



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107694578 A

(43)申请公布日 2018.02.16

(21)申请号 201710864734.8

(22)申请日 2017.09.22

(71)申请人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路
253号

(72)发明人 李凯 赵如恒 宁平 王驰 孙鑫
宋辛 阮昊天

(51)Int.Cl.

B01J 23/89(2006.01)

B01D 53/86(2006.01)

B01D 53/60(2006.01)

B01D 53/64(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种同时脱硫和硝汞的生物炭载体催化剂
的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种同时脱硫和硝汞的生物炭载体催化剂的制备方法,属于催化剂技术领域。本发明将生物质原料洗净、粉碎,然后置于惰性气体氛围、温度为400~1200℃条件下进行高温焙烧2~6h,研磨,过筛,水洗至上清液无悬浮的浑浊物,干燥得到生物炭;将生物炭与化学活化剂混合均匀并在温度为300~900℃条件下焙烧2~6h得到生物炭载体,将生物炭载体置于浸渍液中浸渍处理0.5~2 h,然后在温度为50~100℃条件下干燥,再置于惰性气体氛围、温度为450~950℃条件下进行高温焙烧3~6 h即得生物炭载体催化剂,其中浸渍液为活性金属硝酸盐溶液与纳米贵金属溶液的混合浸渍液。本发明方法制备的生物炭载体催化剂在氨法还原一氧化氮的同时脱除冶炼烟气中的二氧化硫和单质汞,催化效率高,操作简便。

1. 一种同时脱硫和硝汞的生物炭载体催化剂的制备方法,其特征在于,具体步骤为:

(1) 将生物质原料洗净、粉碎,然后置于惰性气体氛围、温度为400~1200℃条件下进行高温焙烧2~6h,研磨,过筛,水洗至上清液无悬浮的浑浊物,干燥得到生物炭;

(2) 将步骤(1)所得生物炭与化学活化剂混合均匀并在温度为 300~900℃条件下焙烧2~6h得到生物炭载体,其中化学活化剂为KOH、K₂CO₃、H₃PO₄、ZnCl₂或Na₂CO₃;

(3) 将步骤(2)所得生物炭载体置于浸渍液中浸渍处理0.5~2 h,然后在温度为50~100℃条件下干燥,再置于惰性气体氛围、温度为450~950℃条件下进行高温焙烧3~6h即得生物炭载体催化剂,其中浸渍液为活性金属硝酸盐溶液与纳米贵金属溶液的混合浸渍液。

2. 根据权利要求1所述同时脱硫和硝汞的生物炭载体催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(2)中生物炭与化学活化剂的质量比为100:(15~45)。

3. 根据权利要求1所述同时脱硫和硝汞的生物炭载体催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(3)生物炭载体与浸渍液的固液比g:mL为1:(5~10),活性金属硝酸盐溶液中活性金属元素质量为生物炭质量的10~30%,活性金属为Cu、Fe、Mn、Zn、Ni或Co,纳米贵金属溶液中纳米贵金属的质量为生物炭质量的0.01~0.03%,纳米贵金属为Pt、Pb、Ru、Rh或Ir。

一种同时脱硫和硝汞的生物炭载体催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种同时脱硫和硝汞的生物炭载体催化剂的制备方法,属于催化剂技术领域。

背景技术

[0002] 云南是有色金属产业大省,其中,铅锌冶炼属于云南省的支柱产业之一。在铅锌冶炼制酸尾气中通常会残留少量二氧化硫、氮氧化物和气态汞,直接排放到大气中,会对环境和人体造成严重的危害。鉴于硫硝汞各种污染物单独脱除的费用高、阻力大、占地面积大、系统复杂,而目前应用较多的联合净化技术正是串联分级的组合工艺,故发展协同脱除硫硝汞技术是冶炼烟气净化研究未来的趋势。硫硝汞的协同脱除方法通常可分为湿法和干法技术。在多数金属冶炼厂尾气处理中,先对高浓度 SO_2 回收制酸,然后再对含低浓度 SO_2 的制酸尾气进行脱硝除尘处理。近年来,由于协同脱硫脱硝技术具有设备精简、占地面积小、投资少等优点,因此我国大气污染控制从单一污染物控制技术逐渐扩展到多种污染物协同控制技术。

[0003] 国内专利CN 105107340A公开了一种基于氨吸收剂的脱硫脱硝脱汞一体化装置,通过在尿素、氨水、碳酸氢铵混合液中添加过硫酸氨来氧化烟气中的NO和 Hg^0 等,再通过湿法吸收除去烟气中 SO_2 。

[0004] 国内专利CN105727724A 公开了一种光辐射次氯酸钠同时脱硫脱硝脱汞的方法及装置,利用次氯酸在紫外光辐射下产生氯原子和羟基氧化脱除烟气中的 SO_2 , NO_x 、 Hg^0 ,该法主要问题在于能耗巨大。

[0005] 国内专利CN101816932A公开了一种在 TiO_2 上负载纳米金属催化剂的方法用于脂肪酸酯加氢。该催化剂若用作气体脱除催化剂则催化剂寿命低,成本偏高。

[0006] 现有负载型催化剂和脱硫脱硝脱汞工艺存在的问题有(1)脱硫脱硝脱汞设备复杂且能耗偏高,难以进行工业推广;(2)湿法烟气脱除水资源消耗大,而且会产生废水造成二次污染,联合脱除法工艺流程长,占地面积大;(3)部分催化剂制备复杂、价格昂贵,寿命不够长。

发明内容

[0007] 本发明针对现有技术的不足,提供一种同时脱硫和硝汞的生物炭载体催化剂的制备方法,该方法以核桃壳、竹子、椰壳等生物质为原料,负载过渡金属和纳米贵金属制备新型催化剂,对冶炼烟气中二氧化硫、氮氧化物、单质汞具有良好脱除效果。

[0008] 一种同时脱硫和硝汞的生物炭载体催化剂的制备方法,具体步骤为:

(1) 将生物质原料洗净、粉碎,然后置于惰性气体氛围、温度为 $400\sim 1200^\circ\text{C}$ 条件下进行高温焙烧 $2\sim 6\text{h}$,研磨,过筛,水洗至上清液无悬浮的浑浊物,干燥得到生物炭;

(2) 将步骤(1)所得生物炭与化学活化剂混合均匀并在温度为 $300\sim 900^\circ\text{C}$ 条件下焙烧 $2\sim 6\text{h}$ 得到生物炭载体,其中化学活化剂为 KOH 、 K_2CO_3 、 H_3PO_4 、 ZnCl_2 或 Na_2CO_3 ;

(3) 将步骤(2)所得生物炭载体置于浸渍液中浸渍处理0.5~2 h,然后在温度为50~100℃条件下干燥,再置于惰性气体氛围、温度为450~950℃条件下进行高温焙烧3~6h即得生物炭载体催化剂,其中浸渍液为活性金属硝酸盐溶液与纳米贵金属溶液的混合浸渍液;

所述步骤(2)中生物炭与化学活化剂的质量比为100:(15~45);

所述步骤(3)生物炭载体与浸渍液的固液比g:mL为1:(5~10),活性金属硝酸盐溶液中活性金属元素质量为生物炭质量的10~30%,活性金属为Cu、Fe、Mn、Zn、Ni或Co,纳米贵金属溶液中纳米贵金属的质量为生物炭质量的0.01~0.03%,纳米贵金属为Pt、Pb、Ru、Rh或Ir;

所述步骤(1)生物质原料可以为烟杆、竹子、核桃壳、秸秆、花生壳等生物质原料,过筛的筛孔为40~60目。

[0009] 本发明的有益效果:

(1) 本发明方法以核桃壳、竹子、椰壳等生物质为原料,负载过渡金属和纳米贵金属制备出新型催化剂,对冶炼烟气中二氧化硫、氮氧化物、单质汞具有良好脱除效果;

(2) 本发明方法的原料易得,安全无毒,成本低廉且属于可再生资源,制备方法简单,易于批量生产,该催化剂的脱除方法操作简单,可有效减少装置设备的占地面积。

附图说明

[0010] 图1为实施例1生物炭载体催化剂的催化活性图;

图2为实施例2生物炭载体催化剂的催化活性图;

图3为实施例3生物炭载体催化剂的催化活性图。

具体实施方式

[0011] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步详细说明,但本发明的保护范围并不限于所述内容。

[0012] 实施例1:一种同时脱硫和硝汞的生物炭载体催化剂的制备方法,具体步骤为:

(1) 将生物质原料(生物质原料为核桃壳)洗净、粉碎,然后置于惰性气体(氮气)氛围、温度为400℃条件下进行高温焙烧6h,研磨,过60目筛,水洗至上清液无悬浮的浑浊物,干燥得到生物炭;

(2) 将步骤(1)所得生物炭与化学活化剂(化学活化剂为KOH)混合均匀并在惰性气体(氮气)氛围、温度为900℃条件下焙烧2h得到生物炭载体,其中生物炭与化学活化剂(KOH)的质量比为100:45;

(3) 将步骤(2)所得生物炭载体置于浸渍液中浸渍处理0.5h,然后在温度为50℃条件下干燥10h,再置于惰性气体氛围、温度为450℃条件下进行高温焙烧6h即得生物炭载体催化剂,其中浸渍液为活性金属硝酸盐溶液($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液)与纳米贵金属溶液(纳米Pt金属溶液)的混合浸渍液;生物炭载体与浸渍液的固液比g:mL为1:5,活性金属硝酸盐溶液($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液)中活性金属元素(铁元素)质量为生物炭质量的10%,纳米贵金属溶液(纳米Pt金属溶液)中纳米贵金属(Pt金属)的质量为生物炭质量的0.01%;

将本实施例制备得到的吸附剂进行活性测试,活性测试在 $\Phi 28\text{mm} \times 300\text{mm}$ 的固定床石英反应器中进行;反应条件为: SO_2 浓度 $300\text{mg}/\text{Nm}^3$ 、 NO 浓度 $300\text{mg}/\text{Nm}^3$ 、 Hg^0 浓度 $20\text{mg}/\text{Nm}^3$ 、相对湿度50%、空速 10000h^{-1} 、反应温度 250°C ,反应出口未检测到 SO_2 、 Hg^0 ,活性测试结果如图1所

示,从图1中可知,本实施例催化剂对NO的脱除效果达到80%,催化剂对SO₂可以保持120min 100%的脱除效果,对Hg⁰可以保持300min 85%以上的脱除效果,对NO在300min后仍能保持80%以上的脱除效果。

[0013] 实施例2:一种同时脱硫和硝汞的生物炭载体催化剂的制备方法,具体步骤为:

(1)将生物质原料(生物质原料为花生壳)洗净、粉碎,然后置于惰性气体(氮气)氛围、温度为800℃条件下进行高温焙烧4h,研磨,过40目筛,水洗至上清液无悬浮的浑浊物,干燥得到生物炭;

(2)将步骤(1)所得生物炭与化学活化剂(化学活化剂为Na₂CO₃)混合均匀并在惰性气体(氮气)氛围、温度为600℃条件下焙烧4h得到生物炭载体,其中生物炭与化学活化剂(Na₂CO₃)的质量比为100:30;

(3)将步骤(2)所得生物炭载体置于浸渍液中浸渍处理1h,然后在温度为75℃条件下干燥10h,再置于惰性气体氛围、温度为700℃条件下进行高温焙烧4.5h即得生物炭载体催化剂,其中浸渍液为活性金属硝酸盐溶液(Cu(NO₃)₂溶液)与纳米贵金属溶液(纳米Ru金属溶液)的混合浸渍液;生物炭载体与浸渍液的固液比g:mL为1:7,活性金属硝酸盐溶液(Cu(NO₃)₂溶液)中活性金属元素(铜元素)质量为生物炭质量的20%,纳米贵金属溶液(纳米Ru金属溶液)中纳米贵金属(Ru金属)的质量为生物炭质量的0.02%;

将本实施例制备得到的吸附剂进行活性测试,活性测试在Φ28mm×300mm的固定床石英反应器中进行;反应条件为:SO₂浓度300mg/Nm³、NO浓度500mg/Nm³、Hg⁰浓度20mg/Nm³、相对湿度50%、空速7000h⁻¹、反应温度250℃,反应出口未检测到SO₂、Hg⁰,活性测试结果如图2所示,从图2中可知,对NO的脱除效果达到80%,本实施例的催化剂对SO₂可以保持150min 100%的脱除效果,对Hg⁰可以保持240min 100%的脱除效果,对NO在300min后仍能保持75%以上的脱除效果。

[0014] 实施例3:一种同时脱硫和硝汞的生物炭载体催化剂的制备方法,具体步骤为:

(1)将生物质原料(生物质原料为椰壳)洗净、粉碎,然后置于惰性气体(氮气)氛围、温度为1200℃条件下进行高温焙烧2h,研磨,过60目筛,水洗至上清液无悬浮的浑浊物,干燥得到生物炭;

(2)将步骤(1)所得生物炭与化学活化剂(化学活化剂为ZnCl₂)混合均匀并在惰性气体(氮气)氛围、温度为300℃条件下焙烧6h得到生物炭载体,其中生物炭与化学活化剂(ZnCl₂)的质量比为100:15;

(3)将步骤(2)所得生物炭载体置于浸渍液中浸渍处理2h,然后在温度为100℃条件下干燥8h,再置于惰性气体氛围、温度为950℃条件下进行高温焙烧3h即得生物炭载体催化剂,其中浸渍液为活性金属硝酸盐溶液(Mn(NO₃)₂溶液)与纳米贵金属溶液(纳米Rh金属溶液)的混合浸渍液;生物炭载体与浸渍液的固液比g:mL为1:10,活性金属硝酸盐溶液(Mn(NO₃)₂溶液)中活性金属元素(锰元素)质量为生物炭质量的30%,纳米贵金属溶液(纳米Rh金属溶液)中纳米贵金属(Pt金属)的质量为生物炭质量的0.03%;

将本实施例制备得到的吸附剂进行活性测试,活性测试在Φ28mm×300mm的固定床石英反应器中进行;反应条件为:SO₂浓度500mg/Nm³、NO浓度500mg/Nm³、Hg⁰浓度20mg/Nm³、相对湿度50%、空速12000h⁻¹、反应温度300℃,反应出口未检测到SO₂、Hg⁰,对NO的脱除效果达到80%。催化剂对SO₂可以保持120min 100%的脱除效果,对Hg⁰可以保持300min 90%以上的脱除

效果,对NO在300min后仍能保持75%以上的脱除效果。

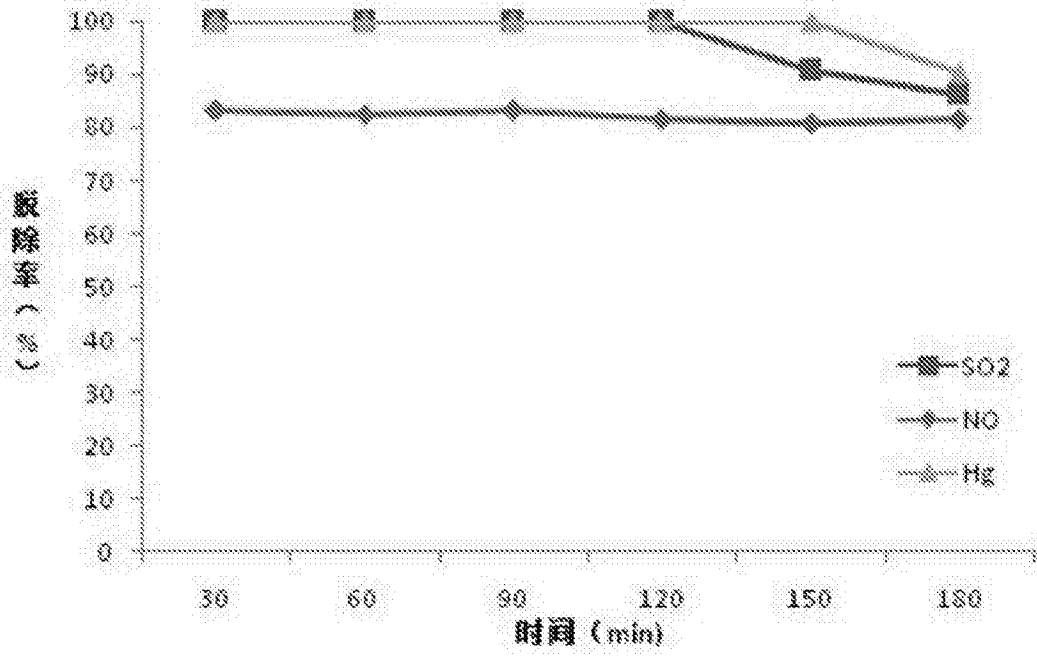


图 1

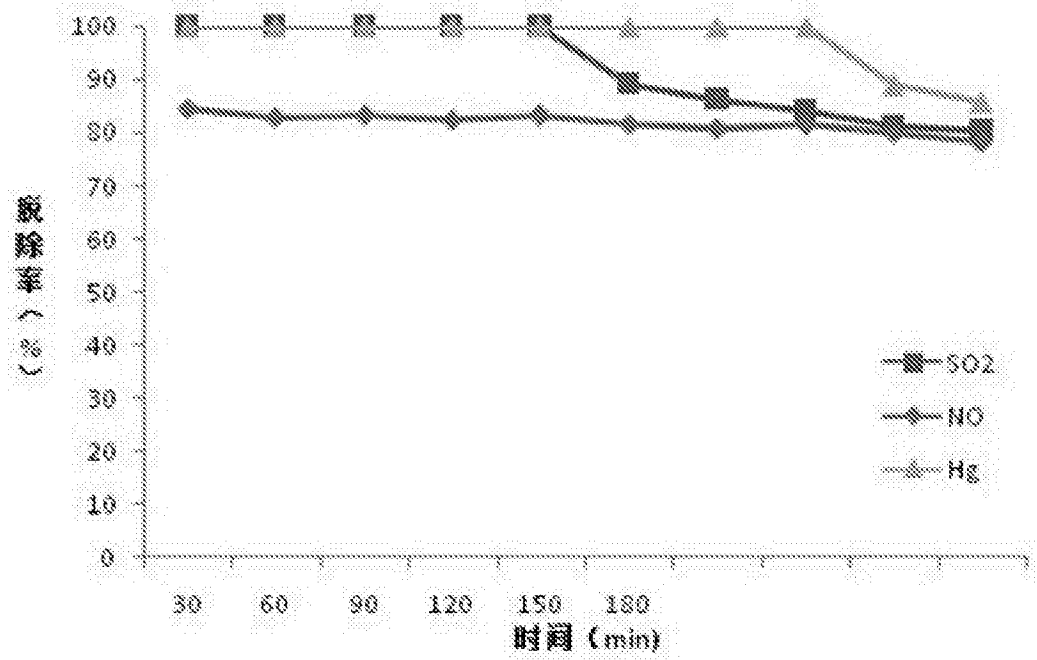


图 2

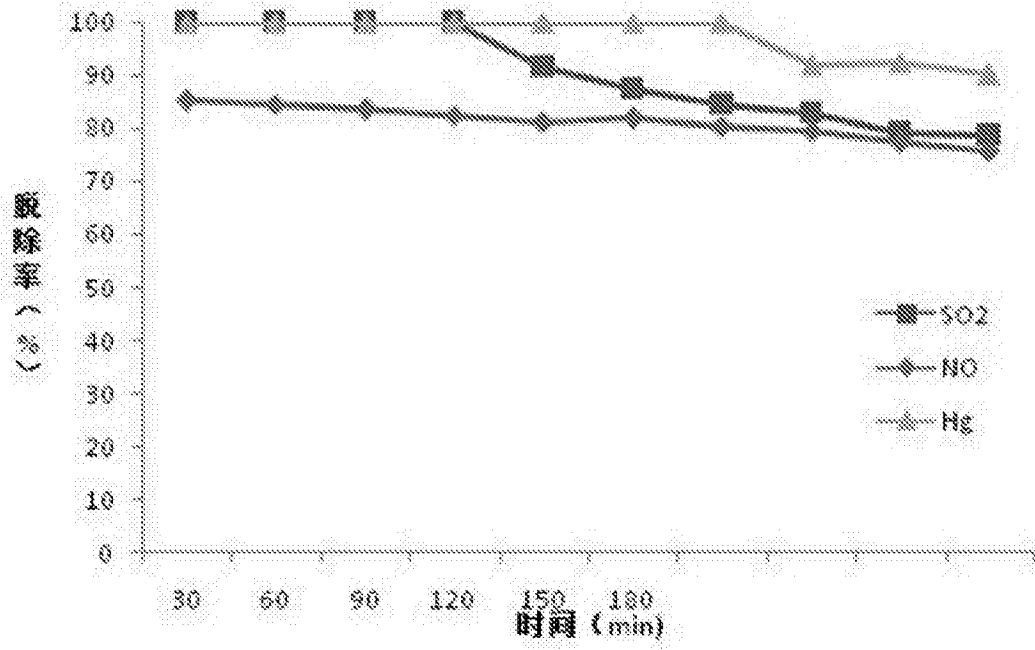


图 3