



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101693193 A

(43) 申请公布日 2010.04.14

(21) 申请号 200910095078.5

B01D 53/04 (2006.01)

(22) 申请日 2009.10.22

(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 易红宏 杨丽萍 唐晓龙 余琼粉
杨丽娜

(74) 专利代理机构 昆明正原专利代理有限责任
公司 53100

代理人 金耀生

(51) Int. Cl.

B01J 20/32 (2006.01)

B01J 20/20 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种稀土 -Cu-Fe 活性炭吸附剂及制备方法和应用

(57) 摘要

本发明是一种稀土 -Cu-Fe 活性炭吸附剂的制备方法。其特征在于按以下步骤进行：(1) 将煤质活性炭用蒸馏水洗净后，再用超声清洗，在 80 ~ 120℃ 温度条件下恒温干燥 12 ~ 24 小时；(2) 将步骤 (1) 的活性炭浸入含有稀土铈或镧和过渡金属铜及铁混合盐水溶液中，其中稀土：铜：铁 = 0.25 ~ 0.8 : 20 : 1 摩尔比，活性炭与盐溶液按重量比为 1 : 1 ~ 1 : 2 混合，再用超声浸渍 40 分钟，在 80 ~ 100℃ 温度下干燥 12 ~ 24 小时；(3) 将经过步骤 (2) 干燥的活性炭在 200 ~ 600℃ 温度下焙烧 2 ~ 8 小时，即可得到吸附低浓度磷化氢气体的活性炭吸附剂。本发明与现有技术相比具有以下优点：方法简单，可操作性强，提高了净化效率高，降低净化成本；待吸附饱和，可实现废气脱磷，实现废物资源化；反应条件温和，易于实现。

1. 一种稀土 -Cu-Fe 活性炭吸附剂的制备方法,其特征在于按以下步骤进行:

(1) 新鲜吸附剂的预处理:将煤质活性炭用蒸馏水洗净后,再用超声清洗,在 80 ~ 120℃温度条件下恒温干燥 12 ~ 24 小时;

(2) 将步骤(1)洗净干燥好的活性炭浸入含有稀土铈或镧和过渡金属铜及铁混合盐水溶液中,其中稀土:铜:铁= 0.25 ~ 0.8 : 20 : 1 摩尔比,活性炭与盐溶液按重量比为 1 : 1 ~ 1 : 2 混合,再用超声浸渍 40 分钟,在 80 ~ 100℃温度下干燥 12 ~ 24 小时;

(3) 将经过步骤(2)干燥的活性炭在 200 ~ 600℃温度下焙烧 2 ~ 8 小时,即可得到吸附低浓度磷化氢气体的活性炭吸附剂。

2. 根据权利要求 1 所述的稀土 -Cu-Fe 活性炭吸附剂的制备方法,其特征在于所述的稀土的盐溶液为硝酸镧、氧化镧、氧化铈和硝酸铈中的一种。

3. 根据权利要求 1 所述的稀土 -Cu-Fe 活性炭吸附剂的制备方法,其特征在于所述的铜铁过渡金属盐溶液为硝酸铜和硝酸铁中的一种。

4. 按权利要求 1 的方法制备的稀土 -Cu-Fe 活性炭吸附剂。

5. 按权利要求 1 的方法制备的稀土 -Cu-Fe 活性炭吸附剂的应用,其特征在于:吸附条件为:吸附剂 4.17g,吸附柱进口 PH_3 浓度为 1000ppm,氮气为载气,氧气含量为 1%,吸附条件恒温 70℃,常压条件下,空速 3000/h,总流量 450ml/min。

一种稀土 -Cu-Fe 活性炭吸附剂及制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及吸附分离技术领域,特别是一种用于低浓度磷化氢净化的稀土 -Cu-Fe 活性炭吸附剂及制备方法和应用。

背景技术

[0002] 磷化氢 (PH_3) 常温下是一种无色有恶臭味的气体,有剧毒,又称磷烷或磷,并在 2003 年列入中华人民共和国卫生部印发的《高毒物品目录》中。 PH_3 主要产生于黄磷生产、镁粉制备、乙炔生产、次磷酸钠生产和粮食仓储熏蒸杀虫等过程。它的排放会造成大气污染,危害环境和人体健康,并影响着含 PH_3 的黄磷尾气和电石炉尾气的再利用。黄磷尾气净化制取高纯度 CO 技术是我国“十五”化工环保攻关主要课题,但黄磷尾气中磷化氢气体的存在会使一碳化工催化剂中毒,严重制约了废物的资源化利用。为了利用尾气中的一氧化碳生产高附加产值的产品,就必须脱出黄磷尾气中的磷化氢杂质。目前,国内外对低浓度 PH_3 的净化技术较多,主要有燃烧法、化学氧化吸收法、催化氧化法和吸附法等。

[0003] 燃烧法是传统的净化方法,该法工艺流程简单,容易实现对 PH_3 的净化效率可达到 100%,但能量消耗大、气体驱动力小、处理量小,污染环境,极大地浪费一氧化碳资源。

[0004] 化学氧化吸收法是利用磷化氢的还原性与含氧化剂(如次氯酸钠、高锰酸钾、硫酸、过氧化氢、磷酸等)的溶液与磷化氢进行化学反应,来实现磷化氢的净化。该法中需要消耗氧化剂,脱磷效率与氧化剂浓度密切相关,而吸收反应过程中氧化剂浓度下降很快,因而存在运行成本较高,脱磷效率易波动,装置可操作性差。

[0005] 催化氧化法是用活性炭做氧化催化剂,在含有 PH_3 的气体中配入 1% 的氧气,并预热到 110℃ 左右通过活性炭床层, PH_3 在活性炭的催化氧化下氧化为 P_2O_5 和 P_2O_3 ,由于活性炭对 P_2O_5 和 P_2O_3 的吸附量远比 PH_3 大,从而使气体得以进一步净化。每千克催化剂可净化尾气 700 ~ 1000 m^3 ,相当于每净化 1t 的黄磷尾气需消耗 2.5 ~ 4kg 催化剂(未考虑再生)。催化氧化法的优点是脱磷效果好,净化度较高。缺点是活性炭的再生困难,失效也较快,同时还需消耗催化剂。

[0006] 吸附法是利用吸附剂通过物理吸附或者化学吸附去除 PH_3 的净化方法。物理吸附利用吸附质分子和吸附剂之间的范德华力进行吸附的,通常磷化氢在吸附剂上的物理吸附性能较弱,因而相关研究不多。目前应用较多的是化学吸附,典型的吸附法有活性炭吸附法、金属氧化物及变温吸附法。美国专利编号 US 5182088 揭示以常用铜、锌氧化物为活性组分,再添加 AgO 、 HgO 等促进剂,以共沉淀法制备的化学吸附剂,化学吸附剂具有显著提升的吸附容量,但由于需添加贵金属 (AgO) 或高污染性重金属 (HgO 、 CdO) 等促进剂,势必增加制作成本与日后废料的处理费用。

[0007] 活性炭吸附法是利用 PH_3 的还原性与活性炭上的活性组分反应生成 P_2O_5 和 P_2O_3 来实现黄磷尾气的深度净化。活性炭具有较大的比表面积和各种活性基团,可以单独作为吸附剂或改性载体吸附处理废气中各种污染物,是吸附净化的首选材料之一,活性炭的吸附能力主要决定于活性炭的孔结构,为了提高其吸附效率和改善其吸附选择性及其催化性

能,往往需要对活性炭的孔隙结构进行调整以及改变其表面化学性质。但新鲜活性炭对 PH_3 的吸附容量并不高。在活性炭中浸渍某些金属化合物做改性剂,可以显著增强活性炭的催化活性,既可以降低反应的温度,也可以大大提高吸附容量。

[0008] 以上几种方法均存在脱磷精度不高、能耗高、效率低、流程复杂、投资大或二次污染等缺陷,尤其是对 PH_3 的吸附容量并不高。使用上述方法净化过的黄磷尾气未能达到一碳化工的要求,黄磷尾气是富含一氧化碳的气源,但由于其含有磷化氢杂质限制了黄磷尾气的综合利用。因此研发出一系列高吸附容量的吸附剂从黄磷尾气中去除磷化氢杂质且达到较好的净化效果是一项紧迫的任务。

发明内容

[0009] 本发明的目的是在于提供一种具有高吸附容量的用于从黄磷尾气中吸附去除磷化氢气体的稀土-Cu-Fe 活性炭吸附剂及制备方法,以及它的应用。本发明的吸附剂不需要添加贵金属 (AgO) 或高污染性重金属 (HgO、CdO) 等促进剂。

[0010] 本发明使用商业煤质活性炭 (颗粒状) 作为吸附剂的载体,采用浸渍法制备吸附剂,将稀土与 Cu, Fe 混在一起构成制备吸附剂的浸渍液。活性炭具有很强的吸附性能主要是由其特殊的吸附表面结构特性和表面化学特性所决定的。所以通过负载过渡金属来改性活性炭制备吸附剂,对黄磷尾气中的磷化氢气体进行吸附净化。

[0011] 本发明的吸附剂的制备包括下列工艺步骤:

[0012] (1) 新鲜吸附剂的预处理:将煤质活性炭用蒸馏水洗净后,再用超声清洗,在 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 温度条件下恒温干燥 $12 \sim 24$ 小时;

[0013] (2) 将步骤 (1) 洗净干燥好的活性炭浸入含有稀土 (A) 如铈、镧中的一种和过渡金属铜 (B) 及铁 (C) 混合盐水溶液中,其中 $A : B : C = 1 : (12.5 \sim 50) : 2.5$ (摩尔比),活性炭与盐溶液按重量比为 $1 : 1 \sim 1 : 2$ 混合,再用超声浸渍 40 分钟,在 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 温度下干燥 $12 \sim 24$ 小时;

[0014] (3) 将经过步骤 (2) 干燥的活性炭在 $200 \sim 600^\circ\text{C}$ 温度下焙烧 $2 \sim 8$ 小时,即可得到吸附低浓度磷化氢气体的活性炭吸附剂。

[0015] 所述的稀土盐溶液为氧化镧、硝酸镧、氧化铈、硝酸铈中的一种;

[0016] 所述的铜和铁过渡金属盐溶液为硝酸铜、硝酸铁、硫酸铁、氯化铁中的一种;即按配比称取稀土盐和过渡金属盐混合,用蒸馏水溶解制备浸渍液。

[0017] 实验条件:吸附剂 4.17g,吸附柱进口 PH_3 浓度为 1000ppm,氮气为载气,氧气含量为 1%,吸附条件恒温 70°C ,常压条件下,空速 3000/h,总流量 450ml/min。

[0018] 本发明的吸附剂适用于黄磷尾气、密闭电石炉尾气、煤粉制备、次磷酸钠生产、饲料发酵、半导体工业生产和熏蒸杀虫过程中产生的含低浓度磷化氢尾气的净化处理。

[0019] 本发明与现有技术相比具有以下优点:

[0020] 1、方法简单,可操作性强,提高了净化效率高,降低净化成本;

[0021] 2、待吸附饱和,可实现废气脱磷,实现废物资源化;

[0022] 3、反应条件温和,易于实现。

具体实施方式

[0023] 实施例 1

[0024] 将煤质活性炭用蒸馏水洗净后经超声清洗再放置烘箱干燥,在 100℃ 温度下干燥 12 ~ 24h 取出待用;称取 1.2202g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0.1025g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 0.0116g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 混合,使 Cu/Fe/La 摩尔比为 20 : 1 : 0.25,活性炭与浸渍液的重量比为 1 : 1,用 24ml 蒸馏水溶解,用 24ml 蒸馏水溶解,即得到浸渍液;将上述干燥好的活性炭称取 25g 浸入浸渍液中,充分搅拌,在 30℃ 条件下用超声浸渍 40min,置于烘箱在 100℃ 温度下干燥 12 ~ 24h;最后置于马弗炉在 350℃ 温度下焙烧 6 ~ 8h 取出置于干燥皿中冷却至室温,即可得到吸附低浓度磷化氢气体的活性炭吸附剂。

[0025] 吸附条件为:吸附剂 4.17g,吸附柱进口 PH_3 浓度为 1000ppm,氮气为载气,氧气含量为 1%,吸附条件恒温 70℃,常压条件下,空速 3000/h,总流量 450ml/min。结果表明,该吸附剂对 PH_3 的吸附容量为 38mg 磷化氢气体 /g 吸附剂。

[0026] 净化效果:

[0027]

时间 /min	180	240	300	360	420	480	540	600	630
净化效率 (%)	100	99	98	97	96	95	92	91	89

[0028] 实施例 2

[0029] 活性炭吸附剂制备方法和吸附条件如实施例 1,所不同的是其中 Cu/Fe/La 摩尔比为 20 : 1 : 0.4,活性炭与浸渍液的重量比为 1 : 1,结果表明,该吸附剂对 PH_3 的吸附容量为 44mg 磷化氢气体 /g 吸附剂。

[0030] 净化效果:

[0031]

时间 /min	200	260	300	360	420	480	540	600	680
净化效率 (%)	100	99	98	97	96	95	94	91	89

[0032] 实施例 3

[0033] 活性炭吸附剂制备方法和吸附条件如实施例 1,所不同的是其中 Cu/Fe/La 摩尔比为 20 : 1 : 0.8,活性炭与浸渍液的重量比为 1 : 2,结果表明,该吸附剂对 PH_3 的吸附容量为 35mg 磷化氢气体 /g 吸附剂。

[0034] 净化效果:

[0035]

时间 /min	160	240	300	360	420	480	540	600
净化效率 (%)	100	99	98	96	93	92	91	89

[0036] 实施例 4

[0037] 活性炭吸附剂制备方法和吸附条件如实施例 1,所不同的是其中 Cu/Fe/Ce 摩尔比

为 20 : 1 : 0.25, 活性炭与浸渍液的重量比为 1 : 1, 结果表明, 该吸附剂对 PH_3 的吸附容量为 48mg 磷化氢气体 /g 吸附剂。

[0038] 净化效果:

[0039]

时间 /min	220	300	420	480	540	600	630	660
净化效率 (%)	100	99	98	97	95	93	91	88

[0040] 实施例 5

[0041] 活性炭吸附剂制备方法和吸附条件如实施例 1, 所不同的是其中 Cu/Fe/Ce 摩尔比为 20 : 1 : 0.4, 活性炭与浸渍液的重量比为 1 : 1, 结果表明, 该吸附剂对 PH_3 的吸附容量为 61mg 磷化氢气体 /g 吸附剂。

[0042] 净化效果:

[0043]

时间 /min	180	280	300	360	420	480	540	600	660
净化效率 (%)	100	99	98	97	96	94	93	91	90

[0044] 实施例 6

[0045] 活性炭吸附剂制备方法和吸附条件如实施例 1, 所不同的是其中 Cu/Fe/Ce 摩尔比为 20 : 1 : 0.8, 活性炭与浸渍液的重量比为 1 : 2, 结果表明, 该吸附剂对 PH_3 的吸附容量为 45mg 磷化氢气体 /g 吸附剂。

[0046] 净化效果:

[0047]

时间 /min	180	240	300	360	420	480	540	600	660
净化效率 (%)	100	99	98	97	96	94	93	91	80

[0048] 由实例中的几个表中可知, 吸附初期 2 ~ 3 小时内净化效率均可达到 100% 以上, 随着吸附过程的继续, 净化效率逐渐下降, 且在 Cu-Fe 改性活性炭的基础上加了稀土 La 和 Ce 制备的吸附剂, 其对磷化氢的净化效果明显提高。但由实施例 2 和实施例 5 可知, 稀土 (Ce)-Cu-Fe 系列吸附剂的净化效果和吸附容量都高于稀土 (La)-Cu-Fe 负载活性炭制备的吸附剂。这主要是因为稀土元素尤其是 Ce 具有特殊的氧化还原性, 离子半径大, 可形成特殊结构的复合氧化物; 能提高催化活性; 可提高金属表面的分散度, 使吸附剂表现出很好的活性。