



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114618514 A

(43) 申请公布日 2022.06.14

(21) 申请号 202210219341.2

(22) 申请日 2022.03.08

(71) 申请人 天津水泥工业设计研究院有限公司
地址 300400 天津市北辰区引河里北道1号

(72) 发明人 赵琳 周伟 赵迪 高伟强
刘旭月 彭学平

(74) 专利代理机构 天津市鼎和专利商标代理有限公司 12101
专利代理师 张倩

(51) Int. Cl.

B01J 23/889 (2006.01)

C05C 3/00 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

B01D 53/56 (2006.01)

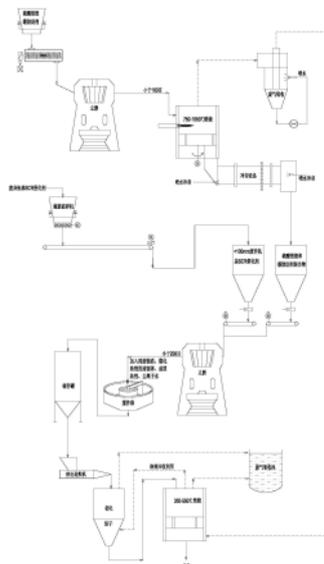
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种利用全危废、固废制备低温SCR催化剂
并联产制化肥的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种利用全危废、固废制备低温SCR催化剂并联产制化肥的方法,方法如下:将硫酸铵渣和煅烧助剂混合后研磨成粉末,在750-1050℃的条件下焙烧2~5h,焙烧后粉末冷却降温备用,焙烧产生的气体进入废气吸收塔收集尾气;将废弃钒基SCR催化剂与焙烧后粉末按照一定质量比混合后研磨成粉末,再加入其他固废物质、催化助剂的前驱体、成型助剂、去离子水后混合均匀,和泥,调节PH值,静置过夜老化,造粒成型后350-550℃煅烧,得到低温SCR催化剂,煅烧产生的气体进入废气吸收塔收集尾气;将废气吸收塔中的液态吸收剂经调节PH值后烘干,得到氮肥。本发明易操作,降低催化剂生产成本,可联产制化肥,用于中低温脱硝。



1. 一种利用全危废、固废制备低温SCR催化剂并联产制化肥的方法,其特征在于:包括如下步骤:

将硫酸铵渣和煅烧助剂混合后研磨成粉末,在750-1050℃的条件下焙烧2~5h,焙烧后粉末冷却降温备用,焙烧产生的气体进入废气吸收塔收集尾气;

将废弃钒基SCR催化剂与焙烧后粉末按照一定质量比混合后研磨成粉末,再加入其他固废物质、催化助剂的前驱体、成型助剂、去离子水后混合均匀,和泥,调节PH值,静置过夜老化,造粒成型后350-550℃煅烧,得到低温SCR催化剂,煅烧产生的气体进入废气吸收塔收集尾气;

将废气吸收塔中的液态吸收剂经调节PH值后烘干,得到氮肥。

2. 根据权利要求1所述的利用全危废、固废制备低温SCR催化剂并联产制化肥的方法,其特征在于:所述硫酸铵渣占废弃钒基SCR催化剂质量的20%~200%,所述煅烧助剂占硫酸铵渣质量的0.2%~1%,所述硫酸铵渣和煅烧助剂混合后研磨成粒度尺寸小于100目的粉末;所述废弃钒基SCR催化剂与焙烧后粉末混合后研磨成粒度尺寸小于200目的粉末。

3. 根据权利要求1所述的利用全危废、固废制备低温SCR催化剂并联产制化肥的方法,其特征在于:所述其他固废物质占废弃钒基SCR催化剂质量的1%~10%,所述催化助剂的前驱体占废弃钒基SCR催化剂质量的1%~5%,所述成型助剂占废弃钒基SCR催化剂质量的0.1%~1%。

4. 根据权利要求1所述的利用全危废、固废制备低温SCR催化剂并联产制化肥的方法,其特征在于:所述其他固废物质包括污泥、粉煤灰、煤矸石粉、铝矾土中的一种或几种的组合。

5. 根据权利要求1所述的利用全危废、固废制备低温SCR催化剂并联产制化肥的方法,其特征在于:所述煅烧助剂包括生石灰、高岭土、硫酸钡、硫酸钙、氧化镁、氢氧化钠、碳酸钙、碳酸钡中的一种或几种的组合。

6. 根据权利要求1所述的利用全危废、固废制备低温SCR催化剂并联产制化肥的方法,其特征在于:所述催化助剂包括氧化锰、氧化铜、氧化镍、氧化钴、 LaMnO_3 、 BiMnO_3 中的一种或几种的组合,催化助剂的前驱体为催化助剂的硝酸盐、氯化物、硫酸盐或醋酸盐。

7. 根据权利要求1所述的利用全危废、固废制备低温SCR催化剂并联产制化肥的方法,其特征在于:所述成型助剂包括瓜尔胶、PEO、纤维素、乙醇、乙二醇中的一种或几种的组合。

8. 根据权利要求1所述的利用全危废、固废制备低温SCR催化剂并联产制化肥的方法,其特征在于:所述废弃钒基SCR催化剂使用前先放入螺旋破碎机中破碎成尺寸100mm以下的小块。

9. 一种利用全危废、固废制备的低温SCR催化剂,其特征在于,所述低温SCR催化剂采用权利要求1至8中任一项所述的利用全危废、固废制备低温SCR催化剂并联产制化肥的方法制得。

10. 根据权利要求9所述的利用全危废、固废制备的低温SCR催化剂,其特征在于:所述低温SCR催化剂包括废弃钒基SCR催化剂、硫酸铵渣、其他固废物质和助剂,所述助剂包括煅烧助剂、催化助剂和成型助剂。

一种利用全危废、固废制备低温SCR催化剂并联产制化肥的方法

技术领域

[0001] 本发明属于环保催化技术领域,特别是涉及一种利用全危废、固废制备低温SCR催化剂并联产制化肥的方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着对氮氧化物的排放总量、排放浓度和每年的削减量的限制,选择性催化还原脱硝(SCR)技术被认为是最成熟可靠的脱硝技术之一,脱硝效率高,可有效控制氨逃逸,实现氮氧化物超低排放。

[0003] 传统SCR脱硝催化剂中,载体二氧化钛昂贵,导致催化剂的成本居高不下。目前,伴随着电厂等行业SCR技术的多年运行,SCR催化剂再生数次后最终彻底失效,保守估计仅电力行业每年产生的废催化剂就有几十万立方,由于废弃催化剂中含有重金属污染物,成为新的污染源并被划归成危废HW49类,处置催化剂成为棘手问题。与此同时,电解锰在制备过程中,化工工段会产生大量以硫酸铵锰、硫酸铵镁为主要成分的盐类(后称硫酸铵渣,硫酸铵渣含有的金属元素种类有Mn、Al、Mg、Ca、Fe等),同时还可能会存在重金属有毒物质,此种固体作为工业固废,目前尚未有可行的处理方案,对经济和环境都会产生负面影响。

[0004] 可以发现,不管是废弃的SCR催化剂,还是电解锰产生的硫酸铵渣,都是大自然馈赠的宝贵资源,若可将这两种固体废物实现资源化再利用,可产生巨大的环境效益和经济效益。目前还尚未有将电解锰的硫酸铵渣、废弃脱硝催化剂联合起来资源化协同利用制备低温宽反应窗口SCR脱硝催化剂的报道。

发明内容

[0005] 针对现有技术中存在的问题,本发明的目的之一在于提供一种利用全危废、固废制备低温SCR催化剂并联产制化肥的方法,该方法可以将危废、固废进行资源化利用,在生产过程中可同时生产化肥,制备的催化剂低温脱硝效率高,可实现氮氧化物超低排放。在制备过程中,热量实现循环再生利用。

[0006] 本发明是这样实现的,一种利用全危废、固废制备低温SCR催化剂并联产制化肥的方法,包括如下步骤:

[0007] 将硫酸铵渣和煅烧助剂混合后研磨成粉末,在750-1050℃的条件下焙烧2~5h,焙烧后粉末冷却降温备用,焙烧产生的气体进入废气吸收塔收集尾气;

[0008] 将废弃钒基SCR催化剂与焙烧后粉末按照一定质量比混合后研磨成粉末,再加入其他固废物质、催化助剂的前驱体、成型助剂、去离子水后混合均匀,和泥,调节PH值,静置过夜老化,造粒成型后350-550℃煅烧,得到低温SCR催化剂,煅烧产生的气体进入废气吸收塔收集尾气;

[0009] 将废气吸收塔中的液态吸收剂经调节PH值后烘干,得到氨肥。

[0010] 优选的,所述硫酸铵渣占废弃钒基SCR催化剂质量的20%~200%,所述煅烧助剂

占硫酸铵渣质量的0.2%~1%，所述硫酸铵渣和煅烧助剂混合后研磨成粒度尺寸小于100目的粉末；所述废弃钒基SCR催化剂与焙烧后粉末混合后研磨成粒度尺寸小于200目的粉末。

[0011] 优选的，所述其他固废物质占废弃钒基SCR催化剂质量的1%~10%，所述催化助剂的前驱体占废弃钒基SCR催化剂质量的1%~5%，所述成型助剂占废弃钒基SCR催化剂质量的0.1%~1%。

[0012] 优选的，所述其他固废物质包括污泥、粉煤灰、煤矸石粉、铝矾土中的一种或几种的组合。

[0013] 优选的，所述煅烧助剂包括生石灰、高岭土、硫酸钡、硫酸钙、氧化镁、氢氧化钠、碳酸钙、碳酸钡中的一种或几种的组合。

[0014] 优选的，所述催化助剂包括氧化锰、氧化铜、氧化镍、氧化钴、 LaMnO_3 、 BiMnO_3 中的一种或几种的组合，催化助剂的前驱体为催化助剂的硝酸盐、氯化物、硫酸盐或醋酸盐。

[0015] 优选的，所述成型助剂包括瓜尔胶、PEO、纤维素、乙醇、乙二醇中的一种或几种的组合。

[0016] 优选的，所述废弃钒基SCR催化剂使用前先放入螺旋破碎机中破碎成尺寸100mm以下的小块。

[0017] 本发明的另一目的在于提供一种利用全危废、固废制备的低温SCR催化剂，所述低温SCR催化剂采用上述利用全危废、固废制备低温SCR催化剂并联产制化肥的方法制得。

[0018] 优选的，所述低温SCR催化剂包括废弃钒基SCR催化剂、硫酸铵渣、其他固废物质和助剂，所述助剂包括煅烧助剂、催化助剂和成型助剂。

[0019] 本发明具有的优点和积极效果是：

[0020] (1) 本发明以硫酸铵渣和废弃钒基SCR催化剂为主要原材料，可充分发挥硫酸铵渣中Mn元素和废弃钒基SCR催化剂中V元素的催化活性，形成中低温脱硝双活性组分中心，可大幅拓宽脱硝催化剂的反应窗口，脱硝温度窗口可从100℃~350℃；在制备低温SCR催化剂的两步煅烧过程中均采用液态吸收剂收集尾气，并调节PH值烘干后，得到化肥。

[0021] (2) 本发明加入的污泥等固废中含Fe等元素，可调控催化剂表面电子云分布，与脱硝活性组分协同作用，提高催化剂的抗硫性能。

[0022] (3) 本发明的主要载体和主要活性组分均采用固废、危废作为原材料，较大程度降低催化剂成本。

[0023] (4) 本发明的低温SCR催化剂制备方法简单，制备工艺易操作，适用于大规模生产和工业化推广；大幅降低催化剂生产成本，同时可联产制化肥，创造了经济价值；制备的催化剂有较宽的脱硝温度窗口，形成中低温脱硝双活性中心，可用于100℃~350℃的中低温脱硝。

附图说明

[0024] 图1为本发明实施例提供的利用全危废、固废制备低温SCR催化剂并联产制化肥的工艺流程图；

[0025] 图2为本发明实施例提供的利用全危废、固废制备的低温SCR催化剂样品。

具体实施方式

[0026] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0027] 实施例1

[0028] 一种利用全危废、固废制备低温SCR催化剂并联产制化肥的方法,请参阅图1,包括如下步骤:

[0029] (1) 将废弃钒基SCR催化剂通过螺旋破碎机破碎为尺寸50mm以下的小块。

[0030] (2) 将硫酸铵渣和生石灰以1000:2的质量比混合均匀,通过立磨研磨成粒度尺寸小于100目的粉末,在900℃的条件下焙烧5h,焙烧后粉末冷却降温后备用,焙烧产生的气体进入废气吸收塔收集尾气。

[0031] (3) 将破碎后的废弃钒基SCR催化剂与焙烧后粉末按照质量比2:1混合后,通过立磨研磨成粒度尺寸小于200目的粉末混合物,加入占粉末混合物质量2%的污泥、2%的 BiMnO_3 对应的前驱体硝酸盐(硝酸铋和硝酸锰)、0.2%的瓜尔胶,随后加入去离子水混合均匀,和泥,并采用氨水调节 $\text{PH}=7$,静置过夜老化,造粒成型后550℃煅烧5h,得到低温SCR催化剂(请参阅图2),煅烧产生的气体进入废气吸收塔收集尾气。

[0032] (4) 将废气吸收塔中的液态吸收剂经调节 PH 值后烘干,得到硫酸铵肥。

[0033] 实施例2

[0034] 一种利用全危废、固废制备低温SCR催化剂并联产制化肥的方法,包括如下步骤:

[0035] (1) 将废弃钒基SCR催化剂通过螺旋破碎机破碎为尺寸100mm以下的小块。

[0036] (2) 将硫酸铵渣和碳酸钡以100:1的质量比混合均匀,通过立磨研磨成粒度尺寸小于100目的粉末,在1000℃的条件下焙烧3h,焙烧后粉末冷却降温后备用,焙烧产生的气体进入废气吸收塔收集尾气。

[0037] (3) 将破碎后的废弃钒基SCR催化剂与焙烧后粉末按照质量比1:1混合后,通过立磨研磨成粒度尺寸小于200目的粉末混合物,加入占粉末混合物质量5%的粉煤灰、2%的 LaMnO_3 对应的前驱体硝酸盐、0.5%的PEO,随后加入去离子水混合均匀,和泥,并采用氨水调节 $\text{PH}=7$,静置过夜老化,造粒成型后550℃煅烧5h,得到低温SCR催化剂,煅烧产生的气体进入废气吸收塔收集尾气。

[0038] (4) 将废气吸收塔中的液态吸收剂经调节 PH 值后烘干,得到硫酸铵肥和碳酸铵肥。

[0039] 实施例3

[0040] 一种利用全危废、固废制备低温SCR催化剂并联产制化肥的方法,包括如下步骤:

[0041] (1) 将废弃钒基SCR催化剂通过螺旋破碎机破碎为尺寸80mm以下的小块。

[0042] (2) 将硫酸铵渣和氧化镁以100:1的质量比混合均匀,通过立磨研磨成粒度尺寸小于100目的粉末,在1000℃的条件下焙烧3h,焙烧后粉末冷却降温后备用,焙烧产生的气体进入废气吸收塔收集尾气。

[0043] (3) 将破碎后的废弃钒基SCR催化剂与焙烧后粉末按照质量比1:1混合后,通过立磨研磨成粒度尺寸小于200目的粉末混合物,加入占粉末混合物质量5%的煤矸石粉、2%的 LaMnO_3 对应的前驱体硝酸盐、0.5%的乙醇,随后加入去离子水混合均匀,和泥,并采用氨水调节 $\text{PH}=7$,静置过夜老化,造粒成型后550℃煅烧5h,得到低温SCR催化剂,煅烧产生的气体

进入废气吸收塔收集尾气。

[0044] (4) 将废气吸收塔中的液态吸收剂经调节PH值后烘干,得到硫酸铵肥和碳酸铵肥。

[0045] 对比例1

[0046] (1) 取一定量草酸和偏钒酸氨混合均匀,制备成草酸氧钒;

[0047] (2) 将一定量草酸氧钒、硝酸锰、硝酸铁配置成溶液,单倍体积浸渍到二氧化钛载体上;

[0048] (3) 将浸渍后的二氧化钛载体静置过夜,烘干,550℃煅烧后,制备出0.5%V-0.5%Mn-0.1%Fe/TiO₂催化剂。

[0049] 性能表征

[0050] 分别将实施例1-3所制备的低温SCR催化剂和对比例1制备的催化剂在通入二氧化硫和水的条件下进行消除氮氧化物的测试。

[0051] 测试条件:NO通入浓度500mg/Nm³,NH₃通入浓度500mg/Nm³,O₂为7%(v/v),N₂为平衡气,气体体积空速为4000h⁻¹。通过氮氧化物检测仪检测催化剂进出口NO浓度,分析结果如表1和表2所示。

[0052] 表1 230℃测试结果

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1	备注
[0053] NO 消除率 (%)	92	90	90	90	/
48h 后 NO 消除率 (%)	90	89	88	88	SO ₂ 通入浓度 50 mg/Nm ³ , H ₂ O 为 5% (v/v)

[0054] 表2 150℃测试结果

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1	备注
[0055] NO 消除率 (%)	70	72	59	68	/
48h 后 NO 消除率 (%)	48	52	50	50	SO ₂ 通入浓度 50 mg/Nm ³ , H ₂ O 为 5% (v/v)

[0056] 从表1和表2的测试结果可知,采用本发明的方法制备的低温SCR催化剂与常规方法制备的催化剂相比,活性和抗硫性能相当。

[0057] 最后应说明的是:以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换,而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明实施例技术方案的范围。

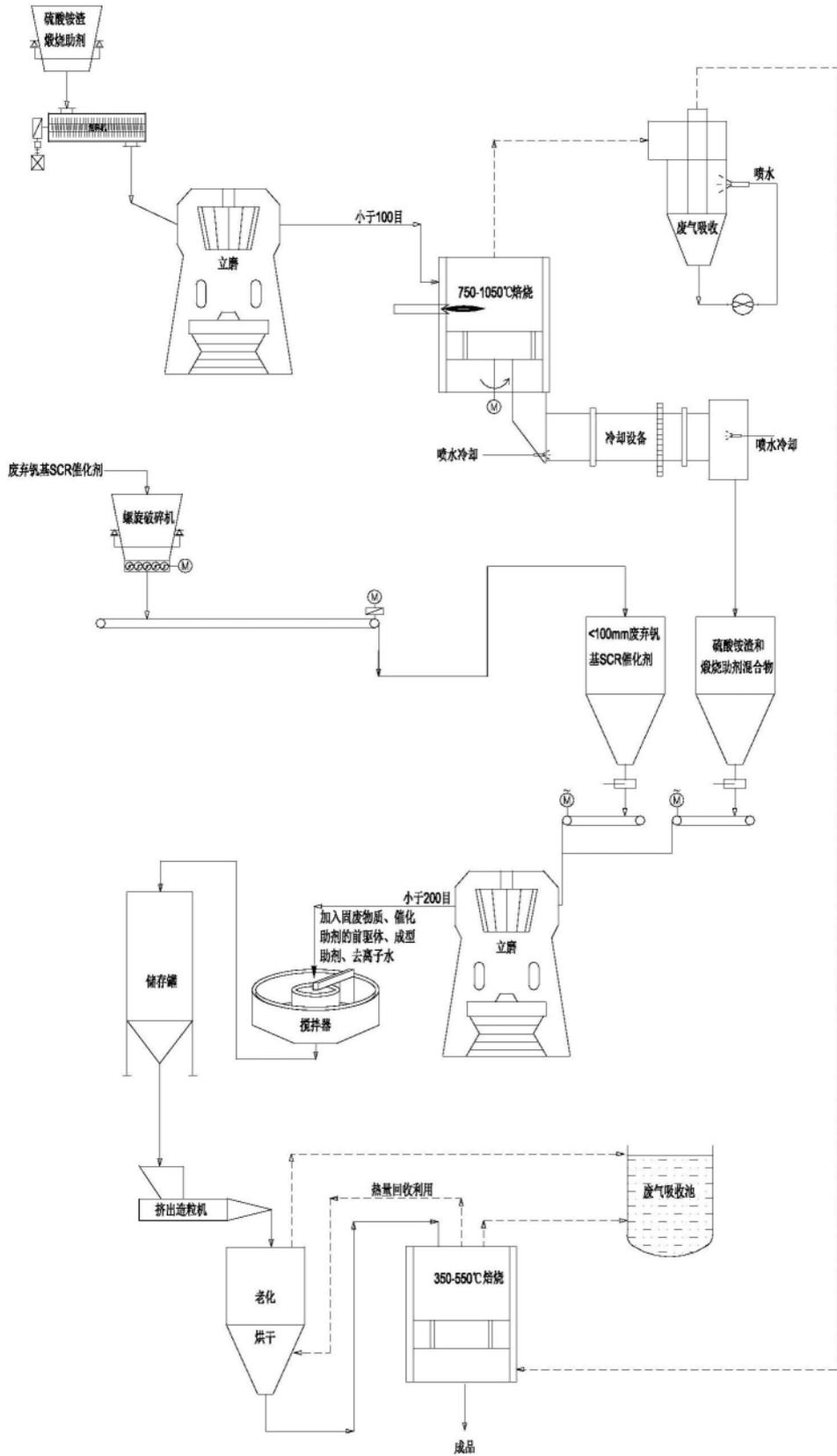


图1



图2