



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109158082 A

(43)申请公布日 2019.01.08

(21)申请号 201811113885.0

B01D 53/02(2006.01)

(22)申请日 2018.09.25

(71)申请人 华中科技大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区珞喻路
1037号

(72)发明人 刘晶 沈锋华 董昱辰 吴大卫
张振

(74)专利代理机构 华中科技大学专利中心
42201

代理人 梁鹏 曹葆青

(51)Int.Cl.

B01J 20/20(2006.01)

B01J 20/28(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

B01J 20/34(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种基于多孔炭在线活化的脱汞方法

(57)摘要

本发明属于烟气污染物控制相关技术领域，并公开了一种基于多孔炭在线活化的脱汞方法，包括：结合水热法和CO₂活化制备多孔炭；将多孔炭喷入烟道中与烟气混合；采用低温等离子体在烟气中处理多孔炭，使得所述烟气中的O₂和SO₂被等离子体活化变为高活性的自由基，并快速在所述多孔炭表面形成汞的吸附活性位，进而实现汞的高效脱除。通过本发明，能够利用烟气中的污染物组分在线活化多孔炭，并同步实现汞的高效脱除，方法简单可靠，无二次污染物产生，成本低廉，易于工业化应用。



1. 一种基于多孔炭在线活化的脱汞方法,其特征在于,该方法包括下列步骤:

(a) 多孔炭的制备步骤

选取生物质作为炭源,在180℃~200℃的温度下进行10小时~12小时的水热反应以获得炭化前驱体;接着,将该炭化前驱体在惰性气氛保护中置于500℃以上的温度下继续炭化0.5小时~2小时,由此获得原始炭;最后,在700℃以上的温度下使用CO₂对所述原始炭进行2小时~4小时的扩孔活化处理,直至获得多孔炭产物;

(b) 多孔炭与烟气的混合步骤

将步骤(a)所获得的多孔炭直接喷入作为脱汞对象的烟气中,并使得多孔炭与烟气充分接触混合;所述烟气中包含有体积比为1%~20%的O₂和体积比为100ppm~5000ppm的SO₂,并且经过充分接触混合后使得O₂和SO₂负载于所述多孔炭的表面上;

(c) 低温等离子体处置步骤

采用20kV~60kV工作电压的低温等离子体,在烟气中对表面已负载有O₂和SO₂的多孔炭执行1秒~300秒的在线活化处理,由此在实现多孔炭在线活化及汞的高效脱除一体化,同时对烟气中的SO₂也执行脱除。

2. 如权利要求1所述的一种基于多孔炭在线活化的脱汞方法,其特征在于,所述生物质优选为以下物质中的一种或组合:木质素、淀粉和蔗糖。

3. 如权利要求1或2所述的一种基于多孔炭在线活化的脱汞方法,其特征在于,在步骤(a)中,所述炭化前驱体在惰性气氛保护中优选置于500℃以上、进一步优选为600℃左右的设定温度下继续炭化0.5小时~2小时。

4. 如权利要求1-3任意一项所述的一种基于多孔炭在线活化的脱汞方法,其特征在于,在步骤(b)中,所述SO₂的体积比进一步优选为500ppm~3000ppm。

5. 如权利要求4所述的一种基于多孔炭在线活化的脱汞方法,其特征在于,在步骤(b)中,所述O₂的体积比进一步优选为4%~8%。

6. 如权利要求1-5任意一项所述的一种基于多孔炭在线活化的脱汞方法,其特征在于,在步骤(c)中,所述低温等离子体进一步优选采用30kV~40kV的工作电压。

7. 如权利要求6所述的一种基于多孔炭在线活化的脱汞方法,其特征在于,在步骤(c)中,所述在线活化处理的时间进一步优选为30秒~180秒。

一种基于多孔炭在线活化的脱汞方法

技术领域

[0001] 本发明属于烟气污染物控制相关技术领域,更具体地,涉及一种基于多孔炭在线活化的脱汞方法。

背景技术

[0002] 汞是一种有毒的重金属,其对人体和环境带来的危害尤为值得关注。目前,很多领域都会涉及到汞的排放,尤其是在燃煤电厂方面。具体而言,燃煤烟气中的汞包括单质汞(Hg^0),氧化态汞(Hg^{2+})和颗粒态汞(Hg^p)。其中 Hg^{2+} 易溶于水,可被现有的湿法脱硫装置高效脱除; Hg^p 可被现有的除尘装置脱除;但对于 Hg^0 而言,由于它挥发性高,水溶性低和化学惰性等原因,很难被现有的空气污染控制设备脱除。因此, Hg^0 的捕获是燃煤电厂汞排放控制最大挑战之一。

[0003] 目前的燃煤电厂汞排放控制技术主要包括氧化和吸附剂喷射等技术。具体来说,对于氧化技术而言,它的实质是将汞从烟气中转移到脱硫溶液或脱硫石膏中,并没有从根本上解决问题,很容易造成二次污染。目前最有前景的技术是吸附剂喷射法。现有技术中已经披露了一些典型的吸附剂喷射法脱汞方案。例如,CN201410302007.9公开了一种生物炭基脱汞吸附剂的制备装置及方法,其中采用花生壳等生物质进行热解形成炭材料,然后通过 KCl 、 KBr 等卤化钾溶液浸渍改性处理,最后进行水蒸气活化处理来改善吸附剂的比表面积及微孔结构。又如,CN201310138012.6公开了一种生物质炭基烟气脱汞吸附剂及其制备方法,其中采用坚果、桑树枝或核桃壳等生物质进行快速热解获得热解焦,然后进行蒸汽活化,最后采用 H_2O_2 、 ZnCl_2 等改性试剂进行浸渍处理获得吸附剂。此外,CN201510422403.X公开了一种脱除硫化氢的改性生物炭基吸附剂的制备方法,其中采用核桃壳、椰子壳等原材料和 KOH 混合后放入石英管进行加热活化,然后硝酸浸洗干燥后加入金属盐溶液超声浸渍,最后放入等离子体反应器中进行改性,由此获得生物炭基吸附剂。

[0004] 然而,进一步的研究表明,上述现有方案仍然存在以下的缺陷或不足:首先,实际测试表明经上述方法处理的活性炭对汞的吸附效率较低,其整体性能仍有待进一步提升;其次,在实际工业中往往需要喷射大量的此类活性炭才能达到相应排放标准,因此活性炭喷射技术成本较高。特别是,上述脱汞路线操作工序要求复杂,成本较高,而且往往使用了强腐蚀性的活性剂,容易对环境造成不利影响。相应地,本领域亟需对此作出进一步的研究和改进,以便更好地满足现代化燃煤电厂汞排放控制过程中的多种复杂需求。

发明内容

[0005] 针对现有技术的以上缺陷或改进需求,本发明提供了一种基于多孔炭在线活化的脱汞方法,其中对脱汞路线及其作用机理、尤其是多个重要步骤的关键工艺条件等重新进行了研究和设计,与现有技术相比,能够充分结合多孔炭及低温等离子体技术各自的优点以便于质量控制,实现多孔炭的在线活化及汞的同步脱除,而且与现有技术相比具有更高的脱汞效率,无需使用任何的强腐蚀性活性剂,因此适用于燃煤电厂烟气中的单质汞脱除

的应用场合。

[0006] 相应地,按照本发明,提供了一种基于多孔炭在线活化的脱汞方法,其特征在于,该方法包括下列步骤:

[0007] (a) 多孔炭的制备步骤

[0008] 选取生物质作为炭源,在 $180^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行10小时 \sim 12小时的水热反应以获得炭化前驱体;接着,将该炭化前驱体在惰性气氛保护中置于 500°C 以上的设定温度下继续炭化0.5小时 \sim 2小时,由此获得原始炭;最后,在 700°C 以上的温度下使用 CO_2 对所述原始炭进行2小时 \sim 4小时的扩孔活化处理,直至获得多孔炭产物;

[0009] (b) 多孔炭与烟气的混合步骤

[0010] 将步骤(a)所获得的多孔炭直接喷入作为脱汞对象的烟气中,并使得多孔炭与烟气充分接触混合;所述烟气中包含有体积比为 $1\%\sim 20\%$ 的 O_2 和体积比为 $100\text{ppm}\sim 5000\text{ppm}$ 的 SO_2 ,并且经过充分接触混合后使得 O_2 和 SO_2 负载于所述多孔炭的表面上;

[0011] (c) 低温等离子体处置步骤

[0012] 采用 $20\text{kV}\sim 60\text{kV}$ 工作电压的低温等离子体,在烟气中对表面已负载有 O_2 和 SO_2 的多孔炭执行1秒 \sim 300秒的在线活化处理,由此在实现多孔炭在线活化及汞的高效脱除一体化,同时对烟气中的 SO_2 也执行脱除。

[0013] 作为进一步优选地,所述生物质优选为以下物质中的一种或组合:木质素、淀粉和蔗糖。

[0014] 作为进一步优选地,在步骤(a)中,所述炭化前驱体在惰性气氛保护中优选置于 500°C 以上、进一步优选为 600°C 左右的设定温度下继续炭化0.5小时 \sim 2小时。

[0015] 作为进一步优选地,在步骤(a)中,所述炭化前驱体在惰性气氛保护中进一步优选置于 $550^{\circ}\text{C}\sim 650^{\circ}\text{C}$ 的设定温度下继续炭化0.5小时 \sim 2小时。

[0016] 作为进一步优选地,在步骤(a)中,在获得原始炭之后,进一步优选在 $900^{\circ}\text{C}\sim 950^{\circ}\text{C}$ 的温度下使用 CO_2 对所述原始炭进行2小时 \sim 4小时的扩孔活化处理,直至获得多孔炭产物。

[0017] 作为进一步优选地,在步骤(b)中,所述 SO_2 的体积比进一步优选为 $500\text{ppm}\sim 3000\text{ppm}$ 。

[0018] 作为进一步优选地,在步骤(b)中,所述 O_2 的体积比进一步优选为 $4\%\sim 8\%$ 。

[0019] 作为进一步优选地,在步骤(c)中,所述低温等离子体进一步优选采用 $30\text{kV}\sim 40\text{kV}$ 的工作电压。

[0020] 作为进一步优选地,在步骤(c)中,所述在线活化处理的时间进一步优选为30秒 \sim 180秒。

[0021] 总体而言,通过本发明所构思的以上技术方案与现有技术相比,主要具备以下的技术优点:

[0022] 1、本发明提供的多孔炭采用生物质为炭源,成本低廉、使用方便、其热稳定性好、脱汞效率高、吸附容量大,制备方法简单、能耗低、生产周期短,可实现多孔炭的大规模生产;

[0023] 2、本发明充分利用低温等离子体技术将烟气中的组分 O_2 和 SO_2 负载于多孔炭表面,耗时短,处理方便,克服了吸附剂改性过程中操作繁琐的特点,实现多孔炭的在线活化及汞

的高效脱除一体化,同时可脱除部分烟气中的SO₂;

[0024] 3、综合来看,本发明利用低温等离子体直接在烟气中活化多孔炭,实现汞的同步脱除,方法简单可靠,脱汞效率高,成本低廉,因而是一种极具工业应用前景的脱汞方法。

附图说明

[0025] 图1是按照本发明的基于多孔炭在线活化的脱汞方法的整体流程示意图;

[0026] 图2是用于示范性显示该烟气脱汞方法的时间-效率示意图。

具体实施方式

[0027] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。此外,下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

[0028] 图1是按照本发明的基于多孔炭在线活化的脱汞方法的整体流程示意图。其中通过对脱汞路线尤其是多个重要步骤的关键工艺条件等进行了研究和设计,能够充分结合多孔炭及低温等离子体技术各自的优点,更便于质量控制、无需使用额外负载步骤的方式实现多孔炭在线活化和汞的同步脱除。下面将结合图1对其进行具体解释说明。

[0029] 首先,是多孔炭的制备步骤。

[0030] 譬如选取淀粉、蔗糖、木质素以及其他生物质材料,将其作为炭源在180℃~200℃的温度下执行10小时~12小时的水热反应并获得前驱体;接着,将该前驱体在500℃以上、惰性气氛下炭化0.5小时~2小时,由此获得原始炭;最后,将原始炭用CO₂在700℃以上的温度下进行2小时~4小时的扩孔活化处理,获得多孔炭产物。

[0031] 接着,是多孔炭与烟气的混合步骤。

[0032] 直接将所述多孔炭产物喷入烟道中,使多孔炭与烟气充分混合,所述烟气中含有体积比为100ppm~5000ppm的SO₂、体积比1%~20%的O₂。在一个优选的实施方式中,所述烟气中SO₂体积比浓度为500ppm~3000ppm,O₂体积比浓度为4%~8%。

[0033] 最后,是低温等离子体在线处置步骤,在此步骤执行活化和同步脱汞。

[0034] 采用20kV~60kV工作电压的低温等离子体,在烟气中对表面已负载有O₂和SO₂的多孔炭进行处理,使得所述烟气中的O₂和SO₂被等离子体活化形成高活性的自由基,并快速在所述多孔炭表面形成汞的吸附活性位,进而实现汞的高效同步脱除,同时还可对烟气中的SO₂也执行脱除。

[0035] 在一个优选的实施方式中,低温等离子体的工作电压进一步设计为30kV~40kV,处理时间进一步优化为30秒~180秒。

[0036] 实施例1

[0037] (1) 将木质素在180℃下执行10小时的水热反应获得炭化前驱体;然后,将该前驱体在600℃、惰性气氛下炭化0.5小时并获得原始炭;接着,在900℃下使用CO₂对所述原始炭进行2小时的扩孔活化处理,获得多孔炭产物;

[0038] (2) 将所获得的多孔炭产物喷入烟道,使多孔炭与含有1%O₂和500ppm SO₂的烟气混合;

[0039] (3) 采用20kV工作电压的低温等离子体,对多孔炭产物进行1秒的处理,由此在线活化多孔炭,并同步脱除汞,得到脱汞效率PC-1。

[0040] 实施例2

[0041] (1) 将蔗糖在200℃下执行12小时的水热反应获得炭化前驱体;然后,将该前驱体在600℃、惰性气氛下炭化2小时并获得原始炭;接着,在900℃下使用CO₂对所述原始炭进行4小时的扩孔活化处理,获得多孔炭产物;

[0042] (2) 将所获得的多孔炭产物喷入烟道,使多孔炭与含有20%O₂和5000ppm SO₂的烟气混合;

[0043] (3) 采用20kV工作电压的低温等离子体,对多孔炭产物进行180秒的处理,由此在线活化多孔炭,并同步脱除汞,得到脱汞效率PC-2。

[0044] 实施例3

[0045] (1) 将淀粉在180℃下执行10小时的水热反应获得炭化前驱体;然后,将该前驱体在550℃、惰性气氛下炭化2小时并获得原始炭;接着,在950℃下使用CO₂对所述原始炭进行2小时的扩孔活化处理,获得多孔炭产物;

[0046] (2) 将所获得的多孔炭产物喷入烟道,使多孔炭与含有8%O₂和100ppm SO₂的烟气混合;

[0047] (3) 采用60kV工作电压的低温等离子体,对多孔炭产物进行300秒的处理,由此在线活化多孔炭,并同步脱除汞,得到脱汞效率PC-3。

[0048] 实施例4

[0049] (1) 将淀粉在200℃下执行10小时的水热反应获得炭化前驱体;然后,将该前驱体在650℃、惰性气氛下炭化0.5小时并获得原始炭;接着,在900℃下使用CO₂对所述原始炭进行2小时的扩孔活化处理,获得多孔炭产物;

[0050] (2) 将所获得的多孔炭产物喷入烟道,使多孔炭与含有6%O₂和5000ppm SO₂的烟气混合;

[0051] (3) 采用30kV工作电压的低温等离子体,对多孔炭产物进行1秒的处理,由此在线活化多孔炭,并同步脱除汞,得到脱汞效率PC-4。

[0052] 实施例5

[0053] (1) 将木质素在190℃下执行10小时的水热反应获得炭化前驱体;然后,将该前驱体在600℃、惰性气氛下炭化1小时并获得原始炭;接着,在950℃下使用CO₂对所述原始炭进行3小时的扩孔活化处理,获得多孔炭产物;

[0054] (2) 将所获得的多孔炭产物喷入烟道,使多孔炭与含有8%O₂和500ppm SO₂的烟气混合;

[0055] (3) 采用40kV工作电压的低温等离子体,对多孔炭产物进行30秒的处理,由此在线活化多孔炭,并同步脱除汞,得到脱汞效率PC-5。

[0056] 实施例6

[0057] (1) 将蔗糖在200℃下执行12小时的水热反应获得炭化前驱体;然后,将该前驱体在620℃、惰性气氛下炭化2小时并获得原始炭;接着,在900℃下使用CO₂对所述原始炭进行4小时的扩孔活化处理,获得多孔炭产物;

[0058] (2) 将所获得的多孔炭产物喷入烟道,使多孔炭与含有4.5%O₂和3000ppm SO₂的烟

气混合；

[0059] (3) 采用60kV工作电压的低温等离子体,对多孔炭产物进行300秒的处理,由此在线活化多孔炭,并同步脱除汞,得到脱汞效率PC-6。

[0060] 实施例7

[0061] (1) 将淀粉在200℃下执行12小时的水热反应获得炭化前驱体;然后,将该前驱体在580℃、惰性气氛下炭化2小时并获得原始炭;接着,在900℃下使用CO₂对所述原始炭进行4小时的扩孔活化处理,获得多孔炭产物;

[0062] (2) 将所获得的多孔炭产物喷入烟道,使多孔炭与含有8%O₂和3000ppm SO₂的烟气混合;

[0063] (3) 采用40kV工作电压的低温等离子体,对多孔炭产物进行180秒的处理,由此在线活化多孔炭,并同步脱除汞,得到脱汞效率PC-7。

[0064] 实施例8

[0065] (1) 将蔗糖在180℃下执行12小时的水热反应获得炭化前驱体;然后,将该前驱体在600℃、惰性气氛下炭化0.5小时并获得原始炭;接着,在900℃下使用CO₂对所述原始炭进行2小时的扩孔活化处理,获得多孔炭产物;

[0066] (2) 将所获得的多孔炭产物喷入烟道,使多孔炭与含有4%O₂和500ppm SO₂的烟气混合;

[0067] (3) 采用40kV工作电压的低温等离子体,对多孔炭产物进行180秒的处理,由此在线活化多孔炭,并同步脱除汞,得到脱汞效率PC-8。

[0068] 以上实施例1~8的脱汞性能测试方法如下所述:

[0069] 本发明制备的吸附剂的脱汞性能在固定床反应器中进行测试,吸附剂用量为0.1g,烟气流量为1L/min。如图2所示,实施例1~8为不同工况下脱汞效率随时间的变化曲线。由图1可知,本发明的方法能维持85%以上的脱汞效率。优选的实施方法5、7和8中的PC-5、PC-7和PC-8维持在90%以上。

[0070] 本领域的技术人员容易理解,以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

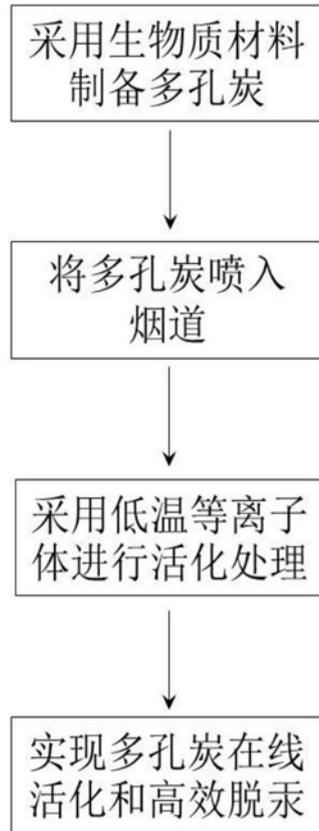


图1

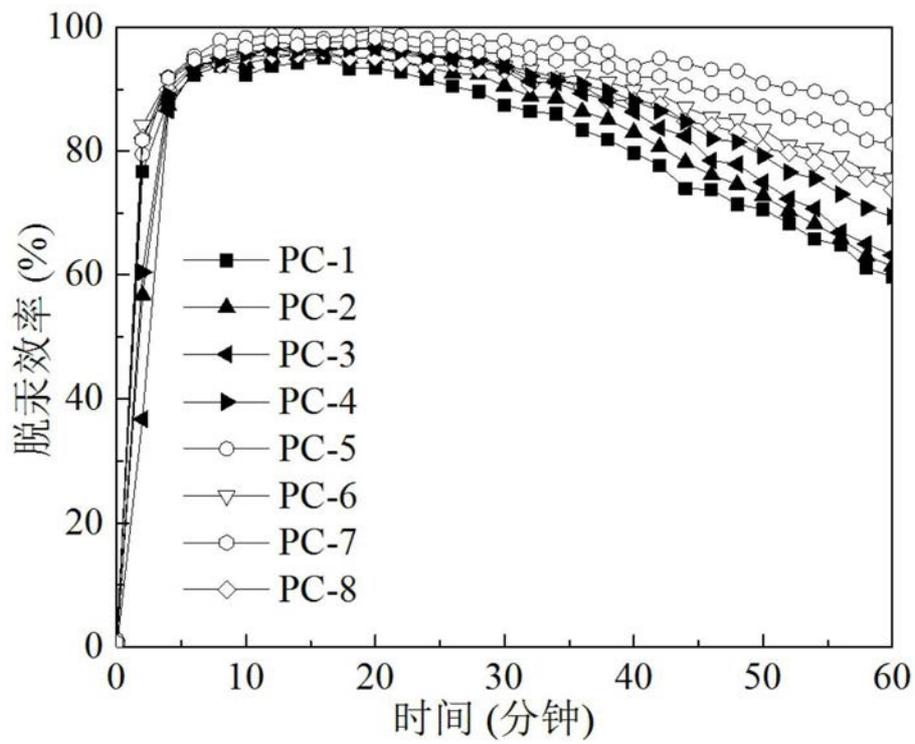


图2