

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103301731 B

(45) 授权公告日 2015.07.08

---

(21) 申请号 201310230019.0

(22) 申请日 2013.06.09

(73) 专利权人 华北电力大学(保定)

地址 071000 河北省保定市永华北大街 619  
号华北电力大学

(72) 发明人 赵毅 郝润龙 王涵 薛方明  
郝思琪 郭青

(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 53/64(2006.01)

B01D 53/60(2006.01)

审查员 郑丽丽

权利要求书1页 说明书4页

---

(54) 发明名称

一种同时脱除烟气中二氧化硫、氮氧化物和  
元素态汞的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种同时脱除烟气中二氧化硫、氮氧化物和元素态汞的方法，属于烟气净化技术领域。其包括下述步骤：(1)吸收剂母液制备：制得含有硝酸镍、高碘酸钾和添加剂的水溶液，得到吸收剂母液；(2)脱除反应：将吸收剂母液加水稀释2-10倍得到吸收剂，将吸收剂加入喷射鼓泡反应器内，将烟气通过喷射鼓泡反应器进行反应；(3)后处理。本发明利用复合吸收剂同时对烟气中的二氧化硫、氮氧化物和元素态汞进行脱除，脱除效率高，产物易处理，避免了烟气造成的二次污染；设备简单，投资和运行费用低，大大降低了烟气处理的成本，具有良好的应用前景。

B

CN 103301731

1. 一种同时脱除烟气中二氧化硫、氮氧化物和元素态汞的方法,其特征在于包括下述步骤:

(1) 吸收剂母液制备:在反应容器中按比例加入  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{KIO}_4$  和添加剂,加水混匀并加热至沸腾,冷却后过滤即得吸收剂母液,制成的吸收剂母液用氢氧化钾溶液或稀硫酸溶液将 pH 值调节为 7 ~ 11;吸收剂母液中  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  的浓度为 0.01 ~ 0.20mol/L,  $\text{KIO}_4$  的浓度为 0.01 ~ 0.20mol/L, 添加剂的浓度为 0.001 ~ 0.050mol/L;所述添加剂为碳酸氢钾、硫酸钾或过碳酸钾中的一种;

(2) 脱除反应:将吸收剂母液加水稀释 2 ~ 10 倍得到吸收剂,将吸收剂加入喷射鼓泡反应器内,将烟气通过喷射鼓泡反应器进行反应;

(3) 后处理:喷射鼓泡反应器内的溶液中加入硫化物,过滤除去离子态汞;然后加入氨水除去硫酸根离子和硝酸根离子。

2. 根据权利要求 1 所述的一种同时脱除烟气中二氧化硫、氮氧化物和元素态汞的方法,其特征在于所述步骤(2)中的反应温度为 30 ~ 80℃。

3. 根据权利要求 1 所述的一种同时脱除烟气中二氧化硫、氮氧化物和元素态汞的方法,其特征在于所述步骤(2)中的气液接触时间大于 0.35 秒。

# 一种同时脱除烟气中二氧化硫、氮氧化物和元素态汞的方法

## 技术领域

[0001] 本发明涉及烟气净化技术领域。

## 背景技术

[0002] 二氧化硫、氮氧化物和元素态汞均为当前广泛关注的大气污染物，其中元素态汞具有高挥发性、剧毒性、积累性、持久性。我国 2012 年 1 月实施的《火电厂大气污染物排放标准》中将二氧化硫、氮氧化物和元素态汞的排放限值规定为： $100 \text{ mg/m}^3$ ,  $100 \text{ mg/m}^3$  和  $0.03 \text{ mg/m}^3$ 。如果利用单一污染物处理设备进行脱除存在成本高、系统复杂和占地面积大等不足。因此，加强多污染物同时控制技术的研发，探索合理的多污染物同时控制途径，这对解决我国燃煤电厂及工业锅炉二氧化硫、氮氧化物和元素态汞排放控制具有深远的意义。

[0003] 烟气中二氧化硫为气态形式，在我国燃煤电站主要通过湿法脱硫设备脱除。氮氧化物主要成分为 NO 和  $\text{NO}_2$ ，目前电厂主要通过选择性催化还原装置脱除。烟气中汞的存在形式主要包括氧化态汞( $\text{Hg}^{2+}$ )、颗粒态汞( $\text{Hg}^\text{p}$ )和元素态汞( $\text{Hg}^0$ )。其中  $\text{Hg}^{2+}$  易溶于水，可在现有湿法脱硫装置(WFGD)中被脱除 80%–90%； $\text{Hg}^\text{p}$  吸附在飞灰和粉尘上，可通过除尘设备(静电除尘器 ESP 或过滤式除尘器 FF)脱除； $\text{Hg}^0$  具有较高的蒸气压，且难溶于水，除尘设备和湿式脱硫设备很难将其直接捕获，几乎全部随烟气排放到大气中。此外，我国燃煤的主要煤种是褐煤，而在褐煤燃烧产生的烟气中，汞的存在形式以  $\text{Hg}^0$  为主，因此烟气脱汞的重点和难点在于对  $\text{Hg}^0$  的脱除。

## 发明内容

[0004] 本发明提供一种同时脱除烟气中二氧化硫、氮氧化物和元素态汞的方法，利用复合吸收剂同时对烟气中的二氧化硫、氮氧化物和元素态汞进行脱除，脱除效率高，产物易处理，避免了烟气造成的二次污染；设备简单，投资和运行费用低，大大降低了烟气处理的成本，具有良好的应用前景。

[0005] 本发明所采取的技术方案是：

[0006] 一种同时脱除烟气中二氧化硫、氮氧化物和元素态汞的方法，包括下述步骤：

[0007] (1) 吸收剂母液制备：制得含有硝酸镍、高碘酸钾和添加剂的水溶液，得到吸收剂母液，吸收剂母液中  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  的浓度为  $0.01\text{--}0.20 \text{ mol/L}$ ,  $\text{KIO}_4$  的浓度为  $0.01\text{--}0.20 \text{ mol/L}$ , 添加剂的浓度为  $0.001\text{--}0.050 \text{ mol/L}$ ；所述添加剂为碳酸氢钾、硫酸钾或过碳酸钾中的一种；

[0008] (2) 脱除反应：将吸收剂母液加水稀释 2–10 倍得到吸收剂，将吸收剂加入喷射鼓泡反应器内，将烟气通过喷射鼓泡反应器进行反应；

[0009] (3) 后处理：喷射鼓泡反应器内的溶液中加入硫化物，过滤除去离子态汞；然后加入氨水除去硫酸根离子和硝酸根离子。

[0010] 其中，步骤(1)中吸收剂母液按下述方法制备：在反应容器中按比例加入  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{KIO}_4$  和添加剂，加水混匀并加热至沸腾，冷却后过滤即得吸收剂母液。

- [0011] 吸收剂母液用氢氧化钾溶液或稀硫酸溶液将 pH 值调节为 7-11。
- [0012] 步骤(2) 中的反应温度为 30-80℃。
- [0013] 步骤(2) 中的气液接触时间大于 0.35 秒。
- [0014] 本发明的吸收剂采用硝酸镍和高碘酸钾配置, 在加热过程中, 发生下述反应:
- [0015]  $7Ni(NO_3)_2 + 16H_5IO_6 \rightarrow 7[Ni(H_3IO_6)_2(OH)_2]^{2-} + I_2 + 14NO_3^- + 28H^+$
- [0016] 利用吸收液  $[Ni(H_3IO_6)_2(OH)_2]^{2-}$  双电子转移的强氧化性将烟气中二氧化硫、氮氧化物和元素态汞氧化, 生成硫酸根, 硝酸根和离子态汞。其中, 离子态汞通过加入硫化物生成沉淀, 然后过滤去除; 硫酸根离子和硝酸根离子通过氨水反应吸收, 其吸收产物可以制得化肥, 实现资源化利用。
- [0017] 其作用机理如下:
- [0018] (1) 吸收剂中  $[Ni(H_3IO_6)_2(OH)_2]^{2-}$  双电子转移:
- $$[Ni(H_3IO_6)_2(OH)_2]^{2-} + OH^- \rightleftharpoons [Ni(H_3IO_6)(H_2IO_6)(OH)_2]^{3-} + H_2O$$
- [0019] (2) 离子态汞的脱除(以硫化钠溶液吸收离子态汞为例)
- [0020]  $Hg(g) \rightarrow Hg(l)$
- [0021]  $[Ni(H_3IO_6)_2(OH)_2]^{2-} + Hg(l) \rightarrow [Ni(H_3IO_6)(H_2IO_6)(OH)_2]^{3-} + Hg^{2+}$
- $[Ni(H_3IO_6)(H_2IO_6)(OH)_2]^{3-} + Hg(l) \rightarrow [Ni(H_3IO_6)(H_2IO_6)(OH)_2]^{2-} + Hg^{2+}$
- [0022]  $Hg^{2+} + Na_2S \rightarrow HgS \downarrow + 2Na^+$
- [0023] (3) 二氧化硫的脱除
- [0024]  $[Ni(H_3IO_6)_2(OH)_2]^{2-} + SO_2 + 2H_2O \rightarrow [Ni(H_3IO_6)_2(OH)_2]^{1-} + H_2SO_4 + 2H^+$
- [0025]  $[Ni(H_3IO_6)(H_2IO_6)(OH)_2]^{3-} + SO_2 + 2H_2O \rightarrow [Ni(H_3IO_6)(H_2IO_6)(OH)_2]^{2-} + H_2SO_4 + 2H^+$
- [0026]  $SO_4^{2-} + 2NH_4^+ \rightarrow (NH_4)_2SO_4$
- [0027] (4) 氮氧化物的脱除
- [0028]  $4[Ni(H_3IO_6)_2(OH)_2]^{2-} + 2NO + 4H_2O \rightarrow 4[Ni(H_3IO_6)_2(OH)_2]^{1-} + 2HNO_3 + 6H^+$
- [0029]  $4[Ni(H_3IO_6)(H_2IO_6)(OH)_2]^{3-} + 2NO + 4H_2O \rightarrow 4[Ni(H_3IO_6)(H_2IO_6)(OH)_2]^{2-} + 2HNO_3 + 6H^+$
- $NO_3^- + NH_4^+ \rightarrow NH_4NO_3$
- [0030] 本发明针对燃煤烟气中二氧化硫、氮氧化物和元素态汞难以脱除的关键问题, 提出一种烟气净化技术, 该技术将喷射鼓泡反应器内加入一定量吸收剂, 将气体通过喷射鼓泡反应器进行脱除。
- [0031] 通过实验表明, 当  $SO_2$  浓度为 500-2500 mg/m<sup>3</sup>, NO 浓度为 200-1000 mg/m<sup>3</sup> 和  $Hg^0$  浓度为 20-200 μg/m<sup>3</sup> 时, 反应温度为 30-80℃, 气液接触时间达到 0.35 秒以上时,  $SO_2$ 、NO 和  $Hg^0$  的脱除效率可分别达到 98%、75%、86%, 吸收剂利用率达到 98% 以上。
- [0032] 采用上述技术方案所产生的有益效果在于:
- [0033] 1. 本发明利用复合吸收剂同时对烟气中的二氧化硫、氮氧化物和元素态汞进行脱

除,设备简单,投资和运行费用低,大大降低了烟气处理的成本。

[0035] 2. 本发明的方法能够有效的脱除烟气中的有害成分,脱除效率高,产物易处理,避免了烟气造成的二次污染,不仅适合于大型锅炉,而且适用于中、小型锅炉和其它燃煤设备,具有良好的应用前景。

## 具体实施方式

[0036] 实施例 1

[0037] (1) 制备吸收剂母液 :使母液中  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{KIO}_4$  和碳酸氢钾的浓度分别为 0.01 mol/L、0.01 mol/L、0.001 mol/L, 加水混匀并加热至沸腾, 冷却后过滤, 用氢氧化钾或稀硫酸调节 pH 值为 9。

[0038] (2) 脱除反应 :将吸收剂母液加水稀释 2 倍得到吸收剂, 将吸收剂加入喷射鼓泡反应器内, 将烟气通过喷射鼓泡反应器进行反应, 反应温度为 50℃。

[0039] (3) 后处理 :喷射鼓泡反应器内的溶液中加入硫化物, 过滤除去离子态汞; 然后加入氨水除去硫酸根离子和硝酸根离子。

[0040] 本实施例中, 气液接触时间为 0.35 秒, 通过入口和出口烟气检测分析,  $\text{SO}_2$  脱除率为 98%, NO 脱除率为 71%,  $\text{Hg}^0$  脱除率为 78%。

[0041] 实施例 2

[0042] (1) 制备吸收剂母液 :使母液中  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{KIO}_4$  和过碳酸钾的浓度分别为 0.05 mol/L、0.05 mol/L、0.005 mol/L, 加水混匀并加热至沸腾, 冷却后过滤, 用氢氧化钾或稀硫酸调节 pH 值为 10。

[0043] (2) 脱除反应 :将吸收剂母液加水稀释 3 倍得到吸收剂, 将吸收剂加入喷射鼓泡反应器内, 将烟气通过喷射鼓泡反应器进行反应, 反应温度为 40℃。

[0044] (3) 后处理 :喷射鼓泡反应器内的溶液中加入硫化物, 过滤除去离子态汞; 然后加入氨水除去硫酸根离子和硝酸根离子。

[0045] 本实施例中, 气液接触时间为 0.36 秒, 通过入口和出口烟气检测分析,  $\text{SO}_2$  脱除率为 98%, NO 脱除率为 67%,  $\text{Hg}^0$  脱除率为 76%。

[0046] 实施例 3

[0047] (1) 制备吸收剂母液 :使母液中  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{KIO}_4$  和过碳酸钾的浓度分别为 0.10 mol/L、0.10 mol/L、0.010 mol/L, 加水混匀并加热至沸腾, 冷却后过滤, 用氢氧化钾或稀硫酸调节 pH 值为 7。

[0048] (2) 脱除反应 :将吸收剂母液加水稀释 5 倍得到吸收剂, 将吸收剂加入喷射鼓泡反应器内, 将烟气通过喷射鼓泡反应器进行反应, 反应温度为 50℃;

[0049] (3) 后处理 :喷射鼓泡反应器内的溶液中加入硫化物, 过滤除去离子态汞; 然后加入氨水除去硫酸根离子和硝酸根离子。

[0050] 本实施例中, 气液接触时间为 0.35 秒, 通过入口和出口烟气检测分析,  $\text{SO}_2$  脱除率为 98%, NO 脱除率为 73%,  $\text{Hg}^0$  脱除率为 83%。

[0051] 实施例 4

[0052] (1) 制备吸收剂母液 :使母液中  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{KIO}_4$  和硫酸钾的浓度分别为 0.12 mol/L、0.12 mol/L、0.020 mol/L, 加水混匀并加热至沸腾, 冷却后过滤, 用氢氧化钾或稀硫酸调

节 pH 值为 9。

[0053] (2) 脱除反应 : 将吸收剂母液加水稀释 5 倍得到吸收剂, 将吸收剂加入喷射鼓泡反应器内, 将烟气通过喷射鼓泡反应器进行反应, 反应温度为 30℃ ;

[0054] (3) 后处理 : 喷射鼓泡反应器内的溶液中加入硫化物, 过滤除去离子态汞; 然后加入氨水除去硫酸根离子和硝酸根离子。

[0055] 本实施例中, 气液接触时间为 0.37 秒, 通过入口和出口烟气检测分析, SO<sub>2</sub> 脱除率为 98%, NO 脱除率为 73% , Hg<sup>0</sup> 脱除率为 81%。

[0056] 实施例 5

[0057] (1) 制备吸收剂母液 : 使母液中 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、KIO<sub>4</sub> 和过碳酸钾的浓度分别为 0.15 mol/L、0.15 mol/L、0.030mol/L, 加水混匀并加热至沸腾, 冷却后过滤, 用氢氧化钾或稀硫酸调节 pH 值为 8。

[0058] (2) 脱除反应 : 将吸收剂母液加水稀释 8 倍得到吸收剂, 将吸收剂加入喷射鼓泡反应器内, 将烟气通过喷射鼓泡反应器进行反应, 反应温度为 80℃ ;

[0059] (3) 后处理 : 喷射鼓泡反应器内的溶液中加入硫化物, 过滤除去离子态汞; 然后加入氨水除去硫酸根离子和硝酸根离子。

[0060] 本实施例中, 气液接触时间为 0.36 秒, 通过入口和出口烟气检测分析, SO<sub>2</sub> 脱除率为 98%, NO 脱除率为 70% , Hg<sup>0</sup> 脱除率为 81%。

[0061] 实施例 6

[0062] (1) 制备吸收剂母液 : 使母液中 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、KIO<sub>4</sub> 和硫酸钾的浓度分别为 0.20 mol/L、0.20 mol/L、0.050 mol/L, 加水混匀并加热至沸腾, 冷却后过滤, 用氢氧化钾或稀硫酸调节 pH 值为 11。

[0063] (2) 脱除反应 : 将吸收剂母液加水稀释 10 倍得到吸收剂, 将吸收剂加入喷射鼓泡反应器内, 将烟气通过喷射鼓泡反应器进行反应, 反应温度为 60℃ ;

[0064] (3) 后处理 : 喷射鼓泡反应器内的溶液中加入硫化物, 过滤除去离子态汞; 然后加入氨水除去硫酸根离子和硝酸根离子。

[0065] 本实施例中, 气液接触时间为 0.35 秒, 通过入口和出口烟气检测分析, SO<sub>2</sub> 脱除率为 98%, NO 脱除率为 69% , Hg<sup>0</sup> 脱除率为 79%。