

# Study on the Process of Sulfuric Acid Leaching Vanadium of Waste SCR Catalyst

Qi Han\*, Lijuan Feng#, Shuo Yao, Yancheng Chen

College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao Shandong  
Email: 296577562@qq.com, #fenglj@ouc.edu.cn

Received: Apr. 6<sup>th</sup>, 2020; accepted: Apr. 21<sup>st</sup>, 2020; published: Apr. 28<sup>th</sup>, 2020

## Abstract

In this paper, the hydrometallurgical method is used,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  is used as the reducing agent, and the vanadium in the waste SCR catalyst is leached with sulfuric acid solution at one time. After obtaining the optimal leaching conditions, two stages of countercurrent leaching are used to further increase the leaching rate of vanadium in the waste SCR catalyst. The main component of the remaining undissolved solid is  $\text{TiO}_2$ , so that  $\text{TiO}_2$  is separated to obtain a crude titanium tungsten powder product. The optimal process conditions were determined through experiments: leaching temperature  $80^\circ\text{C}$ , leaching time 60 min, sulfuric acid concentration 8%, liquid-solid ratio 5:1, and sodium sulfite concentration 7% (relative to the catalyst amount). The vanadium leaching rate is 79.74%, and the two-stage countercurrent leaching improves the leaching rate by about 9%.

## Keywords

Waste SCR Catalyst, Vanadium, Sulfuric Acid, Two-Stage Countercurrent Leaching

# 硫酸浸取废SCR催化剂中钒的过程研究

韩奇\*, 冯丽娟#, 姚硕, 陈彦成

中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛  
Email: 296577562@qq.com, #fenglj@ouc.edu.cn

收稿日期: 2020年4月6日; 录用日期: 2020年4月21日; 发布日期: 2020年4月28日

## 摘要

本文采用湿法冶金的方法, 用 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 做还原剂, 采用硫酸溶液一次浸取废SCR催化剂中的钒, 得出最佳浸出条件后再利用两段逆流浸出, 将废SCR催化剂中钒的浸出率进一步提高。余下未溶解的固体主要成

\*第一作者。  
#通讯作者。

分为 $\text{TiO}_2$ ，从而将 $\text{TiO}_2$ 分离，得到粗制钛钨粉产品。通过实验确定最佳工艺条件为浸出温度 $80^\circ\text{C}$ ，浸出时间 $60\text{ min}$ ，硫酸浓度 $8\%$ ，液固比 $5:1$ ，亚硫酸钠浓度 $7\%$ （相对于催化剂用量），在此最佳工艺条件下，得到钒浸出率为 $79.74\%$ ，两段逆流浸出约提高浸出率 $9\%$ 。

## 关键词

废SCR催化剂，钒，硫酸，两段逆流浸出

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

脱硝工艺是指通过一定方法将大气中的 $\text{NO}_x$ 还原成无害的氮气以降低 $\text{NO}_x$ 排放量[1]的工艺。目前，控制 $\text{NO}_x$ 排放量的主要技术为选择性催化还原(SCR)法[2]，该工艺最初于1961年由Cohn首先发现并申请专利，于20世纪80年代在日本实现工业化，随后在欧洲和美国开始广泛应用，该方法以 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 和烃类等为还原剂，在较低的温度( $280^\circ\text{C}$ ~ $420^\circ\text{C}$ )下将烟气中的 $\text{NO}_x$ 还原成为 $\text{N}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 。

催化剂是SCR法的核心，分为蜂窝式、板式及波纹式催化剂三类。大部分催化剂都以锐钛矿型 $\text{TiO}_2$ 为载体，含量在 $80\%$ ~ $90\%$ ， $\text{V}_2\text{O}_5$  (含量 $1\%$ ~ $5\%$ )、 $\text{WO}_3$  (含量 $5\%$ ~ $10\%$ )为活性成分[3]。但在实际运行中，烟气飞灰中所含的K、Na、Ca、As和P等会导致催化剂的中毒，恶劣的工作环境会导致催化剂物理堵塞、磨损烧结、比表面积下降、活性成分流失等[4] [5]。2016版《国家危险废物名录》将废SCR催化剂(钒钛系)归为“HW50 废催化剂”，从2014年底开始，全国SCR脱硝设施每年将产生1.2万吨的废SCR催化剂，且产生量将不断增加，据统计到2019年，每年产生量将达到20万吨(约30万立方米)，如此大量的危险废物会给国家土壤和水体带来非常大的环境威胁[6] [7]。如果可以通过工艺方法对废SCR催化剂再利用，具有很高的环境效益和经济效益。

废SCR催化剂回收的方法多种多样，归纳起来可以分为酸浸法、苏打盐焙烧、碱浸法等。与其他的方法相比，酸浸法在以下两个方面具有优越性：(1) 只需要采用酸等一些常规的原料，价格低廉，提取成本低；(2) 无需在高温下进行焙烧，对设备要求低，能耗低。Erust [8]等人使用硫酸、草酸和柠檬酸3种不同的浸出液分别添加过氧化氢回收硫酸厂废催化剂中的钒，在最佳浸取条件下，柠檬酸 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$   $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、温度 $70^\circ\text{C}$ 、时间 $2\text{ h}$ 、 $\text{S/L} = 1:25$ 时，钒的浸取率可达 $95\%$ ， $\text{H}_2\text{O}_2$ 可以与金属钒形成可溶性的络合物，从而提高钒的浸出效率。李力成，王磊[9]等比较了盐酸、硫酸、硝酸和草酸对废SCR催化剂中钒的浸取效果，通过比较，浸取钒效果由大到小为盐酸、草酸、硫酸、硝酸，另外，浓度对其硫酸浸取钒量影响最大，浓硫酸的浸取效果是稀硫酸的2.8倍，同时温度则对草酸的浸取钒效果影响最为明显，酸处理可恢复废催化剂比表面积，经浓草酸处理后的比表面积可增大为 $60.8\text{ m}^2/\text{g}$ ，提高了 $39.6\%$ 。本文通过硫酸溶液浸取废SCR催化剂，考察酸浸过程中各工艺条件如硫酸浓度、还原剂浓度、浸出时间、浸出温度、液固比等对钒浸出率的影响，确定最佳工艺条件，再通过两段逆流浸出进一步提高钒的浸出率，并探究了浸取机理。

## 2. 实验部分

### 2.1. 试剂和仪器

硫酸，分析纯；亚硫酸钠，分析纯。

L5S 型紫外分光光度计, 上海精密仪器仪表有限公司。

## 2.2. 实验方法

### 2.2.1. 废 SCR 催化剂的表征

废 SCR 催化剂的元素组成由荷兰 PANalytical 公司生产的 X 射线荧光光谱仪分析(XRF)。用  $H_3BO_3$  做粘合剂, 电流 10~160 mA, 电压 30 KV, 采集时间 3 min, 角度准确度小于  $0.001^\circ$ 。

X 射线衍射(XRD)仪为德国 Bruker 生产, 型号 D8-Advance, 测试条件: Cu 靶,  $K\alpha$  射线, 步长  $0.05^\circ \cdot \text{step}^{-1}$ , 管电流 40 mA, 管电压 40 kV, 扫描角度  $2\theta = 20^\circ \sim 60^\circ$ , 扫描速度为  $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

X 射线光电子能谱(XPS)分析仪型号为赛默飞 Thermo ESCALAB 250XI, 测试时, 将样品制成  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  的压片样品, 样品结合能由 C 1 s 校正, 采用 XPS-Peak 软件进行分化拟合。

### 2.2.2. 浸出过程

先将废 SCR 脱硝催化剂置于  $100^\circ\text{C}$  的电热恒温干燥箱中干燥 12 h, 然后将干燥后的原料进行破碎、研磨、筛分, 取粒径在 120 目~140 目之间的废催化剂进行后续实验。采用硫酸溶液浸取废 SCR 脱硝催化剂中的钒。取 1.0 g 废 SCR 催化剂放入烧杯中, 加入一定量的硫酸溶液, 搅拌混合均匀, 烧杯放到恒温加热磁力搅拌器中恒温浸取, 反应温度在  $\pm 1^\circ\text{C}$  内保持恒定。浸取一定时间后, 冷却至室温, 常压过滤, 滤液定容至 250 mL 容量瓶备用, 滤渣收集留用。取定容后的滤液 2.00 mL 于烧杯中, 通过 5-BR-PADAP 分光光度法测定其吸光度。最后, 根据钒标准曲线求出钒的浓度, 进而得到钒浸取率。

$$\text{浸取率} x = \frac{c_i \times v}{w_i \times m}$$

其中,  $c_i$  为浸出液中钒的浓度,  $v$  是浸出液的体积,  $m$  是废 SCR 脱硝催化剂的质量,  $w_i$  为废 SCR 脱硝催化剂中钒的质量分数。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 废 SCR 催化剂的表征分析

实验用废 SCR 催化剂取自安徽思凯瑞环保科技有限公司, 呈蜂窝状, 由 XRF 分析其元素组成, 由表 1 可以看出其钒元素含量为 0.74%。

**Table 1.** Chemical composition of waste SCR catalyst

**表 1.** 废 SCR 催化剂的化学组成

成分	O	Al	Si	Ca	Ti	V	Fe	W	其他
含量/wt%	40	0.62	1.93	0.86	51.07	0.74	0.2	3.75	0.83

图 1 所示 XRD 谱图中出现了锐钛型  $TiO_2$  的特征衍射峰, 但  $WO_3$  和  $V_2O_5$  的特征衍射峰却没有出现, 说明催化剂并没有发生烧结而导致载体的晶型发生改变, 也表明催化剂中的活性组分在催化剂表面分散均匀,  $WO_3$  和  $V_2O_5$  以高度分散或无定形态分布在载体的表面, 或者以固溶体形式存在于载体中。

由图 2 可看出, 在结合能为 516.9 eV、515.6 eV、514.5 eV 处的 3 个峰位分别归属于  $V^{5+}$ 、 $V^{4+}$  和  $V^{3+}$ , 分别占比为 34.02%、63.85% 和 2.13%, 由于活性组分 V 在反应过程中是  $V^{5+}$  变为  $V^{4+}$  再变为  $V^{3+}$ , 而通常认为  $V^{5+}$  和  $V^{4+}$  具有催化活性,  $V^{3+}$  并没有催化活性。  $V^{5+}$  和  $V^{4+}$  含量总共占到了 97.87%,  $V^{3+}$  仅有 2.13%, 这说明催化剂失活的原因不是活性组分  $V^{5+}$  和  $V^{4+}$  的减少。

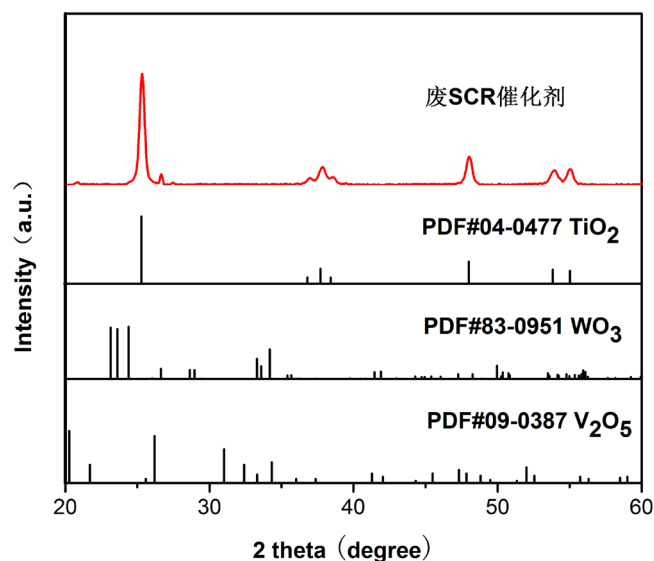


Figure 1. XRD patterns of the waste SCR catalysts

图 1. 废 SCR 催化剂的 XRD 图

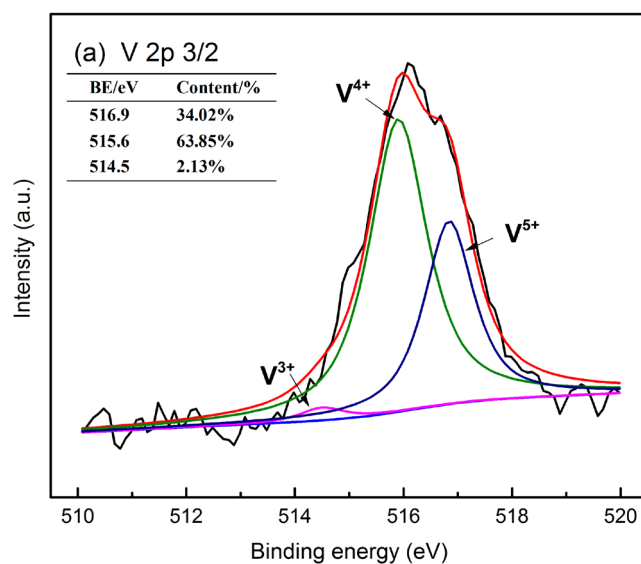


Figure 2. XPS spectra of V 2p of the waste SCR catalyst

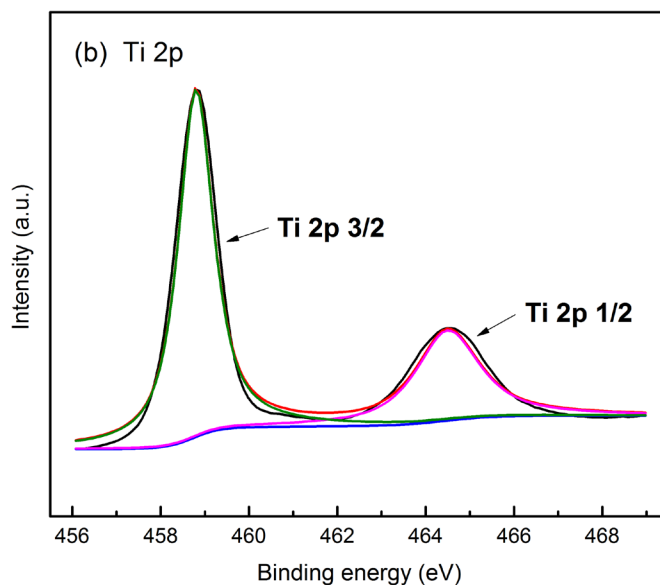
图 2. 废 SCR 催化剂的 V 2p 谱图

由图 3 可知为废 SCR 催化剂 Ti 2p 的 XPS 谱图, 在结合能分别位于 458.8 eV 和 464.6 eV 处的两个峰分别对应了 Ti 2p 3/2 和 Ti 2p 1/2, 纯 TiO<sub>2</sub> 中 Ti<sup>4+</sup> 的结合能为 458.8 eV, 这说明废 SCR 催化剂中 Ti 主要以 TiO<sub>2</sub> 的形式存在。

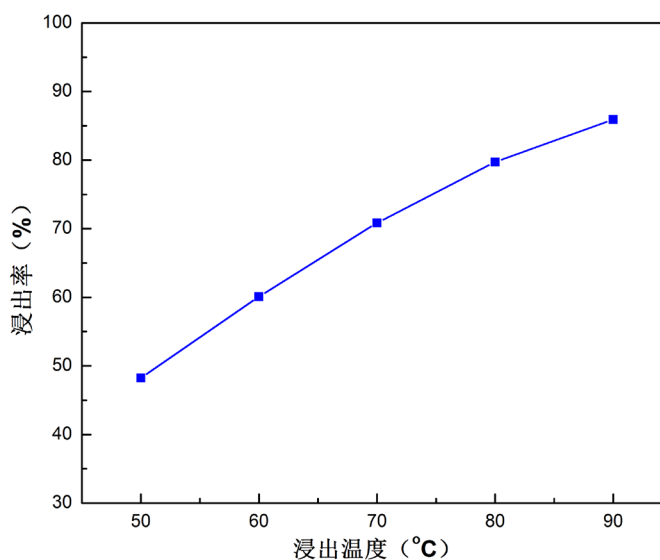
### 3.2. 硫酸溶液浸取废 SCR 催化剂

#### 3.2.1. 浸出温度对钒浸出率的影响

在硫酸溶液和废 SCR 催化剂的液固比 5 (ml/g), 硫酸浓度 8%, 亚硫酸钠量 7% (占催化剂质量), 浸出时间为 60 min 的条件下, 探究浸出温度对钒浸出率的影响。所取浸出温度分别为 50℃, 60℃, 70℃, 80℃, 90℃。实验结果如图 4 所示。



**Figure 3.** XPS spectra of Ti 2p of the waste SCR catalyst  
**图 3.** 废 SCR 催化剂的 Ti 2p 谱图



**Figure 4.** The leaching rates of vanadium with different temperature conditions  
**图 4.** 浸出温度对钒浸出率的影响

由图 4 可以看出, 当浸出温度从 50°C 升高到 90°C 时, 钒浸出率的上升趋势明显, 说明浸出温度对该体系的浸出率具有显著影响。这主要是因为温度影响分子的运动速率, 温度升高, 分子运动速率加快。同时, 溶液的粘度随温度升高而降低, 单位时间内反应物分子碰撞次数增多, 固液之间的传质速率增大, 故温度上升钒的浸出率增大。但随温度不断上升, 浸出设备负荷也会随之变大, 在浸出温度 80°C 时, 浸出率已达到 79.71%, 故认为最适浸出温度为 80°C。

### 3.2.2. 液固比对钒浸出率的影响

在硫酸浓度 8%, 亚硫酸钠量 7%, 浸出时间为 60 min, 浸出温度 80°C 的条件下, 探究液固比对钒浸出率的影响。所取液固比分别为 3 ml/g, 5 ml/g, 7 ml/g, 9 ml/g, 11 ml/g 实验结果如图 5 所示。

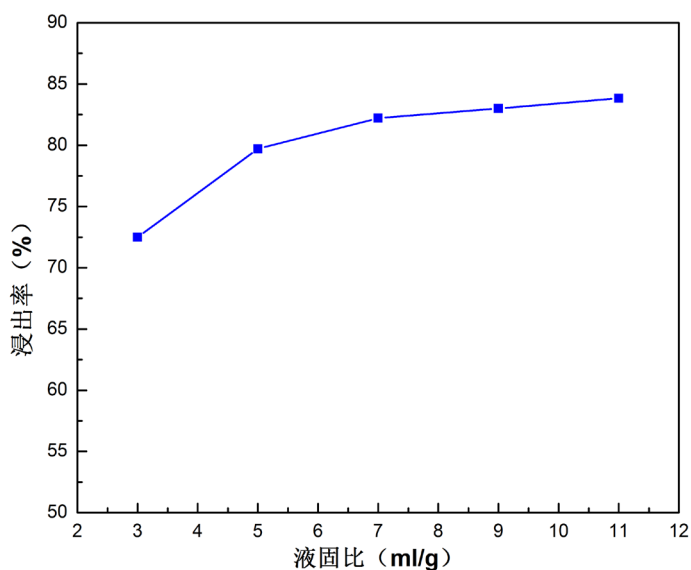


Figure 5. The leaching rates of vanadium with different liquid-solid ratios

图 5. 液固比对钒浸出率的影响

由图 5 可知, 随着液固比的增大, 浸出率呈上升趋势, 但变化较为缓慢, 在液固比 7 ml/g 后浸出曲线几乎水平。当液固比 3 ml/g 时, 浸出率为 76.50%, 当液固比 5 ml/g 时, 浸出率达到 79.71%, 而液固比为 11 ml/g 时, 浸出率为 83.84%。这是由于液固比增加, 废 SCR 催化剂与溶液间的接触面积增大, 使得反应介质的扩散增大并使反应更完全, 促进了钒的浸出[10]。同时工业生产既要考虑浸出率, 也要考虑成本核算, 由于故最佳液固比选为 5 ml/g。

### 3.2.3. 硫酸浓度对钒浸出率的影响

在硫酸溶液和废 SCR 催化剂的液固比 5 (ml/g), 浸出温度为 80℃, 亚硫酸钠量 7%, 浸出时间为 60 min 的条件下, 探究硫酸浓度(3%, 5%, 8%, 10%, 12%)对钒浸出率的影响如图 6 所示。

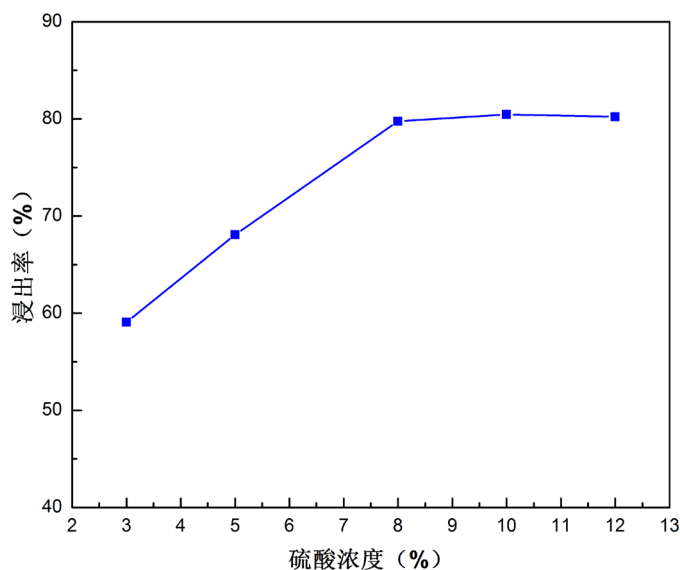


Figure 6. The leaching rates of vanadium with different sulfuric acid concentration

图 6. 硫酸浓度对钒浸出率的影响

由图 6 可得出结论, 随着硫酸浓度的增加, 钒的浸取率变化不大。当硫酸浓度由 3% 升高到 8% 时, 对应的钒浸取率由 59.03% 提高到 79.71%, 继续增大硫酸浓度至 12% 时, 钒的浸出效率基本达到平衡。这主要是因为 pH 越小越有助于破坏 SCR 废催化剂的颗粒结构, 同时使得  $V_2O_5$  发生表面质子化反应生成  $VO^{2+}$ , 促进反应进一步进行, 故最佳酸浸的硫酸浓度为 8%。

### 3.2.4. 还原剂亚硫酸钠量对钒浸出率的影响

在硫酸溶液和废 SCR 催化剂的液固比 5 (ml/g), 浸出温度为 80°C, 硫酸浓度为 8%, 浸出时间为 60 min 的条件下, 探究亚硫酸钠量(3%, 5%, 7%, 9%, 11%)对钒浸出率的影响如图 7 所示。

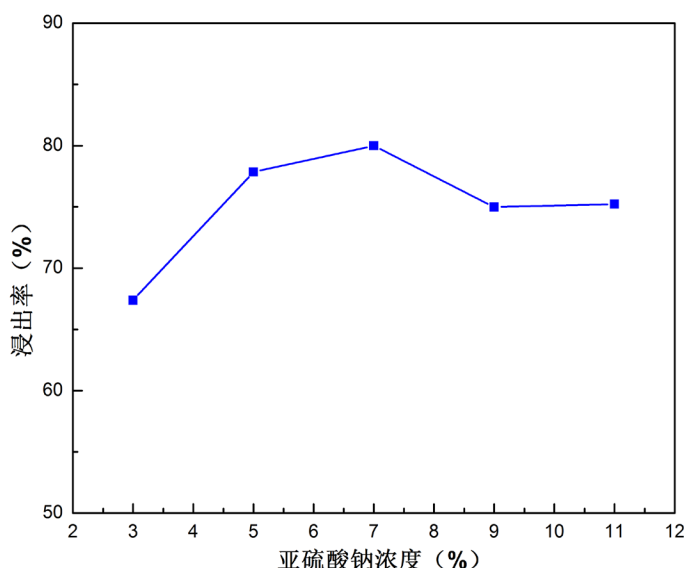


Figure 7. The leaching rates of vanadium with different sodium sulfite concentration  
图 7. 亚硫酸钠浓度对钒浸出率的影响

由图 7 可知, 当亚硫酸钠浓度小于 7% 时, 随着酸浓度的不断变大, 浸出率不断上升, 继续增加亚硫酸钠浓度时, 浸出率出现下降。这可能是因为亚硫酸钠增多时, 过量的亚硫酸钠与硫酸发生氧化还原反应产生  $SO_2$  气体, 使得反应的还原性下降, 实际上在实验过程中, 也可以观察到体系有气泡的出现。故还原剂亚硫酸钠最佳浓度为 7%。

### 3.2.5. 浸出时间对钒浸出率的影响

在硫酸溶液和废 SCR 催化剂的液固比 5 (ml/g), 浸出温度为 80°C, 硫酸浓度为 8%, 亚硫酸钠量 7% (催化剂质量的) 的条件下, 探究浸出时间(15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 90 min)对钒浸出率的影响如图 8 所示。

由图 8 可知, 随着反应时间增长, 钒的浸出率逐渐升高。反应 1.0 h 时, 钒的浸取率达到 79.74%; 继续增大浸取时间, 钒的浸取率提高不大, 反应 1.5 h 时, 钒的浸取率为 81.17%, 没有明显提高。说明浸出时间为 1.0 h 时, 钒的浸取基本达到平衡, 继续增加反应时间, 钒的浸取率变化不大, 且反应时间越长, 耗能也会逐渐增加, 故最佳的浸取时间为 1.0 h。

## 3.3. 两段逆流浸出

通过对废 SCR 催化剂一系列单因素考察钒的浸出率, 最终得最佳工艺条件为: 浸出温度 80°C, 浸出时间 1.0 h, 硫酸浓度 8%, 液固比 5:1, 亚硫酸钠浓度 7%。在此最佳工艺条件下, 得到钒浸出率为

79.74%。钒浸出率并不太高，一次浸出难以达到 85% 以上的浸出率。为了提高钒的浸出率，因而本文对废 SCR 催化剂的两段逆流浸出[11] [12] [13]进行了考察，废 SCR 催化剂的两段逆流浸出的工艺流程如图 9 所示。

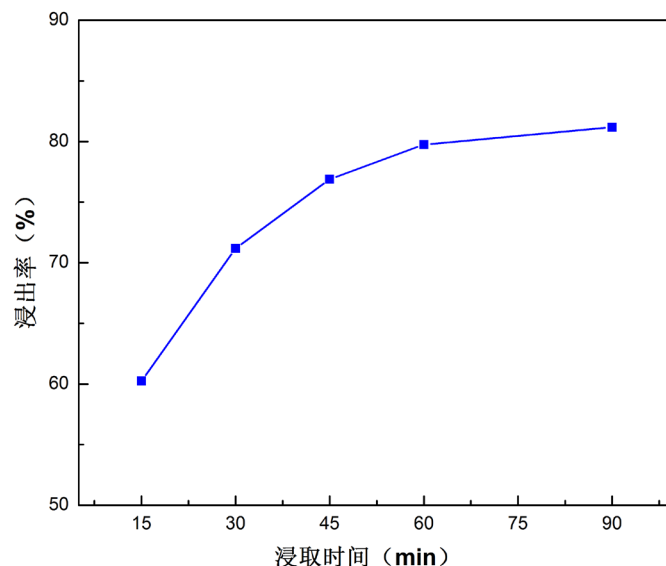


Figure 8. The leaching rates of vanadium with leaching time

图 8. 浸出时间对钒的浸出率的影响

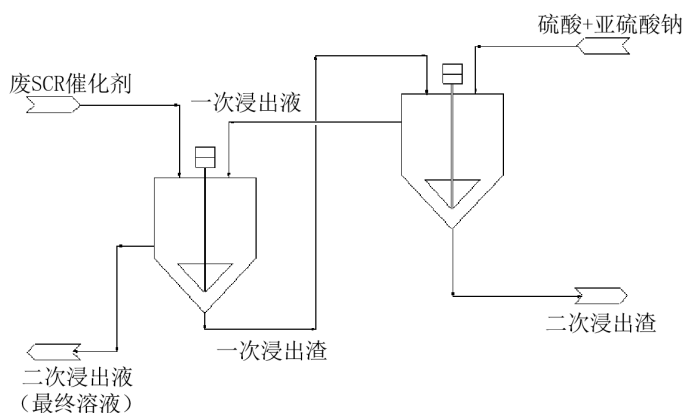


Figure 9. Two-stage countercurrent leaching process of waste SCR catalyst

图 9. 废 SCR 催化剂两段逆流浸出工艺流程

废 SCR 催化剂两段浸出的具体工艺路线为：

(1) 称取一定量的废 SCR 催化剂，按照液固比 5 ml/g，浸出温度 80℃，硫酸浓度为 8%，亚硫酸钠量为废催化剂质量的 7%，浸出时间为 30 min，在磁力搅拌器中浸出。

(2) 浸出后的浆料通过固液分离得到含有较高剩余酸度的浸出液作为第一段浸出的浸出液，按照液固比 5 ml/g，浸出温度 80℃，浸出时间为 30 min，在磁力搅拌器中浸出新的废 SCR 催化剂，第一段浸出后的浆料经过固液分离后可以直接进入到萃取工序，过滤得到的滤渣作为第二段浸出原料，按照液固比 5 ml/g，浸出温度 80℃，硫酸浓度为 8%，亚硫酸钠量为废催化剂质量的 7%，浸出时间为 30 min，在磁力搅拌器中再次浸出，以此循环废 SCR 催化剂的二段逆流浸出实验，实验结果见表 2。



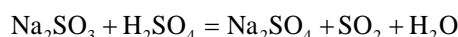
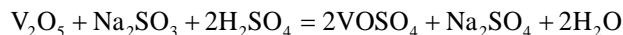
**Table 2.** Two-stage countercurrent leaching results  
**表 2.** 两段逆流浸出结果

循环次数/次	第一段				第二段				总浸出率/%
	时间/h	浸后 pH	浸出率/%	酸浓度/%	时间/h	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> /%	浸后 pH	浸出率/%	
1	0.5	0.57	32.78	8	0.5	7	0.53	56.00	88.79
2	0.5	0.66	33.77	8	0.5	7	0.50	53.25	87.02
3	0.5	0.63	31.36	8	0.5	7	0.47	58.42	89.78
4	0.5	0.58	30.33	8	0.5	7	0.49	60.14	90.47
5	0.5	0.59	27.92	8	0.5	7	0.55	59.11	87.02

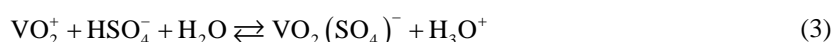
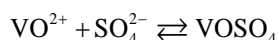
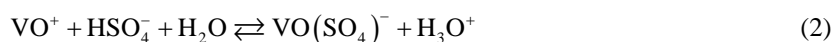
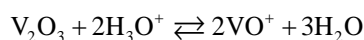
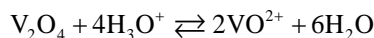
由表 2 看出, 第 2 段的浸出后的滤液变成第 1 段的浸出剂, 第二段浸出反应后溶液的 pH 比第一段浸出后溶液的 pH 有下降, 这主要是因为反应消耗了溶液中的 H<sup>+</sup>。经过 5 组二段逆流循环试验, 浸出率基本稳定在 89% 左右, 这主要是因为两段逆流循环浸出与单次搅拌浸出相比, 酸中的 H<sup>+</sup> 得到了充分利用, 使得钒和废 SCR 催化剂实现了有效的分离。

### 3.4. 浸出机理

硫酸浸取废 SCR 脱硝催化剂的实验主要涉及溶解、缔合和氧化还原反应, 而 WO<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 在浸取过程中不发生氧化还原反应, 仅发生缔合和络合反应, 由 XPS 分析(如图 2)可知废 SCR 脱硝催化剂中钒主要以 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 形式存在, 分别约占 2.13%、63.85% 和 34.02%, 并且由于亚硫酸钠强还原性, 主要发生以下 3 个反应[14] [15]:



该反应不是一步完成的, 浸出机理可以由 3 个反应单元[16]组成: (1) 首先, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 溶解, 主要发生表面质子化反应, 释放出水溶性阳离子 VO<sub>2</sub><sup>+</sup>、VO<sup>2+</sup>、VO<sup>+</sup> (方程(1)), 该过程是通过硫酸浓度和固液比来促进废 SCR 催化剂选择性浸取钒过程的溶解平衡的[17]。(2) 然后, 生成的 VO<sup>2+</sup>、VO<sup>2+</sup>、VO<sup>+</sup> 会与溶液中的硫酸根离子还有硫酸氢根离子形成缔合, 并在快速阶段达到缔合平衡, 并且由于标准氧化还原电位 E<sup>θ</sup>(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) = -0.936 V, VO<sup>2+</sup> 易与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 发生氧化还原反应生成 VOSO<sub>4</sub> (方程(2))。(3) 同时, 由于 E<sup>θ</sup>(VO<sup>2+</sup>/VO<sup>+</sup>) = 0.309 V、E<sup>θ</sup>(VO<sub>2</sub><sup>+</sup>/VO<sup>2+</sup>) = 1.00 V, VO<sub>2</sub><sup>+</sup> 能够快速与 VO<sup>+</sup> 反应生成 VO<sup>2+</sup> [18] (方程(3))。因此, 浸出溶液中钒的稳定存在形式为 VOSO<sub>4</sub>, 图 10 显示了不同种类的 VO<sub>x</sub> 与硫酸反应过程的示意图。



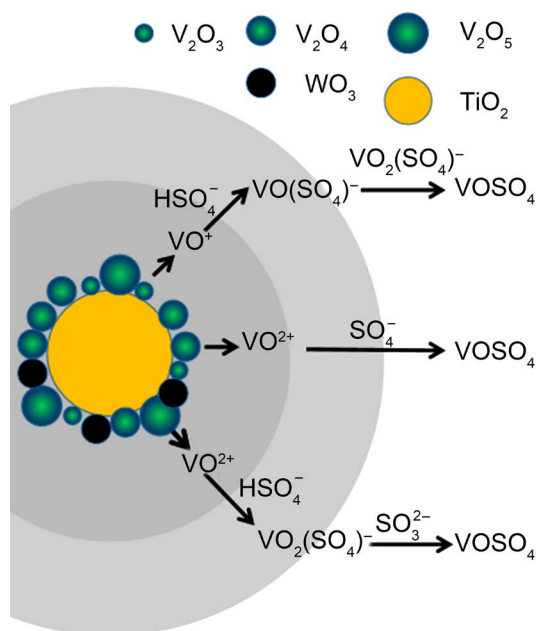
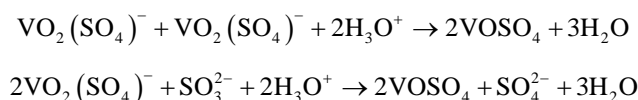


Figure 10. The Process diagram of sulfuric acid and vanadium pentoxide

图 10. 硫酸与五氧化二钒反应过程图

#### 4. 结论

(1) 用硫酸溶液浸出废 SCR 催化剂, 硫酸浓度为 25% 时, 浸出率为 54.53%。在此基础上, 使用  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  做还原剂对废 SCR 催化剂进行酸浸处理, 考察了浸出温度, 液固比, 硫酸浓度, 还原剂用量, 浸出时间对浸出率的影响, 同时得出最佳浸出条件, 浸出温度  $80^\circ\text{C}$ , 浸出时间 60min, 硫酸浓度 8%, 液固比 5:1, 亚硫酸钠浓度 7%, 在此最佳工艺条件下, 得到钒浸出率为 79.74%。在单次浸出的基础上, 使用两段逆流浸出对废 SCR 催化剂进行处理, 浸出率约提高 9%, 且  $\text{H}^+$  得到充分利用。

(2) 酸浸还原处理废 SCR 催化剂的过程中,  $\text{V}_2\text{O}_5$  表面发生质子化反应生成  $\text{VO}_2^+$ , 溶液中发生溶解、缔合以及氧化还原反应, 催化剂中的  $\text{VO}_2^+$  能与  $\text{VO}_4^-$  反应转化为  $\text{VO}^{2+}$ , 最终浸出液中钒以  $\text{VOSO}_4$  形式存在。

#### 参考文献

- [1] Wang, J.X., Miao, J.F., *et al.* (2017) Study on the Local Difference of Monolithic Honeycomb  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  Denitration Catalyst. *Materials Chemistry and Physics*, **198**, 193-199. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.05.055>
- [2] 蔡小峰, 李晓芸. SNCR-SCR 烟气脱硝技术及其应用[J]. 电力环境保护, 2008, 24(3): 26-29.
- [3] Lietti, L., Ramis, G., Berti, F., *et al.* (1998) Chemical, Structural and Mechanistic Aspects on  $\text{NO}_x$ , SCR over Commercial and Model Oxide Catalysts. *Catalysis Today*, **42**, 101-116. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00081-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00081-9)
- [4] 刘贵清, 曲志平, 张磊. 从废催化剂中回收稀土的现状与展望[J]. 中国资源综合利用, 2014(6): 27-29.
- [5] 商雪松, 陈进生, 赵金平, 等. SCR 脱硝催化剂失活及其原因研究[J]. 燃料化学学报, 2011, 39(6): 465-470.
- [6] 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.
- [7] 刘治权, 何敏, 彭维. 危险废物管理中存在的问题及建议[J]. 江西化工, 2017(6): 196-198.

- 
- [8] Erust, C., Akcil, A., Bedelova, Z., *et al.* (2016) Recovery of Vanadium from Spent Catalysts of Sulfuric Acid Plant by Using Inorganic and Organic Acids: Laboratory and Semi-Pilot Tests. *Waste Management*, **49**, 455-461. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.002>
- [9] 李力成, 王磊, 赵学娟, 等. 几种酸在废弃脱硝催化剂中提钒效果的比较[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(10): 2230-2237.
- [10] 徐松. 提高钒渣制取五氧化二钒浸出率的实验及机理研究: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2014.
- [11] 程晓旭. 油页岩灰渣综合利用工艺研究[D]: [硕士学位论文]. 辽宁: 东北大学, 2014.
- [12] 刘辉, 孟运生, 郑英, 等. 某火山岩型铀矿石二段逆流搅拌浸出试验研究[J]. 铀矿冶, 2016, 35(1): 39-43.
- [13] 刘忠臣, 段忠武, 刘会武, 等. 某难处理铀矿石二段逆流浸出工艺研究[J]. 铀矿冶, 2018, 37(2): 84-87.
- [14] Kalpakli, A.O., Ilhan, S., Kahruman, C., *et al.* (2012) Dissolution Behavior of Calcium Tungstate in Oxalic Acid Solutions. *Hydrometallurgy*, **124**, 7-15. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.04.014>
- [15] Wang, Y., Qi, T., Chu, J., *et al.* (2010) Removal of Iron from Ilmenite by KOH Leaching-Oxalate Leaching Method. *Rare Metals*, **29**, 9-15. <https://doi.org/10.1007/s12598-010-0002-x>
- [16] Selbin, J. (1965) The Chemistry of Oxovanadium(IV). *Chemical Reviews*, **65**, 153-175. <https://doi.org/10.1021/cr60234a001>
- [17] Bruyère, V.I.E., Rodenas, L.A.G., Morando, P.J., *et al.* (2001) Reduction of Vanadium(V) by Oxalic Acid in Aqueous Acid Solutions. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, **24**, 3593-3597. <https://doi.org/10.1039/b103320b>
- [18] Ilhan, S., Kalpakli, A.O., Kahruman, C., *et al.* (2013) The Use of Oxalic Acid as a Chelating Agent in the Dissolution Reaction of Calcium Molybdate. *Metallurgical & Materials Transactions B*, **44**, 495-505. <https://doi.org/10.1007/s11663-013-9811-2>