



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108837694 B

(45) 授权公告日 2021.04.02

(21) 申请号 201810710686.1

CN 207237663 U, 2018.04.17

(22) 申请日 2018.07.02

US 2014155260 A1, 2014.06.05

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 107029667 A, 2017.08.11

申请公布号 CN 108837694 A

CN 101890349 A, 2010.11.24

(43) 申请公布日 2018.11.20

CN 106887295 A, 2017.06.23

(73) 专利权人 宁夏大学

US 7048781 B1, 2006.05.23

地址 750021 宁夏回族自治区银川市西夏区贺兰山西路489号

CN 1895745 A, 2007.01.17

CN 101157003 A, 2008.04.09

(72) 发明人 高礼 何俊 杨志勇 马永鹏

张肖静 李媛 孙兆军

Tiantian Cao et.al.Silica-Silver

Nanocomposites as Regenerable Sorbents for Hg0.《Environmental Science & Technology》.2017,第51卷全文.

(74) 专利代理机构 北京和信华成知识产权代理事务所(普通合伙) 11390

代理人 胡剑辉

徐林煦.自催化反应制备金属粒子/二氧化硅复合材料及其再功能化.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2016,全文.

(51) Int.Cl.

B01D 53/86 (2006.01)

(续)

Linxu Xu et al..Autocatalytic

Synthesis of Multifunctional Precursors for Fabricating Silica.《Nanoscale》.2017,第9卷(第2期),全文. (续)

(56) 对比文件

CN 107056965 A, 2017.08.18

CN 104549172 A, 2015.04.29

WO 2010021237 A1, 2010.02.25

CN 103394274 A, 2013.11.20

CN 102527205 A, 2012.07.04

CN 106475053 A, 2017.03.08

审查员 施琴

权利要求书2页 说明书4页 附图1页

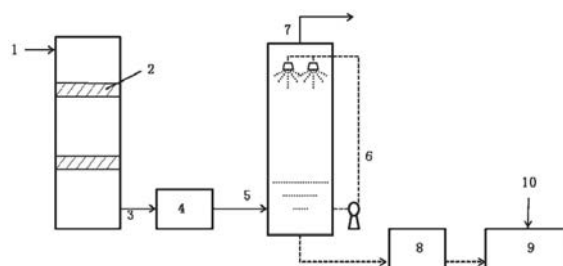
(54) 发明名称

一种从烟气中去除零价汞并固定离子汞的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种从烟气中去除零价汞并固定离子汞的方法,属于工业烟气污染物控制领域,该方法包括以下步骤:1)含汞烟气经过Ag-SiO₂@Co₃O₄催化剂的作用,将烟气中零价汞催化氧化为离子态汞;2)烟气经过湿法脱硫系统,离子态汞同时被吸收进入脱硫液;3)向脱硫液中加入巯基改性壳聚糖凝胶,将离子态汞吸附在凝胶上;4)用过滤的方法将凝胶与脱硫液分离,实现汞的分离。本发明所用的催化剂能将烟气中零价汞氧化为离子态汞,通过湿法脱硫系统将烟气中

离子态汞去除;所用的凝胶能够将脱硫液中离子态汞分离,避免了离子态汞被脱硫液中的亚硫酸根离子还原为零价汞重新释放到空气中。本发明对于解决从烟气中去除零价汞并固定汞离子问题效果较好。



CN 108837694 B

[转续页]

[接上页]

(51) Int.Cl.

B01D 53/64 (2006.01)

B01D 53/18 (2006.01)

B01D 53/14 (2006.01)

B01D 53/73 (2006.01)

G22B 43/00 (2006.01)

(56) 对比文件

Yasemin Hakat Trupti V. Kotbagi
Martin G. Bakker. Silver Supported on
Hierarchically Porous SiO₂ and.《Journal
of Molecular Catalysis A: Chemical》.2015,
第411卷全文.

1. 一种从烟气中去除零价汞并固定离子汞的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 零价汞的催化氧化:含汞烟气经过除尘后,烟气中零价汞在 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag}$ 催化剂作用下,催化氧化成为离子态汞,得到一级处理烟气,

$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag}$ 催化剂的制备方法包括:

①将 CoCl_2 溶解在乙二醇中,并与聚乙二醇、无水醋酸钠混合, CoCl_2 、乙二醇、聚乙二醇和无水醋酸钠的用量比为:1g:(20-40)ml:(0.7-1.4)g:(1.5-3.0)g;混合物在180-220℃高压反应釜中反应8-10h,得到粗品A,粗品A再经乙醇、超纯水清洗3-5次,在真空60-80℃下烘6-8h得到 Co_3O_4 ;

②将 Co_3O_4 浸入到乙醇中,加入硅酸四乙酯和氨水常温下持续搅拌3h反应得到粗品B,其中 Co_3O_4 、乙醇、硅酸四乙酯、氨水的用量比为:1g:(80-120)ml:(4-8)ml:(60-90)ml,粗品B再经乙醇、超纯水清洗3-5次,真空60-80℃干燥得到 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合材料;

③将 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合材料浸入到硝酸银溶液中,加入聚乙烯吡咯烷酮,得到粗品C,其中 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 、硝酸银、聚乙烯吡咯烷酮的质量比为:1g:(0.016-0.16)g:(1-2)g,经超声30min、100-120℃干燥5-6h后,在350-450℃下煅烧2-4h得到 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag}$ 催化剂;

(2) 洗涤一级处理烟气:将一级处理烟气进行湿式洗涤,一级处理烟气中的离子态汞进入到洗涤液中;

(3) 离子态汞的固定:向洗涤液中加入巯基改性壳聚糖凝胶,对洗涤液中的离子态汞进行吸附去除;

(4) 汞的分离:将步骤(3)中吸附离子态汞的凝胶进行分离。

2. 根据权利要求1所述的从烟气中去除零价汞并固定离子汞的方法,其特征在于,步骤(1)零价汞的催化氧化中所述 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag}$ 催化剂的作用方式为固定催化床,作用的烟气温度为150-300℃。

3. 根据权利要求1所述的从烟气中去除零价汞并固定离子汞的方法,其特征在于,步骤(2)洗涤一级处理烟气中所述的湿式洗涤过程是指湿法脱硫方法,为石灰/石灰石法脱硫、钠碱脱硫、双碱法脱硫、氧化镁法脱硫、双氧水脱硫方法中的一种。

4. 根据权利要求1所述的从烟气中去除零价汞并固定离子汞的方法,其特征在于,步骤(3)离子态汞的固定中所述巯基改性壳聚糖凝胶的制备方法包括以下步骤:

①将壳聚糖加入浓度为3%的醋酸溶液,搅拌至完全溶解,再加入3%的戊二醛,其中壳聚糖、醋酸、戊二醛的用量比为1g:(60-100)ml:(0.5-1.0)ml,完全溶解后于60℃恒温水浴中恒温1-2h后得到壳聚糖水凝胶;

②将壳聚糖水凝胶、3-巯基丙酰胺溶于二氯甲烷中,依次加入二环己基碳二亚胺和4-二甲氨基吡啶,其中壳聚糖水凝胶、3-巯基丙酰胺、二氯甲烷、二环己基碳二亚胺、4-二甲氨基吡啶的用量比为1g:(20-40)ml:(60-80)ml:(1-2)g:(2-4)g,上述搅拌均匀后在室温反应24h,经过滤得到固体粗品A;

③将粗品固体A用二甲基甲酰胺洗涤3-5次后得到固体B;将固体B溶解在1%乙酸溶液中,离心后取上清液,加入丙酮反应得到絮状物C,其中粗品固体A、二甲基甲酰胺、1%乙酸溶液、丙酮的用量比为1g:20ml:40ml:10ml,在真空条件下60℃干燥3h得到巯基改性壳聚糖凝胶。

5. 根据权利要求1所述的从烟气中去除零价汞并固定离子汞的方法,其特征在于,步骤

(3) 离子态汞的固定中所述加入巯基改性壳聚糖凝胶的量为质量浓度0.5~3%。

6. 根据权利要求1所述的从烟气中去除零价汞并固定离子汞的方法,其特征在于,步骤(4)汞的分离中所述的凝胶分离操作,使用筛网分离装置、离心分离装置或膜分离装置中的一种。

一种从烟气中去除零价汞并固定离子汞的方法

技术领域

[0001] 本发明属于烟气重金属污染物控制领域,具体涉及一种从烟气中去除零价汞并固定离子汞的方法。

背景技术

[0002] 汞是一种具有生物累积性的重金属污染物,可以通过食物链逐渐聚集到高等生物体中,并且还可以通过呼吸道、皮肤等不同方式进入人体,引起中毒。汞污染已经成为全球性污染问题之一,引起了人们的高度重视,2017年正式实施的《水俣公约》就是为了最大限度减少人为汞排放。我国被多数国家及研究者认为是世界上最大的汞排放国,贡献量占30%以上,我国政府面临着巨大的履约压力。在我国,燃煤电厂是汞污染最大的排放源,控制燃煤燃气零价汞的排放对我国履约有重要意义。

[0003] 燃煤过程产生的烟气中有零价汞(Hg^0)、离子态汞(Hg^{2+})以及颗粒态汞(Hg^{P})。目前存在的烟气处理装置,如除尘装置能够捕集 Hg^{P} ;在湿法烟气脱硫的同时, Hg^{2+} 容易溶解在水中的性质被去除进入脱硫石膏和脱硫液中。但是 Hg^0 不仅易挥发而且难溶在水中,所以很难从烟气中被去除,而且在我国燃煤中氯的含量非常低,这也导致了烟气中 Hg^0 含量非常高。因此控制 Hg^0 的排放是技术热点和难点。另外,进入到脱硫系统中的 Hg^{2+} ,在脱硫液中亚硫酸根的作用下,部分被还原成 Hg^0 ,重新释放到空气中,造成二次污染,因此需要将脱硫石膏或脱硫液中 Hg^{2+} 进行固定或回收。

发明内容

[0004] 为解决上述技术问题,本发明提供一种从烟气中去除零价汞并固定离子汞的方法,该方法具有处理效果好、有效避免汞二次污染问题等优点。

[0005] 本发明的技术方案为:

[0006] 一种从烟气中去除零价汞并固定离子汞的方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 烟气零价汞的催化氧化:含汞烟气经过除尘后,烟气中零价汞在 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag}$ 催化剂作用下,催化氧化成为离子态汞,得到一级处理烟气;

[0008] (2) 洗涤一级处理烟气:将一级处理烟气进行湿式洗涤,一级处理烟气中的离子态汞进入到洗涤液中;

[0009] (3) 离子态汞的固定:向洗涤液中加入巯基改性壳聚糖凝胶,对洗涤液中的离子态汞进行吸附去除;

[0010] (4) 汞的分离:将步骤(3)吸附汞例子后的凝胶进行分离,实现汞的分离。

[0011] 优选地,所述催化剂的作用方式为固定催化床、催化剂喷射中的一种,作用的烟气温度为150-300℃。

[0012] 进一步地,步骤(1)中的 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ag}$ 催化剂的制备方法包括以下步骤:

[0013] ①将 CoCl_2 溶解在乙二醇中,并与聚乙二醇、无水醋酸钠混合, CoCl_2 、乙二醇、聚乙二醇和无水醋酸钠的用量比为:1g:(20-40)ml:(0.7-1.4)g:(1.5-3.0)g;混合物在180-220

℃高压反应釜中反应8-10h,得到粗品A,粗品A再经乙醇、超纯水清洗3-5次,在真空60-80℃下烘6-8h得到 Co_3O_4 ;

[0014] ②将 Co_3O_4 浸入到乙醇中,加入硅酸四乙酯和氨水常温下持续搅拌3h反应得到粗品B,其中 Co_3O_4 、乙醇、硅酸四乙酯、氨水的用量比为:1g:(80-120)ml:(4-8)ml:(60-90)ml,粗品B再经乙醇、超纯水清洗3-5次,真空60-80℃干燥得到 $\text{Co}_3\text{O}_4@SiO_2$ 复合材料;

[0015] ③将 $\text{Co}_3\text{O}_4@SiO_2$ 复合材料浸入到硝酸银溶液中,加入聚乙烯吡咯烷酮,得到粗品C,其中 $\text{Co}_3\text{O}_4@SiO_2$ 、硝酸银、聚乙烯吡咯烷酮的质量比为:1g:(0.016-0.16)g:(1-2)g,经超声30min、100-120℃干燥5-6h后,在350-450℃下煅烧2-4h得到 $\text{Co}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-Ag}$ 催化剂。

[0016] 进一步地,步骤(2)中使用的湿式洗涤过程是指湿法脱硫方法,为石灰/石灰石法脱硫、钠碱脱硫、双碱法脱硫、氧化镁法脱硫、双氧水脱硫方法中的一种。

[0017] 进一步地,步骤(3)中使用的巯基改性壳聚糖凝胶的制备方法包括以下步骤:

[0018] ①将壳聚糖加入浓度为3%的醋酸溶液,搅拌至完全溶解,再加入3%的戊二醛,其中壳聚糖、醋酸、戊二醛的用量比为1g:(60-100)ml:(0.5-1.0)ml,完全溶解后于60℃恒温水浴中恒温1-2h后得到壳聚糖水凝胶;

[0019] ②将壳聚糖水凝胶、3-巯基丙酰胺溶于二氯甲烷中,依次加入二环己基碳二亚胺和4-二甲氨基吡啶,其中壳聚糖水凝胶、3-巯基丙酰胺、二氯甲烷、二环己基碳二亚胺、4-二甲氨基吡啶的用量比为1g:(20-40)ml:(60-80)ml:(1-2)g:(2-4)g,上述搅拌均匀后在室温反应24h,经过滤得到固体粗品A;

[0020] ③将粗品固体A用二甲基甲酰胺洗涤3-5次后得到固体B;将固体B溶解在1%乙酸溶液中,离心后取上清液,加入丙酮反应得到絮状物C,其中粗品固体A、二甲基甲酰胺、1%乙酸溶液、丙酮的用量比为1g:20ml:40ml:10ml,在真空条件下60℃干燥3h得到巯基改性壳聚糖凝胶。

[0021] 进一步地,步骤(3)中加入巯基改性壳聚糖凝胶的量为质量浓度0.5~3%。

[0022] 进一步地,步骤(4)中所述的凝胶分离操作,使用筛网分离装置、离心分离装置或膜分离装置中的一种。

[0023] 以 $\text{Co}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-Ag}$ 为催化剂,将烟气中零价汞催化氧化成离子态汞,并用巯基改性壳聚糖凝胶吸附的方法使湿式洗涤过程吸收的离子态汞固定并分离,能够同时解决烟气零价汞难去除和湿式脱硫系统中离子态汞易被还原释放造成二次污染的问题,涉及的反应机理包括:

[0024] (1)在150-300℃烟气下,催化剂中Ag和Co能够催化氧气分子产生原子氧,原子氧能够快速高效的将零价汞氧化为离子态汞;催化剂中 SiO_2 能更好的将Ag分散,以提高催化剂活性;

[0025] (2)壳聚糖凝胶本身即具有很强的吸附性,巯基改性的壳聚糖凝胶中含有大量的氨基和巯基,能更稳定的吸附离子态汞。

[0026] 与现有研究较成熟的以SCR脱硝协同除汞技术相比,本发明具有以下优点:

[0027] (1)本发明利用 $\text{Co}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-Ag}$ 复合材料为催化剂将零价汞转化为离子态汞,汞的转化效率达到90%以上。

[0028] (2)本发明所使用的催化剂既可以作为固定床,也可以以喷射的形式与烟气汞进行接触,并且本催化剂为磁性材料,能够利用除尘器进行回收,并利用磁分离技术从飞灰中

分离出来,重复利用。

[0029] (3) 本发明所使用的巯基改性壳聚糖凝胶,具有更大的吸附容量,能够快速高效地固定液相中 Hg^{2+} ,确保催化氧化产生的 Hg^{2+} 在液相中不被还原而再次释放,实现汞二次污染问题的安全有效解决。

附图说明

[0030] 图1为本发明采用的工艺流程示意图。

[0031] 其中,1.催化床进口,2.催化剂层,3.催化床出口,4.除尘器,5.脱硫塔入口,6.喷淋系统,7.脱硫塔出口,8.石膏脱水/脱硫液,9.吸附/分离,10.凝胶加入口。

具体实施方式

[0032] 下面,对本发明的实施方式进行说明。

[0033] 实施例1

[0034] 一种从烟气中去除零价汞并固定离子汞的方法,该方法技术流程如图1所示,该方法具体包括以下步骤:

[0035] (1) 烟气零价汞的催化氧化。①先制备催化剂:将2g CoCl_2 溶解在60ml乙二醇中,加入2g聚乙二醇和4g无水醋酸钠,混合均匀后将混合物转移到高压反应釜中,在 200°C 下反应10h将得到的产品用乙醇、超纯水清洗反复冲洗3次,在真空 60°C 下烘8h得到 Co_3O_4 ;取1g Co_3O_4 浸入到100ml乙醇中,加入6ml硅酸四乙酯和80ml氨水,常温下持续搅拌3h反应得到的产品再用乙醇、超纯水清洗反复冲洗3次,真空 60°C 干燥得到 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 复合材料;将1g $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 复合材料浸入到0.16g硝酸银溶液中,加入1.5g聚乙烯吡咯烷酮,得到粗品C,经超声30min、 120°C 干燥6h,在 450°C 下煅烧3h得到 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-Ag}$ 催化剂。②将200mg催化剂安装在固定催化床上,烟气从催化床进口1进入,经过催化剂层2后,烟气中零价汞催化氧化成离子态汞,得到一级处理烟气。

[0036] (2) 洗涤一级处理烟气:一级处理烟气经过催化床出口3排出后进入除尘系统4,然后再从脱硫塔入口5进入湿法脱硫系统,经过喷淋系统6净化后,一级处理烟气中离子态汞被去除进入脱硫塔底部的储液槽,所得二级处理烟气从脱硫塔出口7排出。

[0037] (3) 离子态汞的固定:①巯基改性壳聚糖凝胶的制备:将1g壳聚糖加入60ml浓度为3%的醋酸溶液,搅拌至完全溶解,再加入1ml浓度为3%的戊二醛,完全溶解后于 60°C 恒温水浴中恒温1-2h后得到壳聚糖水凝胶;将1g壳聚糖水凝胶、40ml 3-巯基丙酰胺溶于80ml二氯甲烷中,依次加入1g二环己基碳二亚胺和4g 4-二甲氨基吡啶,上述组分搅拌均匀后在室温反应24h,经过滤得到固体粗品A;将1g粗品固体A用20ml二甲基甲酰胺洗涤3-5次后得到固体B;将固体B溶解在40ml浓度为1%乙酸溶液中,离心后取上清液,加入10ml丙酮反应得到絮状物C,絮状物C在真空条件下 60°C 干燥3h得到巯基改性壳聚糖凝胶。②从脱硫系统中排出的脱硫液在容器8中沉淀,容器8中澄清的脱硫液,排入反应器9,从进口10处加入巯基改性壳聚糖凝胶使浓度达到2%,搅拌充分混合后,静置,通过筛网过滤分离凝胶。

[0038] 原烟气温度为 280°C ,流量为 $2\text{L}/\text{min}$,含零价汞浓度为 $300\mu\text{g}/\text{m}^3$,一氧化氮浓度 $100\text{mg}/\text{m}^3$,二氧化硫 $300\text{mg}/\text{m}^3$,通过对催化床出口烟气中零价汞浓度在线监测和记录,结果表明催化氧化后烟气中零价汞浓度持续维持在 $26\mu\text{g}/\text{m}^3$ 左右,据此计算零价汞的催化氧化

去除率约为91.3%；脱硫液中初始离子态汞浓度为548ng/L，加入3%的巯基改性壳聚糖凝胶吸附后，测得脱硫液中离子态汞为34.5ng/L，据此计算脱硫液中离子态汞的吸附去除率为93.7%。

[0039] 实施例2

[0040] 实施例2中催化剂与巯基改性壳聚糖凝胶制备的方法与实施例1相同。原烟气温度为250℃，流量为5L/min，含零价汞浓度为500μg/m³，一氧化氮浓度100mg/m³，二氧化硫300mg/m³，催化剂使用量为600mg。通过对催化床出口烟气中零价汞浓度在线监测和记录，结果表明催化氧化后烟气中零价汞浓度持续维持在48.8μg/m³左右，据此计算零价汞的催化氧化去除率约为90.2%；脱硫液中初始离子态汞浓度为2236ng/L，经过4%的巯基改性壳聚糖凝胶吸附后，测得脱硫液中离子态汞为126.8ng/L，据此计算脱硫液中离子态汞的吸附去除率为94.3%。

[0041] 实施例3

[0042] 实施例3中催化剂与巯基改性壳聚糖凝胶制备的方法与实施例1相同。原烟气温度为150℃，流量为5L/min，含零价汞浓度为500μg/m³，一氧化氮浓度100mg/m³，二氧化硫300mg/m³，催化剂使用量为600mg。通过对催化床出口烟气中零价汞浓度在线监测和记录，结果表明催化氧化后烟气中零价汞浓度持续维持在56.3μg/m³左右，据此计算零价汞的催化氧化去除率约为88.7%；脱硫液中初始离子态汞浓度为2180ng/L，经过4%的巯基改性壳聚糖凝胶吸附后，测得脱硫液中离子态汞为128.6ng/L，据此计算脱硫液中离子态汞的吸附去除率为94.1%。

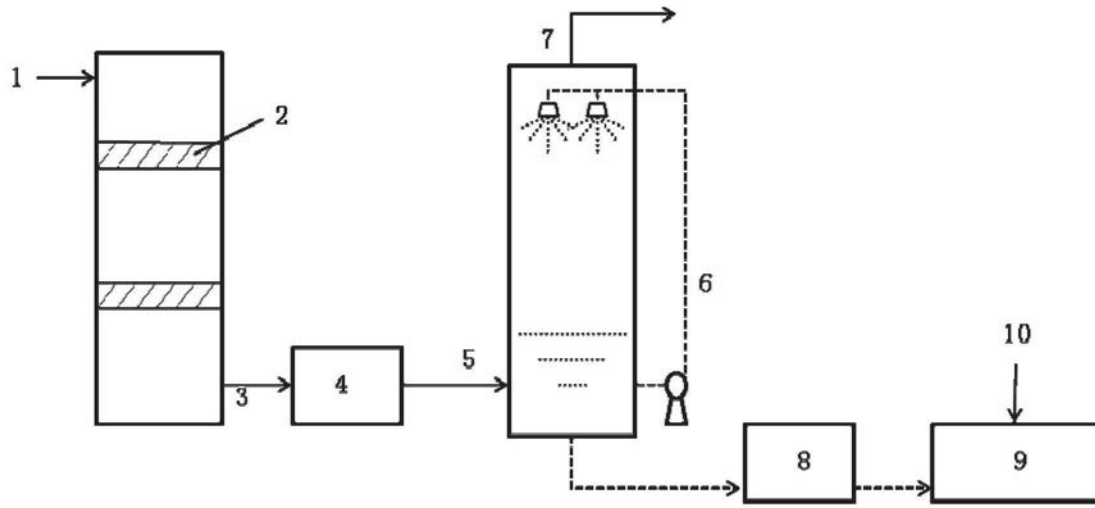


图1