



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103203176 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 17

(21) 申请号 201310135501. 6

(22) 申请日 2013. 04. 18

(71) 申请人 华北电力大学(保定)

地址 071000 河北省保定市北市区永华北大
街 619 号华北电力大学

(72) 发明人 王涵 赵毅 郝润龙 郝思琪
王莉 郭青 杜磊霞 崔帅

(74) 专利代理机构 石家庄国为知识产权事务所
13120

代理人 米文智

(51) Int. Cl.

B01D 53/78 (2006. 01)

B01D 53/60 (2006. 01)

B01D 53/64 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

半干法烟气脱硫脱硝脱汞的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种半干法烟气脱硫脱硝脱汞的方法,属于烟气净化技术领域。其包括:(1)将复合氧化剂从循环流化床底部喷入,对NO和Hg⁰进行氧化;所述复合氧化剂为包括过氧化氢、添加剂和稳定剂的水溶液;所述添加剂为过硼酸钠、过硫酸钠、焦硫酸钾中的一种或多种,所述稳定剂为盐酸、硫酸和高氯酸中的一种;(2)用钙基吸收剂对氧化产物和SO₂进行吸收并脱除。本发明利用复合氧化剂首先对烟气中的NO和Hg⁰进行氧化,然后实现SO₂、NO和Hg⁰同时脱除,实现脱硫脱硝脱汞一体化,不仅大大提高了脱除率,而且大大降低了成本,具有较高的经济和环境效益。

1. 一种半干法烟气脱硫脱硝脱汞的方法,其特征在于包括下述步骤:

(1)将复合氧化剂从循环流化床底部喷入,对NO和 Hg^0 进行氧化;所述复合氧化剂为包括过氧化氢、添加剂和稳定剂的水溶液;所述添加剂为过硼酸钠、过硫酸钠、焦硫酸钾中的一种或多种,所述稳定剂为盐酸、硫酸和高氯酸中的一种;

(2)用钙基吸收剂对氧化产物和 SO_2 进行吸收并脱除。

2. 根据权利要求1所述的半干法烟气脱硫脱硝脱汞的方法,其特征在于所述复合氧化剂中过氧化氢的浓度为3-5mol/L,添加剂的浓度为0.1-2 mol/L,稳定剂的浓度为0.0001-0.005 mol/L。

3. 根据权利要求1所述的半干法烟气脱硫脱硝脱汞的方法,其特征在于所述复合氧化剂的pH值为0.5-2。

4. 根据权利要求1、2或3所述的半干法烟气脱硫脱硝脱汞的方法,其特征在于所述循环流化床内的温度为60-120°C。

5. 根据权利要求4所述的半干法烟气脱硫脱硝脱汞的方法,其特征在于所述烟气的流速为1-5 L/min。

6. 根据权利要求5所述的半干法烟气脱硫脱硝脱汞的方法,其特征在于所述复合氧化剂的喷入速度为0.5-2.0 ml/min。

半干法烟气脱硫脱硝脱汞的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及烟气净化技术领域。

背景技术

[0002] 燃煤烟气中的 SO_2 、 NO 和 Hg^0 对人类的生命健康和生态的可持续发展带来了严重威胁。 SO_2 是产生酸雨的主要原因, NO 是诱发光化学烟雾、温室效应和臭氧层破坏的主要因素, 而且由 SO_2 和 NO_x 形成的气溶胶是形成中国大范围雾霾天气的一个重要原因。 Hg^0 具有毒性强、易挥发、难降解、空中滞留时间长以及长距离迁移的特点, 其对人类神经系统有严重伤害, 是最严重的重金属污染之一。我国火电行业所用煤炭中汞含量较高, 因此, 我国对燃煤烟气中汞的控制迫在眉睫。

[0003] 湿法脱硫系统是目前控制 SO_2 较为有效的办法, 但其存在占地面积大和二次废水处理等缺点。对 NO_x 的控制则主要利用选择性催化还原(SCR)脱硝系统, 其布置于省煤器后。在催化剂的作用下 NH_3 和 NO_x 进行还原反应, NO_x 被还原为 N_2 和水。SCR 具有脱硝效率高的优点, 但同时存在运行费用高、氨泄漏、催化剂中毒和产生固体废弃物等缺点。燃煤烟气中汞的存在形态主要有三种: 单质态汞(Hg^0)、氧化态汞(Hg^{2+})和颗粒态汞(Hg^p)。国外目前较成熟的脱汞技术是活性炭注入技术(ACI), 但由于活性炭价格偏高, 大大增加了运行费用, 且废弃的活性炭需进一步处置。现有污染物控制设备协同脱汞技术是目前较为可行的办法, 如湿法脱硫系统对氧化态汞具有较好的脱除效果, 电除尘器或布袋除尘器对颗粒态汞具有很高的捕集率, 但上述两种设备对单质汞几乎没有脱除效果。

[0004] 由于 NO 和 Hg^0 在水溶液中几乎不溶解, 且为气态。因此, 难于被湿法脱硫系统和除尘设备去除。而燃煤烟气中 NO 约为 NO_x 的 90-95%, Hg^0 约为总汞的 30-80%, 如何将 NO 和 Hg^0 转化为 NO_2 和 Hg^{2+} 而后在脱硫系统中被吸收, 是实现二者与 SO_2 同时脱除的关键。

发明内容

[0005] 本发明提供一种半干法烟气脱硫脱硝脱汞的方法, 该方法利用复合氧化剂首先对烟气中的 NO 和 Hg^0 进行氧化, 然后实现 SO_2 、 NO 和 Hg^0 同时脱除, 实现脱硫脱硝脱汞一体化, 不仅大大提高了脱除率, 而且大大降低了成本, 具有较高的经济和环境效益。

[0006] 本发明所采取的技术方案是:

一种半干法烟气脱硫脱硝脱汞的方法, 其包括:

(1) 将复合氧化剂从循环流化床底部喷入, 对 NO 和 Hg^0 进行氧化; 所述复合氧化剂为包括过氧化氢、添加剂和稳定剂的水溶液; 所述添加剂为过硼酸钠、过硫酸钠、焦硫酸钾中的一种或多种, 所述稳定剂为盐酸、硫酸和高氯酸中的一种。

[0007] (2) 用钙基吸收剂对氧化产物和 SO_2 进行吸收并脱除。

[0008] 优选的, 复合氧化剂中主氧化剂的浓度为 3-5 mol/L, 添加剂的浓度为 0.1-2 mol/L, 稳定剂的浓度为 0.0001-0.005 mol/L;

复合氧化剂的 pH 值为 0.5-2;

循环流化床内的温度为 60-120℃；

烟气的流速为 1-5 L/min；

复合氧化剂的喷入速度为 0.5-2.0 ml/min。

[0009] 本复合氧化剂制备过程为：量取 3-5 mol 过氧化氢、0.1-2 mol 添加剂和 0.0001-0.005 mol 稳定剂，将添加剂和稳定剂加入过氧化氢水溶液中，震荡摇匀，然后用水稀释至 1L。该复合氧化剂具有较强的稳定性，在 24-48h 的避光条件下，能维持较高的氧化能力，放置后的复合氧化剂对 NO 和 Hg^0 的去除效率可以达到 88% 和 85%。

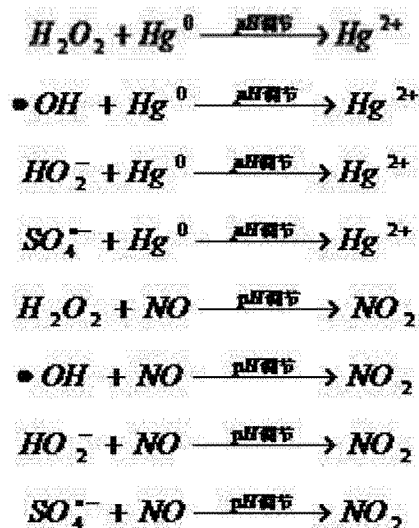
[0010] 本发明的工艺过程为：将复合氧化剂从循环流化床底部喷入，使其与烟气充分混合，并对 NO 和 Hg^0 进行氧化，随后部分氧化剂受热蒸发，以液相和气相两种方式与气态污染物发生反应，然后用钙基吸收剂对氧化产物和 SO_2 进行吸收固定。

[0011] 本发明适用于多种类型锅炉，并能对多种烟气污染物实现同时脱除，因此该发明具有良好的环境效益和经济效益，具有广阔的应用前景。

[0012] 过氧化氢、羟基自由基、过硫酸根、过硼酸根是该复合氧化剂的核心氧化物，其主要和烟气中的 NO、 Hg^0 进行氧化反应。过硫酸根则可与过氧化氢生成硫酸根自由基，过硼酸根与 H_2O 在反应过程中发生链式反应，产物为过氧化氢，而过氧化氢的生成又可促进羟基自由基的产生，而稳定剂无机酸的加入可减缓过氧化氢的快速分解，并促进链式反应的发生。

[0013] 本发明的作用机理是利用复合氧化剂将烟气中的 Hg^0 氧化成二价汞，将 NO 氧化成 NO_2 ，其氧化产物和 SO_2 被钙基吸收剂吸收。

[0014] 具体作用机理如下：



采用本发明的复合氧化剂对烟气进行脱硫脱汞脱硝处理，处理效果如表 1 所示：

表 1 脱硫脱汞脱硝效果

项目	处理前	处理后	脱除效率
Hg^0 浓度	$\mu g / m^3$	$\mu g / m^3$	90.8%
NO 浓度	500ppm	42ppm	91.6%
SO_2 浓度	2000ppm	0ppm	100%

烟气的停留时间在 3-4 秒之间，吸收完全后吸收液的 pH 值为 8-10。

[0015] 本发明的方法能快速将污染物氧化，具有较高的脱除效率，脱硫效率可达到 100%，脱硝和脱汞效率可达 90% 以上。

[0016] 采用上述技术方案所产生的有益效果在于：

1、本发明方法独特，利用复合氧化剂首先对烟气中的NO和Hg⁰进行氧化，然后实现SO₂、NO和Hg⁰同时脱除，从而实现脱硫脱硝脱汞一体化，大大降低了成本和提高了脱除率。从而解决了长期以来存在的人们一直想解决而又一直未能解决的难题。具有较高的经济和环境效益。

[0017] 2、由于能快速将污染物氧化，故具有较高的脱除效率。只要操作适当，脱硫效率可以达到100%，脱硝和脱汞效率可以达90%以上。

具体实施方式

[0018] 实施例1

配置复合氧化剂：量取3 mol过氧化氢、1 mol过硼酸钠、0.5 mol焦硫酸钾和0.0001 mol盐酸，将添加剂和稳定剂加入过氧化氢水溶液中，震荡摇匀，然后用水稀释至1L。

[0019] 将上述复合氧化剂从循环流化床底部喷入，对NO和Hg⁰进行氧化，然后用钙基吸收剂对氧化产物和SO₂进行吸收固定，反应条件见表2。

[0020] 表2 循环流化床反应条件

条件	范围
反应温度	120℃
氧化剂进样速度	0.5ml/min
烟气进气速度	3L/min
复合氧化剂 pH 值	0.5-2

按上述条件对烟气进行脱硫脱汞脱硝处理，检测得到：SO₂的脱除效率为100%，脱硝效率为91.7%，脱汞效率为90.8%以上。

[0021] 实施例2

配置复合氧化剂：量取5 mol过氧化氢、1mol过硼酸钠、0.5mol过硫酸钠、0.5mol焦硫酸钾和0.005 mol硫酸，将添加剂和稳定剂加入过氧化氢水溶液中，震荡摇匀，然后用水稀释至1L。

[0022] 将上述复合氧化剂从循环流化床底部喷入，对NO和Hg⁰进行氧化，然后用钙基吸收剂对氧化产物和SO₂进行吸收固定，反应条件见表3。

[0023] 表3 循环流化床反应条件

条件	范围
反应温度	90℃
氧化剂进样速度	1.0ml/min
烟气进气速度	4L/min
复合氧化剂 pH 值	0.5-2

按上述条件对烟气进行脱硫脱汞脱硝处理，检测得到：SO₂的脱除效率为100%，脱硝效率为93.0%，脱汞效率为91.2%以上。

[0024] 实施例3

配置复合氧化剂：量取4 mol过氧化氢、0.5mol过硫酸钠、0.5mol焦硫酸钾和0.001 mol高氯酸，将添加剂和稳定剂加入过氧化氢水溶液中，震荡摇匀，然后用水稀释至1L。

[0025] 将上述复合氧化剂从循环流化床底部喷入，对NO和Hg⁰进行氧化，然后用钙基吸收剂对氧化产物和SO₂进行吸收固定，反应条件见表4。

[0026] 表4 循环流化床反应条件

条件	范围
反应温度	100℃
氧化剂进样速度	1.5ml/min
烟气进气速度	5L/min
复合氧化剂 pH 值	0.5-2

按上述条件对烟气进行脱硫脱汞脱硝处理,检测得到 :SO₂ 的脱除效率为 100%,脱硝效率为 92.3%,脱汞效率为 90.6% 以上。

[0027] 实施例 4

配置复合氧化剂:量取 3.5mol 过氧化氢、0.5 mol 焦硫酸钾和 0.003 mol 硫酸,将添加剂和稳定剂加入过氧化氢水溶液中,震荡摇匀,然后用水稀释至 1L。

[0028] 将上述复合氧化剂从循环流化床底部喷入,对 NO 和 Hg⁰ 进行氧化,然后用钙基吸收剂对氧化产物和 SO₂ 进行吸收固定,反应条件见表 5。

[0029] 表 5 循环流化床反应条件

条件	范围
反应温度	80℃
氧化剂进样速度	2.0ml/min
烟气进气速度	1L/min
复合氧化剂 pH 值	0.5-2

按上述条件对烟气进行脱硫脱汞脱硝处理,检测得到 :SO₂ 的脱除效率为 100%,脱硝效率为 92.8%,脱汞效率为 91.1% 以上。

[0030] 实施例 5

配置复合氧化剂:量取 4.5mol 过氧化氢、0.1 mol 过硫酸钠和 0.004mol 盐酸,将添加剂和稳定剂加入过氧化氢水溶液中,震荡摇匀,然后用水稀释至 1L。

[0031] 将上述复合氧化剂从循环流化床底部喷入,对 NO 和 Hg⁰ 进行氧化,然后用钙基吸收剂对氧化产物和 SO₂ 进行吸收固定,反应条件见表 6。

[0032] 表 6 循环流化床反应条件

条件	范围
反应温度	60℃
氧化剂进样速度	0.9ml/min
烟气进气速度	2L/min
复合氧化剂 pH 值	0.5-2

按上述条件对烟气进行脱硫脱汞脱硝处理,检测得到 :SO₂ 的脱除效率为 100%,脱硝效率为 91.4%,脱汞效率为 91.3% 以上。