h 后通过离心除去酸液, 洗至中性后烘干得提钒后样品。

将上述浓酸按体积比 1:20 进行稀释, 稀释后的酸液同样用来浸渍粉末样品, 反应 12 h 后离心除去酸液, 洗涤干燥得稀酸处理的样品。

对于在高温下的 V_2O_5 提取实验, 将待测试样和不同浓度的酸液混合, 80 $^{\circ}\text{C}$ 时在均相反应器中高温溶解 12 h, 后冷却得到提钒回收液。再经一系列洗涤干燥得高温提钒后的样品。

1.3 样品表征

催化剂样品的表征方式如下: 采用德国 Bruker 公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)检测催化剂的晶体结构, 检测电流为 30 mA, 电压 40 kV, 扫描范围 $5^{\circ}\sim 60^{\circ}$, 扫描步长 $0.05 (^{\circ})/\text{step}$, 扫描速率 $0.2 \text{ s}/\text{step}$; 样品的比表面积、孔分布和孔容采用美国 Micromeritics 公司生产的 TristarII 3020M 比表面孔隙吸附测定仪分析, 温度 77 K, 通过 BET 方程和 BJH 模型计算得到样品的比表面积、孔容和孔径等数据; 采用美国 Thermo Electron 公司生产的 Nicolet-360 型 FTIR 光谱仪测试催化剂的傅立叶变换红外光谱(FT-IR), KBr 压片, 分辨率 0.9 cm^{-1} ; 利用日本株式会社 JSM-7600F 型场发射扫描电子显微镜对催化剂的微观形貌进行观察, 分析催化剂酸处理前后表面物理性质的差异; 利用瑞士 ARL 公司生产的 ADVANTXP 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)分析测定催化剂样品中钒的含量; 紫外-可见光谱分析则使用 UNICO 公司生产的 UV-28 型紫外可见分光光度计, 扫描范围 200~1100 nm, 扫描精度 1 nm。

2 结果与讨论

2.1 酸处理对样品结构的影响

通过 XRD 考察酸处理对样品晶相结构的影响, 分析结果如图 1 所示。经过不同酸处理的样品和废弃脱硝催化剂原样均在 $2\theta=25.26^{\circ}$ 附近出现一个强衍射

峰, 该峰对应于 TiO_2 的(101)晶面; 同时, 在较高角度 37.94° 、 48.14° 、 53.98° 和 55.06° 处均产生衍射峰, 峰位与标准 PDF 卡(JCPDS 21-1272)一致, 皆归因于锐钛矿型 TiO_2 的特征衍射峰^[9]。另外, 从谱图上未观察到 V_2O_5 和 WO_3 两种物质的特征峰, 表明 V_2O_5 和 WO_3 在催化剂上分散性良好, 酸处理对二者的分散度影响不大^[10]。所有样品的 XRD 谱也未出现金红石型 TiO_2 的特征衍射峰, 表明样品中的 TiO_2 在提钒过程中未发生从锐钛矿晶型向金红石晶型的转变, 经不同酸液处理后, 仍然能够保持良好的锐钛矿晶型。

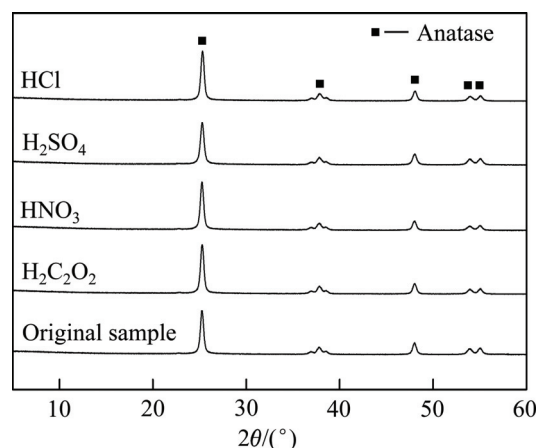


图 1 废弃脱硝催化剂及经过不同酸处理后样品的 XRD 谱
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of different samples

通过 Scherrer 公式进一步分析各样品的晶粒尺寸^[11], 结果如表 1 所列。废弃脱硝催化剂的晶粒尺寸为 19.9 nm, 经盐酸、草酸和硝酸处理后, 样品的 TiO_2 晶粒尺寸均维持在 $(19.0\pm 0.2) \text{ nm}$ 左右。而在高温条件下经浓硫酸处理的催化剂, TiO_2 晶粒尺寸略有减小, 为 17.4 nm, 这可能与部分 TiO_2 被浓硫酸溶解有关^[12]。所以, 比较样品的晶型以及晶粒尺寸等参数也不难发现酸处理对废弃脱硝催化剂的晶相结构影响较小。

比表面积、孔容以及孔径也是影响 SCR 催化剂活性的重要指标^[13], 图 2 和 3 所示分别为提钒后样品的氮气吸附-脱附等温曲线和孔径分布图。从图中可以看出, 5 组样品的吸脱附曲线均为 V 型, 滞后环的起始压力 p/p_0 在 0.8~0.9 之间, 此外在孔径分布图中最可几孔径为 19.8 nm, 故推测样品中大部分孔道为介孔, 且分布较为均一; 滞后环为 H4 型, 可推断无论是废弃催化剂还是酸浸渍后的样品均包含因层状结构而产生的狭缝孔^[14]。孔道结构方面, 样品经不同酸液处理后的吸脱附曲线基本一致, 证明几组样品的孔结构比较类似, 也可说明酸处理过程不会改变样品孔道的整体结构。

此外，由孔径分布图可以发现，酸处理后样品中 10 nm 以上孔道的比例不会改变，2 nm 以下微孔数量会部分增加，其中硫酸浸渍后样品的微孔恢复程度最为显著。从孔径分布还可看出，5 组样品的孔道总数较为接近，由吸脱附曲线也可得出类似结论。

由表 1 进一步定量分析不同酸以及不同处理条件对样品结构的影响。发现与废弃脱硝催化剂相比，酸处理后样品的比表面积均明显提升：其中经盐酸、硫酸和草酸 3 种酸处理后其表面积均达到 50 m²/g 以上，

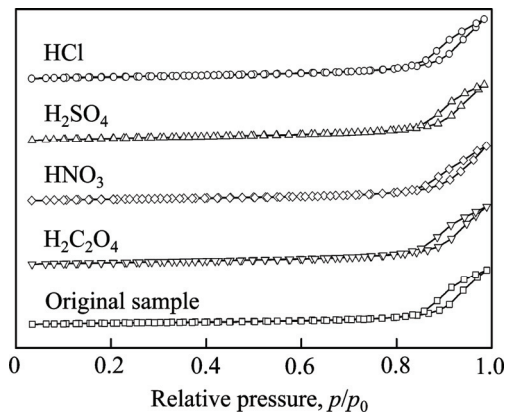


图 2 不同样品酸处理后的氮气吸附-脱附等温曲线
Fig. 2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of different samples

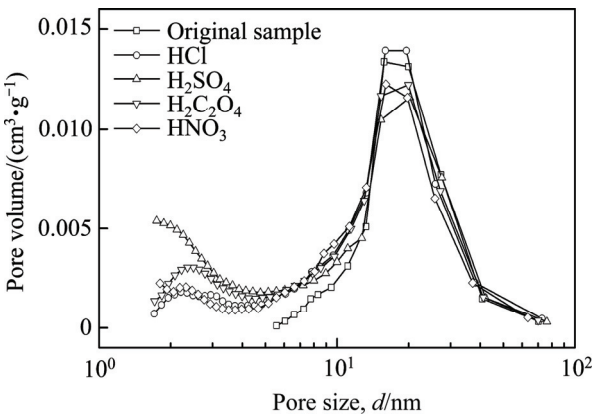


图 3 废弃催化剂与酸处理后的样品孔径分布曲线
Fig. 3 Pore size distribution of different samples

高于原来废弃 SCR 催化剂的 43.6 m²/g^[15]。并且，在高温条件下经浓草酸浸渍后的样品比表面积可达 60.8 m²/g，相比废弃催化剂提升 39.5%，比表面积的增加也有利于其后续的再次回收利用^[16]。此外，酸处理对样品的孔容和孔径也均有改善，样品的孔容经盐酸浸渍后由 0.23 m³/g 扩大至 0.25 m³/g。所有样品比表面积的提升除了因为活性物质—V₂O₅ 等发生溶解外，也可能与孔道中沉积的化合物发生溶解有关，包括易使 SCR 催化剂中毒的 NH₄HSO₄^[17]。有研究发现^[18]，脱硝过程中产生的 NH₄HSO₄ 固体使催化剂失活的同时

表 1 废弃脱硝催化剂和经不同酸处理的脱硝催化剂样品的结构信息

Table 1 Structure data of waste deNO _x catalyst and samples with different acid treatments						
Acid	Acid concentration	Treat temperature	Crystal particle size/nm	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Total pore volume/(m ³ ·g ⁻¹)	Average pore diameter/nm
HCl	Diluted	RT	18.8	43.4	0.22	20.5
		HT	19.0	48.0	0.24	19.2
	Strong	RT	19.1	52.9	0.25	16.9
		HT	18.4	47.4	0.27	21.3
H ₂ SO ₄	Diluted	RT	18.8	34.6	0.19	21.9
		HT	19.1	54.4	0.24	18.4
	Strong	RT	18.9	53.3	0.23	14.9
		HT	17.4	55.5	0.38	28.6
HNO ₃	Diluted	RT	19.0	50.2	0.23	17.1
		HT	19.2	59.2	0.30	17.3
	Strong	RT	19.4	47.0	0.23	19.7
		HT	18.9	59.2	0.29	16.4
H ₂ C ₂ O ₄	Diluted	RT	19.1	49.2	0.21	16.1
		HT	18.8	56.6	0.25	16.0
	Saturated	RT	18.9	53.5	0.24	16.0
		HT	19.0	60.8	0.25	14.9

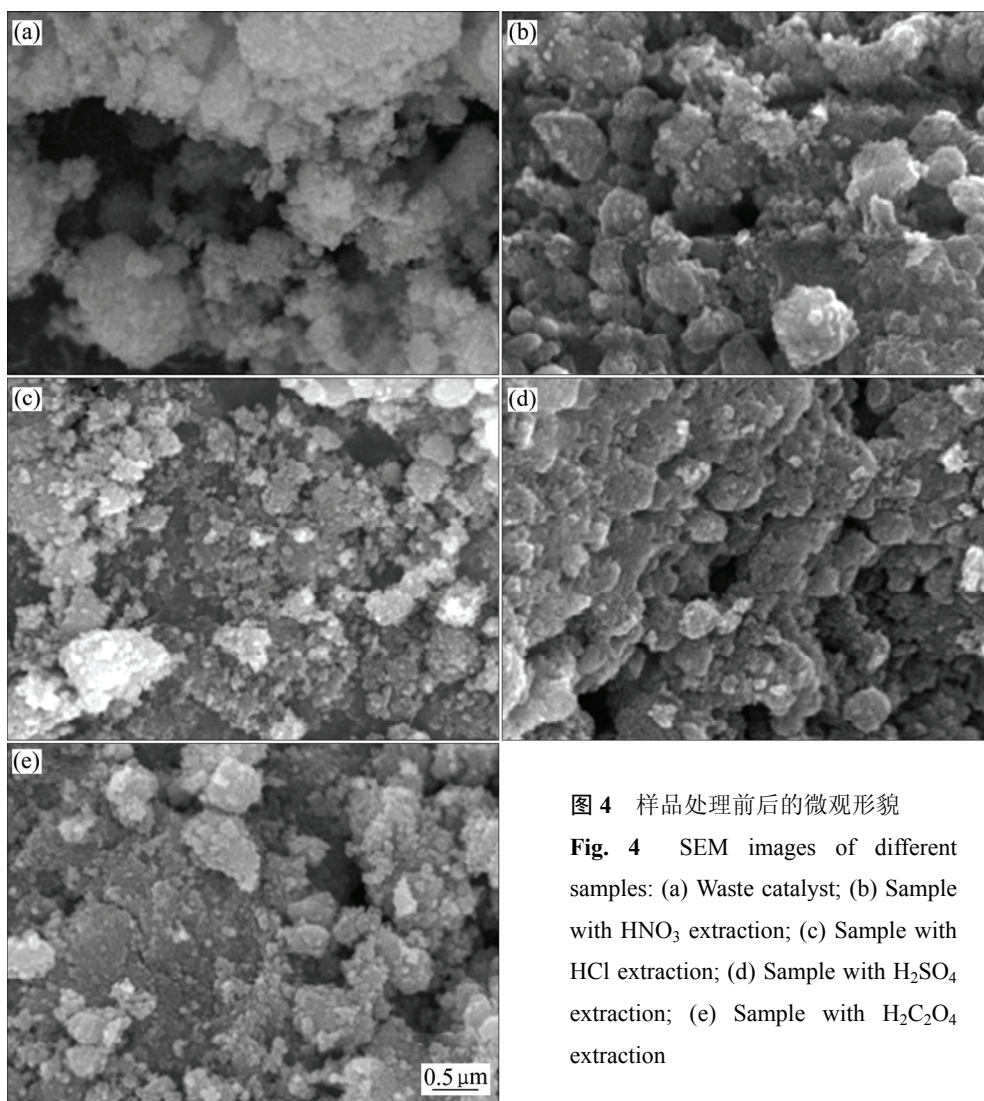


图 4 样品处理前后的微观形貌

Fig. 4 SEM images of different samples: (a) Waste catalyst; (b) Sample with HNO_3 extraction; (c) Sample with HCl extraction; (d) Sample with H_2SO_4 extraction; (e) Sample with $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ extraction

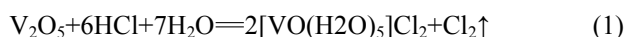
时也会引起催化剂堵孔。而酸液尤其是高浓度的盐酸和硫酸, 则可以使堵孔的铵盐发生溶解; 同时, 样品内部微孔中较难溶解的铵盐经高温浓酸处理后可能会加速溶解, 样品的比表面积也会随之增加。此外, 脱硝催化剂在运行过程中还会受到 CaSO_4 、 $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 、 CaCO_3 以及飞灰等影响, 而这些物质在酸中发生溶解也可能是比表面积增加的原因^[19-20]。

进一步比较样品的微观形貌, 如图 4(a)所示, 废弃催化剂的表面粒子结合较为紧密, 难以观察到颗粒间的缝隙。可能是由于催化剂在使用过程中, 熔融的 NH_4HSO_4 等物质附着在催化剂表面, 造成催化剂大部分孔道堵塞, 因而钒氧化物无法发挥其催化活性。而经酸处理后的样品颗粒分散性增加(见图 4(b)~(e)), 与 BET 结果类似, 说明酸处理可去除样品中大部分的可溶性盐, 使样品的孔道恢复。

2.2 酸种类对提钒效果的影响

提钒的关键是提高钒化合物在酸液中的溶解度, 故对酸的种类、酸的浓度以及浸渍温度这三种因素对提钒效果的影响进行分析讨论。

废弃催化剂在高温下经浓酸浸渍后其 V_2O_5 含量显著降低, 结果如图 5 所示。对比发现经盐酸处理的样品中 V_2O_5 含量最低, 仅为 0.191%(质量分数), 浓盐酸可除去样品中约 72.9%的 V_2O_5 。盐酸提钒的方程式如下:



硫酸的提钒量与盐酸相比略为降低, 约为 64.4%。草酸具有一定的还原性, 样品中近 67.3%的 V_2O_5 被提取。草酸提钒的方程式可以表示为



而硝酸的提钒量仅为 34.9%, 钒提取效果最差。

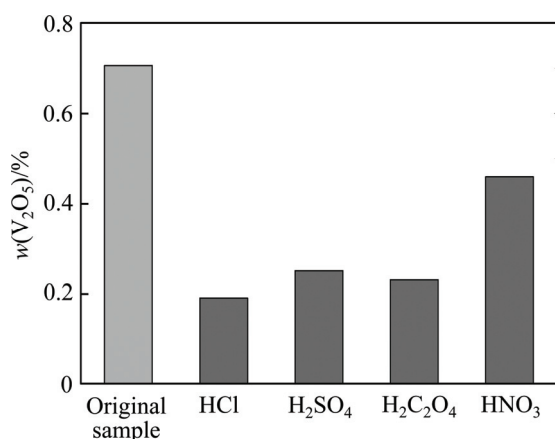


图5 不同酸种类提钒效果的比较

Fig. 5 Comparison in vanadium extraction performance of different acids

2.3 酸浓度对提钒效果的影响

上述结果为高温浓酸条件下获得的实验结果,继续考察低浓度酸的钒提取情况,各种酸稀释后的提钒效果如图6所示。稀释后的盐酸提钒量较浓盐酸显著下降,稀盐酸的提钒量为19.3%,提钒效率仅为浓盐酸的33.3%。而稀硫酸的提钒量较稀盐酸更低,仅为13.7%,提取效率为浓硫酸的26%。有研究指出,在稀硫酸的浸渍下,V₂O₅可能部分生成难溶的(VO)₂SO₄,因而提钒量下降明显^[21]。稀、浓硫酸的反应式如下:



相比之下,浓度对草酸的提钒效果影响不大。草

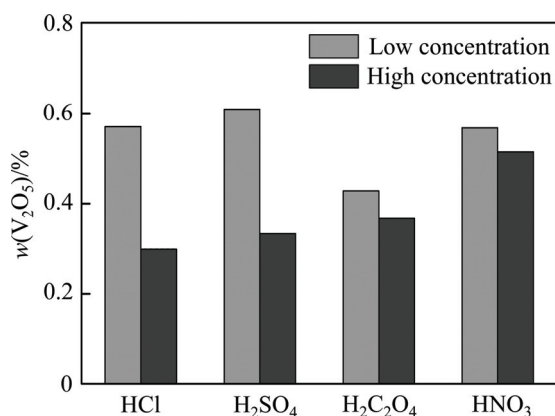


图6 酸浓度对钒提取效果的影响

Fig. 6 Effect of acid concentration on vanadium extraction performance

酸稀释后拥有最佳的提钒效果,可提取样品中57.2%的V₂O₅,提钒量为浓草酸的82%,显著优于其他几种稀酸的提钒效果。此外,经稀释后的稀硝酸的提钒量仅次于草酸,可提取19.7%的钒氧化物。硝酸的浓度对其沉钒效果影响同样较小,但无论是浓硝酸或稀硝酸,其对V₂O₅的提取量均低于草酸的。

2.4 回收温度对提钒效果的影响

最后,考察回收温度对V₂O₅的提取量的影响,发现温度降低后钒组分的溶解度也随之降低^[22]。图7所示为不同温度下V₂O₅的提取情况,由图7可知,室温下盐酸的提钒效果仍为最佳,样品酸溶后仅包含0.298%的V₂O₅。温度对硫酸的提钒效果影响不大,室温下可回收52.8%的V₂O₅,提钒量较高温降低32.7%。相比之下,温度对V₂O₅在草酸中的溶解度的影响最为显著,较高温少回收58.4%的V₂O₅。这可能是室温条件下被还原的V⁵⁺减少,溶解度便大幅降低。温度对硝酸提钒效果的影响较小,室温条件下仅比高温少回收15.6%的V₂O₅。

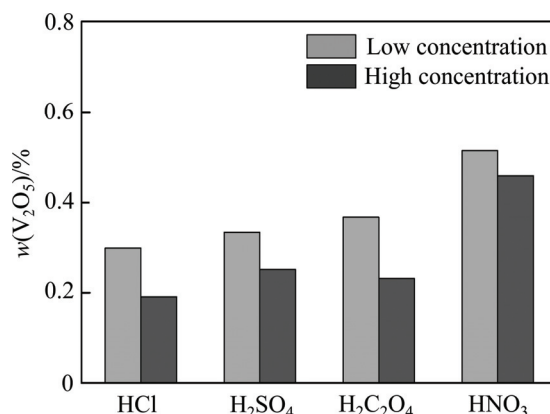


图7 温度对钒提取效果的影响

Fig. 7 Effect of temperature on vanadium extraction performance

2.5 酸法提钒机理分析

图8所示为催化剂酸处理前后的红外光谱。由图8可知,所有催化剂样品均在1020 cm⁻¹附近出现特征峰,推测为V⁵⁺=O的特征峰^[23];废弃催化剂的峰强度较高,酸洗后的样品的特征峰很弱,说明样品中活性组分V₂O₅的含量在减少,钒化合物经酸洗可能会向易溶的(VO)²⁺转变^[24]。

浓盐酸较高的提钒率可能与其强配位能力有关。强配位能力使钒的价态降低,生成微溶的[VO(H₂O)₅]Cl₂,在酸液中以(VO)²⁺的形式存在。此时

可观察到提取液变为浅绿色,如图9所示,在分光光度计上722 nm处产生强烈的吸收^[25]。对于硫酸同样较好的提钒效果,KHODAYARI等^[26]认为 V_2O_5 酸浸后形成可溶的 $VOSO_4$ 为主要原因。从式(2)可知,草酸的还原性使得大部分 V_2O_5 被还原为 $(VO)^{2+}$,溶解性因而增加。浸渍液转变为蓝色也可证明这一结论,此时可见光吸收波长为795 nm^[27]。草酸良好的溶钒效果也可能由于其与过渡金属钒结合时,形成可溶性的络合物。与其他酸相比,硝酸的强氧化性使钒保持难溶的高价态,高温浸渍也很难改善硝酸的钒提取效果^[28]。所以,在提钒过程中, V_2O_5 与某些强酸溶液反应易形成可溶的 $(VO)^{2+}$,难溶的 V^{5+} 被还原为 V^{4+} ,钒化合物的溶解度相应提高^[29]。同时,浸渍体系的颜色会发生改变,也可进一步验证 V_2O_5 与不同的酸反应生成价态不同的化合物^[30]。

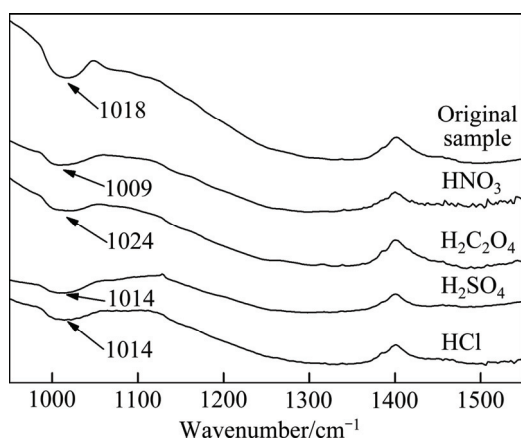


图8 处理前后样品的红外光谱

Fig. 8 FT-IR spectra of different catalyst samples

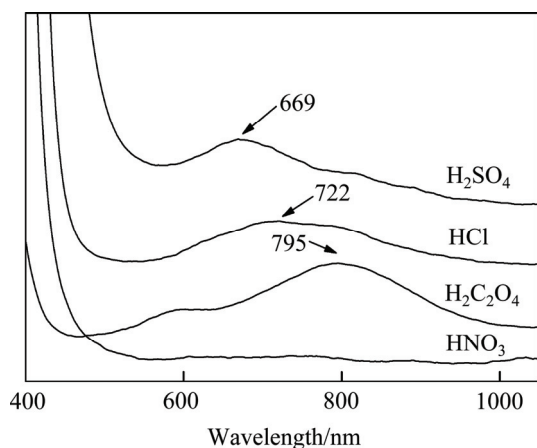


图9 浸渍液的紫外可见吸收光谱

Fig. 9 UV-vis spectra of extraction solution in corresponding acid

3 结论

1) 几种酸对废弃脱硝催化剂的晶型结构影响较小,即使在高温下经浓酸处理后的样品依旧保持原有的锐钛矿型 TiO_2 ,晶粒尺寸也未发生任何改变。酸处理后催化剂的比表面积显著提升,其中草酸浸渍后催化剂的比表面积恢复最为显著,水热条件下可恢复至 $60.8 m^2/g$,相比废弃催化剂提升39.5%。

2) 不同种类的酸液提钒量也有所差别,浓盐酸在高温下可除去样品中约72.9%的 V_2O_5 ,提钒效果最佳,其次为草酸、硫酸和硝酸。酸处理浓度对硫酸的提钒影响最大,较稀硫酸可使提钒效果提升2.8倍;温度下降各种酸的提钒量均显著降低,尤其是对草酸而言,室温浸渍时较高温少回收58.4%的 V_2O_5 。

3) UV-vis结果显示,提钒过程中, V_2O_5 在强酸溶液中易形成可溶的 $(VO)^{2+}$,难溶的 V^{5+} 被还原为 V^{4+} ,此为钒化合物溶解度增加的主要原因。

REFERENCES

- [1] KRISHNAN A T, BOEHMAN A L. Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia at low temperatures[J]. Applied Catalysis B (Environmental), 1998, 18(3): 189-198.
- [2] 中华人民共和国环境保护部. 关于发布《废烟气脱硝催化剂危险废物经营许可证审查指南》的公告[EB/OL]. http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201408/t20140825_288180.htm. [2014-08-19].
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Announcement on release "Review guide about hazardous waste operating license on waste flue gas de NO_x catalyst"[EB/OL]. http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201408/t20140825_288180.htm. [2014-08-19].
- [3] 曾 瑞. 有关我国 SCR 废催化剂回收产业的思考[J]. 中国环保产业, 2013(4): 55-61.
ZENG Rui. Consideration on reclaiming industry of SCR waste catalyzer in China[J]. China Environmental Protection Industry, 2013(4): 55-61.
- [4] 朱 跃, 何 胜, 张 扬. 从废烟气脱硝催化剂中回收金属氧化物的方法: 中国, 101921916A[P]. 2010-12-22.
ZHU Yue, HE Sheng, ZHANG Yang. A method to recycle oxide metal from waste flue gas denitration catalyst: CN, 101921916A[P]. 2010-12-22.
- [5] 路光杰, 汪德志, 肖雨亭, 杨建辉, 梅 雪, 欧阳丽华, 张弘. 一种利用废弃SCR催化剂回收液再生脱硝催化剂的方法: 中国, 103846112A[P]. 2014-06-11.
LU Guang-jie, WANG De-zhi, XIAO Yu-ting, YANG Jian-hui,

- MEI Xue, OUYANG Li-hua, ZHANG Hong. A method to regenerate denitration catalyst by using waste SCR catalyst regeneration liquid: CN, 103846112A[P]. 2014-06-11.
- [6] 霍怡廷, 常志东, 董彬, 李文军. 一种SCR废烟气脱硝催化剂的回收方法: 中国, 103526031A[P]. 2014-01-22.
- HUO Yi-ting, CHANG Zhi-dong, DONG Bin, LI Wen-jun. A method to recycle waste flue gas denitration catalyst: CN, 103526031A[P]. 2014-01-22.
- [7] 刘挥彬, 杜浩, 刘彪, 王少娜, 郑诗礼, 张懿. KOH 亚熔盐中钒渣的溶出行为[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(4): 1129-1139.
- LIU Hui-bin, DU Hao, LIU Biao, WANG Shao-na, ZHENG Shi-li, ZHANG Yi. Dissolution behavior of vanadium slag in KOH sub-molten salt[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(4): 1129-1139.
- [8] SVACHULA J, FERLAZZO N, FORZATTI P, TRONCONI E, BREGANI F. Selective reduction of nitrogen oxides (NO_x) by ammonia over honeycomb selective catalytic reduction catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1993, 32(6): 1053-60.
- [9] 商雪松, 陈进生, 赵金平, 张福旺, 徐亚, 徐琪. SCR 脱硝催化剂失活及其原因研究[J]. 燃料化学学报, 2011, 39(06): 465-370.
- SHANG Xue-song, CHEN Jin-sheng, ZHAO Jin-ping, ZHANG Fu-wang, XU Ya, XU Qi. Discussion on the deactivation of SCR denitrification catalyst and its reasons[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, 39(6): 465-370.
- [10] OZKAN U S, CAI Y, KUMTHEKAR M W. Mechanistic studies of selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (anatase) catalysts through transient isotopic labeling at steady state[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1995, 99(8): 2363-2371.
- [11] SPURR R A, MYERS H. Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(5): 760-762.
- [12] MORICOVÁ K, JÓNA E, PLŠKO A, MOJUMDAR S. Thermal stability of $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-TiO}_2$ gels evaluated by the induction period of crystallization[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010, 100(3): 817-820.
- [13] KIM Y J, KWON H J, NAM I S, CHOUNG J W, KIL J K, KIM H J, CHA M S, YEO G K. High deNO_x performance of Mn/TiO_2 catalyst by NH_3 [J]. Catalysis Today, 2010, 151(3): 244-250.
- [14] ROUQUEROL J, AVNIR D, FAIRBRIDGE C, EVERETT D, HAYNES J, PERNICONE N, RAMSAY J, SING K, UNGER K. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)[J]. Pure and Applied Chemistry, 1994, 66(8): 1739-1758.
- [15] CHOO S T, LEE Y G, NAM I S, HAM S W, LEE J B. Characteristics of V_2O_5 supported on sulfated TiO_2 for selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. Applied Catalysis A (General), 2000, 200(1): 177-188.
- [16] XU H D, QIU C T, ZHANG Q L, LIN T, GONG M C, CHEN Y Q. Influence of Tungsten Oxide on selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ monolith catalyst[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(9): 2449-2454.
- [17] PRITCHARD S, DIFRANCESCO C, KANEKO S, KOBAYASHI N, SUYAMA K, LIDA K. Optimizing SCR catalyst design and performance for coal-fired boilers[C]// EPA/EPRI Joint Symposium on Stationary Combustion NO_x Control, 1995.
- [18] LI P, LIU Q, LIU Z. Behaviors of NH_4HSO_4 in SCR of NO by NH_3 over different cokes[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 181: 169-173.
- [19] SMOOT L D. Fundamentals of coal combustion for clean and efficient use[J]. Coal Science and Technology, 1993, 20: 191.
- [20] YONGYANG D, YING C. Study on Mid-temperature SCR deNO_x catalyst under high SO_2 and $\text{CaO[M]}/\text{Electrostatic Precipitation}$. Berlin Heidelberg: Electrostatic Precipitation, 2009: 606-610.
- [21] LEE J B, KIM S K, KIM D W, KIM K H, CHUN S N, HUR K B, JEONG S M. Effect of H_2SO_4 concentration in washing solution on regeneration of commercial selective catalytic reduction catalyst[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2012, 29(2): 270-276.
- [22] LI Q, LIU Z, LIU Q. Kinetics of vanadium leaching from a spent industrial $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst by sulfuric acid[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(8): 2956-2962.
- [23] FREDERICKSON L D Jr, HAUSEN D. Infrared Spectra-Structure correlation study of vanadium oxygen compounds[J]. Analytical Chemistry, 1963, 35(7): 818-827.
- [24] 张家靓, 赵中伟. $\text{W(VI)-V(V)-H}_2\text{O}$ 体系钨钒分离的热力学分析[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(6): 1656-1662.
- ZHANG Jia-liang, ZHAO Zhong-wei. Thermodynamic analysis for separation of tungsten and vanadium in $\text{W(VI)-V(V)-H}_2\text{O}$ system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(6): 1656-1662.
- [25] ECONOMIDIS N V, PEÑA D A, SMIRNIOTIS P G. Comparison of TiO_2 -based oxide catalysts for the selective catalytic reduction of NO: Effect of aging the vanadium precursor solution[J]. Applied Catalysis B (Environmental), 1999, 23(2): 123-134.
- [26] KHODAYARI R, ODENBRAND C I. Regeneration of commercial $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ SCR catalysts used in bio fuel plants[J]. Applied Catalysis B (Environmental), 2001, 30(1): 87-99.
- [27] MAZUREK K. Recovery of vanadium, potassium and iron from a spent vanadium catalyst by oxalic acid solution leaching, precipitation and ion exchange processes[J]. Hydrometallurgy, 2013, 134: 26-31.

- [28] HSU L Y, TENG H. Influence of thermal treatment on the catalytic activity of Cu-loaded carbons in NO reduction with NH_3 and regeneration of the thermally deactivated catalysts[J]. *Applied Catalysis B (Environmental)*, 2003, 42(1): 69–76.
- [29] SELBIN J. The chemistry of oxovanadium (IV)[J]. *Chemical Reviews*, 1965, 65(2): 153–75.
- [30] KOLTHOFF I M, MIGHTINGALE E R. Voltammetric behavior of the iron (II)-(III) and cerium (III)-(IV) couples in potentiometric titrations at constant current and amperometric titrations with two indicator electrodes[J]. *Analytical Chimica Acta*, 1957, 17: 329–338.

Comparison of effect of different acid treatments on vanadium extraction of waste de NO_x catalyst

LI Li-cheng¹, WANG Lei¹, ZHAO Xue-juan², QIAN Qi¹, SONG Shan-shan¹, LI Xiao-bao¹

(1. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

2. College of Material Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

Abstract: The effects of HCl , H_2SO_4 , HNO_3 and oxalic acid ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) on the V_2O_5 extraction of waste de NO_x catalyst were studied. The type of acid, acid concentration and treat temperature also have remarkable impacts on the effect reduce from high to low of reactant. The results show that V_2O_5 content can be reduced to 0.191% (mass fraction) with HCl treated. The order is HCl , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2SO_4 and HNO_3 . In addition, the V_2O_5 extraction performance of catalyst is susceptible to the concentration and temperature changes. The concentrated H_2SO_4 has 2.8 times V_2O_5 extraction performance than diluted one. Furthermore, the V_2O_5 extraction capability of $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ is decreased by 58.4% as temperature drops. Uv-vis results show that, V_2O_5 can be transformed into $(\text{VO})^{2+}$ ions by impregnating samples with HCl , H_2SO_4 and $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. The specific surface area can also be recovered to $60.8 \text{ m}^2/\text{g}$ after $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ extraction, with 39.6% increase compared with waste de NO_x catalyst.

Key words: waste de NO_x catalyst; acid; vanadium extraction; $(\text{VO})^{2+}$

Foundation item: Projects(21406118, 21136004, 91334202) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(YKJ201310) supported by the Startup Fund of Nanjing Institute of Technology China; Project(QKJA201401) supported by the Youth Key Funding of Nanjing Institute of Technology, China; Projects supported by the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions, China

Received date: 2015-12-04; **Accepted date:** 2016-04-05

Corresponding author: LI Li-cheng; Tel: +86-13655160109; E-mail: llc0024@yahoo.com

(编辑 龙怀中)