



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103611545 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 30

(21) 申请号 201310661353. 1

B01D 53/86(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 12. 09

B01D 53/70(2006. 01)

(73) 专利权人 重庆立洋绿色产业发展有限公司
地址 401120 重庆市渝北区财富大道 15 号
重庆高科财富园财富 2 号 A 栋 3F

审查员 甘雷

(72) 发明人 尹艺 张雷 李圆怡 梁省秋
曾常青 李学臻 刘兴明

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 赵青朵

(51) Int. Cl.

B01J 23/889(2006. 01)

B01J 23/34(2006. 01)

B01J 35/10(2006. 01)

B32B 17/06(2006. 01)

B32B 5/30(2006. 01)

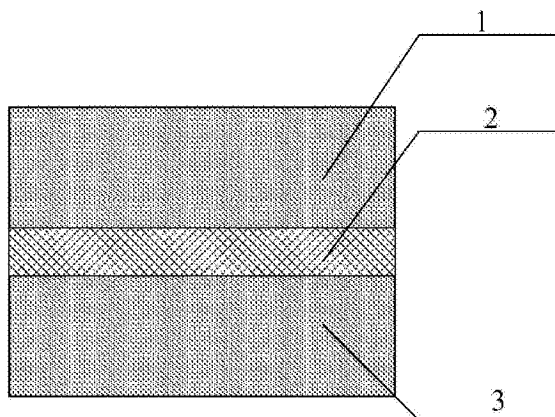
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种用于脱除二噁英类的催化剂片及其成型方法

(57) 摘要

本发明提供一种用于脱除二噁英类的催化剂片的成型方法,在催化剂片成型的过程中,本申请首先进行了成型原料的制备,然后将支撑网置于两层成型原料之间,最后进行压制烘烤,得到催化剂片。本申请制备的催化剂片由于在成型原料即催化剂层之间设置了支撑网,增大了催化剂片的孔隙率与比表面积,同时由于催化剂层中的玻璃纤维,增加了二噁英类的流道,从而有利于二噁英类脱除。本申请还提供了一种用于脱除二噁英类的催化剂片,其包括依次叠加设置的第一催化剂层、支撑网与第二催化剂层。



1. 一种用于脱除二噁英类的催化剂片的成型方法,包括以下步骤:
 - a) 将催化剂粉、玻璃纤维、膨润土与水混合后进行分散;
 - b) 将步骤 a) 得到的混合料烘干后粉碎;
 - c) 将步骤 b) 得到的混合料与水混合后分散,筛选,得到成型原料;
 - d) 将第一成型原料置于模具底层,在所述第一成型原料上铺支撑网,在所述支撑网上铺第二成型原料;
所述第一成型原料和所述第二成型原料为步骤 c) 得到的成型原料;
 - e) 将步骤 d) 得到的催化剂进行压制,将压制后的催化剂烘烤后得到催化剂片;
所述催化剂粉由干钒粉、锰粉、钛白粉与五氧化二钒粉球磨煅烧后的复合粉与碳纳米管粉混合得到。
2. 根据权利要求 1 所述的成型方法,其特征在于,所述催化剂粉、玻璃纤维与膨润土的质量比为 10:(2~4):1。
3. 根据权利要求 1 所述的成型方法,其特征在于,步骤 a) 具体为:
将玻璃纤维毡撕成絮状,其絮状尺寸不超过 5cm×5cm×5cm,得到玻璃纤维;
将催化剂粉、玻璃纤维与膨润土混合后,再加入水进行分散。
4. 根据权利要求 1 所述的成型方法,其特征在于,步骤 b) 中所述粉碎的粒径为 0.18mm~0.25mm。
5. 根据权利要求 1 所述的成型方法,其特征在于,步骤 c) 中所述筛选的粒径为 0.88mm。
6. 根据权利要求 1 所述的成型方法,其特征在于,步骤 e) 具体为:
将步骤 d) 得到的催化剂压制两次,将压制后的催化剂采用压边条对催化剂进行包边,将包边后的催化剂再次置于模具中压制成型,将成型后的催化剂片在 90℃~110℃烘烤 50~70min,再升温至 290℃~300℃烘烤 110min~130min,冷却后取下垫板,得到催化剂片。
7. 一种用于脱除二噁英类的催化剂片,包括依次叠加设置的第一催化剂层、支撑网与第二催化剂层;所述第一催化剂层与所述第二催化剂层均为催化剂粉、玻璃纤维与膨润土的混合物层;
所述催化剂粉由干钒粉、锰粉、钛白粉与五氧化二钒粉球磨煅烧后的复合粉与碳纳米管粉混合得到。
8. 根据权利要求 7 所述的催化剂片,其特征在于,所述支撑网的材质为不锈钢。

一种用于脱除二噁英类的催化剂片及其成型方法

技术领域

[0001] 本发明涉及污染物处理技术领域,尤其涉及一种用于脱除二噁英类的催化剂片及其成型方法。

背景技术

[0002] 二噁英类包括多氯二苯并二噁英和多氯二苯并呋喃(简称PCDD/DFs)。二噁英类是一类非常稳定的亲脂性固体化合物,其熔点较高,分解温度大于700℃,极难溶于水,可溶于大部分有机溶剂,因此二噁英类容易在生物体内积累。自然界的微生物降解、水解和光解作用对二噁英类的分子结构影响较小,难以自然降解,因此其是最具毒性的持久性有机污染物,具有长期残留性、生物累积性、半挥发性和高毒性,并且其能够通过包括大气、水、生物等在内的各种环境介质进行长距离迁移,对人类健康及其生存环境造成严重危害。

[0003] 我国是当前全球二噁英排放量较大的国家之一,其中废物焚烧、铁矿石烧结、电炉炼钢和再生有色金属等行业是影响二噁英类排放量的主要行业。随着我国经济的快速发展和废物处置力度的加大,这些主要行业的产量或废物处置量还将呈现不断增加的趋势,如果不加强二噁英类污染防治工作,引导相关行业结构调整和技术升级,势必会加剧二噁英类污染控制难度。

[0004] 对于烟气中二噁英类污染物的处理技术,目前成熟的、广泛使用的主要有吸附和催化氧化分解。其中吸附的方法只能把二噁英从气相转移到固相,并且所采用的吸附剂活性炭等在完成二噁英类物质的吸附后,因为含有高浓度的二噁英而变为危险废物,仍然需要进行特殊处理;而选择性催化反应(SCR)可以把污染物二噁英分解成CO₂、H₂O与HCl等无机小分子,从而能够彻底消除二噁英。因此,如何有效利用SCR技术,彻底清除二噁英类污染物,避免二次污染,从而实现达标排放,降低有害气体对环境造成的污染成为本领域技术人员亟待解决的技术问题。

发明内容

[0005] 本发明解决的技术问题在于能够脱除二噁英类的催化剂片及其成型方法。

[0006] 有鉴于此,本申请提供了一种用于脱除二噁英类的催化剂片的成型方法,包括以下步骤:

[0007] a) 将催化剂粉、玻璃纤维、膨润土与水混合后进行分散;

[0008] b) 将步骤a)得到的混合料烘干后粉碎;

[0009] c) 将步骤b)得到的混合料与水混合后分散,筛选,得到成型原料;

[0010] d) 将第一成型原料置于模具底层,在所述第一成型原料上铺支撑网,在所述支撑网上铺第二成型原料;

[0011] e) 将步骤d)得到的催化剂进行压制,将压制后的催化剂烘烤后得到催化剂片。

[0012] 优选的,所述催化剂粉由干钒粉、锰粉、钛白粉与五氧化二钒粉球磨煅烧后的复合粉与碳纳米管粉混合得到。

- [0013] 优选的,所述催化剂粉、玻璃纤维与膨润土的质量比为 10:(2~4):1。
- [0014] 优选的,步骤 a) 具体为:
- [0015] 将玻璃纤维毡撕成絮状,其絮状尺寸不超过 5cm×5cm×5cm,得到玻璃纤维;
- [0016] 将催化剂粉、玻璃纤维与膨润土混合后,再加入水进行分散。
- [0017] 优选的,步骤 b) 中所述粉碎的粒径为 0.18mm~0.25mm。
- [0018] 优选的,步骤 c) 中所述筛选的粒径为 0.88mm。
- [0019] 优选的,步骤 e) 具体为:
- [0020] 将步骤 d) 得到的催化剂压制两次,将压制后的催化剂采用压边条对催化剂进行包边,将包边后的催化剂再次置于模具中压制成型,将成型后的催化剂片在 90℃~110℃烘烤 50~70min,再升温至 290℃~300℃烘烤 110min~130min,冷却后取下垫板,得到催化剂片。
- [0021] 本发明还提供了一种用于脱除二噁英类的催化剂片,包括依次叠加设置的第一催化剂层、支撑网与第二催化剂层;所述第一催化剂层与所述第二催化剂层均为催化剂粉、玻璃纤维与膨润土的混合物层。
- [0022] 优选的,所述催化剂粉由钒粉、锰粉、钛白粉与五氧化二钒粉球磨煅烧后的复合粉与碳纳米管粉混合得到。
- [0023] 优选的,所述支撑网的材质为不锈钢。
- [0024] 本发明提供了一种用于脱除二噁英类催化剂片的成型方法,在制备催化剂片的过程中,首先制备了成型原料,然后将支撑网设置于两层成型原料之间,最后通过压制,得到催化剂片。本申请制备的催化剂片由于设置了支撑网,使催化剂片孔隙率高,比表面积大,提高了二噁英类在催化剂片中的流道,使催化剂与二噁英类的接触几率增加;同时由于催化剂的存在,其能够将二噁英类分解成有机小分子,从而有效脱除二噁英类。另外,催化剂活性成分中的碳纳米管具有选择性吸附效果,通过调整碳纳米管分子结构、表面电荷使其与二噁英类物质产生亲和性,当反应开始时,富集在催化剂表面的二噁英类通过催化剂氧化成无害物质,而氮氧化物、硫氧化物由于在催化剂表面浓度很低,不影响反应进行。由于实验结果表明,本申请制备的催化剂片对二噁英类的脱除效率可达 90%。

附图说明

- [0025] 图 1 为本发明制备的催化剂片的结构示意图。

具体实施方式

- [0026] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。
- [0027] 本发明实施例公开了一种用于脱除二噁英类的催化剂片的成型方法,包括以下步骤:
- [0028] a) 将催化剂粉、玻璃纤维、膨润土与水混合后进行分散;
- [0029] b) 将步骤 a) 得到的混合料烘干后粉碎;
- [0030] c) 将步骤 b) 得到的混合料与水混合后分散,筛选,得到成型原料;

[0031] d) 将第一成型原料置于模具底层,在所述第一成型原料上铺支撑网,在所述支撑网上铺第二成型原料;

[0032] e) 将步骤 d) 得到的催化剂进行压制,将压制后的催化剂烘烤后,得到催化剂片。

[0033] 本发明提供了一种用于脱除二噁英类的催化剂片的成型方法,本发明所制备的催化剂片是将去除二噁英催化剂的活性成分通过本成型方法生产出一种板状或蜂窝状的催化剂成品,用于烟气脱除二噁英类固定床反应器。

[0034] 按照本发明,在催化剂片成型的过程中,本申请采用的原料为催化剂粉、玻璃纤维与膨润土,所述催化剂粉为干钒粉、锰粉、钛白粉、五氧化二钒粉与碳纳米管粉的复合产物,其是干钒粉、锰粉、钛白粉与五氧化二钒粉经过球磨煅烧后得到的复合粉末,再与碳纳米管粉混合的混合粉。所述混合粉中干钒粉的含量为 0.1wt%,锰粉的含量为 15wt%,钛白粉的含量为 83.8wt%,五氧化二钒粉的含量为 1wt%,碳纳米管粉的含量为 0.1wt%。本申请首先将所述催化剂粉、玻璃纤维、膨润土与水混合、分散,使催化剂粉、玻璃纤维与膨润土混合均匀,催化剂的活性成分附着于玻璃纤维上并充分分散,从而得到混合料。所述催化剂粉、玻璃纤维与膨润土的质量比优选为 10:(2~4):1。得到所述混合料的具体过程为:

[0035] 将玻璃纤维毡撕成絮状,其絮状尺寸不超过 5cm×5cm×5cm,得到玻璃纤维;

[0036] 将催化剂粉、玻璃纤维与膨润土混合后,再加入水进行分散。

[0037] 上述过程中,所述分散的时间优选大于等于 10min,以保证催化剂的活性成分能够附着于玻璃纤维上并充分分散,同时玻璃纤维之间的空隙也能够提供丰富的烟气流道。所述玻璃纤维优选为硅酸铝纤维。

[0038] 本发明得到混合均匀的混合料之后,将其进行烘干,使混合料完全脱水,然后将烘干后的混合料进行粉碎,使粉碎后的混合料的粒径为 0.18mm~0.25mm。所述烘干的时间优选为 100℃~110℃。

[0039] 将粉碎后的混合料再次与水混合,分散后筛选,得到 0.88mm 的成型原料。本申请所制备的混合料的粒径优选为 0.88mm,若所述混合料的粒径太大则会降低催化剂比表面积,降低催化效率,若所述混合料的粒径太小,则制备时间过长,影响经济性。

[0040] 按照本发明,在对所述成型原料进行成型操作之前,本申请优选将所述成型原料平均分成若干份,然后对等分后的成型原料进行成型操作。为了使催化剂片具有较好的成型效果,本申请将成型原料置于模具中,所述催化剂片成型的准备工作具体为:

[0041] 将上模具与下模具分别安装至液压机上,在模具的下模具的表面上刷一层机油,作为脱模之用。

[0042] 按照本发明,在催化剂片成型准备工序完成后,将第一成型原料置于模具底层,为了保证催化剂的平整度,优选采用刮板将其铺平。然后在所述第一成型原料上铺支撑网,再在所述支撑网上铺第二成型原料,并在所述第二成型原料表面铺上垫板。上述支撑网作为催化剂片的骨架,具有支撑的作用,能够提高催化剂片强度,并且能够提高成品催化剂片的孔隙率与比表面积,增加二噁英类与催化剂片的接触时间,有利于脱除二噁英。而所述垫片是为了使催化剂在后期压制时受力均衡,在压制成型后会取下。所述支撑网与所述垫片均为不锈钢材质。在制备催化剂片的过程中,通过在所述第一成型原料与所述第二成型原料之间设置支撑网,能够增加催化剂片的孔隙率,比表面积增大,从而增加催化剂对二噁英类的吸收。

[0043] 本发明然后对催化剂进行压制,为了使催化剂片具有较好的成型效果,同时使催化剂片便于储存,所述压制的过程具体为:

[0044] 将所述催化剂在 300t ~ 350t 的压力下压制两次,所述压制的保压时间均为 5 ~ 8s ;

[0045] 将压制后的催化剂片采用压边条进行包边,然后将包边后的催化剂片再次进行压制,所述压制的压力为 150t ~ 180t,所述压制的时间为 2 ~ 5s。

[0046] 最后将压制成型的催化剂片进行烘烤,所述烘烤是使分散的催化剂颗粒之间具有一定熔融粘连,使成品催化剂片成形性较好且催化剂颗粒之间粘结性较好。在烘烤过程中,若烘烤的温度太低、时间较短则会使催化剂强度降低,若温度太高,时间太长则会导致催化剂的比表面积下降,影响催化剂片的催化效果。所述烘烤具体为:

[0047] 将压制后的催化剂片在 90℃ ~ 110℃ 烘烤 50 ~ 70min,再升温至 290℃ ~ 300℃ 烘烤 110min ~ 130min,冷却后取下垫板,得到催化剂片。

[0048] 本发明提供了一种用于脱除二噁英类催化剂片的成型方法,在制备催化剂片的过程中,首先制备了成型原料,然后将支撑网设置于两层成型原料之间,最后通过压制,得到催化剂片。本申请制备的催化剂片由于设置了支撑网,使催化剂片孔隙率高,比表面积大,同时由于催化剂的存在,使催化剂片能够有效脱除二噁英类;另外,本发明制备的催化剂片的催化剂活性成分附着在玻璃纤维表面并充分分散,而玻璃纤维之间又能提供丰富的烟气通道,有利于二噁英类的吸收;催化剂片中的活性成分碳纳米管具有选择性吸附效果,通过调节碳纳米管分子结构、表面电荷使其与二噁英类物质产生亲和性,在脱除二噁英类的过程中,富集在催化剂表面的二噁英类通过催化剂氧化成无害物质,而氮氧化物、硫氧化物由于在催化剂表面浓度较低,不影响反应进行;所述催化剂片通过活性成分的选择性吸附大大提高了催化剂表面的二噁英类浓度,使反应时所需能量减少,从而降低了二噁英类的反应温度。实验结果表明,本发明制备的催化剂片对二噁英类的脱除效率可达 90%,脱除二噁英类的反应温度为 200 ~ 250℃。

[0049] 本发明还提供了一种催化剂片,所述催化剂片包括依次叠加设置的第一催化剂层、支撑网与第二催化剂层。如图 1 所示,图 1 为本发明催化剂片的结构示意图,图中 1 为第一催化剂层,2 为支撑网,3 为第二催化剂层。

[0050] 按照本发明,所述催化剂片中的第一催化剂层与第二催化剂层均为催化剂粉、玻璃纤维与膨润土的混合物层,所述催化剂粉由干钒粉、锰粉、钛白粉与五氧化二钒粉球磨煅烧后的复合粉与碳纳米管粉混合得到。本申请对所述第一催化剂层与第二催化剂层的厚度没有特别的限制。本申请所述支撑网为本领域技术人员熟知的,优选为不锈钢材质。本申请所述支撑网为催化剂片的骨架,具有支撑的作用,能够提高催化剂片的强度,同时由于在第一催化剂层与第二催化剂层之间设置支撑网,也能够使催化剂片的空隙率提高,增大催化剂片的比表面积,更有利于二噁英类的脱除。

[0051] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的用于脱除二噁英类的催化剂片及其成型方法,本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0052] 实施例 1

[0053] 1)称取 20kg 催化剂粉,4kg 硅酸铝纤维毡,2kg 膨润土;其中催化剂粉是由 0.02kg 的干钒粉,3kg 的锰粉,16.66kg 的钛白粉与 0.2kg 的五氧化二钒粉球磨煅烧后,与 0.02kg

的碳纳米管混合得到；

[0054] 2) 将硅酸铝纤维毡手工撕碎为絮状,其絮状尺寸不超过 $5 \times 5 \times 5 \text{cm}$ 。

[0055] 3) 将称量好的催化剂和膨润土以及撕碎的硅酸铝纤维毡一并装入分散机容器中,加入约 10kg 的水。

[0056] 4) 开启分散机,分散时间 ≥ 10 分钟,分散机运行期间视情况停机清理容器内壁以及死角附着的物料,使其充分分散。

[0057] 5) 待物料充分混合均匀后,用盛具将混合料装入烘烤盘中,再由人工放入烘箱中,在 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 下烘干。

[0058] 6) 取出已干燥的混合催化剂,用铲刀铲出,按量倒入粉碎机中粉碎,粉碎粒度在 80 目左右。

[0059] 7) 通过雾化器定量喷水混合,混合催化剂与水的质量比为 100 :22,在喷水过程中,边喷水边分散。注意随时停机清理容器壁上的粉料,直到分散均匀。

[0060] 8) 用 18 目的筛网筛选已分散的成型料,选出合适的粒度范围,将不合要求的成型料重新分散筛选。

[0061] 9) 将成型料按要求称量放置于分装袋中,每袋质量为 $285 \pm 4\text{g}$,将分装袋密封牢靠。

[0062] 10) 将上下模具安装至液压机上,在模具的下模面上刷一层机油,贴上塑料膜,作为脱模之用,将一袋质量为 $285 \pm 4\text{g}$ 的成型料放入模具低层,用刮板将其铺平,注意平整,目测铺平。

[0063] 11) 铺上支撑网,保证支撑网的平度,倒入 285g 成型料,用刮板进行梳理均匀,目测铺平,在垫板上贴上塑料膜,放在已铺平的催化剂表面。

[0064] 12) 启动压机,在 300t 力的作用下压制两次,每次保压时间为 5 秒钟。

[0065] 13) 压制完成后,用压边条对催化剂片进行手工包边,包边完成后,把催化剂片再次放入模具中,在 150t 力的作用下压制成型,保压时间为 2 秒钟。

[0066] 14) 把催化剂用于片竖直摆放在烘烤架上,放入烘箱中,在 105°C 的温度下烘烤 60min,再升温至 295°C 的温度下烘烤 120min。

[0067] 15) 烘烤完毕后,敞开烘箱自然冷却十分钟,戴上防热手套,取出催化剂片,悬挂于空冷架上,待其冷却。将本实施例制备的催化剂片安装在入口含有二噁英类的烟气反应器中,实验结果表明,二噁英的脱除率为 90%。

[0068] 实施例 2

[0069] 1) 称取 20kg 催化剂粉,8kg 硅酸铝纤维毡,2kg 膨润土;其中催化剂粉是由 0.02kg 的干钒粉,3kg 的锰粉,16.66kg 的钛白粉与 0.2kg 的五氧化二钒粉球磨煅烧后,与 0.02kg 的碳纳米管混合得到;

[0070] 2) 将硅酸铝纤维毡手工撕碎为絮状,其絮状尺寸不超过 $5 \times 5 \times 5 \text{cm}$ 。

[0071] 3) 将称量好的催化剂和膨润土以及撕碎的硅酸铝纤维毡一并装入分散机容器中,加入约 15kg 的水。

[0072] 4) 开启分散机,分散时间 ≥ 10 分钟,分散机运行期间视情况停机清理容器内壁以及死角附着的物料,使其充分分散。

[0073] 5) 待物料充分混合均匀后,用盛具将混合料装入烘烤盘中,再由人工放入烘箱中,

在 105℃ ±5℃ 下烘干。

[0074] 6) 取出已干燥的混合催化剂, 用铲刀铲出, 按量倒入粉碎机中粉碎, 粉碎粒度在 80 目。

[0075] 7) 通过雾化器定量喷水混合, 混合催化剂与水的质量比为 100 :22, 在喷水过程中, 边喷水边分散。注意随时停机清理容器壁上的粉料, 直到分散均匀。

[0076] 8) 用 18 目的筛网筛选已分散的成型料, 选出合适的粒度范围, 将不合要求的成型料重新分散筛选。

[0077] 9) 将成型料按要求称量放置于分装袋中, 每袋质量为 280 ±4g, 将分装袋密封牢靠。

[0078] 10) 将上下模具安装至液压机上, 在模具的下模面上刷一层机油, 贴上塑料膜, 作为脱模之用, 将一袋质量为 280 ±4g 的成型料放入模具低层, 用刮板将其铺平, 注意平整, 目测铺平。

[0079] 11) 铺上支撑网, 保证支撑网的平度, 倒入 280g 成型料, 用刮板进行梳理均匀, 目测铺平, 在垫板上贴上塑料膜, 放在已铺平的催化剂表面。

[0080] 12) 启动压机, 在 300t 力的作用下压制两次, 每次保压时间为 5 秒钟。

[0081] 13) 压制完成后, 用压边条对催化剂片进行手工包边, 包边完成后, 把催化剂片再次放入模具中, 在 150t 力的作用下压制成型, 保压时间为 2 秒钟。

[0082] 14) 把催化剂片用于片竖直摆放在烘烤架上, 放入烘箱中, 在 105℃ 的温度下烘烤 60min, 再升温至 295℃ 的温度下烘烤 120min。

[0083] 15) 烘烤完毕后, 敞开烘箱自然冷却十分钟, 戴上防热手套, 取出催化剂片, 悬挂于空冷架上, 待其冷却。

[0084] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出, 对于本技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明原理的前提下, 还可以对本发明进行若干改进和修饰, 这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0085] 对所公开的实施例的上述说明, 使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的, 本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下, 在其它实施例中实现。因此, 本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例, 而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

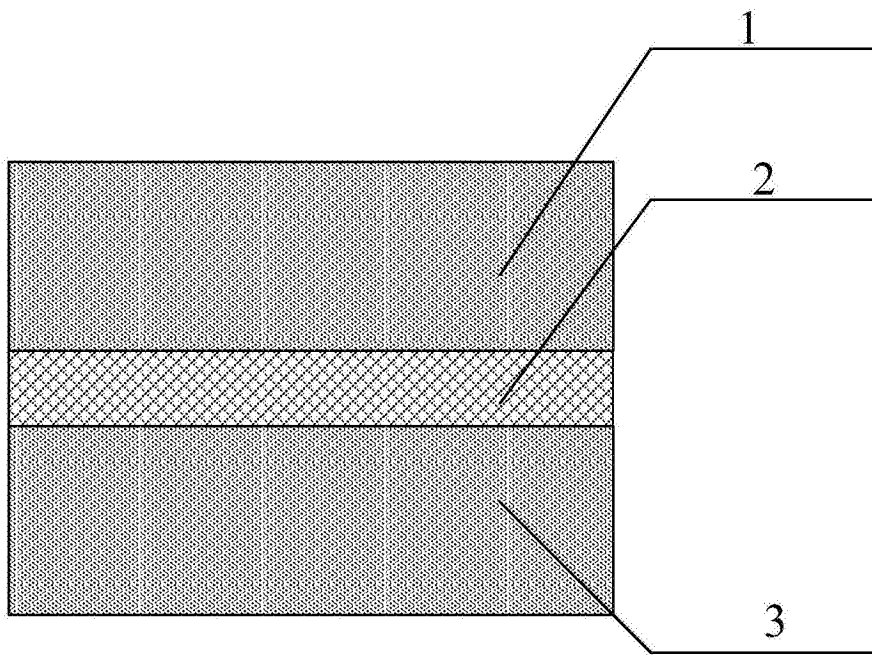


图 1