



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102935388 A

(43) 申请公布日 2013.02.20

(21) 申请号 201210404228.8

(22) 申请日 2012.10.22

(71) 申请人 广东电网公司电力科学研究院
地址 510080 广东省广州市东风东路水均岗
8号

(72) 发明人 盘思伟 汤龙华 韦正乐 赵宁
李丽 黄碧纯

(74) 专利代理机构 广州知友专利商标代理有限
公司 44104

代理人 周克佑

(51) Int. Cl.

B01J 38/66 (2006.01)

B01J 38/64 (2006.01)

B01J 38/62 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种失活 SCR 脱硝催化剂的抗毒再生液及其
制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种失活 SCR 脱硝催化剂的抗毒再生液及其制备方法,抗毒再生液包括活性补充液、抗毒改性液和添加剂组分,其中,活性补充液含有偏钒酸铵、钨酸铵和酸液;抗毒改性液含有硝酸锆、四水合钼酸铵和硝酸铈铵;添加剂组分含有渗透剂、分散剂和胶粘剂。将配制好的活性补充液、抗毒改性液及添加剂组分按一定重量比均匀混合即得到抗毒再生液。本发明有益效果:对失活催化剂进行酸洗同时补充了活性组分,使催化剂脱氮效率恢复至 90% 以上;抗毒组分的存在使催化剂抗毒性能显著提高,可有效缓解催化剂砷、硫及碱金属中毒影响,延长了催化剂再生后的使用寿命。

1. 一种失活 SCR 脱硝催化剂的抗毒再生液,其特征在于:由下列以重量分比%计的组分制成:

活性补充液 10~40%;

抗毒改性液 5~35%;

添加剂 0.05~3%;

去离子水 余量;

所述的活性补充液含有偏钒酸铵、钨酸铵和酸液,所述的酸液为草酸、柠檬酸、醋酸中的一种或多种,用于溶解活性组分;

所述的活性补充液按下列组分分配比制成:

偏钒酸铵 2.5 ~ 10wt%,

钨酸铵 5 ~ 25wt%;

所需酸液的量根据 pH 值要求的范围确定,所述的 pH 值要求范围为 3 ~ 6;

去离子水 余量;

所述的抗毒改性液含有硝酸锆、四水合钼酸铵和硝酸铈铵,各组分按下列配比:

硝酸锆 0.05~3wt%,

四水合钼酸铵 0.05~3wt%,

硝酸铈铵 0.01~1wt%,

去离子水 余量;

所述的添加剂含有渗透剂 JFC、分散剂十二烷基苯磺酸钠和胶粘剂聚乙烯醇,各组分按下列配比:

渗透剂 JFC 0.05%~1wt%,

分散剂十二烷基苯磺酸钠 0.05%~1wt%,

胶粘剂聚乙烯醇 0.05%~1wt%,

去离子水 余量。

2. 根据权利要求 1 所述的失活 SCR 脱硝催化剂的抗毒再生液,其特征在于:由下列以重量分比%计的组分制成:

活性补充液 25% ~ 30%;抗毒改性液 15% ~ 25%;添加剂 1% ~ 3%;去离子水余量;

所述的活性补充液内偏钒酸铵占其质量的 5 ~ 10wt%、钨酸铵占其质量的 15 ~ 25wt%、酸液为草酸, pH 范围为 3 ~ 4,余量为去离子水;

所述的抗毒改性液内硝酸锆占其质量的 1 ~ 3wt%、四水合钼酸铵占其质量 1 ~ 3wt%、硝酸铈铵占其质量的 0.5 ~ 1wt%,余量为去离子水;

所述的添加剂组分内渗透剂占其质量的 0.5 ~ 1wt%、分散剂占其质量的 0.5 ~ 1wt%、胶粘剂占其质量的 0.5 ~ 1wt%,余量为去离子水。

3. 一种如权利要求 1 或 2 所述的抗毒再生液的制备方法,其特征是:包括以下步骤:

(1) 活性补充液的配制:按重量比称取 2.5 ~ 10wt% 偏钒酸铵、5 ~ 25wt% 钨酸铵溶于酸液中,调节 pH 为 3 ~ 6,机械搅拌 30 ~ 60min,使其混合均匀;

(2) 抗毒改性液的配制:按重量比称取 0.05 ~ 3wt% 硝酸锗、0.05 ~ 3wt% 的四水合钼酸铵、0.01 ~ 1wt% 的硝酸铈铵,去离子水,机械搅拌 30 ~ 60min,使其混合均匀;

(3) 添加剂溶液的配制:按重量比称取 0.05% ~ 1wt% 的渗透剂 JFC、0.05% ~ 1wt% 的分散剂十二烷基苯磺酸钠、0.05% ~ 1wt% 的胶粘剂聚乙烯醇、去离子水,机械搅拌 10 ~ 30min,使其混合均匀;

(4) 依次将活性补充液按重量分比为 10 ~ 40%、抗毒改性液按重量分比为 5 ~ 35% 加入到重量分比为 0.05 ~ 3% 添加剂溶液中,余量为去离子水,机械搅拌 60 ~ 120min,使其混合均匀,放置陈化 1 ~ 3h,得到抗毒再生液。

一种失活 SCR 脱硝催化剂的抗毒再生液及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种催化剂再生液及其制备方法,尤其是涉及一种适用于燃煤电厂失活 SCR 脱硝催化剂的抗毒再生液及其制备方法。

背景技术

[0002] 氮氧化物作为一次污染物危害人体健康,还会产生多种二次污染,它是生成臭氧的重要前体物之一,也是形成区域细粒子污染和灰霾的重要原因。2011 年全国氮氧化物排放量不降反升 5.73%,鉴于氮氧化物对大气环境的不利影响以及目前火电厂氮氧化物排放控制的严峻形势,国家提出了“十二五”氮氧化物排放规划和要求:重点行业和重点地区氮氧化物排放总量比 2010 年减少 10%,减量控制目标为 2046.2 万吨,其中广东省是减量大户之一,2015 年控制量为 109.9 万吨,较 2010 年下降 16.9%。

[0003] 低氮燃烧技术是燃煤电厂氮氧化物控制的首先技术,当氮氧化物排放浓度不达标或不满足总量控制要求时,应采取烟气脱硝。根据《火电厂氮氧化物防治技术政策》要求,位于大气污染重点控制区域的新建、改建、扩建的燃煤发电机组和热电联产机组均应配置烟气脱硝设施。国内外众多脱硝技术中,选择性催化剂还原法(SCR)因无副产物、装置简单、脱除效率高、运行可靠等优点被广泛使用。SCR 系统中催化剂是核心,其费用最高约占总投资的 50%,由于受烟气中有毒组分和飞灰等的影响,催化剂运行一段时间后活性降低甚至失活,对失活催化剂进行再生后其活性可恢复 90% 以上,再生成本仅为更换催化剂成本的 1/3,因此,对燃煤电厂失活 SCR 脱硝催化剂进行再生意义重大。

[0004] 目前国内关于脱硝催化剂再生液及制备方法的专利 CN101574671A、CN102059156A、CN102658251A 等均涉及对失活催化剂进行吹扫、酸洗除碱、活性补充,使催化剂活性得到恢复。但上述技术并没有对催化剂的抗毒能力进行改性,导致再生后催化剂在使用过程仍易中毒而失活,减少了催化剂再生后的使用寿命。且催化剂受高温烟气流的影响,机械强度下降,上述专利涉及的再生过程中也没有有效地解决这一问题。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的第一个技术问题,就是提供一种适用于燃煤电厂失活 SCR 脱硝催化剂的抗毒再生液,此抗毒再生液不仅可以有效恢复催化剂的活性,更能提高催化剂的抗毒性能。

[0006] 本发明所要解决的第二个技术问题,就是提供了上述抗毒再生液的制备方法,通过本方法可有效的完成失活催化剂的再生,恢复催化剂活性,同时使催化剂具有良好的抗毒性能。

[0007] 解决上述第一个技术问题,本发明采用以下技术措施来实现:

[0008] 一种适用于燃煤电厂失活 SCR 脱硝催化剂的抗毒再生液,其特征在于:由下列以重量分比%计的组分制成:

[0009]

活性补充液	10~40%，
抗毒改性液	5~35%，
添加剂	0.05~3%，
去离子水	余量；

[0010] 所述的活性补充液含有偏钒酸铵、钨酸铵和酸液，所述的偏钒酸铵占活性补充液总质量的 2.5 ~ 10wt%，钨酸铵占活性补充液总质量的 5 ~ 25wt%；所述的酸为草酸、柠檬酸、醋酸中的一种或多种，用于溶解活性组分，其量根据 pH 范围确定，所述的 pH 范围为 3 ~ 6，余量为去离子水；

[0011] 所述的抗毒改性液含有硝酸锗、四水合钼酸铵和硝酸铈铵，所述的硝酸锗占抗毒改性液总质量的 0.05 ~ 3wt%，四水合钼酸铵占抗毒改性液总质量的 0.05 ~ 3wt%，硝酸铈铵占抗毒改性液总质量的 0.01 ~ 1wt%，余量为去离子水。

[0012] 所述的添加剂含渗透剂 JFC、分散剂十二烷基苯磺酸钠和胶粘剂聚乙烯醇。所述的渗透剂 JFC 占总质量的 0.05% ~ 1wt%，分散剂十二烷基苯磺酸钠占总质量的 0.05% ~ 1wt%，胶粘剂聚乙烯醇占总质量的 0.05% ~ 1wt%，余量为去离子水。

[0013] 优选方案为：

[0014] 活性补充液 25% ~ 30%：抗毒改性液 15% ~ 25%：添加剂 1% ~ 3%，去离子水余量。

[0015] 所述的活性补充液内偏钒酸铵占其质量的 5 ~ 10wt%，钨酸铵占其质量的 15 ~ 25wt%，所述的酸为草酸，pH 范围为 3 ~ 4，余量为去离子水；

[0016] 所述的抗毒改性液内硝酸锗占其质量的 1 ~ 3wt%，四水合钼酸铵占其质量 1 ~ 3wt%，硝酸铈铵占其质量的 0.5 ~ 1wt%，余量为去离子水。

[0017] 所述的添加剂组分内渗透剂占其质量的 0.5 ~ 1wt%，分散剂占其质量的 0.5 ~ 1wt%，胶粘剂占其质量的 0.5 ~ 1wt%，余量为去离子水。

[0018] 解决上述第二个技术问题，本发明采用以下技术措施来实现：

[0019] 一种如上所述的抗毒再生液的制备方法，包括以下步骤：

[0020] (1) 活性补充液的配制，按重量比称取 2.5 ~ 10wt% 偏钒酸铵、5 ~ 25wt% 钨酸铵溶于酸液(草酸、柠檬酸、醋酸中一种或多种)中，调节 pH 为 3 ~ 6，机械搅拌 30 ~ 60min，使其混合均匀，配制成活性补充液；

[0021] (2) 抗毒改性液的配制，按重量比称取 0.05 ~ 3wt% 硝酸锗、0.05 ~ 3wt% 的四水合钼酸铵、0.01 ~ 1wt% 的硝酸铈铵，去离子水，机械搅拌 30 ~ 60min，使其混合均匀，配制成抗毒改性液；

[0022] (3) 添加剂溶液的配制，按重量比称取 0.05% ~ 1wt% 的渗透剂 JFC、0.05% ~ 1wt% 的分散剂十二烷基苯磺酸钠、0.05% ~ 1wt% 的胶粘剂聚乙烯醇、去离子水，机械搅拌 10 ~ 30min，使其混合均匀，配制成添加剂溶液；

[0023] (4) 依次将活性补充液按重量分比为 10 ~ 40%、抗毒改性液按重量分比为 5 ~ 35% 加入到重量分比为 0.05 ~ 3% 添加剂溶液中，余量为去离子水，机械搅拌 60 ~ 120min，使其混合均匀，放置陈化 1 ~ 3h，得到抗毒再生液。

[0024] 有益效果：

[0025] (1) 由于抗毒再生液中含草酸、柠檬酸、醋酸中一种或多种酸性组分,对催化剂进行活性补充的同时又能达到酸洗的效果,使催化剂再生后脱氮效率恢复至 90% 以上;

[0026] (2) 抗毒再生液中加入了较大比重的钨酸铵,以及硝酸锆和四水合钼酸铵,其分别对钾、硫和砷具有良好的抵抗性,同时加入稀土元素铈,可有效提高催化剂的热稳定性的,大大延长了催化剂再生后的使用寿命。

具体实施方式

[0027] 为进一步说明本发明,描述以下实施例。实施例作为本发明的技术方案而非限制。

[0028] 实施例 1

[0029] 1、活性补充液的配制,按重量比称取 2.5wt% 偏钒酸铵、5wt% 钨酸铵溶于草酸溶液中,调节 pH 值为 6,机械搅拌 30min,使其混合均匀,配制成活性补充液;

[0030] 2、抗毒改性液的配制,按重量比称取 0.05wt% 硝酸锆、0.05wt% 的四水合钼酸铵、0.01wt% 的硝酸铈铵,加入去离子水溶解,机械搅拌 30min,使其混合均匀,配制成抗毒改性液;

[0031] 3、添加剂溶液的配制,按重量比称取 0.05wt% 的渗透剂 JFC、0.05wt% 的分散剂十二烷基苯磺酸钠、0.05wt% 的胶粘剂聚乙烯醇,加入去离子水溶解,机械搅拌 10min,使其混合均匀,配制成添加剂溶液;

[0032] 4、按重量分比(活性补充液 10% :抗毒改性液 5% :添加剂溶液 0.05%,余量为去离子水)将活性补充液和抗毒改性液依次加入到添加剂溶液中,机械搅拌 60min,使其混合均匀,放置陈化 1h,得到抗毒再生液。

[0033] 实施例 2

[0034] 1、活性补充液的配制,按重量比称取 10wt% 偏钒酸铵、25wt% 钨酸铵溶于草酸溶液中,调节 pH 值为 3,机械搅拌 60min,使其混合均匀,配制成活性补充液;

[0035] 2、抗毒改性液的配制,按重量比称取 3wt% 硝酸锆、3wt% 的四水合钼酸铵、1wt% 的硝酸铈铵,加入去离子水溶解,机械搅拌 60min,使其混合均匀,配制成抗毒改性液;

[0036] 3、添加剂溶液的配制,按重量比称取 1wt% 的渗透剂 JFC、1wt% 的分散剂十二烷基苯磺酸钠、1wt% 的胶粘剂聚乙烯醇,加入去离子水溶解,机械搅拌 30min,使其混合均匀,配制成添加剂溶液;

[0037] 4、按重量分比(活性补充液 40% :抗毒改性液 35% :添加剂溶液 3%,余量为去离子水)将活性补充液和抗毒改性液依次加入到添加剂溶液中,机械搅拌 120min,使其混合均匀,放置陈化 3h,得到抗毒再生液。

[0038] 实施例 3

[0039] 1、活性补充液的配制,按重量比称取 5wt% 偏钒酸铵、15wt% 钨酸铵溶于草酸和柠檬酸混合酸液中,调节 pH 值为 5,机械搅拌 45min,使其混合均匀,配制成活性补充液;

[0040] 2、抗毒改性液的配制,按重量比称取 1.5wt% 硝酸锆、1.5wt% 的四水合钼酸铵、0.5wt% 的硝酸铈铵,加入去离子水溶解,机械搅拌 45min,使其混合均匀,配制成抗毒改性液;

[0041] 3、添加剂溶液的配制,按重量比称取 0.5wt% 的渗透剂 JFC、0.5wt% 的分散剂十二烷基苯磺酸钠、0.5wt% 的胶粘剂聚乙烯醇,加入去离子水溶解,机械搅拌 20min,使其混合

均匀,配制成添加剂溶液;

[0042] 4、按重量分比(活性补充液 20% :抗毒改性液 20% :添加剂溶液 1.5%,余量为去离子水)将活性补充液和抗毒改性液依次加入到添加剂溶液中,机械搅拌 90min,使其混合均匀,放置陈化 2h,得到抗毒再生液。

[0043] 实施例 4

[0044] 1、活性补充液的配制,按重量比称取 10wt% 偏钒酸铵、5wt% 钨酸铵溶于草酸和醋酸混合酸液中,调节 pH 为 4,机械搅拌 45min,使其混合均匀,配制成活性补充液;

[0045] 2、抗毒改性液的配制,按重量比称取 0.1wt% 硝酸锆、0.1wt% 的四水合钼酸铵、0.05wt% 的硝酸铈铵,加入去离子水溶解,机械搅拌 45min,使其混合均匀,配制成抗毒改性液;

[0046] 3、添加剂溶液的配制,按重量比称取 0.75wt% 的渗透剂 JFC、0.75wt% 的分散剂十二烷基苯磺酸钠、0.75wt% 的胶粘剂聚乙烯醇,加入去离子水溶解,机械搅拌 25min,使其混合均匀,配制成添加剂溶液;

[0047] 4、按重量分比(活性补充液 15% :抗毒改性液 25% :添加剂溶液 2%,余量为去离子水)将活性补充液和抗毒改性液依次加入到添加剂溶液中,机械搅拌 105min,使其混合均匀,放置陈化 2h,得到抗毒再生液。

[0048] 实施例 5 (优选)

[0049] 1、活性补充液的配制,按重量比称取 7.5wt% 偏钒酸铵、20wt% 钨酸铵溶于草酸、柠檬酸和醋酸混合酸液中,调节 pH 为 3,机械搅拌 60min,使其混合均匀,配制成活性补充液;

[0050] 2、抗毒改性液的配制,按重量比称取 2wt% 硝酸锆、2wt% 的四水合钼酸铵、0.75wt% 的硝酸铈铵,加入去离子水溶解,机械搅拌 60min,使其混合均匀,配制成抗毒改性液;

[0051] 3、添加剂溶液的配制,按重量比称取 0.75wt% 的渗透剂 JFC、0.75wt% 的分散剂十二烷基苯磺酸钠、0.75wt% 的胶粘剂聚乙烯醇,加入去离子水溶解,机械搅拌 30min,使其混合均匀,配制成添加剂溶液;

[0052] 4、按重量分比(活性补充液 27.5% :抗毒改性液 20% :添加剂溶液 2%,余量为去离子水)将活性补充液和抗毒改性液依次加入到添加剂溶液中,机械搅拌 120min,使其混合均匀,放置陈化 3h,得到抗毒再生液。