



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105170131 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 23

(21) 申请号 201510574562. 1

(22) 申请日 2015. 09. 10

(71) 申请人 广州中国科学院先进技术研究所
地址 510000 广东省广州市南沙区海滨路
1121 号

(72) 发明人 赵丹 费颖恒 杨昌玉 陈顺权

(74) 专利代理机构 广州番禺容大专利代理事务
所(普通合伙) 44326
代理人 刘新年

(51) Int. Cl.

B01J 23/10(2006. 01)

B01D 53/86(2006. 01)

B01D 53/60(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种新型污泥炭基脱硫脱硝催化剂的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及污泥的再生处理及资源化利用技术领域,具体公开了一种新型污泥炭基脱硫脱硝催化剂的制备方法。本发明利用水热碳化法获得的炭产品具有更多的活性位点及稳定的 C-O 化合物,其吸附能力大于高温裂解炭,以稀土金属作为催化剂,具有来源广泛、价格低廉的特点,获得的污泥炭基催化剂,活性高、稳定性强;工艺步骤简单易行,环境友好,易于推广应用,具有产业化的应用前景,真正达到了“以废治废”的目的。

1. 一种新型污泥炭基脱硫脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,包括如下过程:

水热碳化过程:将含水污泥送入水热反应器中,密封,加热进行水热碳化反应,得到水热碳化液,然后对水热碳化液进行固液分离,所得固体产物于 105℃ 下干燥,获得污泥炭;

污泥碳活化过程:将所得污泥炭与活化剂按质量比为 1:2 混合浸渍 24h,然后于 105℃ 下干燥后,放入管式焚烧炉中,以 N_2 为保护气,进行活化冷却后得到污泥活性炭;

负载催化剂过程:将硝酸铈溶液和污泥活性炭混合,常温浸渍 24h、然后烘干,加入田菁粉,添加量为污泥活性炭的 1/10,及少量去离子水,混捏、挤压成型、晾干,获得污泥炭基催化剂 (CeO_2/AC)。

2. 根据权利要求 1 所述的新型污泥炭基脱硫脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,所述含水污泥包括市政污泥,印染污泥。

3. 根据权利要求 1 所述的新型污泥炭基脱硫脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,所述含水污泥的含水率为 70%~90%。

4. 根据权利要求 1 所述的新型污泥炭基脱硫脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,所述的水热碳化温度为 150℃~300℃。

5. 根据权利要求 1 所述的新型污泥炭基脱硫脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,所述的水热碳化时间为 30min~180min。

6. 根据权利要求 1 所述的新型污泥炭基脱硫脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,所述的活化剂为磷酸、硫酸、氯化锌、氯化镁、碳酸钾中的至少一种。

7. 根据权利要求 1 所述的新型污泥炭基脱硫脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,所述的活化温度为 200℃~500℃。

8. 根据权利要求 1 所述的新型污泥炭基脱硫脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,所述的活化时间为 20min~60min。

9. 根据权利要求 1 所述的新型污泥炭基脱硫脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,所述的硝酸铈与污泥活性炭的质量比为 0.5mg/g~100mg/g。

10. 根据权利要求 1 所述的新型污泥炭基脱硫脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,所述烘干后的硝酸铈溶液和污泥活性炭混合物与田菁粉挤压成型的形状为柱状或球状。

一种新型污泥炭基脱硫脱硝催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及污泥的再生处理及资源化利用技术领域,尤其涉及一种新型污泥炭基脱硫脱硝催化剂的制备方法。

背景技术

[0002] 煤炭燃烧所造成的 SO_2 和 NO_x 的排放问题日益严重,已直接影响到我国经济的发展。2011 年国务院印发了《“十二五”节能减排综合性工作方案》,对 SO_2 和 NO_x 的排放提出严格限制。选择催化还原技术 (SCR) 在众多控制技术中脱颖而出,该技术以 Al_2O_3 、 TiO_2 、分子筛等为载体制备的催化剂需要 NH_3 、 CO 等还原剂,且造价昂贵、安全隐患大、易造成二次污染;而活性炭作为催化剂载体时,不仅可作为载体还可作为还原剂,具有简化工艺操作、安全隐患少、二次污染少、原料来源广泛等优点,具有广阔的研究前景。

[0003] 近年来以废弃物为原料制备活性炭越来越受到研究者的关注。2001-2012 年间,我国污泥的年产总量以平均每年约 14.1% 的速率从 567 万吨增加至 2419 万吨。污泥含有大量的病原体、重金属和持久性有机物等有毒有害物质,若未能得到有效处理处置,极易对地下水、土壤等造成二次污染,直接威胁环境安全和公众健康。污泥制炭基催化剂技术不仅可以实现污泥的资源化利用,还可以有效利用污泥中的重金属成分,从而达到“变废为宝”的目的。

[0004] 目前,污泥炭基催化剂的应用研究多集中在污水处理领域,例如中国专利 CN103007937A 公开了“利用多源污泥制备的催化臭氧化催化剂及其应用”,该催化剂用于催化臭氧化处理有机工业废水,具有催化活性高、稳定性强、处理范围广、易于实现推广等特点。例如中国专利 CN103691448A 公开了“磁性污泥基臭氧催化剂的制备方法及应用”,该方法制得的磁性污泥基臭氧催化剂,适用于各种浓度的染料废水处理,且操作简单。例如中国专利 CN104258887A 公开了“一种基于钛系混凝污泥制备复合光催化剂的方法及其应用”,该法制得的复合光催化剂,光催化活性强、分散性好,适用于给水、废水处理,造纸、纺织印染、日用化工等领域。关于污泥炭基催化剂应用于烟气控制的研究较少,例如中国专利 CN101721973A 公开了“一种污泥基脱硫剂及其制备方法”,具有吸附二氧化硫容量高、制备简单和成本低的特点。例如中国专利 CN101543763A 公开了“用于烟气脱硫、脱硝的改性污泥活性炭及其制备方法”,首次将伽玛型三氧化二铝膜和五氧化二钒用于改性污泥活性炭的制备,有效提高了污泥活性炭的脱硫、脱硝效率。

[0005] 在现有报道中,现有的污泥炭载体多是经过高温煅烧制得,对污泥含水率有严格要求,需先对脱水污泥进行干化预处理,能耗较高,极大地限制了该处理方法的发展。利用水热碳化法获得污泥炭作为催化剂载体,尚未见相关报道。

发明内容

[0006] 有鉴于此,有必要针对上述问题,提供一种新型污泥炭基脱硫脱硝催化剂的制备方法。本发明利用水热碳化法获得的炭产品具有更多的活性位点及稳定的 C-O 化合物,其

吸附能力大于高温裂解炭,以稀土金属作为催化剂,具有来源广泛、价格低廉的特点,获得的污泥炭基催化剂,活性高、稳定性强。

[0007] 本发明采取如下的技术方案:

[0008] 本发明的新型污泥炭基脱硫脱硝催化剂的制备方法包括如下过程:

[0009] 水热碳化过程:将含水污泥送入水热反应器中,密封,加热进行水热碳化反应,得到水热碳化液,然后对水热碳化液进行固液分离,所得固体产物于 105℃ 下干燥,获得污泥炭;

[0010] 污泥炭活化过程:将所得污泥炭与活化剂按质量比为 1:2 混合浸渍 24h,然后于 105℃ 下干燥后,放入管式焚烧炉中,以 N_2 为保护气,进行活化冷却后得到污泥活性炭;

[0011] 负载催化剂过程:将硝酸铈溶液和污泥活性炭混合,常温浸渍 24h、然后烘干,加入田菁粉,添加量为污泥活性炭的 1/10,及少量去离子水,混捏、挤压成型、晾干,获得污泥炭基催化剂 (CeO_2/AC)。

[0012] 进一步的,所述含水污泥包括市政污泥,印染污泥。

[0013] 进一步的,所述含水污泥的含水率为 70%~90%。

[0014] 进一步的,所述的水热碳化温度为 150℃~300℃。

[0015] 进一步的,所述的水热碳化时间为 30min~180min。

[0016] 进一步的,所述的活化剂为磷酸、硫酸、氯化锌、氯化镁、碳酸钾中的至少一种。

[0017] 进一步的,所述的活化温度为 200℃~500℃。

[0018] 进一步的,所述的活化时间为 20min~60min。

[0019] 进一步的,所述的硝酸铈与污泥活性炭的质量比为 0.5mg/g~100mg/g。

[0020] 进一步的,所述烘干后的硝酸铈溶液和污泥活性炭混合物与田菁粉挤压成型的形状为柱状或球状。

[0021] 本发明的有益效果是:

[0022] (1) 本发明方法以稀土金属作为催化剂,具有来源广泛、价格低廉的特点,获得的污泥炭基催化剂活性高、稳定性强,适用于低浓度烟气的脱硫和脱硝。

[0023] (2) 污泥炭还是一种固碳减排的物质,其生产和使用都对全球碳排放有缓解作用。

[0024] (3) 本发明方法工艺步骤简单易行,环境友好,易于推广应用,具有产业化的应用前景,真正达到了“以废治废”的目的。

具体实施方式

[0025] 本发明公开了一种新型污泥炭基脱硫脱硝催化剂的制备方法,包括如下步骤:将含水污泥送入水热反应器中,密封,加热进行水热碳化反应,得到水热碳化液,然后对水热碳化液进行固液分离,所得固体产物于 105℃ 下干燥,获得污泥炭;将所得污泥炭与活化剂按质量比 1:2 混合浸渍 24h,于 105℃ 下干燥,放入管式焚烧炉中,以 N_2 为保护气,进行活化冷却后得到污泥活性炭;将硝酸铈和污泥活性炭混合,常温浸渍 24h、然后烘干,加入田菁粉,添加量为污泥活性炭的 1/10,及少量去离子水,混捏、挤压成型、晾干,获得污泥炭基催化剂 (CeO_2/AC)。

[0026] 下面结合具体实施例对本发明做进一步描述。

[0027] 实施例 1

[0028] 向含水率为 80% 的生活污泥送入水热反应器中, 密封, 加热进行水热碳化反应, 水热温度为 250℃, 反应时间为 180min, 得到水热碳化液, 3000rpm 离心进行固液分离, 105℃ 下干燥, 获得污泥炭;

[0029] 将污泥炭与磷酸按质量比 1:2 混合浸渍 24h, 105℃ 下干燥, 送入管式焚烧炉中, 在 N₂ 保护下, 400℃ 活化 30min, 冷却;

[0030] 将硝酸铈溶液与污泥活性炭混合, 其质量比为 50mg/g, 浸渍 24h 后 105℃ 下干燥, 加入田菁粉, 添加量为污泥活性炭的 1/10, 及少量去离子水, 混捏、挤压成球状 (Φ2mm)、晾干即得污泥碳基催化剂;

[0031] 脱硫脱硝实验: NO 体积浓度为 800ppm, SO₂ 体积浓度为 400ppm, 反应温度为 600℃, 反应空速为 12000h⁻¹, 本实施例所得污泥炭基催化剂的投加量为 10g, 对 NO 的转化率为 67.2%, SO₂ 的转化率为 77.4%。

[0032] 实施例 2

[0033] 向含水率为 85% 的生活污泥送入水热反应器中, 密封, 加热进行水热碳化反应, 水热温度为 300℃, 反应时间为 150min, 得到水热碳化液, 3000rpm 离心进行固液分离, 105℃ 下干燥, 获得污泥炭;

[0034] 将污泥炭与氯化锌按质量比 1:2 混合浸渍 24h, 105℃ 下干燥, 送入管式焚烧炉中, 在 N₂ 保护下, 500℃ 活化 20min, 冷却;

[0035] 将硝酸铈溶液与污泥活性炭混合, 其质量比为 100mg/g, 浸渍 24h 后 105℃ 下干燥, 加入田菁粉, 添加量为污泥活性炭的 1/10, 及少量去离子水, 混捏、挤压成柱状 (Φ2mm×8mm)、晾干即得污泥炭基催化剂;

[0036] 脱硫脱硝实验: NO 体积浓度为 800ppm, SO₂ 体积浓度为 400ppm, 反应温度为 600℃, 反应空速为 12000h⁻¹, 本实施例所得污泥炭基催化剂的投加量为 10g, 对 NO 的转化率为 92.8%, SO₂ 的转化率为 94.5%。

[0037] 实施例 3

[0038] 向含水率为 80% 的印染污泥送入水热反应器中, 密封, 加热进行水热碳化反应, 水热温度为 150℃, 反应时间为 120min, 得到水热碳化液, 3000rpm 离心进行固液分离, 105℃ 下干燥, 获得污泥炭;

[0039] 将污泥炭与活化剂 (活化剂为: 硫酸: 氯化锌 = 2:1) 按质量比 1:2 混合浸渍 24h, 105℃ 下干燥, 送入管式焚烧炉中, 在 N₂ 保护下, 250℃ 活化 30min, 冷却;

[0040] 将活化污泥炭与硝酸铈溶液混合, 其质量比为 5mg/g, 浸渍 24h 后 105℃ 下干燥, 加入适量田菁粉, 添加量为污泥活性炭的 1/10, 及少量去离子水, 混捏、挤压成球状 (直径 2mm)、晾干即得污泥炭基催化剂;

[0041] 脱硫脱硝实验: NO 体积浓度为 800ppm, SO₂ 体积浓度为 400ppm, 反应温度为 600℃, 反应空速为 12000h⁻¹, 本实施例所得污泥炭基催化剂的投加量为 10g, 对 NO 的转化率为 35.8%, SO₂ 的转化率为 48.6%。

[0042] 实施例 4

[0043] 向含水率为 90% 的生活污泥送入水热反应器中, 密封, 加热进行水热碳化反应, 水热温度为 200℃, 反应时间为 120min, 得到水热碳化液, 3000rpm 离心进行固液分离, 105℃ 下干燥, 获得污泥炭;

[0044] 将污泥炭与碳酸钾按质量比 1:2 混合浸渍 24h, 105℃ 下干燥, 送入管式焚烧炉中, 在 N₂ 保护下, 350℃ 活化 30min, 冷却;

[0045] 将活化污泥炭与硝酸铈溶液混合, 其质量比为 20mg/g, 浸渍 24h 后 105℃ 下干燥, 加入田菁粉, 添加量为污泥活性炭的 1/10, 及少量去离子水, 混捏、挤压成柱状 (Φ 2mm×8mm)、晾干即得污泥炭基催化剂;

[0046] 脱硫脱硝实验: NO 体积浓度为 800ppm, SO₂ 体积浓度为 400ppm, 反应温度为 600℃, 反应空速为 12000h⁻¹, 本实施例所得污泥炭基催化剂的投加量为 10g, 对 NO 的转化率为 50.3%, SO₂ 的转化率为 62.7%。

[0047] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式, 其描述较为具体和详细, 但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是, 对于本领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明构思的前提下, 还可以做出若干变形和改进, 这些都属于本发明的保护范围。因此, 本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。