



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105521704 B

(45)授权公告日 2018.09.18

(21)申请号 201510794326.0

(22)申请日 2015.11.12

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105521704 A

(43)申请公布日 2016.04.27

(73)专利权人 河南理工大学
地址 454000 河南省焦作市高新区世纪大道2001号河南理工大学

(72)发明人 张安超 邢微波 路好 王华
朱崎峰 张立享

(51)Int.Cl.

- B01D 53/86(2006.01)
- B01D 53/88(2006.01)
- B01D 53/64(2006.01)
- B01J 27/18(2006.01)

(56)对比文件

- CN 101947409 A,2011.01.19,
- CN 101337153 A,2009.01.07,
- CN 102698780 A,2012.10.03,
- EP 0659101 B1,1997.09.10,
- 王韵芳 等.《Ag@AgCl/Ag3PO4的可见光光催化性能及机理研究》.《人工晶体学报》.2012,第41卷(第5期),1286-1297.

审查员 裴雪菲

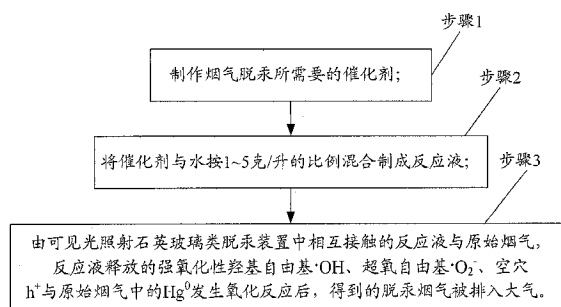
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种基于可见光的烟气脱汞方法

(57)摘要

本发明提供一种基于可见光的烟气脱汞方法,包括:制作烟气脱汞所需要的催化剂;将催化剂与水混合制成反应液;由可见光照射脱汞装置中相互接触的反应液与原始烟气,反应液释放的强氧化性羟基自由基·OH、超氧自由基·O₂⁻、空穴h⁺与原始烟气中的Hg⁰发生氧化反应后,得到的脱汞烟气被排入大气。本发明具有脱汞效果好、成本低、操作维护比较简单等特点,可广泛应用于大气治理领域。



1. 一种基于可见光的烟气脱汞方法,其特征在于,所述烟气脱汞方法包括如下步骤:

步骤1、制作烟气脱汞所需要的催化剂;

步骤2、将催化剂与水按1~5克/升的比例混合制成反应液;

步骤3、由可见光照射石英玻璃类脱汞装置中相互接触的反应液与原始烟气,反应液释放的强氧化性羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 、超氧自由基 $\cdot\text{O}_2^-$ 、空穴 h^+ 与原始烟气中的 Hg^0 发生氧化反应后,得到的脱汞烟气被排入大气;

步骤1具体包括如下步骤:

步骤11、取17.16克 AgNO_3 溶于300mL去离子水中,并均匀搅拌,得到 AgNO_3 溶液;

步骤12、取7.23克 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、2.14克 Na_2CO_3 同时溶于150mL去离子水中,得到第一混合溶液;

步骤13、将第一混合溶液加入 AgNO_3 溶液中,并采用磁力方式搅拌30分钟后,得到第二混合溶液;

步骤14、将第二混合溶液置于 $60^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 水浴条件中预热培养30分钟,同时在第二混合液中加入5mL~20mL的乙二醇,得到第三混合溶液;

步骤15、对第三混合溶液采用磁力方式进行搅拌的同时加入0.86毫升、2.58毫升、4.30毫升、6.01毫升或者7.73毫升的 HCl ,或加入0.59克、1.77克、2.95克、4.13克或者5.31克的 NaCl ,或加入0.75克、2.26克、3.77克、5.27克或者6.78克的 KCl ,得到第四混合溶液;之后,采用磁力方式搅拌30分钟后静置12小时;

步骤16、用去离子水对经过静置的第四混合溶液洗涤至中性后,置于 60°C 烘箱中干燥24小时,得到干燥固态物质;

步骤17、对干燥固态物质进行研磨并筛分至120目以上,筛分后得到的物质即为 $\text{AgCl}/\text{Ag}/(\text{Ag}_2\text{CO}_3-\text{Ag}_3\text{PO}_4)$ 含量为10%、30%、50%、70%或90%的 $\text{AgCl}/\text{Ag}/(\text{Ag}_2\text{CO}_3-\text{Ag}_3\text{PO}_4)$;其中,如果步骤15中第三混合溶液中加入0.86毫升、2.58毫升、4.30毫升、6.01毫升或者7.73毫升的 HCl 时,则 AgCl 在筛分后得到的物质 $\text{AgCl}/\text{Ag}/(\text{Ag}_2\text{CO}_3-\text{Ag}_3\text{PO}_4)$ 中的含量对应为10%、30%、50%、70%、90%;

如果步骤15中第三混合溶液中加入0.59克、1.77克、2.95克、4.13克或者5.31克的 NaCl 时,则 AgCl 在筛分后得到的物质 $\text{AgCl}/\text{Ag}/(\text{Ag}_2\text{CO}_3-\text{Ag}_3\text{PO}_4)$ 中的含量对应为10%、30%、50%、70%、90%;

如果步骤15中第三混合溶液中加入0.75克、2.26克、3.77克、5.27克或者6.78克的 KCl 时,则 AgCl 在筛分后得到的物质 $\text{AgCl}/\text{Ag}/(\text{Ag}_2\text{CO}_3-\text{Ag}_3\text{PO}_4)$ 中的含量对应为10%、30%、50%、70%、90%。

2. 根据权利要求1所述的基于可见光的烟气脱汞方法,其特征在于,所述催化剂为 $\text{AgCl}/\text{Ag}/(\text{Ag}_2\text{CO}_3-\text{Ag}_3\text{PO}_4)$;其中, AgCl 占催化剂总质量的质量比为10%、30%、50%、70%或90%; Ag_2CO_3 与 Ag_3PO_4 的摩尔比为1:1。

一种基于可见光的烟气脱汞方法

技术领域

[0001] 本发明涉及污染防治技术,特别是涉及一种基于可见光的烟气脱汞方法。

背景技术

[0002] 目前,汞污染因其危害程度大的原因已在世界范围内引起广泛的关注。实际生产生活中,燃煤电站是人为汞排放的主要来源。在我国,约有38%的汞污染与燃煤有关。燃煤烟气中的汞主要以单质汞 Hg^0 、二价汞 Hg^{2+} 和颗粒态汞 Hg^p 三种形式存在;其中,单质汞 Hg^0 熔点低、易挥发且难溶于水,与二价汞 Hg^{2+} 和颗粒态汞 Hg^p 相比,单质汞 Hg^0 更难从烟气中去除。

[0003] 汞的脱除方法主要有三种:第一种是吸附法,其采用活性炭等吸附汞;但由于其吸附能力有限,无法长时间使用,且价格也较昂贵;而且,活性炭喷射技术还会影响飞灰的再利用价值。第二种是催化氧化法,即金属氧化物与HCl或 O_2 结合将单质汞 Hg^0 催化氧化成二价汞 Hg^{2+} 后被吸收液脱除,由于该方法需要额外添加脱汞装置,故会增加燃煤电站的运行成本,而且使用后的催化剂放置也是一个需要解决的问题。第三种方法是利用常规污染物脱除设备的方法,该方法可以利用湿法脱硫和除尘装置脱除二价汞 Hg^{2+} 和颗粒态汞 Hg^p ,但该方法对 Hg^0 的脱除效果甚微。

[0004] 由此可见,在现有技术中,烟气脱汞方法存在脱汞效果差、成本高、操作维护复杂等问题。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明的主要目的在于提供一种脱汞效果好、成本低、操作维护比较简单的基于可见光的烟气脱汞方法。

[0006] 为了达到上述目的,本发明提出的技术方案为:

[0007] 一种基于可见光的烟气脱汞方法,包括如下步骤:

[0008] 步骤1、制作烟气脱汞所需要的催化剂。

[0009] 步骤2、将催化剂与水按1~5克/升的比例混合制成反应液。

[0010] 步骤3、由可见光照射石英玻璃类脱汞装置中相互接触的反应液与原始烟气,反应液释放的强氧化性羟基自由基 $\cdot OH$ 、超氧自由基 $\cdot O_2^-$ 、空穴 h^+ 与原始烟气中的 Hg^0 发生氧化反应后,得到的脱汞烟气被排入大气。

[0011] 步骤1具体包括如下步骤:

[0012] 步骤11、取17.16克 $AgNO_3$ 溶于300mL去离子水中,并均匀搅拌,得到 $AgNO_3$ 溶液。

[0013] 步骤12、取7.23克 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 、2.14克 Na_2CO_3 同时溶于150mL去离子水中,得到第一混合溶液。

[0014] 步骤13、将第一混合溶液加入 $AgNO_3$ 溶液中,并采用磁力方式搅拌30分钟后,得到第二混合溶液。

[0015] 步骤14、将第二混合溶液置于 $60^\circ C \sim 80^\circ C$ 水浴条件中预热培养30分钟,同时在第二混合液中加入5mL~20mL的乙二醇,得到第三混合溶液。

[0016] 步骤15、对第三混合溶液采用磁力方式进行搅拌的同时加入0.86毫升、2.58毫升、4.30毫升、6.01毫升或者7.73毫升的HCl,或加入0.59克、1.77克、2.95克、4.13克或者5.31克的NaCl,或加入0.75克、2.26克、3.77克、5.27克或者6.78克的KCl,得到的第四混合溶液;之后,采用磁力方式搅拌30分钟后静置12小时。

[0017] 步骤16、用去离子水对经过静置的第四混合溶液洗涤至中性后,置于60℃烘箱中干燥24小时,得到干燥固态物质。

[0018] 步骤17、对干燥固态物质进行研磨并筛分至120目以上,筛分后得到的物质即为AgCl含量为10%、30%、50%、70%或90%的AgCl/Ag/(Ag₂CO₃-Ag₃PO₄);其中,如果步骤15中第三混合溶液中加入0.86毫升、2.58毫升、4.30毫升、6.01毫升或者7.73毫升的HCl时,则AgCl在筛分后得到的物质AgCl/Ag/(Ag₂CO₃-Ag₃PO₄)中的含量对应为10%、30%、50%、70%、90%。

[0019] 如果步骤15中第三混合溶液中加入0.59克、1.77克、2.95克、4.13克或者5.31克的NaCl时,则AgCl在筛分后得到的物质AgCl/Ag/(Ag₂CO₃-Ag₃PO₄)中的含量对应为10%、30%、50%、70%、90%。

[0020] 如果步骤15中第三混合溶液中加入0.75克、2.26克、3.77克、5.27克或者6.78克的KCl时,则AgCl在筛分后得到的物质AgCl/Ag/(Ag₂CO₃-Ag₃PO₄)中的含量对应为10%、30%、50%、70%、90%。

[0021] 综上所述,本发明所述基于可见光的烟气脱汞方法中,由可见光照射脱汞装置中相互接触的反应液与原始烟气,通过强氧化性羟基自由基·OH、超氧自由基·O₂⁻、空穴h⁺与原始烟气中的Hg⁰发生一系列的氧化反应,脱除烟气中的Hg⁰,并且脱除Hg⁰的效果较好、成本低。另外,由于本发明方法操作起来比较简单,故其维护也比较简单。

附图说明

[0022] 图1为本发明所述基于可见光的烟气脱汞方法的总体流程示意图。

[0023] 图2为本发明所述催化剂制备方法的流程示意图。

具体实施方式

[0024] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图及具体实施例对本发明作进一步地详细描述。

[0025] 图1为本发明所述基于可见光的烟气脱汞方法的总体流程示意图。如图1所示,本发明所述基于可见光的烟气脱汞方法,包括如下步骤:

[0026] 步骤1、制作烟气脱汞所需要的催化剂。

[0027] 步骤2、将催化剂与水按1~5克/升的比例混合制成反应液。

[0028] 步骤3、由可见光照射石英玻璃类脱汞装置中相互接触的反应液与原始烟气,反应液释放的强氧化性羟基自由基·OH、超氧自由基·O₂⁻、空穴h⁺与原始烟气中的Hg⁰发生氧化反应后,得到的脱汞烟气被排入大气。

[0029] 本发明所述基于可见光的烟气脱汞方法中,可见光照射的反应液与烟气发生如下反应过程:

[0030] 催化剂+hν→e⁻+h⁺

[0031] $e^{-}+O_2 \rightarrow \cdot O_2^{-}$

[0032] $h^{+}+H_2O \rightarrow \cdot OH+H^{+}$

[0033] $Hg^0+h^{+}/\cdot OH/\cdot O_2^{-} \rightarrow Hg^{2+}+\dots\dots$

[0034] 这里,表示可见光的能量。

[0035] 总之,本发明所述基于可见光的烟气脱汞方法中,由可见光照射脱汞装置中相互接触的反应液与原始烟气,通过强氧化性羟基自由基 $\cdot OH$ 、超氧自由基 $\cdot O_2^{-}$ 、空穴 h^{+} 与原始烟气中的 Hg^0 发生一系列的氧化反应,脱除烟气中的 Hg^0 ;而且,本发明方法采用 Ag_2CO_3 与 Ag_3PO_4 复合的方法有利于 Ag_3PO_4 的分离,且可使光催化能垒降低,使得脱汞效果更好。另外,由于本发明方法操作起来比较简单,故其维护也比较简单。

[0036] 本发明中,催化剂为 $AgCl/Ag/(Ag_2CO_3-Ag_3PO_4)$;其中, $AgCl$ 占催化剂总质量的质量比为10%、30%、50%、70%或90%; Ag_2CO_3 与 Ag_3PO_4 的摩尔比为1:1。

[0037] 图2为本发明所述催化剂制备方法的流程示意图。如图2所示,本发明所述催化剂制备方法,即上述步骤1,具体包括如下步骤:

[0038] 步骤11、取17.16克 $AgNO_3$ 溶于300mL去离子水中,并均匀搅拌,得到 $AgNO_3$ 溶液。

[0039] 步骤12、取7.23克 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 、2.14克 Na_2CO_3 同时溶于150mL去离子水中,得到第一混合溶液。

[0040] 步骤13、将第一混合溶液加入 $AgNO_3$ 溶液中,并采用磁力方式搅拌30分钟后,得到第二混合溶液。

[0041] 这里,磁力搅拌是在盛放第一混合溶液与 $AgNO_3$ 溶液的容器中放置转子,磁力搅拌器推动转子旋转,从而实现第一混合溶液与 $AgNO_3$ 溶液的搅拌。

[0042] 步骤14、将第二混合溶液置于 $60^{\circ}C \sim 80^{\circ}C$ 水浴条件中预热培养30分钟,同时在第二混合液中加入5mL~20mL的乙二醇,得到第三混合溶液。

[0043] 步骤15、对第三混合溶液采用磁力方式进行搅拌的同时加入0.86毫升、2.58毫升、4.30毫升、6.01毫升或者7.73毫升的 HCl ,或加入0.59克、1.77克、2.95克、4.13克或者5.31克的 $NaCl$,或加入0.75克、2.26克、3.77克、5.27克或者6.78克的 KCl ,得到第四混合溶液;之后,采用磁力方式搅拌30分钟后静置12小时。

[0044] 这里,对第三混合溶液采用磁力方式进行搅拌与上述磁力搅拌方法相同。

[0045] 步骤16、用去离子水对经过静置的第四混合溶液洗涤至中性后,置于 $60^{\circ}C$ 烘箱中干燥24小时,得到干燥固态物质。

[0046] 步骤17、对干燥固态物质进行研磨并筛分至120目以上,筛分后得到的物质即为 $AgCl$ 含量为10%、30%、50%、70%或90%的 $AgCl/Ag/(Ag_2CO_3-Ag_3PO_4)$;其中,如果步骤15中第三混合溶液中加入0.86毫升、2.58毫升、4.30毫升、6.01毫升或者7.73毫升的 HCl 时,则 $AgCl$ 在筛分后得到的物质 $AgCl/Ag/(Ag_2CO_3-Ag_3PO_4)$ 中的含量对应为10%、30%、50%、70%、90%;如果步骤15中第三混合溶液中加入0.59克、1.77克、2.95克、4.13克或者5.31克的 $NaCl$ 时,则 $AgCl$ 在筛分后得到的物质 $AgCl/Ag/(Ag_2CO_3-Ag_3PO_4)$ 中的含量对应为10%、30%、50%、70%、90%;如果步骤15中第三混合溶液中加入0.75克、2.26克、3.77克、5.27克或者6.78克的 KCl 时,则 $AgCl$ 在筛分后得到的物质 $AgCl/Ag/(Ag_2CO_3-Ag_3PO_4)$ 中的含量对应为10%、30%、50%、70%、90%。

[0047] 这里,筛分后得到的物质是筛子下留有的物质。

[0048] 采用本发明所述基于可见光的烟气脱汞方法,对如表1所示的第一种烟气脱汞参数、如表2所示的第二种烟气脱汞参数、如表3所示的第三种烟气脱汞参数、如表4所示的第四种烟气脱汞参数进行脱汞。表1~表4的其他实验参数为:实验采用模拟烟气,模拟烟气由 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 SO_2 和 NO 组成;其中, N_2 、 O_2 和 CO_2 为基本烟气成分, O_2 和 CO_2 的体积含量分别为8%和12%, N_2 为平衡气体。模拟烟气总流量为1.2升/分钟,通过汞渗透管的 N_2 流量为0.2升/分钟, SO_2 和 NO 的浓度分别为600毫克/米³和350毫克/米³。反应容器内径为10厘米,反应管内置带石英玻璃套管水冷却功能的可见光光源,可见光光源的功率为12瓦的荧光灯、相近功率白炽灯或相近功率的LED灯。反应液体积约为1升,反应液高度约为15厘米。反应器放置于具备磁力搅拌和水浴加热功能的设备中,保证反应液中催化剂的有效混合和反应液恒定的反应温度。另外,反应器底部还设有布气管,保证模拟烟气均匀的充满整个反应容器。反应前后 Hg^0 浓度采用德国VM3000在线测汞仪进行在线记录。这里,脱汞实验的台架和反应容器均为现有技术,此处不在赘述。

[0049] 按照上述实验参数,利用上述脱汞设备,采用本发明所述基于可见光的烟气脱汞方法进行脱汞后得到相应的脱汞效果:

[0050] 表1 第一种烟气脱汞参数

反应温度/压力	催化剂类型	催化剂用量	Hg^0 浓度	烟气成分
25°C/常压	10%-AgCl/Ag/ (Ag_2CO_3 - Ag_3PO_4)	1.5 克/升	50 微克/米 ³	N_2 、 O_2 、 CO_2

[0052] 针对第一种烟气脱汞参数,本发明所述基于可见光的烟气脱汞方法对 Hg^0 的脱除效率约为92%。

[0053] 表2 第一种烟气脱汞参数

反应温度/压力	催化剂类型	催化剂用量	Hg^0 浓度	烟气成分
40°C/常压	10%-AgCl/Ag/ (Ag_2CO_3 - Ag_3PO_4)	1.5 克/升	50 微克/米 ³	N_2 、 O_2 、 CO_2

[0055] 针对第二种烟气脱汞参数,本发明所述基于可见光的烟气脱汞方法对 Hg^0 的脱除效率约为89%。

[0056] 表3 第三种烟气脱汞参数

反应温度/压力	催化剂类型	催化剂用量	Hg^0 浓度	烟气成分
40°C/常压	70%-AgCl/Ag/ (Ag_2CO_3 - Ag_3PO_4)	2 克/升	50 微克/米 ³	N_2 、 O_2 、 CO_2 、 SO_2 、 NO

[0058] 针对第三种烟气脱汞参数,本发明所述基于可见光的烟气脱汞方法对 Hg^0 的脱除效率约为75%。

[0059] 表4 第四种烟气脱汞参数

	反应温度/压力	催化剂类型	催化剂用量	Hg ⁰ 浓度	烟气成分
[0060]	30°C/常压	70%-AgCl/Ag/ (Ag ₂ CO ₃ -Ag ₃ PO ₄)	3 克/升	50 微克/米 ³	N ₂ 、O ₂ 、CO ₂ 、 SO ₂ 、NO

[0061] 针对第四种烟气脱汞参数,本发明所述基于可见光的烟气脱汞方法对Hg⁰的脱除效率约为85%。

[0062] 根据上述实验可知,反应温度、烟气成分、催化剂用量等因素对Hg⁰的脱除效率均有重要影响。实际应用中,应根据实际需要选择合适的烟气脱汞参数。

[0063] 综上所述,以上仅为本发明的较佳实施例而已,并非用于限定本发明的保护范围。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

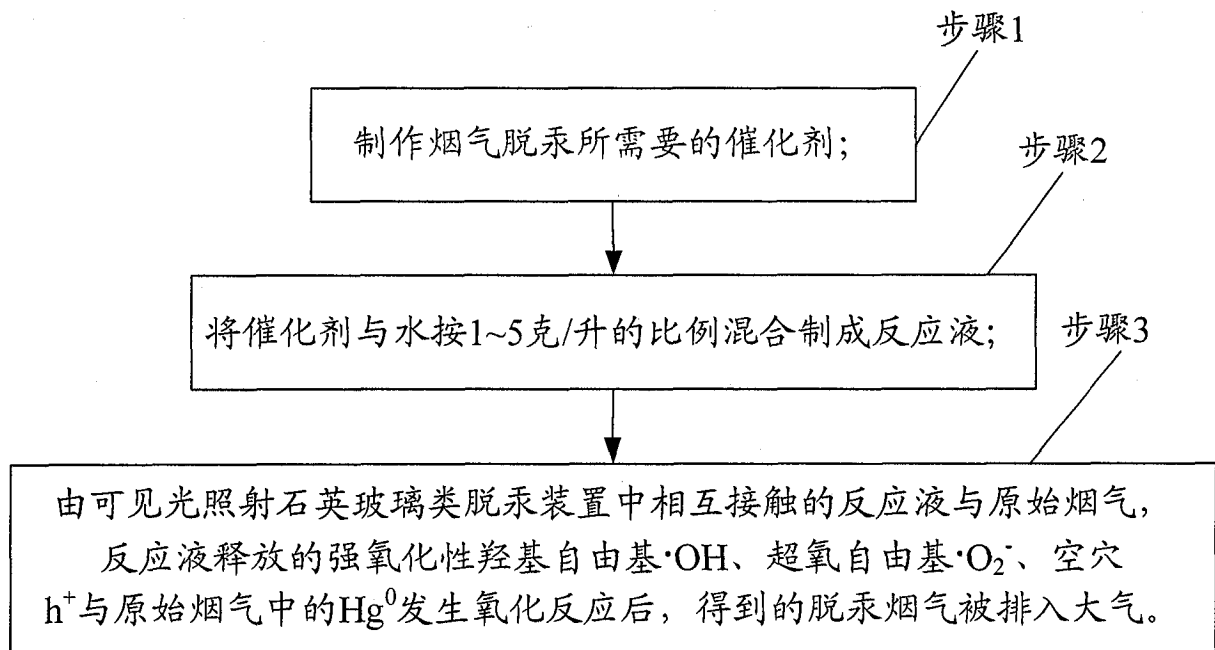


图1

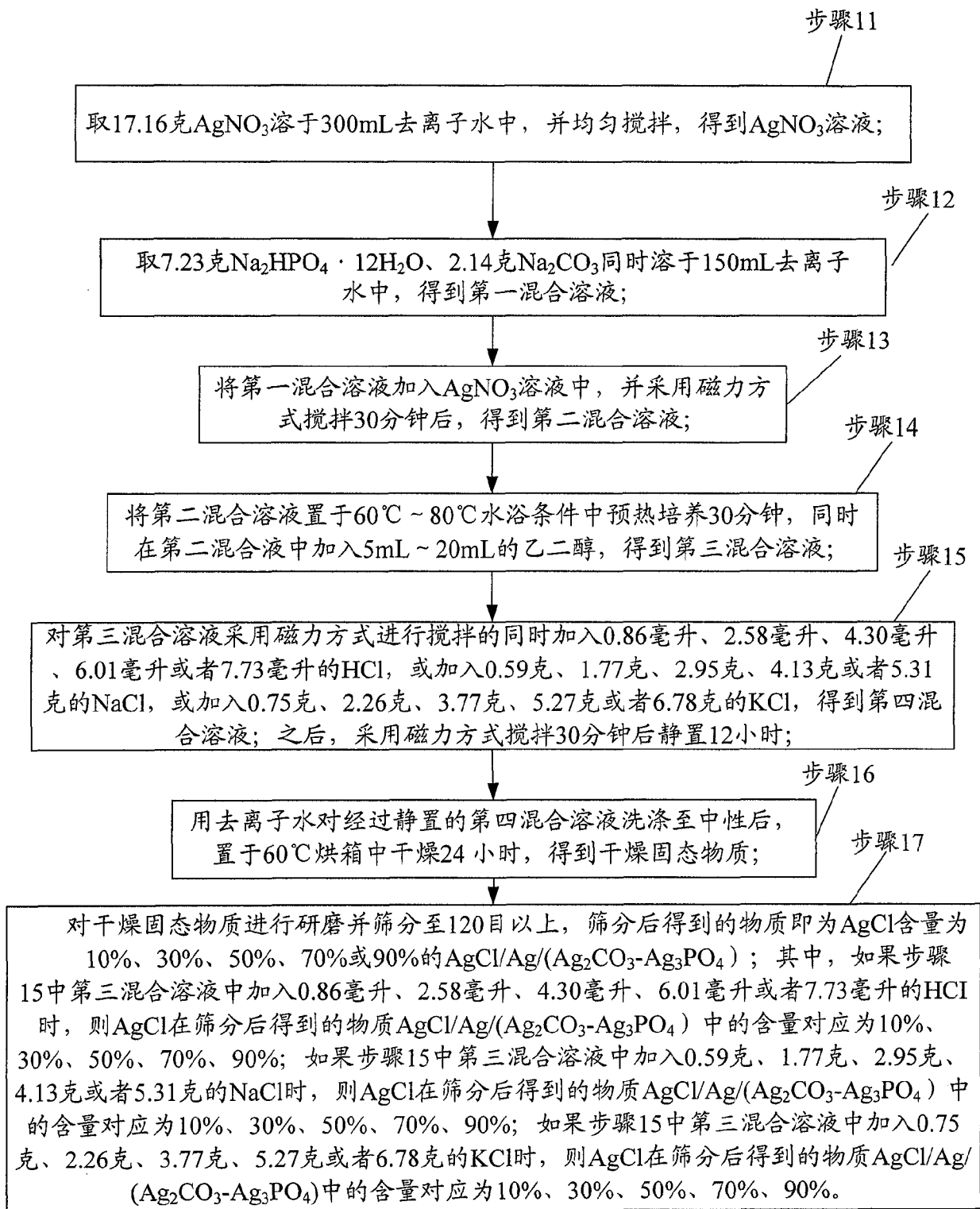


图2