



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104226301 B

(45) 授权公告日 2016.07.06

(21) 申请号 201410467844.7

(22) 申请日 2014.09.16

(73) 专利权人 东营信拓汽车消声器有限公司  
地址 257335 山东省东营市广饶县大王经济  
开发区信义集团信拓公司

(72) 发明人 延晓峰 杜德亮 王庆庆

(74) 专利代理机构 东营双桥专利代理有限责任  
公司 37107

代理人 侯华颂

(56) 对比文件

CN 103301831 A, 2013.09.18, 实施例 1, 实  
施例 3.

CN 103657636 A, 2014.03.26, 说明书第  
7-13 段.

CN 102350340 A, 2012.02.15, 说明书第  
8-13 段.

CN 102366722 A, 2012.03.07, 说明书第  
8-15 段.

审查员 尹俊峰

(51) Int. Cl.

*B01J 23/30*(2006.01)

*B01D 53/86*(2006.01)

*B01D 53/56*(2006.01)

*B01D 53/70*(2006.01)

*B01D 53/64*(2006.01)

权利要求书3页 说明书8页

(54) 发明名称

一种稀土基复合多组分脱硝、脱二噁英催化  
剂的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种稀土基复合多组分脱硝、  
脱二噁英催化剂的制备方法,以二氧化钛(即钛白  
粉)、硅粉为载体,以偏钨酸铵、偏钒酸铵、硝酸铈  
和硝酸镧为活性组分,在辅料伴随下,经过混炼、  
捏合、成型、干燥、焙烧制成;其中所述辅料包括  
一乙醇胺、柠檬酸、氨水、乳酸、硬脂酸、玻璃纤  
维、高分子聚合纤维 RP-CHOP、羟丙基甲基纤维  
素、聚氧化乙烯和水。本发明制备的催化剂可以起  
到同时分解氮氧化物和二噁英的目的。同时提高  
现有烟气控制设备对汞的脱除效率。不仅适用于  
新建电厂,也适合老电厂的湿法脱硫装置的改造,  
燃煤电厂可利用本发明的催化剂将 80%~95% 的  
 $Hg^0$  氧化成  $Hg^{2+}$ , 利用除尘装置除去绝大部分  
颗粒态  $Hg^{2+}$ 。

1. 一种稀土基复合多组分脱硝、脱二噁英催化剂的制备方法,以二氧化钛、硅粉为载体,以偏钒酸铵、偏钨酸铵、硝酸铈和硝酸镧为活性组分的原料,在辅料伴随下,经过混炼、捏合、成型、干燥、焙烧制成;其中所述辅料包括一乙醇胺、柠檬酸、氨水、乳酸、硬脂酸、玻璃纤维、高分子聚合纤维RP-CHOP、羟丙基甲基纤维素、聚氧化乙烯和水,其特征在于:

(1)活性组分制备:将40-60升的水加入活性溶解罐,将10-15kg的一乙醇胺加入到溶解罐中,温度到达85-95℃时,将10-15kg的偏钒酸铵、35-45kg的偏钨酸铵加入到溶解罐中均匀搅拌,直至全部溶解制得偏钒酸铵、偏钨酸铵活性溶液;

将40-60升的水加入活性溶解罐,再将15-25kg柠檬酸加入到溶解罐中搅拌,将8-12kg的硝酸铈加入溶解罐中待完全溶解后,再将8-12kg的硝酸镧加入溶解罐中,待完全溶解后制得硝酸铈、硝酸镧活性溶液;

(2)载体浸渍液配制:将350-450升水加入浸渍罐中,再将配好的偏钒酸铵、偏钨酸铵和硝酸铈、硝酸镧活性溶液分别加入到浸渍罐中,升温到35-45℃;

(3)载体活化:将570-630kg的二氧化钛加入浸渍罐,搅拌均匀后,将浸渍好的二氧化钛烘干、过筛,制得活性二氧化钛载体;

(4)混炼过程:

一次混炼:将350-370kg活性二氧化钛载体和30-40kg的硅粉加入混料机中干混均匀,再将2-3kg的硬脂酸、6-7kg的乳酸、210-250升水和40-50升氨水依次加入混料机中进行均匀混合;

二次混炼:将90-110kg的活性二氧化钛载体和15-20升水加入混料机中进行均匀混合;

三次混炼:将130-150kg的活性二氧化钛载体和7-10升氨水加入混料机中进行均匀混合,混料机中温度85-95℃;

四次混炼:将3.0-3.5kg的高分子聚合纤维RP-CHOP、30-40kg的玻璃纤维和45-55升水依次加入混料机中进行均匀混合;

五次混炼:将混料机中温度降至70℃以下时,将2.3-2.5kg的羟丙基甲基纤维素和2.0-2.3kg的聚氧化乙烯加入混料机中进行均匀混合;

六次混炼:再将2.3-2.5kg的羟丙基甲基纤维素和2.0-2.3kg的聚氧化乙烯和4-6升氨水加入混料机进行均匀混合;

(5)原料充分混炼完毕后的pH值在7.0—8.0之间,水份控制在28.0—30.0%,如果pH值不在范围内,那么在第六次混炼中加入氨水进行调节;

(6)混炼好的原料密封放在温度20—30℃、湿度在50.0—70.0%环境中进行陈腐,时间在12—24小时左右;

(7)陈腐完毕后的原料进行过滤和充分捏合、成型、干燥;

(8)干燥后进行焙烧,焙烧升温曲线为抛物线,最高温度为530—550℃,往后温度会逐渐降低,产品出窑温度为60—80℃,焙烧时间控制在25-30小时。

2. 根据权利要求1所述的稀土基复合多组分脱硝、脱二噁英催化剂的制备方法,其特征在于:

(1)活性组分制备:将40-60升的水加入溶解罐,将10-15kg的一乙醇胺加入到溶解罐中,温度到达85-95℃时,将10-15kg的偏钒酸铵、35-45kg的偏钨酸铵加入到溶解罐中,均匀搅拌30-50分钟,直至全部溶解制得偏钒酸铵、偏钨酸铵活性溶液;

将40-50升的水加入溶解罐,再将15-25kg柠檬酸加入到溶解罐中搅拌4-6分钟后,将8-12kg的硝酸铈加入溶解罐中待完全溶解后,再将8-12kg的硝酸镧加入溶解罐中,待完全溶解后制得硝酸铈、硝酸镧活性溶液;

(2)载体浸渍液配制:将350-450升水加入浸渍罐中,再将配好的偏钒酸铵、偏钨酸铵和硝酸铈、硝酸镧活性溶液加入到浸渍罐中,升温到35-45℃;

(3)载体活化:将570-630kg的二氧化钛分两次加入浸渍罐,搅拌均匀后,将浸渍好的二氧化钛进行烘干、过筛,制得活性二氧化钛载体;

(4)混炼过程:

一次混炼:将350-370kg活性二氧化钛载体和30-40kg的硅粉加入混料机中干混5-15分钟,再将2-3kg的硬脂酸、6-7kg的乳酸、210-250升水和40-50升氨水依次加入混料机中进行均匀混合15-25分钟;

二次混炼:将90-110kg的活性二氧化钛载体和15-20升水加入混料机中进行均匀混合15-25分钟;

三次混炼:将130-150kg的活性二氧化钛载体和7-10升氨水加入混料机中进行均匀混合,直至混料机中温度到达85-95℃时,排出原料产生的气体;

四次混炼:将3.0-3.5kg的高分子聚合纤维RP-CHOP、30-40kg的玻璃纤维和45-55升水依次加入混料机中进行均匀混合15-25分钟;

五次混炼:将混料机中温度降至70℃以下时,将2.3-2.5kg的羟丙基甲基纤维素和2.0-2.3kg的聚氧化乙烯加入混料机中进行均匀混合7-15分钟;

六次混炼:再将2.3-2.5kg的羟丙基甲基纤维素和2.0-2.3kg的聚氧化乙烯和4-6升氨水加入混料机进行均匀混合7-15分钟;

(5)原料充分混合完毕后的pH值在7.0-8.0之间,水份控制在28.0-30.0%,如果pH值不在范围内,那么在第六次混炼中加入氨水进行调节;

(6)混合好的原料密封放在温度20-30℃、湿度在50.0-70.0%环境中进行一次陈腐,时间在12-24小时左右;

(7)一次陈腐完毕后的原料,经过过滤机和预挤出机对原料进行过滤和充分捏合;

(8)原料经过过滤机和预挤出机加工后,再次进行陈腐,陈腐时间在12-24小时;

(9)二次陈腐后的原料,经过强力挤出机挤出成型,包装好后进入干燥;

(10)干燥分为一次干燥和二次干燥,一次干燥环境温度为20-60℃,干燥环境湿度为85-10%,开始由高湿低温到低湿高温,干燥时间10天;二次干燥环境温度为57-60℃,干燥时间24-48小时;

(11)干燥完成的初始产品进入焙烧,焙烧窑炉为连续式网带窑炉,焙烧升温曲线为抛物线,由室温开始进产品,最高温度为530-550℃,往后温度会逐渐降低,产品出窑温度为60-80℃,焙烧时间控制在25-30小时。

3. 根据权利要求1所述的稀土基复合多组分脱硝、脱二噁英催化剂的制备方法,其特征在于:

(1)活性组分的制备:

将50升的水加入活性溶解罐;再将13kg的一乙醇胺加入到溶解罐中,温度到达90℃时,将12kg的偏钒酸铵、40kg的偏钨酸铵加入到溶解罐中,均匀搅拌40分钟,直至全部溶解制得

偏钒酸铵、偏钨酸铵活性溶液；

将50升的水加入活性溶解罐，再将20kg柠檬酸加入到溶解罐中，搅拌5分钟后，将10kg的硝酸铈加入溶解罐中待完全溶解后，再将10kg的硝酸镧加入溶解罐中，待完全溶解后制得硝酸铈、硝酸镧活性溶液；

(2)载体浸渍液的配制：将400升水加入浸渍罐中，再将配好的偏钒酸铵、偏钨酸铵活性溶液和硝酸铈、硝酸镧活性溶液加入到浸渍罐中，升温到40℃；

(3)载体活化：将609.5kg的二氧化钛平均分两次加入浸渍罐，搅拌均匀后，将浸渍好的二氧化钛进行烘干，再将分体过筛，制得活性二氧化钛载体分体，并分成三份；

(4)混炼过程：

一次混炼：将369.5kg活性二氧化钛载体和35kg的硅粉加入混料机中干混10分钟；再将2.6kg的硬脂酸、6.5kg的乳酸、230升水和45升氨水依次加入混料机中进行均匀混合20分钟；

二次混炼：将105kg的活性二氧化钛载体和18升水加入混料机中进行均匀混合20分钟；

三次混炼：将135kg的活性二氧化钛载体和8升氨水加入混料机中进行均匀混合，直至混料机中温度到达90℃时，排出原料产生的气体，

四次混炼：将3.25kg的高分子聚合纤维RP-CHOP、36kg的玻璃纤维和50升水依次加入混料机中进行均匀混合20分钟；

五次混炼：将混料机中温度降至70℃以下时，将2.44kg的羟丙基甲基纤维素和2.14kg的聚氧化乙烯加入混料机中进行均匀混合10分钟；

六次混炼：再将2.44的羟丙基甲基纤维素、2.14的聚氧化乙烯和5升氨水加入混料机进行均匀混合10分钟，原料混合完毕；

(5)原料充分混合完毕后的水份控制在28.0—30.0%，pH值在7.0—8.0之间，如果pH值不在范围内，那么在第六次混炼中加入氨水进行调节；

(6)混合好的原料密封放在温度20—30℃、湿度在50.0—70.0%环境中进行陈腐，时间在12—24小时左右；

(7)陈腐完毕后的原料，经过过滤机和预挤出机，对原料进行过滤和充分捏合；

(8)原料经过过滤机和预挤出机加工后，再次进行12-24小时的陈腐；

(9)二次陈腐后的原料，经过强力挤出机挤出成型，包装好后进入干燥；

(10)干燥分为一次干燥和二次干燥，一次干燥环境温度为20—60℃，干燥环境湿度为85—10%，开始由高湿低温到低湿高温，干燥时间10天；二次干燥环境温度为57—60℃，干燥时间24—48小时；

(11)干燥完成的初始产品进入焙烧，焙烧窑炉为连续式网带窑炉，设有12个温度控制点和13个温度显示点，总共25个温度显示点；焙烧升温曲线为抛物线，由室温开始进产品，最高温度为530—550℃，往后温度会逐渐降低，产品出窑温度为60—80℃，焙烧时间控制在28小时。

4. 根据权利要求1或2、3所述的稀土基复合多组分脱硝、脱二噁英催化剂的制备方法，其特征在于：在第三次混炼结束后，原料水份控制在26.0—28.50%。

## 一种稀土基复合多组分脱硝、脱二噁英催化剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及环境保护技术领域中的一种蜂窝陶瓷催化剂,具体是一种稀土基复合多组分脱硝、脱二噁英催化剂的制备方法,采用该方法制备的产品特别适用于火电厂、玻璃厂、化工厂等领域烟尘净化。

### 背景技术

[0002] 氮氧化物和汞是造成大气污染和重金属污染主要成分之一,它不仅会对人体有害,而且还会污染环境。

[0003] 根据《火电厂氮氧化物排放标准》(二次征求意见稿)的要求,要达到新机组或重点地区老机组改造100mg/Nm<sup>3</sup>的排放要求必须加装SCR脱硝催化剂,非重点地区满足200mg/Nm<sup>3</sup>的排放要求。目前世界上最为成熟的脱硝技术是SCR法脱硝技术。SCR脱硝技术是指在脱硝催化剂的作用下,用氨气做还原剂,把烟气中的NO<sub>x</sub>分解,生成N<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O。

[0004] 脱硝反应方程式:



[0007] 目前SCR脱硝催化剂技术活性组分为五氧化二钒,载体为二氧化钛钛白粉。脱硝催化剂使用寿命2-3年,五氧化二钒属于有毒物质极易溶于水,这样为了防止污染地下水和土壤等,废弃的催化剂就不能随便填埋或露天堆放。就造成催化剂处理难的问题,给业主带来巨大的环保压力。同时五氧化二钒有较高的氧化率,使二氧化硫向三氧化硫转化,这样就使三氧化硫和氨气结合生硫铵盐会对设备造成腐蚀和堵塞,造成设备检修频繁,影响生产。另外该类脱硝催化剂使用的载体以二氧化钛钛白粉做载体,在生产和应用过程中容易开裂和磨损、散塌。

[0008] 目前针对烟气中二噁英的治理,主要采用的是活性炭吸附和烟气骤冷技术。活性炭吸附只是将二噁英从烟气中转移到活性炭中,不能从根本上治理。烟气骤冷技术是指将烟气温度从800℃骤降到200℃以下,避免二噁英的产生,但是造成了大量能源的浪费。

[0009] 另外,SCR脱硝反应的同时还会带来另一个反应是将烟气中部分元素Hg氧化成二价Hg,从而有助于Hg在脱硫吸收塔中被洗涤,从而减少Hg向大气中的排放,实现Hg减排的目的。

[0010] 脱汞反应方程式:



[0012] 但是针对烟气脱汞,气态单质Hg<sup>0</sup>的去除始终是烟气中汞污染控制的难点。

[0013] 现有的脱汞技术如活性炭吸附法、化学沉淀法等诸多技术都能实现脱汞的目的,但是脱汞技术工艺比较复杂,成本比较高,甚至还会产生其他有害的副产物。

### 发明内容

[0014] 本发明的目的是针对现有技术存在的问题,提供一种技术工艺简单、操作运行安

全,兼具脱硝、脱二噁英和脱汞多重功效的稀土基复合多组分脱硝、脱二噁英催化剂的制备方法。

[0015] 本发明的技术方案:

[0016] 一种稀土基复合多组分脱硝、脱二噁英催化剂的制备方法,以二氧化钛(即钛白粉)、硅粉为载体,以偏钨酸铵、偏钒酸铵、硝酸铈和硝酸镧为活性组分,在辅料伴随下,经过混炼、捏合、成型、干燥、焙烧制成;其中所述辅料包括一乙醇胺、柠檬酸、氨水、乳酸、硬脂酸、玻璃纤维、高分子聚合纤维RP-CHOP、羟丙基甲基纤维素、聚氧化乙烯和水。

[0017] 上述方案进一步包括:

[0018] (1)活性组分制备:将40-60升的水加入活性溶解罐,将10-15kg的一乙醇胺加入到溶解罐中,温度到达85-95℃时,将10-15kg的偏钒酸铵、35-45kg的偏钨酸铵加入到溶解罐中均匀搅拌,直至全部溶解制得偏钒酸铵、偏钨酸铵活性溶液;

[0019] 将40-60升的水加入活性溶解罐,再将15-25kg柠檬酸加入到溶解罐中搅拌,将8-12kg的硝酸铈加入溶解罐中待完全溶解后,再将8-12kg的硝酸镧加入溶解罐中,待完全溶解后制得硝酸铈、硝酸镧活性溶液;

[0020] (2)载体浸渍液配制:将350-450升水加入浸渍罐中,再将配好的偏钒酸铵、偏钨酸铵和硝酸铈、硝酸镧活性溶液分别加入到浸渍罐中,升温到35-45℃;

[0021] (3)载体活化:将570-630kg的二氧化钛加入浸渍罐,搅拌均匀后,将浸渍好的二氧化钛烘干、过筛,制得活性二氧化钛载体;

[0022] (4)混炼过程:

[0023] 一次混炼:将350-370kg活性二氧化钛载体和30-40kg的硅粉加入混料机中干混均匀,再将2-3kg的硬脂酸、6-7kg的乳酸、210-250升水和40-50升氨水依次加入混料机中进行均匀混合;

[0024] 二次混炼:将90-110kg的活性二氧化钛载体和15-20升水加入混料机中进行均匀混合;

[0025] 三次混炼:将130-150kg的活性二氧化钛载体和7-10升氨水加入混料机中进行均匀混合,混料机中温度85-95℃;

[0026] 四次混炼:将3.0-3.5kg的高分子聚合纤维RP-CHOP、30-40kg的玻璃纤维和45-55升水依次加入混料机中进行均匀混合;

[0027] 五次混炼:将混料机中温度降至70℃以下时,将2.3-2.5kg的羟丙基甲基纤维素和2.0-2.3kg的聚氧化乙烯加入混料机中进行均匀混合;

[0028] 六次混炼:再将2.3-2.5kg的羟丙基甲基纤维素和2.0-2.3kg的聚氧化乙烯和4-6升氨水加入混料机进行均匀混合;

[0029] (5)原料充分混炼完毕后的PH值在7.0-8.0之间,水份控制在28.0-30.0%,如果PH值不在范围内,那么在第六次混炼中加入氨水进行调节;

[0030] (6)混炼好的原料密封放在温度20-30℃、湿度在50.0-70.0%环境中进行陈腐,时间在12-24小时左右;

[0031] (7)陈腐完毕后的原料进行过滤和充分捏合、成型、干燥;

[0032] (8)干燥后进行焙烧,焙烧升温曲线为抛物线,最高温度为530-550℃,往后温度会逐渐降低,产品出窑温度为60-80℃,焙烧时间控制在25-30小时。

[0033] 上述方案进一步包括：

[0034] (1)活性组分制备：将40-60升的水加入溶解罐，将10-15kg的一乙醇胺加入到溶解罐中，温度到达85-95℃时，将10-15kg的偏钒酸铵、35-45kg的偏钨酸铵加入到溶解罐中，均匀搅拌30-50分钟，直至全部溶解制得偏钒酸铵、偏钨酸铵活性溶液；

[0035] 另将40-50升的水加入溶解罐，再将15-25kg柠檬酸加入到溶解罐中搅拌4-6分钟后，将8-12kg的硝酸铈加入溶解罐中待完全溶解后，再将8-12kg的硝酸镧加入溶解罐中，待完全溶解后制得硝酸铈、硝酸镧活性溶液；

[0036] (2)载体浸渍液配制：将350-450升水加入浸渍罐中，再将配好的偏钒酸铵、偏钨酸铵和硝酸铈、硝酸镧活性溶液加入到浸渍罐中，升温到35-45℃；

[0037] (3)载体活化：将570-630kg的二氧化钛分两次加入浸渍罐，搅拌均匀后，将浸渍好的二氧化钛进行烘干、过筛，制得活性二氧化钛载体；

[0038] (4)混炼过程：

[0039] 一次混炼：将350-370kg活性二氧化钛载体和30-40kg的硅粉加入混料机中干混5-15分钟，再将2-3kg的硬脂酸、6-7kg的乳酸、210-250升水和40-50升氨水依次加入混料机中进行均匀混合15-25分钟；

[0040] 二次混炼：将90-110kg的活性二氧化钛载体和15-20升水加入混料机中进行均匀混合15-25分钟；

[0041] 三次混炼：将130-150kg的活性二氧化钛载体和7-10升氨水加入混料机中进行均匀混合，直至混料机中温度到达85-95℃时，排出原料产生的气体；

[0042] 四次混炼：将3.0-3.5kg的高分子聚合纤维RP-CHOP、30-40kg的玻璃纤维和45-55升水依次加入混料机中进行均匀混合15-25分钟；

[0043] 五次混炼：将混料机中温度降至70℃以下时，将2.3-2.5kg的羟丙基甲基纤维素和2.0-2.3kg的聚氧化乙烯加入混料机中进行均匀混合7-15分钟；

[0044] 六次混炼：再将2.3-2.5kg的羟丙基甲基纤维素和2.0-2.3kg的聚氧化乙烯和4-6升氨水加入混料机进行均匀混合7-15分钟；

[0045] (5)原料充分混合完毕后的PH值在7.0-8.0之间，水份控制在28.0-30.0%，如果PH值不在范围内，那么在第六次混炼中加入氨水进行调节；

[0046] (6)混合好的原料密封放在温度20-30℃、湿度在50.0-70.0%环境中进行一次陈腐，时间在12-24小时左右；

[0047] (7)一次陈腐完毕后的原料，经过过滤机和预挤出机对原料进行过滤和充分捏合；

[0048] (8)原料经过过滤机和预挤出机加工后，再次进行陈腐，陈腐时间在12-24小时；

[0049] (9)二次陈腐后的原料，经过强力挤出机挤出成型，包装好后进入干燥；

[0050] (10)干燥分为一次干燥和二次干燥，一次干燥环境温度为20-60℃，干燥环境湿度为85-10%，开始由高湿低温到低湿高温，干燥时间10天；二次干燥环境温度为57-60℃，干燥时间24-48小时；

[0051] (11)干燥完成的初始产品进入焙烧，焙烧窑炉为连续式网带窑炉，焙烧升温曲线为抛物线，由室温开始进产品，最高温度为530-550℃，往后温度会逐渐降低，产品出窑温度为60-80℃，焙烧时间控制在25-30小时。

[0052] 上述方案更进一步包括：

[0053] (1)活性组分的制备:

[0054] 将50升的水加入活性溶解罐;再将13kg的一乙醇胺加入到溶解罐中,温度到达90℃时,将12kg的偏钒酸铵、40kg的偏钨酸铵加入到溶解罐中,均匀搅拌40分钟,直至全部溶解制得偏钒酸铵、偏钨酸铵活性溶液;

[0055] 将50升的水加入活性溶解罐,再将20kg柠檬酸加入到溶解罐中,搅拌5分钟后,将10kg的硝酸铈加入溶解罐中待完全溶解后,再将10kg的硝酸镧加入溶解罐中,待完全溶解后制得硝酸铈、硝酸镧活性溶液;

[0056] (2)载体浸渍液的配制:将400升水加入浸渍罐中,再将配好的偏钒酸铵、偏钨酸铵活性溶液和硝酸铈、硝酸镧活性溶液加入到浸渍罐中,升温到40℃;

[0057] (3)载体活化:将609.5kg的二氧化钛平均分两次加入浸渍罐,搅拌均匀后,将浸渍好的二氧化钛进行烘干,再将分体过筛,制得活性二氧化钛载体分体,并分成三份;

[0058] (4)混炼过程:

[0059] 一次混炼:将369.5kg活性二氧化钛载体和35kg的硅粉加入混料机中干混10分钟;再将2.6kg的硬脂酸、6.5kg的乳酸、230升水和45升氨水依次加入混料机中进行均匀混合20分钟;

[0060] 二次混炼:将105kg的活性二氧化钛载体和18升水加入混料机中进行均匀混合20分钟;

[0061] 三次混炼:将135kg的活性二氧化钛载体和8升氨水加入混料机中进行均匀混合,直至混料机中温度到达90℃时,排出原料产生的气体,

[0062] 四次混炼:将3.25kg的高分子聚合纤维RP-CHOP、36kg的玻璃纤维和50升水依次加入混料机中进行均匀混合20分钟;

[0063] 五次混炼:将混料机中温度降至70℃以下时,将2.44kg的羟丙基甲基纤维素和2.14kg的聚氧化乙烯加入混料机中进行均匀混合10分钟;

[0064] 六次混炼:再将2.44的羟丙基甲基纤维素、2.14的聚氧化乙烯和5升氨水加入混料机进行均匀混合10分钟,原料混合完毕;

[0065] (5)原料充分混合完毕后的水份控制在28.0—30.0%,PH值在7.0—8.0之间,如果PH值不在范围内,那么在第六次混炼中加入氨水进行调节;

[0066] (6)混合好的原料密封放在温度20—30℃、湿度在50.0—70.0%环境中进行陈腐,时间在12—24小时左右;

[0067] (7)陈腐完毕后的原料,经过过滤机和预挤出机,对原料进行过滤和充分捏合;

[0068] (8)原料经过过滤机和预挤出机加工后,再次进行12-24小时的陈腐;

[0069] (9)二次陈腐后的原料,经过强力挤出机挤出成型,包装好后进入干燥;

[0070] (10)干燥分为一次干燥和二次干燥,一次干燥环境温度为20—60℃,干燥环境湿度为85—10%,开始由高湿低温到低湿高温,干燥时间10天;二次干燥环境温度为57—60℃,干燥时间24—48小时;

[0071] (11)干燥完成的初始产品进入焙烧,焙烧窑炉为连续式网带窑炉,设有12个温度控制点和13个温度显示点,总共25个温度显示点;焙烧升温曲线为抛物线,由室温开始进产品,最高温度为530—550℃,往后温度会逐渐降低,产品出窑温度为60—80℃,焙烧时间控制在28小时。



[0072] 上述方案还包括:在第三次混炼结束后,原料水份控制在26.0—28.50%。

[0073] 本发明的技术效果:

[0074] 本发明的稀土基复合多组分脱硝、脱二噁英催化剂制备方法制备的催化剂可以起到同时分解氮氧化物和二噁英的目的。其中采用的稀土基金属氧化物具有能在还原气氛中供氧,在氧化气氛中耗氧的双重特性,改善催化剂表面酸碱性能,调变质子转移速率,造成更多反应中间体的形成,提高催化剂在富氧条件下NO<sub>x</sub>的去除能力和贫氧条件下二噁英的催化氧化去能力,提高催化剂的催化活性。同时提高现有烟气控制设备对汞的脱除效率,主要是提高脱硝装置对总汞的氧化,包括利用催化剂将汞氧化成Hg<sup>2+</sup>,抑制Hg<sup>2+</sup>的还原,加强Hg<sup>0</sup>的脱除。不仅适用于新建电厂,也适合老电厂的湿法脱硫装置的改造,燃煤电厂可利用本发明的催化剂将80%~95%的Hg<sup>0</sup>氧化成Hg<sup>2+</sup>,利用除尘装置除去绝大部分颗粒态Hg<sup>2+</sup>。

[0075] 本技术用于脱汞在技术工艺、操作运行等方面有了明显改善,同时还可以实现脱硝的目的,故在工程应用中,大型锅炉机组脱汞,在利用原有脱硫设备基础上,增加脱硝设备,能使脱汞效率大大提高,满足以后汞排放环保要求。

### 具体实施方式

[0076] 实施例1:

[0077] 一种稀土基复合多组分脱硝、脱二噁英催化剂的制备方法,以二氧化钛(钛白粉)、硅粉为载体,以偏钨酸铵、偏钒酸铵、硝酸铈和硝酸镧为活性组分,在辅料伴随下,经过混炼、捏合、成型、干燥、焙烧制成;其中所述辅料包括一乙醇胺、柠檬酸、氨水、乳酸、硬脂酸、玻璃纤维、高分子聚合纤维RP-CHOP、羟丙基甲基纤维素、聚氧化乙烯和水。

[0078] 具体方案包括:

[0079] (1)活性组分制备:将40升的水加入活性溶解罐,将10kg的一乙醇胺加入到溶解罐中,温度到达85℃时,将10kg的偏钒酸铵、35kg的偏钨酸铵加入到溶解罐中均匀搅拌,直至全部溶解制得偏钒酸铵、偏钨酸铵活性溶液;

[0080] 将40升的水加入活性溶解罐,再将15kg柠檬酸加入到溶解罐中搅拌,将8kg的硝酸铈加入溶解罐中待完全溶解后,再将8kg的硝酸镧加入溶解罐中,待完全溶解后制得硝酸铈、硝酸镧活性溶液;

[0081] (2)载体浸渍液配制:将350升水加入浸渍罐中,再将配好的偏钒酸铵、偏钨酸铵和硝酸铈、硝酸镧活性溶液分别加入到浸渍罐中,升温到35-45℃;

[0082] (3)载体活化:将570kg的二氧化钛加入浸渍罐,搅拌均匀后,将浸渍好的二氧化钛(钛白粉)烘干、过筛,制得活性二氧化钛(钛白粉)载体;

[0083] (4)混炼过程:

[0084] 一次混炼:将350kg活性二氧化钛载体和30kg的硅粉加入混料机中干混均匀,再将2kg的硬脂酸、6kg的乳酸、210升水和40升氨水依次加入混料机中进行均匀混合;

[0085] 二次混炼:将90kg的活性二氧化钛载体和15升水加入混料机中进行均匀混合;

[0086] 三次混炼:将130kg的活性二氧化钛载体和7升氨水加入混料机中进行均匀混合,混料机中温度85℃;

[0087] 四次混炼:将3kg的高分子聚合纤维RP-CHOP、30kg的玻璃纤维和45升水依次加入混料机中进行均匀混合;

[0088] 五次混炼:将混料机中温度降至70℃以下时,将2.3kg的羟丙基甲基纤维素和2kg的聚氧化乙烯加入混料机中进行均匀混合;

[0089] 六次混炼:再将2.3kg的羟丙基甲基纤维素和2kg的聚氧化乙烯和4升氨水加入混料机进行均匀混合;

[0090] (5)原料充分混炼完毕后的PH值在7.0—8.0之间,水份控制在28.0—30.0%,如果PH值不在范围内,那么在第六次混炼中加入氨水进行调节;

[0091] (6)混炼好的原料密封放在温度20—30℃、湿度在50.0—70.0%环境中进行陈腐,时间在12—24小时左右;

[0092] (7)陈腐完毕后的原料进行过滤和充分捏合、成型、干燥;

[0093] (8)干燥后进行焙烧,焙烧升温曲线为抛物线,最高温度为530℃,往后温度会逐渐降低,产品出窑温度为60℃,焙烧时间控制在30小时。

[0094] 实施例2:

[0095] (1)活性组分制备:将60升的水加入溶解罐,将15kg的一乙醇胺加入到溶解罐中,温度到达95℃时,将115kg的偏钒酸铵、45kg的偏钨酸铵加入到溶解罐中,均匀搅拌50分钟,直至全部溶解制得偏钒酸铵、偏钨酸铵活性溶液;

[0096] 另将50升的水加入溶解罐,再将25kg柠檬酸加入到溶解罐中搅拌6分钟后,将12kg的硝酸铈加入溶解罐中待完全溶解后,再将12kg的硝酸镧加入溶解罐中,待完全溶解后制得硝酸铈、硝酸镧活性溶液;

[0097] (2)载体浸渍液配制:将450升水加入浸渍罐中,再将配好的偏钒酸铵、偏钨酸铵和硝酸铈、硝酸镧活性溶液加入到浸渍罐中,升温到45℃;

[0098] (3)载体活化:将630kg的二氧化钛分两次加入浸渍罐,搅拌均匀后,将浸渍好的二氧化钛进行烘干、过筛,制得活性二氧化钛载体;

[0099] (4)混炼过程:

[0100] 一次混炼:将370kg活性二氧化钛载体和40kg的硅粉加入混料机中干混15分钟,再将3kg的硬脂酸、7kg的乳酸、250升水和50升氨水依次加入混料机中进行均匀混合25分钟;

[0101] 二次混炼:将110kg的活性二氧化钛载体和20升水加入混料机中进行均匀混合25分钟;

[0102] 三次混炼:将150kg的活性二氧化钛载体和10升氨水加入混料机中进行均匀混合,直至混料机中温度到达95℃时,排出原料产生的气体;

[0103] 四次混炼:将3.5kg的高分子聚合纤维RP-CHOP、40kg的玻璃纤维和55升水依次加入混料机中进行均匀混合25分钟;

[0104] 五次混炼:将混料机中温度降至70℃以下时,将2.5kg的羟丙基甲基纤维素和2.3kg的聚氧化乙烯加入混料机中进行均匀混合15分钟;

[0105] 六次混炼:再将2.5kg的羟丙基甲基纤维素和2.3kg的聚氧化乙烯和6升氨水加入混料机进行均匀混合15分钟;

[0106] (5)原料充分混合完毕后的PH值在7.0—8.0之间,水份控制在28.0—30.0%,如果PH值不在范围内,那么在第六次混炼中加入氨水进行调节;

[0107] (6)混合好的原料密封放在温度20—30℃、湿度在50.0—70.0%环境中进行一次陈腐,时间在12—24小时左右;

- [0108] (7)一次陈腐完毕后的原料,经过过滤机和预挤出机对原料进行过滤和充分捏合;
- [0109] (8)原料经过过滤机和预挤出机加工后,再次进行陈腐,陈腐时间在12-24小时;
- [0110] (9)二次陈腐后的原料,经过强力挤出机挤出成型,包装好后进入干燥;
- [0111] (10)干燥分为一次干燥和二次干燥,一次干燥环境温度为20—60℃,干燥环境湿度为85—10%,开始由高湿低温到低湿高温,干燥时间10天;二次干燥环境温度为57—60℃,干燥时间24—48小时;
- [0112] (11)干燥完成的初始产品进入焙烧,焙烧窑炉为连续式网带窑炉,焙烧升温曲线为抛物线,由室温开始进产品,最高温度为550℃,往后温度会逐渐降低,产品出窑温度为60℃,焙烧时间控制在25小时。
- [0113] 典型实施例3:
- [0114] 一种稀土基复合多组分脱硝、脱二噁英催化剂制备方法,以二氧化钛(钛白粉)和硅粉为载体,应用先进制备技术,将偏钨酸铵、偏钒酸铵、硝酸铈和硝酸镧作为活性组分按照一定的比列,配置成溶液,采用浸渍法负载活性物质至二氧化钛载体,再添加润滑剂、粘结剂、塑化剂、成型剂等辅助材料,整体挤出成型。利用稀土元素与活性物质之间的协同耦合作用,优化材料结构,改善催化材料对不同气体的吸附平衡关系,实现同时脱硝和脱二噁英。辅助材料包含:一乙醇胺、柠檬酸、氨水、乳酸、硬脂酸、玻璃纤维、高分子聚合纤维(RP-CHOP)、羟丙基甲基纤维素、聚氧化乙烯和水。
- [0115] 原材料准备:
- [0116] 称取609.5kg的二氧化钛、35kg的硅粉;
- [0117] 活性组分制备和载体与活性组分的活化:称取40kg的偏钨酸铵、12kg的偏钒酸铵、10kg的硝酸铈和10kg的硝酸镧、13kg的一乙醇胺溶液、20kg柠檬酸。
- [0118] 将50升的水加入活性溶解罐;将13kg的一乙醇胺加入到溶解罐中,温度到达90℃时,将12kg的偏钒酸铵、40kg的偏钨酸铵加入到溶解罐中,均匀搅拌40分钟,直至全部溶解制得偏钒酸铵、偏钨酸铵活性溶液,最后将溶液体积调整为50升;另将50升的水加入活性溶解罐,再将20kg柠檬酸加入到溶解罐中,搅拌5分钟后,将10kg的硝酸铈加入溶解罐中待完全溶解后,再将10kg的硝酸镧加入溶解罐中,待完全溶解后制得硝酸铈、硝酸镧(稀土)活性溶液,最后将溶液体积调整为50升。
- [0119] 载体浸渍液的配制:将400升水加入浸渍罐中,再将配好的偏钒酸铵、偏钨酸铵和硝酸铈、硝酸镧活性溶液共计100升加入加入到溶解罐中,升温到40℃;
- [0120] 载体活化处理:将609.5kg的二氧化钛平均分两次加入溶解罐,搅拌均匀后,将浸渍好的原料进行烘干,再将分体过筛,制得活性二氧化钛载体分体(分成三份为:369.5kg、105kg、135kg)。
- [0121] 混炼过程:
- [0122] 一次混炼:将369.5kg二氧化钛和35kg的硅粉加入混料机中干混10分钟;再将2.6kg的硬脂酸、6.5kg的乳酸、230升水和45升氨水依次加入混料机中进行均匀混合20分钟;
- [0123] 二次混炼:将105kg的二氧化钛和18升水加入混料机中进行均匀混合20分钟;
- [0124] 三次混炼:将135的二氧化钛和8升氨水加入混料机中进行均匀混合,直至混料机中温度到达90℃左右时,排出原料产生的气体,在第三次混炼结束后,原料水份控制在26.0—28.50%。

[0125] 四次混炼:将3.25kg的高分子聚合纤维(RP-CHOP)、36kg的玻璃纤维和50升水依次加入混料机中进行均匀混合20分钟;

[0126] 五次混炼:将混料机中温度降至70℃以下时,将2.44kg的羟丙基甲基纤维素和2.14kg的聚氧化乙烯加入混料机中进行均匀混合10分钟;

[0127] 六次混炼:将2.44的羟丙基甲基纤维素、2.14的聚氧化乙烯和5升氨水加入混料机进行均匀混合10分钟,原料混合完毕。

[0128] 原料充分混合完毕后,泥浆料的水份控制在28.0—30.0%,PH值在7.0—8.0之间,如果PH值不在范围内,那么在第六次混炼中加入氨水进行调节。

[0129] 混合好的泥浆料(原料)密封起来,放在温度20—30℃、湿度在50.0—70.0%环境中进行陈腐,时间在12—24小时左右。

[0130] 陈腐完毕后的泥浆料(原料),经过过滤机和预挤出机,对原料进行过滤和充分捏合,使其原料中的杂质被过滤掉和泥浆料均匀混合。

[0131] 原料经过过滤机和预挤出机加工后,再进行陈腐时间在12-24小时。

[0132] 二次陈腐后的原料(泥浆料),经过强力挤出机挤出成型,用纸箱包装好后进入干燥。

[0133] 干燥分为一次干燥和二次干燥,一次干燥环境温度为20—60℃,干燥环境湿度为85—10%,开始由高湿低温到低湿高温,干燥时间10天。二次干燥环境温度为57—60℃,干燥时间24—48小时。

[0134] 干燥完成的初始产品进入焙烧步骤。该产品焙烧窑炉为连续式网带窑炉,该窑炉总长为52米,网带为316L履带式结构,有12个温度控制点和13个温度显示点,总共25个温度显示点,可方便调节每个区域的温度。升温曲线为抛物线,由室温开始进产品,最高温度为530—550℃,往后温度会逐渐降低,产品出窑温度为60—80℃,焙烧时间控制在28小时。