



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102000585 A

(43) 申请公布日 2011.04.06

(21) 申请号 201010254249.7

(22) 申请日 2010.08.16

(71) 申请人 华电电力科学研究院

地址 310030 浙江省杭州市西湖区西湖科技  
经济园区西园一路 10 号

(72) 发明人 朱跃 张扬 何胜 程雪山

(74) 专利代理机构 杭州天欣专利事务所 33209

代理人 陈红

(51) Int. Cl.

*B01J 23/847* (2006.01)

*B01J 37/02* (2006.01)

*B01D 53/86* (2006.01)

*B01D 53/56* (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

一种脱硝催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种脱硝催化剂及其制备方法，属于大气污染中使用的环保催化材料领域，具体地说是一种利用石煤灰渣制备的烟气选择性催化还原法脱硝催化剂及其制备方法。该脱硝催化剂，其组成为：载体和活性成分组成，所述的载体为锐钛矿型纳米二氧化钛，所述的活性成分为钒、铝、铁的混合金属氧化物。本发明具有组分设计合理、活性程度高、不易失效、价格低廉、稳定可靠、工艺设计合理、节能环保、造价低、产品质量稳定的优点。

1. 一种脱硝催化剂,其特征是:其组成为:载体和活性成分组成,所述的载体为锐钛矿型纳米二氧化钛,所述的活性成分为钒、铝、铁的混合金属氧化物。

2. 根据权利要求1所述的脱硝催化剂,其特征是:所述的锐钛矿型纳米二氧化钛的质量百分比为总重量的80~97.5%,所述的钒、铝、铁的混合金属氧化物的质量百分比为总重量的2.5~20%。

3. 根据权利要求2所述的脱硝催化剂,其特征是:所述的钒、铝、铁的混合金属氧化物,其中 $V_2O_5$ 的质量百分比为总重量的0.5~6%, $Al_2O_3$ 的质量百分比为总重量的1~8%, $Fe_2O_3$ 的质量百分比为总重量的1~6%。

4. 根据权利要求1所述的脱硝催化剂,其制备方法为:

a、将石煤灰渣投入磨煤机细磨至粒度 $\leq 200 \mu m$ ,得到粉状石煤灰渣;

b、将粉状石煤灰渣加入到硫酸溶液中进行搅拌酸浸,酸浸时间为2~4小时,固液重量比为1:2~4,过滤后得酸浸液;

c、向酸浸液中加入过量的 $(NH_4)_2SO_4$ ,其用量为控制 $Al^{3+}$ 和 $NH_4^+$ 的摩尔比为1:5~8,加入过程中匀速搅拌,将酸浸液冷却至室温,冷却时间为2~4小时,铵明矾结晶沉淀,过滤得到粗铵明矾和含钒母液,将粗铵明矾采用还原-重结晶法二次结晶除去其中的铁离子等杂质后得到精铵明矾;

d、加热含钒母液至析出中间盐晶体,再经过滤、洗涤后得到中间盐,滤液回收硫酸重复使用;

e、配制质量浓度为5~10%的草酸溶液,然后加入中间盐,固液重量比为1:5~20,在温度为50~60℃条件下搅拌直至中间盐完全溶解,形成草绿色溶液;

f、将草绿色溶液过夜静置后,加入粉末状干燥后的锐钛矿型纳米二氧化钛,在匀速搅拌条件下浸渍3~6小时后,得到的白色浆料放入超声波清洗器中超声浸渍2~4小时,得到浸渍产物;

g、将浸渍产物干燥、焙烧后,制得脱硝催化剂。

5. 根据权利要求4所述的脱硝催化剂的制备方法,其特征是:所述的所述步骤b中的硫酸体积浓度为40~50%,酸浸温度为100~120℃。

6. 根据权利要求4所述的脱硝催化剂的制备方法,其特征是:所述的所述步骤d中加热含钒母液至120~150℃,保持时间2~4小时。

7. 根据权利要求4所述的脱硝催化剂的制备方法,其特征是:所述的步骤f中的浸渍,浸渍的固液体积比为1:1~2。

8. 根据权利要求4所述的脱硝催化剂的制备方法,其特征是:所述的步骤g中的干燥是在鼓风干燥箱中进行,干燥温度为110℃,干燥时间为4~8小时。

9. 根据权利要求4所述的脱硝催化剂的制备方法,其特征是:所述的步骤g中的焙烧是在温度为350~450℃条件下进行,焙烧时间为3~6小时。

## 一种脱硝催化剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种脱硝催化剂及其制备方法,属于大气污染中使用的环保催化材料领域,具体地说是一种利用石煤灰渣制备的烟气选择性催化还原法脱硝催化剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 氮氧化物( $\text{NO}_x$ )是世界各国公认的主要大气污染物之一。它破坏臭氧层,形成酸雨和光化学烟雾,影响生态环境,危害人类健康,目前氮氧化物减排已受到人们极大的关注。选择性催化还原法(SCR)烟气脱硝技术因其具有较好地催化活性、选择性和热稳定性等优点而广泛应用于国内外的烟气脱硝工程中,亦成为燃煤烟气脱硝的主流技术。由于催化剂的活性较大程度上决定了 SCR 烟气脱硝系统的脱硝效率,因此活性优良的催化剂成为 SCR 烟气脱硝技术的关键。同时,由于催化剂活性成分添加量大且价格昂贵,因此如何开发出高效、廉价的 SCR 烟气脱硝催化剂已成为国内外烟气脱硝领域的热点问题。

[0003] 目前已申请的有关 SCR 烟气脱硝催化剂的专利有多种,从公开的专利可以看出,各类 SCR 烟气脱硝催化剂使用的载体和活性成分各不相同。按照催化剂主要活性成分可以分为钒类催化剂和非钒类催化剂两大类。钒类催化剂如专利(CN101284229)是将钛基陶瓷浸渍钛钨钒复合溶胶后,再经干燥、焙烧制备而成。专利(CN101352679)是采用分步浸渍法,以蜂窝陶瓷、金属板、玻纤波纹板为载体,活性组分为  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$  和  $\text{ZrO}_2$ ,同时添加适量 Pr、Nd 等稀土金属的一种或几种为助催化剂成分。

[0004] 非钒类催化剂是以其它过渡金属或稀土金属氧化物为主要活性成分,如专利(CN101507920)是采用铬和铈为主要组分,通过共沉淀法或者浸渍法实现活性组分负载,再经灼烧制得低温脱硝催化剂。专利(CN101234345)是将铝基陶瓷浸渍铝溶胶干燥焙烧制备氧化铝涂层后,再浸渍铈盐和掺杂金属盐复合溶液制备活性催化组分涂层。

[0005] 现有催化剂制备技术制备的 SCR 烟气脱硝催化剂虽然能够获得较高的脱硝活性,但由于都是采用活性组分对应的成品原料经适当配比后制备催化剂前驱液进而生成催化剂的工艺,使得催化剂的成本居高不下;同时,现有的 SCR 烟气脱硝催化剂对烟气中的水分和二氧化硫比较敏感,当水分和二氧化硫含量较高时,脱硝活性下降。因此,在保证催化剂脱硝活性的同时,如何降低催化剂的制备成本并提高其稳定性,成为我国烟气脱硝领域亟需解决的重大问题。

### 发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是提供一种组分设计合理、活性程度高、不易失效、价格低廉、稳定可靠的脱硝催化剂。

[0007] 本发明所要解决的另一技术问题是提供一种工艺设计合理、节能环保、造价低、产品质量稳定的脱硝催化剂的制备方法。

[0008] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案是该脱硝催化剂,其组成为:载体和

活性成分组成,所述的载体为锐钛矿型纳米二氧化钛,所述的活性成分为钒、铝、铁的混合金属氧化物。

[0009] 作为优选,本发明所述的锐钛矿型纳米二氧化钛的质量百分比为总重量的 80 ~ 97.5%,所述的钒、铝、铁的混合金属氧化物的质量百分比为总重量的 2.5 ~ 20%。

[0010] 作为优选,本发明所述的钒、铝、铁的混合金属氧化物,其中  $V_2O_5$  的质量百分比为总重量的 0.5 ~ 6%,  $Al_2O_3$  的质量百分比为总重量的 1 ~ 8%,  $Fe_2O_3$  的质量百分比为总重量的 1 ~ 6%。

[0011] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案还是一种脱硝催化剂的制备方法,制备步骤为:

a、将石煤灰渣投入磨煤机细磨至粒度  $\leq 200 \mu m$ ,得到粉状石煤灰渣。

[0012] b、将粉状石煤灰渣加入到硫酸溶液中进行搅拌酸浸,酸浸时间为 2 ~ 4 小时,固液重量比为 1:2 ~ 4,过滤后得酸浸液。

[0013] c、向酸浸液中加入过量的  $(NH_4)_2SO_4$ ,其用量为控制  $Al^{3+}$  和  $NH_4^+$  的摩尔比为 1:5 ~ 8,加入过程中匀速搅拌,将酸浸液冷却至室温,冷却时间为 2 ~ 4 小时,铵明矾结晶沉淀,过滤得到粗铵明矾和含钒母液,将粗铵明矾采用还原—重结晶法二次结晶除去其中的铁离子等杂质后得到精铵明矾。

[0014] d、加热含钒母液至析出中间盐晶体,再经过滤、洗涤后得到中间盐,滤液回收硫酸重复使用。

[0015] e、配制质量浓度为 5 ~ 10% 的草酸溶液,然后加入中间盐,固液重量比为 1:5 ~ 20,在温度为 50 ~ 60 °C 条件下搅拌直至中间盐完全溶解,形成草绿色溶液。

[0016] f、将草绿色溶液过夜静置后,加入粉末状干燥后的锐钛矿型纳米二氧化钛,在匀速搅拌条件下浸渍 3 ~ 6 小时后,得到的白色浆料放入超声波清洗器中超声浸渍 2 ~ 4 小时,得到浸渍产物。

[0017] g、将浸渍产物干燥、焙烧后,制得脱硝催化剂。

[0018] 作为优选,本发明所述的步骤 b 中的硫酸体积浓度为 40 ~ 50%,酸浸温度为 100 ~ 120 °C。

[0019] 作为优选,本发明所述步骤 d 中加热含钒母液至 120 ~ 150 °C,保持时间 2 ~ 4 小时。溶液中析出的中间盐主要成分为钒、铝、铁的硫酸盐。

[0020] 作为优选,本发明步骤 f 中的浸渍,浸渍的固液体积比为 1:1 ~ 2。

[0021] 作为优选,本发明所述的步骤 g 中的干燥是在鼓风干燥箱中进行,干燥温度为 110 °C,干燥时间为 4 ~ 8 小时。

[0022] 作为优选,本发明所述的步骤 g 中的焙烧是在温度为 350 ~ 450 °C 条件下进行,焙烧时间为 3 ~ 6 小时。

[0023] 本发明同已有的技术相比,具有以下优点和特点:

1、将石煤灰渣提钒工艺与 SCR 烟气脱硝催化剂制备工艺相结合,工艺简单,可操作性强,适合规模化应用。

[0024] 2、可对石煤灰渣中的金属进行综合回收利用,原料消耗低,具有良好的环境效益。

[0025] 3、在保证所制备的催化剂具有高效脱硝活性的同时,极大地降低了催化剂的成本。

[0026] 4、使用过程中,脱硝活性下降少,质量稳定,寿命长。

### 具体实施方式

[0027] 下面结合实施例对本发明做进一步的详细说明,以下实施例是对本发明的解释而本发明并不局限于以下实施例。

[0028] 实施例 1:本实施例的以下部分描述了脱硝催化剂的制备方法:

#### 1、料渣细磨

将石煤灰渣投入磨煤机细磨至粒度 $\leq 200 \mu\text{m}$ 。

#### [0029] 2、料渣酸浸

将细磨后的石煤灰渣加入到体积浓度为 40% 的硫酸溶液中进行搅拌酸浸,酸浸温度为 110 °C,酸浸时间 3 小时,固液重量比为 1:3,过滤后得酸浸液。

#### [0030] 3、铵明矾结晶

往酸浸液中加入过量的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,其用量为控制  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{NH}_4^+$  的摩尔比为 1:5,加入过程中匀速搅拌。使用自来水将溶液冷却至室温,冷却时间为 2 小时。铵明矾结晶沉淀,经过滤可得粗铵明矾,滤液即为含钒母液。再采用还原—重结晶法除去粗铵明矾中的铁离子等杂质,经过二次结晶即可得到精铵明矾。

#### [0031] 4、中间盐结晶

加热铵明矾过滤后得到的含钒母液至 120 °C,时间为 4 小时,溶液中析出中间盐晶体,再经过滤洗涤后得到中间盐。

#### [0032] 5、活性组分浸渍液的制备

配制质量浓度为 10% 的草酸溶液,然后加入中间盐,固液重量比为 1:15,在 60 °C 条件下加热搅拌直至中间盐完全溶解,形成草绿色溶液。

#### [0033] 6、活性组分的负载

浸渍液过夜静置后,往其中加入锐钛矿型纳米  $\text{TiO}_2$  粉末进行浸渍,固液体积比为 1:1.2,时间为 4 小时。然后将所得到的白色浆料放入超声波清洗器重超声浸渍 2 小时。

#### [0034] 7、干燥、焙烧

再经干燥箱干燥 5 小时。干燥后的催化剂放入马弗炉中,在 400 °C 条件下高温焙烧 4 小时,即制得最终的脱硝催化剂。

[0035] 实施例 2:本实施例的以下部分描述了脱硝催化剂的制备方法:

#### 1、料渣细磨

将石煤灰渣投入磨煤机细磨至粒度 $\leq 200 \mu\text{m}$ 。

#### [0036] 2、料渣酸浸

将细磨后的石煤灰渣加入到体积浓度为 50% 的硫酸中进行搅拌酸浸,酸浸温度为 120 °C,酸浸时间 4 小时,固液重量比为 1:4,过滤后得酸浸液。

#### [0037] 3、铵明矾结晶

往酸浸液中加入过量的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,其用量为控制  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{NH}_4^+$  的摩尔比为 1:7。加入过程中匀速搅拌,使用自来水将溶液冷却至室温,冷却时间 3 小时。铵明矾结晶沉淀,经过滤可得粗铵明矾,滤液即为含钒母液。再采用还原—重结晶法除去粗铵明矾中的铁离子等杂质,经过二次结晶即可得到精铵明矾。

**[0038] 4、中间盐结晶**

加热铵明矾过滤后得到的含钒母液至 150 °C, 时间为 3 小时, 溶液中析出中间盐晶体, 再经过滤洗涤后得到中间盐。

**[0039] 5、活性组分浸渍液的制备**

配制质量浓度为 10% 的草酸溶液, 然后加入中间盐, 固液重量比为 1:20, 在 50 °C 条件下加热搅拌直至中间盐完全溶解, 形成草绿色溶液。

**[0040] 6、活性组分的负载**

浸渍液过夜静置后, 往其中加入锐钛矿型纳米 TiO<sub>2</sub> 粉末进行浸渍, 固液体积比为 1:1.5, 时间为 4 小时。然后将所得到的白色浆料放入超声波清洗机超声浸渍 2 小时。

**[0041] 7、干燥、焙烧**

再经干燥箱干燥 6 小时。干燥后的催化剂放入马弗炉中, 在 450 °C 条件下高温焙烧 3 小时, 即制得最终的脱硝催化剂。

**[0042] 实施例 3: 本实施例的以下部分描述了脱硝催化剂的制备方法:****1、料渣细磨**

将石煤灰渣投入磨煤机细磨至粒度 ≤ 200 μm。

**[0043] 2、料渣酸浸**

将细磨后的石煤灰渣加入到体积浓度为 42% 的硫酸溶液中进行搅拌酸浸, 酸浸温度为 100 °C, 酸浸时间 3 小时, 固液重量比为 1:3, 过滤后得酸浸液。

**[0044] 3、铵明矾结晶**

往酸浸液中加入过量的 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 其用量为控制 Al<sup>3+</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的摩尔比为 1:6, 加入过程中匀速搅拌。使用自来水将溶液冷却至室温, 冷却时间为 2 小时。铵明矾结晶沉淀, 经过滤可得粗铵明矾, 滤液即为含钒母液。再采用还原—重结晶法除去粗铵明矾中的铁离子等杂质, 经过二次结晶即可得到精铵明矾。

**[0045] 4、中间盐结晶**

加热铵明矾过滤后得到的含钒母液至 150 °C, 时间为 2 小时, 溶液中析出中间盐晶体, 再经过滤洗涤后得到中间盐。

**[0046] 5、活性组分浸渍液的制备**

配制质量浓度为 8% 的草酸溶液, 然后加入中间盐, 固液重量比为 1:16, 在 60 °C 条件下加热搅拌直至中间盐完全溶解, 形成草绿色溶液。

**[0047] 6、活性组分的负载**

浸渍液过夜静置后, 往其中加入锐钛矿型纳米 TiO<sub>2</sub> 粉末进行浸渍, 固液体积比为 1:1.3, 时间为 4 小时。然后将所得到的白色浆料放入超声波清洗器重超声浸渍 2 小时。

**[0048] 7、干燥、焙烧**

再经干燥箱干燥 4 小时。干燥后的催化剂放入马弗炉中, 在 380 °C 条件下高温焙烧 3 小时, 即制得最终的脱硝催化剂。

**[0049] 实施例 4: 本实施例的以下部分描述了脱硝催化剂的制备方法:****1、料渣细磨**

将石煤灰渣投入磨煤机细磨至粒度 ≤ 200 μm。

**[0050] 2、料渣酸浸**

将细磨后的石煤灰渣加入到体积浓度为 46% 的硫酸溶液中进行搅拌酸浸, 酸浸温度为 115℃, 酸浸时间 4 小时, 固液重量比为 1:2, 过滤后得酸浸液。

#### [0051] 3、铵明矾结晶

往酸浸液中加入过量的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 其用量为控制  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{NH}_4^+$  的摩尔比为 1:7, 加入过程中匀速搅拌。使用自来水将溶液冷却至室温, 冷却时间为 3 小时。铵明矾结晶沉淀, 经过滤可得粗铵明矾, 滤液即为含钒母液。再采用还原—重结晶法除去粗铵明矾中的铁离子等杂质, 经过二次结晶即可得到精铵明矾。

#### [0052] 4、中间盐结晶

加热铵明矾过滤后得到的含钒母液至 140℃, 时间为 2 小时, 溶液中析出中间盐晶体, 再经过滤洗涤后得到中间盐。

#### [0053] 5、活性组分浸渍液的制备

配制质量浓度为 7% 的草酸溶液, 然后加入中间盐, 固液重量比为 1:12, 在 50℃ 条件下加热搅拌直至中间盐完全溶解, 形成草绿色溶液。

#### [0054] 6、活性组分的负载

浸渍液过夜静置后, 往其中加入锐钛矿型纳米  $\text{TiO}_2$  粉末进行浸渍, 固液体积比为 1:1.4, 时间为 5 小时。然后将所得到的白色浆料放入超声波清洗器重超声浸渍 3 小时。

#### [0055] 7、干燥、焙烧

再经干燥箱干燥 5 小时。干燥后的催化剂放入马弗炉中, 在 450℃ 条件下高温焙烧 4 小时, 即制得最终的脱硝催化剂。

[0056] 实施例 5: 本实施例的以下部分描述了脱硝催化剂的制备方法:

##### 1、料渣细磨

将石煤灰渣投入磨煤机细磨至粒度  $\leq 200 \mu\text{m}$ 。

#### [0057] 2、料渣酸浸

将细磨后的石煤灰渣加入到体积浓度为 50% 的硫酸溶液中进行搅拌酸浸, 酸浸温度为 120℃, 酸浸时间 3 小时, 固液重量比为 1:3, 过滤后得酸浸液。

#### [0058] 3、铵明矾结晶

往酸浸液中加入过量的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 其用量为控制  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{NH}_4^+$  的摩尔比为 1:5, 加入过程中匀速搅拌。使用自来水将溶液冷却至室温, 冷却时间为 3 小时。铵明矾结晶沉淀, 经过滤可得粗铵明矾, 滤液即为含钒母液。再采用还原—重结晶法除去粗铵明矾中的铁离子等杂质, 经过二次结晶即可得到精铵明矾。

#### [0059] 4、中间盐结晶

加热铵明矾过滤后得到的含钒母液至 130℃, 时间为 3 小时, 溶液中析出中间盐晶体, 再经过滤洗涤后得到中间盐。

#### [0060] 5、活性组分浸渍液的制备

配制质量浓度为 6% 的草酸溶液, 然后加入中间盐, 固液重量比为 1:7, 在 55℃ 条件下加热搅拌直至中间盐完全溶解, 形成草绿色溶液。

#### [0061] 6、活性组分的负载

浸渍液过夜静置后, 往其中加入锐钛矿型纳米  $\text{TiO}_2$  粉末进行浸渍, 固液体积比为 1:1.8, 时间为 6 小时。然后将所得到的白色浆料放入超声波清洗器重超声浸渍 3 小时。

**[0062] 7、干燥、焙烧**

再经干燥箱干燥 7 小时。干燥后的催化剂放入马弗炉中,在 350 °C 条件下高温焙烧 5 小时,即制得最终的脱硝催化剂。

**[0063] 实施例 6 :本实施例的以下部分描述了脱硝催化剂的制备方法 :****1、料渣细磨**

将石煤灰渣投入磨煤机细磨至粒度 $\leq 200 \mu\text{m}$ 。

**[0064] 2、料渣酸浸**

将细磨后的石煤灰渣加入到体积浓度为 48% 的硫酸溶液中进行搅拌酸浸,酸浸温度为 118 °C,酸浸时间 3 小时,固液重量比为 1:4,过滤后得酸浸液。

**[0065] 3、铵明矾结晶**

往酸浸液中加入过量的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,其用量为控制  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{NH}_4^+$  的摩尔比为 1:6,加入过程中匀速搅拌。使用自来水将溶液冷却至室温,冷却时间为 4 小时。铵明矾结晶沉淀,经过滤可得粗铵明矾,滤液即为含钒母液。再采用还原—重结晶法除去粗铵明矾中的铁离子等杂质,经过二次结晶即可得到精铵明矾。

**[0066] 4、中间盐结晶**

加热铵明矾过滤后得到的含钒母液至 135 °C,时间为 3 小时,溶液中析出中间盐晶体,再经过滤洗涤后得到中间盐。

**[0067] 5、活性组分浸渍液的制备**

配制质量浓度为 7% 的草酸溶液,然后加入中间盐,固液重量比为 1:11,在 58 °C 条件下加热搅拌直至中间盐完全溶解,形成草绿色溶液。

**[0068] 6、活性组分的负载**

浸渍液过夜静置后,往其中加入锐钛矿型纳米  $\text{TiO}_2$  粉末进行浸渍,固液体积比为 1 : 1.5,时间为 3 小时。然后将所得到的白色浆料放入超声波清洗器重超声浸渍 4 小时。

**[0069] 7、干燥、焙烧**

再经干燥箱干燥 6 小时。干燥后的催化剂放入马弗炉中,在 370 °C 条件下高温焙烧 4 小时,即制得最终的脱硝催化剂。

**[0070] 实施例 7 :本实施例的以下部分描述了脱硝催化剂的制备方法 :****1、料渣细磨**

将石煤灰渣投入磨煤机细磨至粒度 $\leq 200 \mu\text{m}$ 。

**[0071] 2、料渣酸浸**

将细磨后的石煤灰渣加入到体积浓度为 44% 的硫酸溶液中进行搅拌酸浸,酸浸温度为 116°C,酸浸时间 3 小时,固液重量比为 1:4,过滤后得酸浸液。

**[0072] 3、铵明矾结晶**

往酸浸液中加入过量的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,其用量为控制  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{NH}_4^+$  的摩尔比为 1:8,加入过程中匀速搅拌。使用自来水将溶液冷却至室温,冷却时间为 3 小时。铵明矾结晶沉淀,经过滤可得粗铵明矾,滤液即为含钒母液。再采用还原—重结晶法除去粗铵明矾中的铁离子等杂质,经过二次结晶即可得到精铵明矾。

**[0073] 4、中间盐结晶**

加热铵明矾过滤后得到的含钒母液至 145 °C,时间为 3 小时,溶液中析出中间盐晶体,

再经过滤洗涤后得到中间盐。

#### [0074] 5、活性组分浸渍液的制备

配制质量浓度为 9% 的草酸溶液, 然后加入中间盐, 固液重量比为 1:18, 在 60 °C 条件下加热搅拌直至中间盐完全溶解, 形成草绿色溶液。

#### [0075] 6、活性组分的负载

浸渍液过夜静置后, 往其中加入锐钛矿型纳米  $\text{TiO}_2$  粉末进行浸渍, 固液体积比为 1:1, 时间为 3 小时。然后将所得到的白色浆料放入超声波清洗器重超声浸渍 2 小时。

#### [0076] 7、干燥、焙烧

再经干燥箱干燥 6 小时。干燥后的催化剂放入马弗炉中, 在 420 °C 条件下高温焙烧 6 小时, 即制得最终的脱硝催化剂。

[0077] 实施例 8: 本实施例的以下部分描述了脱硝催化剂的制备方法:

##### 1、料渣细磨

将石煤灰渣投入磨煤机细磨至粒度  $\leq 200 \mu\text{m}$ 。

#### [0078] 2、料渣酸浸

将细磨后的石煤灰渣加入到体积浓度为 45% 的硫酸溶液中进行搅拌酸浸, 酸浸温度为 105 °C, 酸浸时间 2 小时, 固液重量比为 1:2, 过滤后得酸浸液。

#### [0079] 3、铵明矾结晶

往酸浸液中加入过量的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 其用量为控制  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{NH}_4^+$  的摩尔比为 1:7, 加入过程中匀速搅拌。使用自来水将溶液冷却至室温, 冷却时间为 4 小时。铵明矾结晶沉淀, 经过滤可得粗铵明矾, 滤液即为含钒母液。再采用还原—重结晶法除去粗铵明矾中的铁离子等杂质, 经过二次结晶即可得到精铵明矾。

#### [0080] 4、中间盐结晶

加热铵明矾过滤后得到的含钒母液至 125 °C, 时间为 4 小时, 溶液中析出中间盐晶体, 再经过滤洗涤后得到中间盐。

#### [0081] 5、活性组分浸渍液的制备

配制质量浓度为 5% 的草酸溶液, 然后加入中间盐, 固液重量比为 1:5, 在 52 °C 条件下加热搅拌直至中间盐完全溶解, 形成草绿色溶液。

#### [0082] 6、活性组分的负载

浸渍液过夜静置后, 往其中加入锐钛矿型纳米  $\text{TiO}_2$  粉末进行浸渍, 固液体积比为 1:2, 时间为 4 小时。然后将所得到的白色浆料放入超声波清洗器重超声浸渍 3 小时。

#### [0083] 7、干燥、焙烧

再经干燥箱干燥 8 小时。干燥后的催化剂放入马弗炉中, 在 430 °C 条件下高温焙烧 3 小时, 即制得最终的脱硝催化剂。

[0084] 实施例 9: 本实施例的以下部分描述了脱硝催化剂的制备方法:

##### 1、料渣细磨

将石煤灰渣投入磨煤机细磨至粒度  $\leq 200 \mu\text{m}$ 。

#### [0085] 2、料渣酸浸

将细磨后的石煤灰渣加入到体积浓度为 47% 的硫酸溶液中进行搅拌酸浸, 酸浸温度为 110 °C, 酸浸时间 4 小时, 固液重量比为 1:3, 过滤后得酸浸液。

**[0086] 3、铵明矾结晶**

往酸浸液中加入过量的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，其用量为控制  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{NH}_4^+$  的摩尔比为 1:6，加入过程中匀速搅拌。使用自来水将溶液冷却至室温，冷却时间为 3 小时。铵明矾结晶沉淀，经过滤可得粗铵明矾，滤液即为含钒母液。再采用还原—重结晶法除去粗铵明矾中的铁离子等杂质，经过二次结晶即可得到精铵明矾。

**[0087] 4、中间盐结晶**

加热铵明矾过滤后得到的含钒母液至 130 °C，时间为 3 小时，溶液中析出中间盐晶体，再经过滤洗涤后得到中间盐。

**[0088] 5、活性组分浸渍液的制备**

配制质量浓度为 8% 的草酸溶液，然后加入中间盐，固液重量比为 1:12，在 55 °C 条件下加热搅拌直至中间盐完全溶解，形成草绿色溶液。

**[0089] 6、活性组分的负载**

浸渍液过夜静置后，往其中加入锐钛矿型纳米  $\text{TiO}_2$  粉末进行浸渍，固液体积比为 1:1.3，时间为 5 小时。然后将所得到的白色浆料放入超声波清洗器重超声浸渍 4 小时。

**[0090] 7、干燥、焙烧**

再经干燥箱干燥 4 小时。干燥后的催化剂放入马弗炉中，在 360 °C 条件下高温焙烧 4 小时，即制得最终的脱硝催化剂。

**[0091]** 下表说明了实施例 1—9 中所得脱硝催化剂的成分：(单位为重量百分比)

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9
锐钛矿型纳米二氧化钛	95	86	92	90	80	87	97.5	82	92
$\text{V}_2\text{O}_5$	0.8	4	2	5	6	4	0.5	5.5	1.5
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.5	5	4.5	3	8	3.5	1	7	2
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2.7	5	1.5	2	6	5.5	1	5.5	4.5

催化剂脱硝活性测试实例：

将实施例 2 中所制备的催化剂粉碎过筛，得到粒度为 30 ~ 60 目之间的催化剂颗粒，取该催化剂颗粒 3 ml 放入催化剂活性评价装置，活性评价在内径为 10 mm 的石英管反应器中进行；模拟烟气组成为 500 ppm  $\text{NO}$ 、5%  $\text{O}_2$ ， $\text{NH}_3/\text{NO}_x$  为 1， $\text{N}_2$  为平衡气，空速为 24000  $\text{h}^{-1}$ 。在 400 °C 时， $\text{NO}_x$  的脱除率为 95%。

**[0092] 水分和二氧化硫对催化剂脱硝活性测试实例**

将实施例 2 中所制备的催化剂粉碎过筛，得到粒度为 30 ~ 60 目之间的催化剂颗粒，取该催化剂颗粒 3 ml 放入催化剂活性评价装置，活性评价在内径为 10 mm 的石英管反应器中进行；模拟烟气在加入水分和二氧化硫前的组成为 500 ppm  $\text{NO}$ 、5%  $\text{O}_2$ ， $\text{N}_2$  为平衡气，空速为 24000  $\text{h}^{-1}$ 。反应温度 400 °C， $\text{NH}_3/\text{NO}_x$  为 1。制备的催化剂具有良好的抗水分和抗硫中毒性能。

**[0093]** 此外，需要说明的是，本说明书中所描述的具体实施例，其配方、工艺所取名称等可以不同。凡依本发明专利构思所述的构造、特征及原理所做的等效或简单变化，均包括于本发明专利的保护范围内。本发明所属技术领域的技术人员可以对所描述的具体实施例做各种各样的修改或补充或采用类似的方式替代，只要不偏离本发明的结构或者超越本权利要求书所定义的范围，均应属于本发明的保护范围。

**[0094]** 虽然本发明已以实施例公开如上，但其并非用以限定本发明的保护范围，任何熟

悉该项技术的技术人员,在不脱离本发明的构思和范围内所作的更动与润饰,均应属于本发明的保护范围。