



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105327698 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 17

(21) 申请号 201510852047. 5

(22) 申请日 2015. 11. 27

(71) 申请人 攀钢集团攀枝花钢铁有限公司

地址 617067 四川省攀枝花市东区向阳村技  
质部攀钢集团攀枝花钢铁有限公司

(72) 发明人 林千谷 刘荣 宋剑 叶飞 王睿

(74) 专利代理机构 成都虹桥专利事务所(普通  
合伙) 51124

代理人 梁鑫 高芸

(51) Int. Cl.

B01J 23/34(2006. 01)

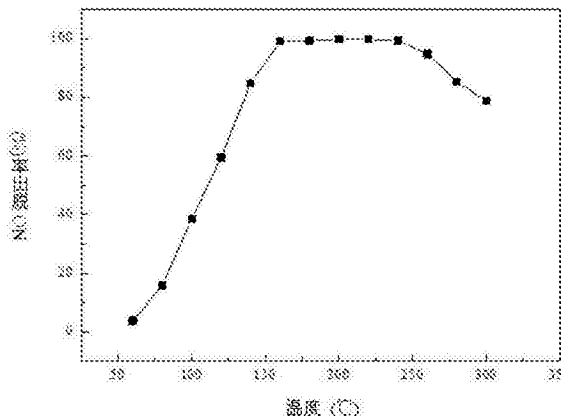
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

## (54) 发明名称

以含钛高炉渣为载体的新型 SCR 烟气脱硝催化剂的制备方法

## (57) 摘要

本发明属于高炉渣的利用领域,具体涉及一种以含钛高炉渣为载体的新型 SCR 烟气脱硝催化剂的制备方法。本发明提供一种以含钛高炉渣为载体烟气脱硝催化剂的制备方法,包括如下步骤:a、含钛高炉渣预处理;b、催化剂的制备。本发明所述的催化剂制备方法,操作简单易行,高炉渣利用率高,有效的解决了含钛高炉渣粗犷型利用产生的资源浪费与环境污染问题,拓宽了高炉渣的应用领域;本发明所述方法制得的催化剂活性高,活性温度窗口宽,在 160 ~ 260℃均能保持较高脱硝活性。



1. 一种以含钛高炉渣为载体的脱硝催化剂的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

a、含钛高炉渣预处理:

含钛高炉渣经破碎、球磨、筛分,得到含钛高炉渣粉末;

b、催化剂的制备:

取活性组分和助剂加水配制混合溶液,将步骤 a 所得的含钛高炉渣粉末加入混合溶液中,经超声、搅拌、浸渍、干燥和煅烧后,冷却即得以含钛高炉渣为载体的脱硝催化剂;所述活性组分为锰氧化物,助剂为铈氧化物。

2. 根据权利要求 1 所述的以含钛高炉渣为载体的脱硝催化剂的制备方法,其特征在于:步骤 a 中所述含钛高炉渣粉末粒径为 40 ~ 200 目。

3. 根据权利要求 1 所述的以含钛高炉渣为载体的脱硝催化剂的制备方法,其特征在于:步骤 a 所述含钛高炉渣重量百分比为 50 ~ 90%,步骤 b 所述活性组分重量百分比为 5 ~ 25%,所述助剂重量百分比为 5 ~ 25%。

4. 根据权利要求 3 所述的以含钛高炉渣为载体的脱硝催化剂的制备方法,其特征在于:步骤 b 中所述活性组分为  $Mn(NO_3)_2$ ,助剂为  $Ce(NO_3)_3$ 。

5. 根据权利要求 4 所述的以含钛高炉渣为载体的脱硝催化剂的制备方法,其特征在于:步骤 b 中所述  $Mn(NO_3)_2$  和  $Ce(NO_3)_3$  的摩尔比为 2 ~ 7 : 1。

6. 根据权利要求 1 所述的以含钛高炉渣为载体的脱硝催化剂的制备方法,其特征在于:步骤 b 中所述超声分散时间为 20 ~ 60min。

7. 根据权利要求 1 所述的以含钛高炉渣为载体的脱硝催化剂的制备方法,其特征在于:步骤 b 中所述浸渍时间为 1 ~ 12h。

8. 根据权利要求 1 所述的以含钛高炉渣为载体的脱硝催化剂的制备方法,其特征在于:步骤 b 中所述干燥温度为 80 ~ 180℃,干燥时间 24 ~ 48h。

9. 根据权利要求 1 所述的以含钛高炉渣为载体的脱硝催化剂的制备方法,其特征在于:步骤 b 中所述煅烧温度为 400 ~ 650℃,煅烧时间为 1 ~ 10h。

10. 根据权利要求 1 ~ 9 任一项所述的以含钛高炉渣为载体的脱硝催化剂的制备方法,其特征在于:所述含钛高炉渣为  $TiO_2$  含量为 15 ~ 25% 的含钛高炉渣。

## 以含钛高炉渣为载体的新型 SCR 烟气脱硝催化剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于高炉渣的利用领域,具体涉及一种以含钛高炉渣为载体的新型 SCR 烟气脱硝催化剂的制备方法。

### 背景技术

[0002] 氮氧化物( $\text{NO}_x$ )是大气主要污染物之一,会造成酸雨、光化学烟雾等多种危害极大的社会环境问题。氮氧化物的主要来源是化石燃料的燃烧,而我国目前的能源结构中,近90%是化石能源,因此氮氧化物减排与控制是我国大气污染防治与治理的主要且迫切的任务。2000年以来,我国燃煤电厂高速发展,氮氧化物的排放量也随之大幅度增加,每年电力行业氮氧化物的排放量占全国氮氧化物总排放量的70%左右,减少电力行业氮氧化物的排放是我国氮氧化物减排与控制的重点和难点。2012年1月1日实施新的《火电厂大气污染物排放标准》要求 $\text{NO}_x$ 排放浓度低于 $100\text{mg}/\text{m}^3$ ,提出了我国燃煤电厂的氮氧化物减排的新要求。选择性催化剂还原法(Selective Catalytic Reduction, SCR)被认为是最好的烟气脱硝技术,SCR脱硝技术的关键是催化剂。目前商业上广泛应用的催化剂是 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 和 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ ,此类催化剂的载体为 $\text{TiO}_2$ 。此外,研究较多的催化剂载体还有 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、活性炭、分子筛。

[0003] 含钛高炉渣是炼铁工业的副产物,每年排放量可达300~400万吨。这些含钛高炉渣若得不到妥善的处理和利用,势必会造成极大资源的浪费和严重的环境污染。目前,含钛高炉渣主要是作为建材原料加以利用。这种粗放的利用方式没有充分利用含钛高炉渣的有价元素,如Ti元素等,含钛高炉渣的许多优良特性也得不到充分发挥,未能物尽其用。含钛高炉渣比表面积大、吸附性能好、热稳定性和化学稳定性强,可将其作为SCR烟气脱硝催化剂的载体。

[0004] 现有技术中可用硫酸浸取高炉渣中的 $\text{TiO}_2$ ,再负载活性组分,从而制得SCR烟气脱硝催化剂。但此类方法只对含钛高炉渣部分组分进行了利用,其他如 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 等组分未得到有效利用,且用酸量大,在处理过程中产生大量含金属离子的废酸液,带来二次污水的净化处理问题,难以工业化实施。

[0005] 高炉渣是冶炼生铁时从高炉中排放出的一种废渣,因各地矿质成分不同其成分也不一样。攀西地区因含有丰富的钒钛磁铁矿,高炉渣中的 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{CaO}$ 含量较高,约占高炉渣总含量的85%, $\text{TiO}_2$ 含量达到15~25%,因此可以将含钛高炉渣看作一种Ca掺杂的 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 混合载体。混合载体催化剂比单一载体催化剂表面酸性更强、活性温度窗口更宽,而Ca的掺杂会使活性组分在催化剂载体表面分散更加均匀,有利于增加催化剂比表面积。另外,含钛高炉渣中还含有少量的铁的氧化物,本身就有一定的催化活性,也可以提高催化剂活性。

### 发明内容

[0006] 针对以上问题,本发明提供一种工艺简单、操作简便、易于工业化实施的以含钛高炉渣为载体的新型 SCR 烟气脱硝催化剂的制备方法。

[0007] 本发明要解决的技术问题是提供一种以含钛高炉渣为载体的脱硝催化剂的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

[0008] a、含钛高炉渣预处理:

[0009] 含钛高炉渣经破碎、球磨、筛分,得到含钛高炉渣粉末;

[0010] b、催化剂的制备:

[0011] 取活性组分和助剂加水配制混合溶液,将步骤 a 所得的含钛高炉渣粉末加入混合溶液中,经超声、搅拌、浸渍、干燥和煅烧后,冷却即得以含钛高炉渣为载体的脱硝催化剂;所述活性组分为锰氧化物,助剂为铈氧化物。

[0012] 其中,步骤 a 中所述含钛高炉渣粉末粒径为 40 ~ 200 目。

[0013] 其中,步骤 a 所述含钛高炉渣重量百分比为 50 ~ 90%,步骤 b 中所述活性组分重量百分比为 5 ~ 25%,所述助剂重量百分比为 5 ~ 25%,所述活性组分为  $Mn(NO_3)_2$ ,助剂为  $Ce(NO_3)_3$ 。

[0014] 其中,步骤 b 中所述  $Mn(NO_3)_2$  和  $Ce(NO_3)_3$  的摩尔比为 2 ~ 7 : 1。

[0015] 其中,步骤 b 中所述超声分散时间为 20 ~ 60min。

[0016] 其中,步骤 b 中所述浸渍时间为 1 ~ 12h。

[0017] 其中,步骤 b 中所述干燥温度为 80 ~ 180℃,干燥时间 24 ~ 48h。

[0018] 其中,步骤 b 中所述煅烧温度为 400 ~ 650℃,煅烧时间为 1 ~ 10h。

[0019] 其中,所述含钛高炉渣为  $TiO_2$  含量为 15 ~ 25% 的含钛高炉渣。

[0020] 同现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0021] (1) 含钛高炉渣的预处理过程简单易行,只需将含钛高炉渣破碎、球磨并筛分至一定粒度备用,无需酸解处理,不会产生大量废液,避免产生二次污染。

[0022] (2) 含钛高炉渣整体作为 SCR 烟气脱硝催化剂载体,是对含钛高炉渣的整体利用, $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $CaO$  等组分都会得到利用,而不是主要利用其中的钛组分,不会产生残渣,含钛高炉渣利用率大幅度提高。

[0023] (3) 本发明提供的催化剂以含钛高炉渣为载体,只需负载锰氧化物及铈氧化物,且不需二次负载,催化剂制备成本低。

[0024] (4) 本发明提供的催化剂活性高,活性温度窗口宽,在 160 ~ 260℃ 均能保持较高脱硝活性。

## 附图说明

[0025] 图 1 为本发明实施例 1 得到的 NO 脱出率 - 温度曲线图。

[0026] 图 2 为本发明实施例 2 得到的 NO 脱出率 - 温度曲线图。

[0027] 图 3 为本发明实施例 3 得到的 NO 脱出率 - 温度曲线图。

## 具体实施方式

[0028] 本发明提供一种以含钛高炉渣为载体的脱硝催化剂的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

[0029] a、含钛高炉渣预处理：

[0030] 含钛高炉渣经破碎、球磨、筛分，得到含钛高炉渣粉末；

[0031] b、催化剂的制备：

[0032] 取活性组分和助剂加水配制混合溶液，将步骤 a 所得的含钛高炉渣粉末加入混合溶液中，经超声、搅拌、浸渍、干燥和煅烧后，冷却即得以含钛高炉渣为载体的脱硝催化剂；所述活性组分为锰氧化物，助剂为铈氧化物。

[0033] 其中，步骤 a 中所述含钛高炉渣粉末粒径为 40 ~ 200 目。

[0034] 其中，步骤 a 所述含钛高炉渣重量百分比为 50 ~ 90%，步骤 b 中所述活性组分重量百分比为 5 ~ 25%，所述助剂重量百分比为 5 ~ 25%，所述活性组分为  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ，助剂为  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 。

[0035] 其中，步骤 a 中所述球磨时间为 20 ~ 60min，通过球磨使高炉渣粒径更小，以达到 40 ~ 200 目的要求。

[0036] 其中，步骤 b 中所述  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  的摩尔比为 2 ~ 7 : 1。

[0037] 其中，步骤 b 中所述超声分散时间为 20 ~ 60min，超声分散一方面有利于高炉渣、活性组分和助剂的充分混合，同时，还能增强活性组分和助剂的活性，使制得的催化剂活性更高。

[0038] 其中，步骤 b 中所述浸渍时间为 1 ~ 12h。

[0039] 其中，步骤 b 中所述干燥温度为 80 ~ 180℃，干燥时间 24 ~ 48h。

[0040] 其中，步骤 b 中所述煅烧温度为 400 ~ 650℃，煅烧时间为 1 ~ 10h。

[0041] 其中，所述含钛高炉渣为  $\text{TiO}_2$  含量为 15 ~ 25% 的含钛高炉渣，优选为  $\text{TiO}_2$  含量为  $\text{TiO}_2$  19.28 ~ 22.49% 的含钛高炉渣。

[0042] 其中，步骤 b 中搅拌时搅拌速率为 500 ~ 1000r/min，煅烧时升温速率为 10 ~ 20℃ /min。

[0043] 下面通过实施例对本发明的具体实施方式做进一步的说明，但并不因此将本发明的保护范围限制在实施例之中。

[0044] 实施例 1

[0045] a、含钛高炉渣预处理。将含钛高炉渣破碎、球磨后，筛分，取粒径为 180 ~ 200 目粉末备用。

[0046] b、采用过量浸渍法制备催化剂。取 a 中得到的含钛高炉渣粉末 10g，50% 硝酸锰溶液（国药，AR）5.72mL， $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （国药，AR）5.34g，溶于 100mL 去离子水中，超声处理 30min 后，在快速搅拌条件下浸渍 6h，经 120℃ 干燥 48h，在空气气氛中以 10℃ /min 升温至 500℃ 保温煅烧 6h，自然冷却后得到催化剂样品 1。

[0047] 实施例 2

[0048] a、含钛高炉渣预处理。将含钛高炉渣破碎、球磨后，筛分，取粒径为 100 ~ 120 目粉末备用。

[0049] b、采用过量浸渍法制备催化剂。取 a 中得到的含钛高炉渣粉末 10g，50% 硝酸锰溶液（国药，AR）5.07mL， $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （国药，AR）1.89g，溶于 100mL 去离子水中，超声处理 30min 后，在快速搅拌条件下浸渍 6h，经 120℃ 干燥 48h，在空气气氛中以 10℃ /min 升温至 500℃ 保温煅烧 6h，自然冷却后得到催化剂样品 2。

[0050] 实施例 3

[0051] a、含钛高炉渣预处理。将含钛高炉渣破碎、球磨后,筛分,取粒径为 40 ~ 60 目粉末备用。

[0052] b、采用过量浸渍法制备催化剂。取 a 中得到的含钛高炉渣粉末 10g,50%硝酸锰溶液(国药,AR)4.96mL,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (国药,AR)1.32g,溶于 100mL 去离子水中,超声处理 30min 后,在快速搅拌条件下浸渍 6h,经 120℃干燥 48h,在空气气氛中以 10℃/min 升温至 500℃保温煅烧 6h,自然冷却后得到催化剂样品 3。

[0053] 实施例 1 ~ 3 所用高炉渣为攀枝花钢钒有限公司冶炼生铁时从高炉中排放出的一种废渣,  $\text{TiO}_2$  含量分别为 19.28%、21.73%和 22.49%。

[0054] 将实施例所得的催化剂样品 1 ~ 3 进行活性测试,分别得到如图 1 ~ 3 所示的 NO 脱出率 - 温度曲线图。其中,催化剂活性在脱硝催化剂评价装置进行测试,反应产物浓度由烟气分析仪在线检测。典型的模拟烟气条件为:500ppm NO、500ppm  $\text{NH}_3$ 、7-8vol%  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  为载气,气流速度为 1600ml/min,空速为 24000h<sup>-1</sup>。所述的脱硝催化剂评价装置由天津先权公司生产,型号为 WFS-3015;所述烟气分析仪由德国 MRU 公司生产,型号为 MGA5。

[0055] 实验结果显示:催化剂样品 1 脱硝效率在 160℃达到 87%,并在 180℃达到 100%;催化剂样品 2 脱硝效率在 140℃达到 85%,并在 160℃达到 100%;催化剂样品 3 脱硝效率在 160℃达到 87%,并在 180℃达到 100%。

[0056] 本发明所述的以含钛高炉渣为载体的新型 SCR 烟气脱硝催化剂制备方法,操作简单易行,高炉渣利用率高,有效的解决了含钛高炉渣粗犷型利用产生的资源浪费与环境污染问题,拓宽了高炉渣的应用领域;本发明所述方法制得的催化剂活性高,活性温度窗口宽,在 160 ~ 260℃均能保持较高脱硝活性。

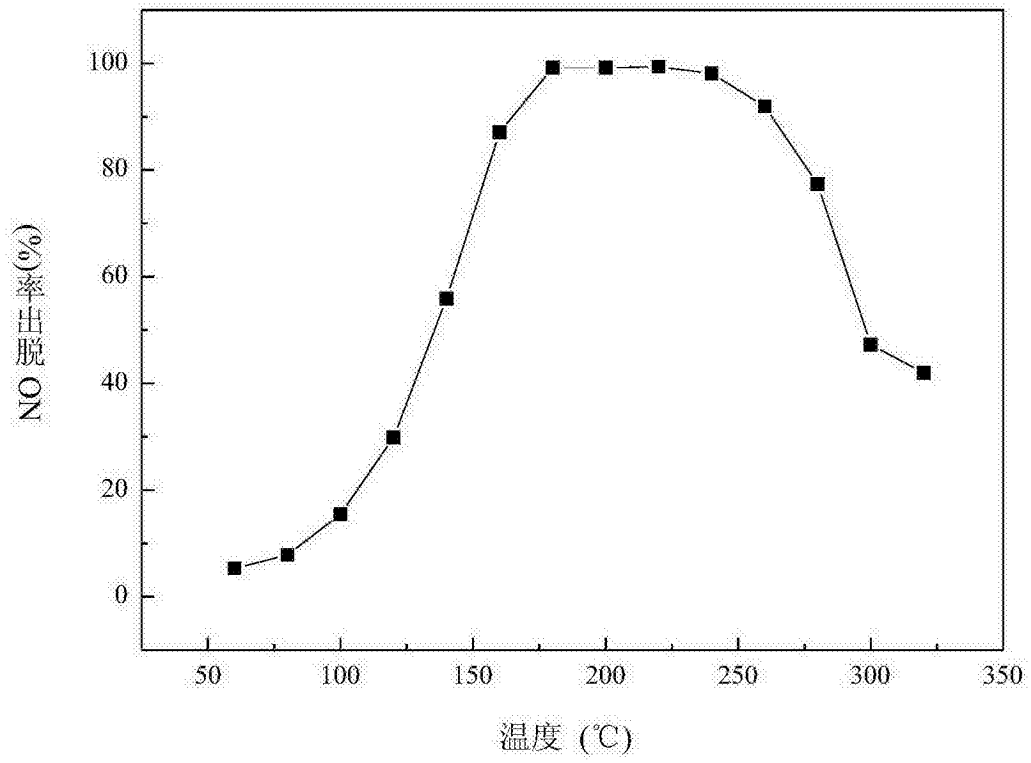


图 1

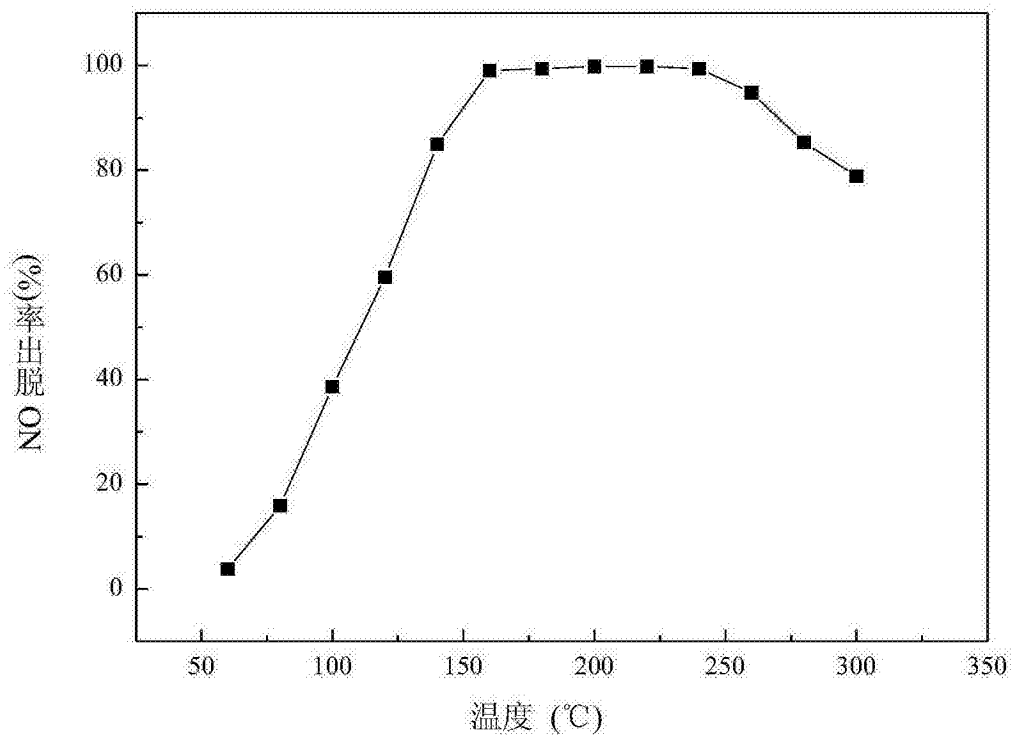


图 2

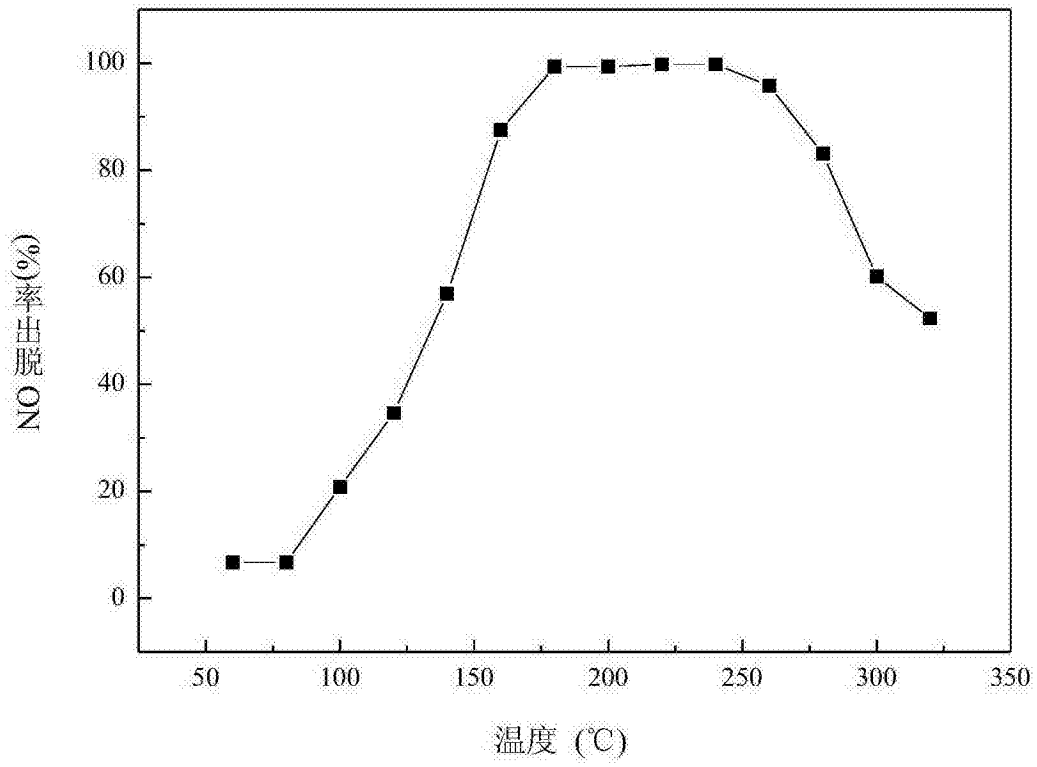


图 3