



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101590362 B

(45) 授权公告日 2012. 06. 27

(21) 申请号 200910099582. 2

CN 101310836 A, 2008. 11. 26,

(22) 申请日 2009. 06. 12

审查员 刘天佐

(73) 专利权人 浙江天蓝环保技术股份有限公司

地址 311202 浙江省杭州市萧山区北干街道
兴议村

(72) 发明人 刘越 吴忠标 王岳军 莫建松
王海强

(74) 专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限
公司 33224

代理人 胡红娟

(51) Int. Cl.

B01D 53/64 (2006. 01)

B01D 53/80 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 7452521 B2, 2008. 11. 18,

CN 101337153 A, 2009. 01. 07,

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种具有同时氧化和固定作用的烟气汞吸收
液

(57) 摘要

本发明公开了一种具有氧化和固定作用的燃煤烟气汞吸收液，由钙基脱硫浆液、Fenton 试剂和可溶性硫代硫酸盐组成。Fenton 试剂作为氧化剂，氧化零态汞，硫代硫酸盐作为稳定剂，沉淀稳定吸收下来的汞。沉淀下来的汞和生成的石膏一起沉淀而进入固相，部分被吸收的二氧化硫也被吸收进入液相在多余氧化剂的作用下氧化为石膏，吸收液通过沉淀等固液分离方式，使石膏从液相分离，同时汞也被分离并去除。本发明的汞吸收液能够用于烟气净化，同时具有汞氧化吸收及液相稳定能力。

1. 一种具有氧化和固定作用的燃煤烟气汞吸收液,其特征在于:由钙基脱硫浆液、Fenton 试剂和可溶性硫代硫酸盐组成;所述的燃煤烟气汞吸收液的 pH 值为 0.1 ~ 5,温度为 0 ~ 60℃;所述的钙基脱硫浆液的质量百分浓度为 1 ~ 20%;所述的 Fenton 试剂的加入量以 H₂O₂ 计为 0.05 ~ 0.5mol/L 钙基脱硫浆液;所述的可溶性硫代硫酸盐的加入量为 0.5 ~ 5mol/L 钙基脱硫浆液。

2. 如权利要求 1 所述的燃煤烟气汞吸收液,其特征在于:所述的钙基脱硫浆液为石灰浆液或石灰石浆液或氢氧化钙浆液、碳酸钙浆液、氧化钙浆液、亚硫酸钙浆液中的一种或几种。

3. 如权利要求 1 所述的燃煤烟气汞吸收液,其特征在于:所述的 Fenton 试剂中的铁离子来源于可溶性铁盐,其中 Fe³⁺ 与 H₂O₂ 的摩尔比为 0.1 ~ 2。

4. 如权利要求 3 所述的燃煤烟气汞吸收液,其特征在于:所述的 Fenton 试剂中 Fe³⁺ 与 H₂O₂ 的摩尔比为 0.5 ~ 1。

5. 如权利要求 3 所述的燃煤烟气汞吸收液,其特征在于:所述的可溶性铁盐为硝酸铁或硫酸铁。

6. 如权利要求 1 所述的燃煤烟气汞吸收液,其特征在于:所述的 Fenton 试剂的加入量以 H₂O₂ 计为 0.08 ~ 0.3mol/L 钙基脱硫浆液;所述的可溶性硫代硫酸盐的加入量为 0.8 ~ 3mol/L 钙基脱硫浆液。

7. 如权利要求 1 所述的燃煤烟气汞吸收液,其特征在于:燃煤烟气汞吸收液的 pH 值为 1 ~ 3.5,温度为 25 ~ 45℃。

一种具有同时氧化和固定作用的烟气汞吸收液

技术领域

[0001] 本发明涉及大气污染控制技术领域,具体是一种具有氧化吸收及无害化处理的汞吸收液。

背景技术

[0002] 汞是一种三致“致癌,致畸形,致突变物质”,且能在人体内累积,对人体的神经造成损害。在 2000 年 8 月,加拿大国家研究委员会 (NRC) 经过详细的调查研究认为美国环境保护局 (EPA) 提出的 0.1ug/Kg. d 是胎儿或则是婴幼儿不会造成神经性伤害的最低暴露值。经研究表明,煤的燃烧是汞污染的来源。我国煤炭资源丰富且廉价,是世界上最大的煤炭生产和消耗国,预计在今后 50 年内,我国以煤炭为主的能源结构不会发生显著变化。且我国的煤炭中汞含量比其他国家较高,存在较为严重的汞污染问题。

[0003] 汞在燃煤烟气中主要是以元素汞的存在,目前国外汞控制基本上采用活性炭喷射技术,但运行成本较高,废弃的活性炭也存在二次污染,对飞灰品质产生一定的影响,由于含有较高的汞,其不能再作为混凝土的添加剂加以使用,同时 ACI 脱汞效率受烟气成分影响较大。

[0004] 此外一些研究者还开发了利用现有湿法脱硫装置进行联合脱硫脱汞的相关研究,但其只能去除氧化态的汞,对零价汞基本没有去除效果。需要开发相应的汞氧化技术,主要有 SCR 催化氧化,卤素氧化法,臭氧氧化法,光催化氧化法及等离子体电晕氧化法等,此外也有用卤素,氯酸盐,臭氧等作为氧化剂,将零价汞气相或者液相氧化为二价汞从而使其被吸收进入脱硫浆液,但是却不能解决浆液中汞的还原问题。

[0005] 我国的烟气脱硫主要采用钙基湿法脱硫系统,利用现有脱硫装置可以有效的去除氧化态的汞。虽然湿法脱汞能利用现有的湿法脱硫装置,运行成本较低,但研究表明烟气进入液相中的汞容易被亚硫酸根、亚硫酸氢根和金属等还原性物质反应被还原重新进入气相,使总汞的去除效率低于 50%。卤素的引入将使脱硫设备容易腐蚀,造成一系列问题。目前开发的汞稳定剂主要是硫化物和一些有机多硫化物,以及常用的 EDTA 等络合剂。硫化物加入吸收液后能放出硫化氢,造成巨大的恶臭,引起二次污染,同时难以采用合适的方式注入吸收剂中。EDTA 等络合剂价格高,经济效益不佳。

[0006] 公开号为 CN101310836 的发明专利申请公开了一种喷射鼓泡法协同脱硫、脱硝及脱汞的吸收液,由石灰石浆液和氧化剂组成。但是其采用直接注入的方式,吸收下来的汞还是游离在吸收液中,汞的还原没有被有效抑制,同时氧化剂的耗量也比较大。公开号为 CN1962034 的发明专利申请专利公开了一种采用含氯氧化物氧化吸收脱汞的方法,但是氯离子的加入会增加吸收液对装置的腐蚀,同时汞虽然部分络合在吸收液中,但是还原抑制效果不理想,总汞去除效率不高。公开号为 CN101157003 的发明专利申请公开了一种利用氨法脱硫系统进行气相氧化和液相吸收的联合脱硫脱汞工艺及系统,采用氯气作为氧化剂将增加对设备的抗腐蚀要求,同时液相汞的固定没有同吸收塔结合,不利于汞在吸收过程中的固定,还原的现象还是没有解决。公开号为 CN101310834 的发明专利申请公开了基于

石灰石—石膏法的多级联合脱硫脱汞脱硝工艺,汞在二级反应器中被氧化吸收下来后并未实现固定,以离子状态存在浆液中,造成二次污染和再释放问题。

[0007] 基于上述分析,在现有钙基脱硫剂的基础上进行改进,开发一种具有同时氧化和固定功能的汞吸收液,实现汞的氧化吸收和液相固定,减少液相汞还原造成的二次污染问题,是提高汞去除率的一条经济而有效途径。

发明内容

[0008] 本发明提供一种能够用于烟气净化,具有同时对汞氧化吸收及液相稳定能力的汞吸收液。

[0009] 一种具有氧化和固定作用的燃煤烟气汞吸收液,由钙基脱硫浆液、Fenton 试剂和可溶性硫代硫酸盐组成。

[0010] 所述的钙基脱硫浆液为吸收液中的主要的吸收剂,最常用的为石灰浆液或石灰石浆液,或是氢氧化钙、碳酸钙、氧化钙、亚硫酸钙浆液中的一种或几种,钙基脱硫浆液的质量百分含量为 1 ~ 20%。

[0011] 吸收液中添加 Fenton 试剂 ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) 作为强氧化剂, $\text{Fe}^{3+} : \text{H}_2\text{O}_2 = 0.1 \sim 2 \text{ (mol/mol)}$, 优选为 $0.5 \sim 1$; Fenton 试剂的加入量以 H_2O_2 计为 $0.05 \sim 0.5 \text{ mol/L}$ 钙基脱硫浆液, 优选为 $0.08 \sim 0.3 \text{ mol/L}$ 钙基脱硫浆液, 溶液中的铁离子主要是来源于硝酸铁、氯化铁、硫酸铁等可溶性铁盐; 优选为硫酸铁和硝酸铁。

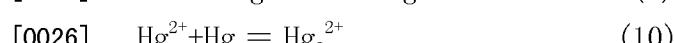
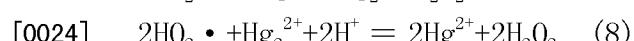
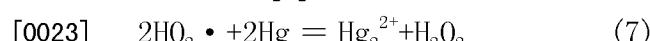
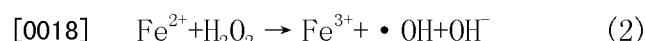
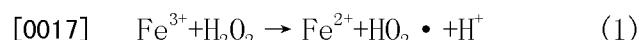
[0012] 吸收液中加可溶性硫代硫酸盐作为汞稳定剂,如硫代硫酸钠、硫代硫酸钾、硫代硫酸铵、硫代硫酸钙、硫代硫酸金钠及其它可溶性硫代硫酸盐,其加入量为 $0.5 \sim 5 \text{ mol/L}$ 钙基脱硫浆液, 优选为 $0.8 \sim 3 \text{ mol/L}$ 钙基脱硫浆液。

[0013] 吸收液的 pH 控制在 $0.1 \sim 5$, 优选为 $1 \sim 3.5$, 吸收液的温度在 $0 \sim 60^\circ\text{C}$, 优选 $25 \sim 45^\circ\text{C}$ 。

[0014] 本方法的反应原理可分为液相氧化和液相稳定两个阶段,具体反应原理如下方式进行:

1. 氧化部分

[0016] 采用 Fenton 试剂作为氧化剂, Fenton 试剂反应后的主要产物为水,因此不会引入其他腐蚀性离子,对系统设备的腐蚀性要求较小,烟气中的零价汞与液相中的氧化剂,其化学反应的方程式如下:

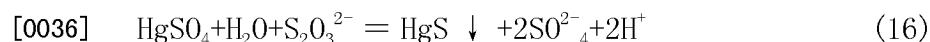
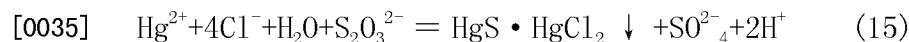
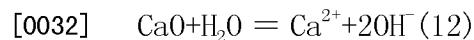
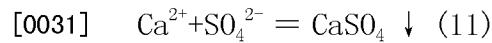


[0027] 在上述的氧化过程中,溶液的 pH 值最优为 1 ~ 3.5 之间,过高的 pH 值将不利于自由基的存在,Fenton 试剂自我分解增强,不利于氧化剂的有效利用,降低 pH 值,有利于提高吸收液对汞的氧化性能,经过自由基反应,汞被氧化进入液相。

[0028] 2. 液相稳定过程

[0029] 生成的氧化态汞与硫代硫酸根反应,生成沉淀,并与同时生成的石膏结合,形成大颗粒悬浮物而沉淀。。

[0030] 液相化学反应主要包括 :



[0038] 汞经过氧化后以二价汞和亚汞的形式进入液相,在硫代硫酸根的作用下,生成硫化汞和硫化亚汞等稳定悬浮物,同时生成的硫酸根与钙离子反应生成石膏,形成大颗粒悬浮物而沉淀,硫化汞和硫化亚汞被包裹或者附在石膏里面,迅速沉淀而去除。生成的石膏,通过固液分离方式从吸收液中去除。汞的迅速稳定化,抑制了其与亚硫酸根及其他还原性过渡金属被还原的过程,抑制了汞还原过程,增加了汞的吸收效果并实现了无害化的处理。

[0039] 本发明的汞吸收液用于烟气净化,不仅可以脱除烟气中的二氧化硫,同时可以对烟气中的汞进行氧化吸收,并且将氧化态的汞稳定沉淀,包裹或附在脱硫石膏中除去,汞脱除率高。

具体实施方式

[0040] 实施例 1 :Fenton 试剂氧化结合石灰浆液 + 硫代硫酸钠吸收脱汞

[0041] 本实施例所使用的脱汞吸收液包括质量浓度为 4% 的石灰浆液,在石灰浆液中加入 Fenton 试剂和硫代硫酸钠, Fe^{3+} 来自于氯化铁, $\text{Fe}^{3+} : \text{H}_2\text{O}_2 = 0.5$, 吸收液 pH 值为 3.5, Fenton 试剂的加入量以 H_2O_2 计为 0.09mol/L, 硫代硫酸钠的加入量为 0.8mol/L; 在模拟条件下, 进口汞浓度为 60 $\mu\text{g}/\text{L}$, 二氧化硫浓度为 500ppm, 通过鼓泡瓶吸收的方式, 气量为 2L/min, 吸收液高度 14cm, 吸收液体积 300ml 二氧化硫的去除率大于 25%, 汞的去除效率达到 50%。

[0042] 实施例 2 :Fenton 试剂氧化结合石灰石浆液 + 硫代硫酸钙吸收脱汞

[0043] 本实施例所使用的脱汞吸收液包括质量浓度为 4% 的石灰石浆液,在石灰石浆液中加入 Fenton 试剂和硫代硫酸钠, Fe^{3+} 来自于氯化铁, $\text{Fe}^{3+} : \text{H}_2\text{O}_2 = 0.6$, 吸收液的 pH 值为 1.5, Fenton 试剂的加入量以 H_2O_2 计为 0.07mol/L, 硫代硫酸钠加入量为 0.6mol/L; 在模拟条件下, 进口汞浓度为 60 $\mu\text{g}/\text{L}$, 通过鼓泡瓶吸收的方式, 气量为 2L/min, 吸收液高度 14cm, 吸收液体积 300ml, 吸收液温度 30℃; 二氧化硫的去除率大于 20%, 汞的去除效率达到 60%。

[0044] 实施例 3 :Fenton 试剂氧化结合氧化钙 + 硫代硫酸钾吸收脱汞

[0045] 本实施例所使用的脱汞吸收液包括质量浓度为 3% 的氧化钙（进入溶液后以氢氧化钙计）浆液，在浆液中加入 Fenton 试剂和硫代硫酸钾， Fe^{3+} 来自于硝酸铁， $\text{Fe}^{3+} : \text{H}_2\text{O}_2 = 0.7$ ，吸收液的 pH 值为 1.5，Fenton 试剂的加入量以 H_2O_2 计为 0.15mol/L，硫代硫酸钾的加入量为 0.9mol/L；在模拟条件下，进口汞浓度为 60 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，二氧化硫浓度为 500ppm，通过鼓泡瓶吸收的方式，气量为 2L/min，吸收液高度 14cm，吸收液体积 300ml，吸收液温度 45°C；二氧化硫的去除率大于 35%，汞的去除效率达到 75%。

[0046] 实施例 4：Fenton 试剂氧化结合亚硫酸钙 + 硫代硫酸铵吸收脱汞

[0047] 本实施例所使用的脱汞吸收液包括质量浓度为 8% 的亚硫酸钙浆液，在浆液中加入 Fenton 试剂和硫代硫酸铵， Fe^{3+} 来自于硝酸铁， $\text{Fe}^{3+} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1$ ，吸收液的 pH 值为 2，Fenton 试剂的加入量以 H_2O_2 计为 0.12mol/L，硫代硫酸铵的加入量为 1.3mol/L；在模拟条件下，进口汞浓度为 60 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，二氧化硫浓度为 500ppm，通过鼓泡瓶吸收的方式，气量为 2L/min，吸收液高度 14cm，吸收液体积 300ml，吸收液稳定 40°C；二氧化硫的去除率大于 33%，汞的去除效率达到 80%。

[0048] 实施例 5：Fenton 试剂氧化结合氢氧化钙 + 硫代硫酸金钠吸收脱汞

[0049] 本实施例所使用的脱汞吸收液包括质量浓度为 8% 的氢氧化钙浆液，在浆液中加入 Fenton 试剂和硫代硫酸铵， Fe^{3+} 来自于硫酸铁， $\text{Fe}^{3+} : \text{H}_2\text{O}_2 = 0.7$ ，吸收液的 pH 值为 3，Fenton 试剂的加入量以 H_2O_2 计为 0.1mol/L，硫代硫酸铵的加入量为 0.3mol/L；在模拟条件下，进口汞浓度为 60 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，二氧化硫浓度为 500ppm，通过鼓泡瓶吸收的方式，气量为 2L/min，吸收液高度 14cm，体积 300ml，吸收液温度 35°C；二氧化硫的去除率大于 35%，汞的去除效率达到 85%。