



(10) **DE 11 2014 001 129 B4** 2019.06.13

(12) **Patentschrift**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2014 001 129.0**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2014/021714**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2014/138572**
(86) PCT-Anmeldetag: **07.03.2014**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **12.09.2014**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **07.01.2016**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **13.06.2019**

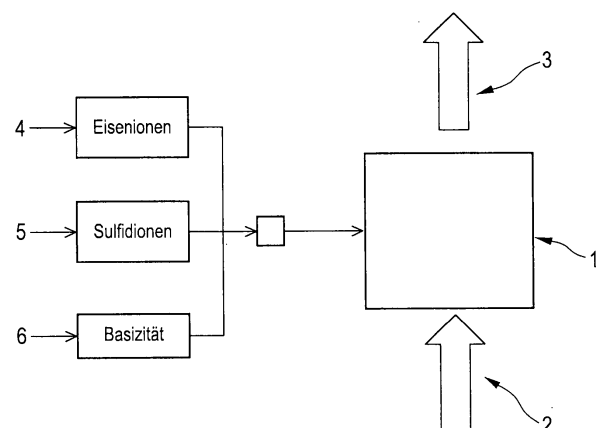
(51) Int Cl.: **B01D 53/64 (2006.01)**
B01D 53/02 (2006.01)
B01D 53/77 (2006.01)
C01F 7/14 (2006.01)
C01G 49/12 (2006.01)
C01G 13/00 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

<p>(30) Unionspriorität: 61/773,927 07.03.2013 US 14/193,973 28.02.2014 US</p> <p>(73) Patentinhaber: Redox Technology Group LLC, Carmel, Ind., US</p> <p>(74) Vertreter: Prüfer & Partner mbB Patentanwälte Rechtsanwalt, 81479 München, DE</p>	<p>(72) Erfinder: McCullough, Thomas P., Carmel, Ind., US; Meyer, Gary Joel, Indianapolis, Ind., US; Roper Jr., Ralph E., Carmel, Ind., US; Kriech, Anthony J., Indianapolis, Ind., US</p> <p>(56) Ermittelter Stand der Technik: US 2013 / 0 089 479 A1</p>
---	--

(54) Bezeichnung: **Reagens zur Entfernung von Quecksilber aus industriellen Gasen und Verfahren zum Reduzieren von Quecksilberemissionen von industriellem Gas**

(57) Hauptanspruch: Reagens zur Entfernung von Quecksilber aus industriellen Gasen, welche elementares und oxidiertes Quecksilber beinhalten, wobei das Reagens eine Eisensulfidlösung aufweist, welche durch die folgenden Schritte hergestellt wird:
a) Reagieren einer Lösung, welche mindestens NaAlO_2 und NaOH enthält mit einer Beizlösung, welche FeCl_2 , HCl und Wasser enthält, um eine Reaktionsmischung zu erzeugen, welche Al^{3+} , Fe^{2+} , Cl^- , Na^+ und H_2O enthält; und
b) Hinzufügen von NaHS zur Reaktionsmischung von Schritt a), um eine Eisensulfidsuspension auszubilden, welche mindestens FeS und Aluminiumhydroxid enthält.



Beschreibung

HINTERGRUND

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich im Allgemeinen auf die Behebung von Schadstoffen in Abgasen. Spezifischere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung beziehen sich auf eine Nassgaswäscherflüssigkeit, welche eine alkalische Eisensulfidsuspension für die Behandlung und die Entfernung von Quecksilber aus Abgasen umfasst, und Verfahren der Verwendung der Nassgaswäscherflüssigkeit, um Quecksilber aus Abgasen zu entfernen. Die vorliegende Erfindung bezieht sich ferner auf Verfahren zur Herstellung der Eisensulfidsuspension und Verfahren.

[0002] Die Emission von Schadstoffen von kohlebefeuerten Brennern ist ein ernstzunehmendes die Umwelt betreffendes Anliegen. Insbesondere hat die Emission von Quecksilber in die Atmosphäre von diesen Quellen als eine Bedrohung für die menschliche Gesundheit und die Umwelt erhöhte Aufmerksamkeit auf sich gezogen, da Quecksilber, selbst in niedrigen Konzentrationen, ein Neurotoxin ist. Quecksilber ist in verschiedenen Konzentrationen in verschiedenen Kohlequellen enthalten, und daher variiert die Gesamtmenge von Quecksilber, welches von der Verbrennung von Kohle in die Atmosphäre emittiert wird, signifikant zwischen Anlagen.

[0003] Während der Verbrennung der Kohle wird Quecksilber in Abgasen in der Form von elementarem Quecksilber (Hg^0) freigesetzt. Wenn die Verbrennungsgase abkühlen, wandelt sich ein Teil des Quecksilbers zu ionischem oder oxidiertem Quecksilber (Hg^{2+}) im Gasstrom um. Daher gibt es drei mögliche Formen von Quecksilber im Gasstrom, welche in die Atmosphäre emittiert werden können - elementares (Hg^0), ionisches oder oxidiertes (Hg^{2+}), oder Quecksilber, welches an Partikel oder Flugasche gebunden ist, welche ebenfalls im Gasstrom enthalten ist/sind ($\text{Hg}_{(p)}$).

[0004] Die Umwandlung von elementarem Quecksilber (Hg^0) in andere Formen des Quecksilbers hängt von mehreren Faktoren ab, beinhaltend, aber nicht beschränkt auf, die Abkühlrate des Gasstroms, das Vorhandensein von Halogenen oder Schwefel-Spezies (z.B. Chlorderivate, Bromderivate, SO_3^{2-}), die Menge und die Zusammensetzung von Flugasche, die Gegenwart von unverbranntem Kohlenstoff und die Entfernungseffizienz von jeglicher installierter Luftverschmutzungssteuerungs-Ausrüstung. Wenn man das komplexe Zusammenspiel von diesen verschiedenen Parametern in Betracht zieht, variiert die Form von Quecksilber, welches schlussendlich an die Atmosphäre abgegeben wird, zwischen 10 % und 90 %, 5 % und 15 %, und 10 % und 90 % des Gesamt-Quecksilbers für jeweils elementare, ionische und partikelgebundene Spezies.

[0005] Quecksilber und andere Schadstoffe können eingefangen werden und von Abgasströmen durch Injektion von einem Trockensorbens in den Abgasstrom mit einer anschließenden Einsammlung in einer Partikelsteuervorrichtung so wie einem elektrostatischen Präzipitator oder einem Stofffilter entfernt werden. Diese Systeme werden kollektiv als „Trockenwäscher“-Systeme bezeichnet. Von den bekannten Trockensorbentien für die Quecksilberentfernung wurden Aktivkohle und Calcium-basierte Sorbentien am aktivsten erforscht und werden kommerziell meistverbreitet verwendet.

[0006] Quecksilber und andere Schadstoffe können eingefangen werden und von dem Abgasstrom durch Injektion von einem Trockensorbens in den Abgasstrom mit einer anschließenden Einsammlung in einer Partikelsteuervorrichtung so wie einem elektrostatischen Präzipitator oder einem Stofffilter entfernt werden. Systeme, welche auf Trockensorbens-Technologien basieren, werden kollektiv als „Trockenwäscher“-Systeme bezeichnet. Von den bekannten Trockensorbentien für die Quecksilberentfernung wurden Aktivkohle und Calcium-basierte Sorbentien am aktivsten erforscht und werden im kommerziellen Maßstab meistverbreitet verwendet.

[0007] Derzeit ist das am meisten benutzte Sorbens in Trockenwäschersystemen für die Reduktion von Quecksilberemission die Injektion von pulverförmiger Aktivkohle (PAC) in den Abgasstrom von kohlebefeuerten und ölbefeuerten Anlagen. Obwohl pulverförmige Aktivkohle effektiv beim Einfangen von ionischen oder oxidierten Quecksilberspezies (Hg^{2+}) ist, ist pulverförmige Aktivkohle nicht so effektiv für die Entfernung von elementarem Quecksilber (Hg^0), welches einen bedeutenden Prozentsatz der Quecksilberspezies in Abgasen ausmachen kann, insbesondere von Einrichtungen, welche subbituminöse Kohlen und Lignitkohlequellen verwenden. Es gab Anstrengungen, die Auffangeffizienz von elementarem Quecksilber (Hg^0) in diesen Systemen durch Einbringen oder Imprägnieren einer Bromspezies in/auf PAC zu verstärken.

[0008] Beispiele anderer Sorbentien, welche für das Entfernen von Quecksilber in Trockenwäschersystemen verwendet worden sind, beinhalten diese, wie sie in der US-Patentanmeldung US 2003/0103882 A1 von Biermann et al. und in US-Patent Nr. US 6719828 B1 von Lovell et al. offenbart sind, welche die Herstellung

von geschichteten Sorbentien sowie Tone mit Metallsulfiden, welche zwischen die Ton-Schichten zwischengeschichtet sind, offenbaren. Andere Patente für die Quecksilbererfassung durch Injektion von Trockensorbentien basieren auf der Präparation von Sorbentien durch dünnes schichtweises Aufbringen einer chemischen Verbindung auf oder in ein Substrat. Diese Typen von Sorbentien verwenden Substrate, welche Sol-Gel-Derivate beinhalten, wie in US-Patent Nrn. US 7790830 B2 von Edmiston; US 8119759 B2 von Edmiston; und US 8217131 B2 von Edmiston offenbart, selbstorgansierende Monoschichten auf mesoporösen Trägern wie in US-Patent Nrn. US 8088283 B2 von Pate; US 8412664 B2 von Shankle; und US 8197687 B2 von Krogue et al. offenbart, Schichtsilikate wie in US-Patent Nr. US 7288499 B1 von Lovell et al. offenbart, oder eine Vielzahl von anderen Substraten. Zusätzlich zu diesen offenbaren die US-Patentschriften Nrn. US 7575629 B2 von Yang et al. und US 7704920 B2 von Yang et al., dass jegliches Metallsalz, welches ein Metallion freisetzen kann, wenn das Salz mit einem Sulfidsalz in Kontakt kommt, wobei ein wasserunlösliches Metallsulfid auf der Oberfläche des Substrates gebildet wird, verwendet werden kann, um ein effektives Trockensorbens für die Quecksilberentfernung herzustellen.

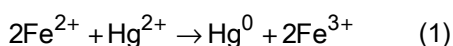
[0009] Die Produktion und Verwendung von diesen Sorbens-Trockenwäschern für die Entfernung von Quecksilber von Abgasen ist komplex und teuer.

[0010] Ein anderer Typ von Wäschersystem, welcher verwendet wird, um die Emission von Quecksilber und anderen toxischen gasförmigen Schadstoffen in die Umwelt zu reduzieren, wird üblicherweise als „Nasswäscher“ bezeichnet. In einem Nasswäschersystem werden verunreinigte Gase in Kontakt mit einer Waschflüssigkeit gebracht, entweder durch Besprühen der Gase mit der Flüssigkeit, durch erzwungenes Hindurchleiten der Gase durch eine Ansammlung von Flüssigkeit, oder durch jegliche andere Kontaktmethode, um Schadstoffe einzufangen und zu entfernen. Die Flüssigkeitszusammensetzungen, welche in diesen Nasswäschern verwendet werden, variieren abhängig vom Schadstoff, welcher gezieltermaßen entfernt werden soll. Zum Beispiel werden in einer Nass-Abgasentschwefelungsanlage (WFGD), welche verwendet wird, um Säuregase, wie Schwefeldioxid (SO₂), zu entfernen, eine Sorbens-Slurry, welche Kalkstein (CaCO₃), Oxide oder Hydroxide von Calcium oder Magnesium, oder andere Gemische beinhaltet, hauptsächlich verwendet.

[0011] Elementares Quecksilber ist ziemlich unlöslich in Wasser (ungefähr 50 pg/L). Daher wird elementares Quecksilber in Nasswäschersystemen nicht effektiv entfernt. Daher werden Verfahren stromaufwärts von Nasswäschern, welche Hg⁰ in Abgasen zu Hg²⁺ oxidieren, die Effektivität der Gesamt-Quecksilberentfernung durch die stromabwärts befindlichen Nasswäschersysteme verbessern.

[0012] Da die Gasphasenoxidation kinetisch limitiert ist, ist das Bedürfnis, jegliches Hg⁰ zu Hg²⁺ zu oxidieren, jegliches Hg²⁺ davon abzuhalten, zurück zu Hg⁰ reduziert zu werden (manchmal als „Rückumwandlung“ oder „Re-Emission“ bezeichnet) und dann schlussendlich das Auffangen des Hg²⁺ im Nasswäscherprozess essentiell für die Quecksilberentfernung.

[0013] Reaktionen mit anderen ionischen Spezies im Gasstrom und in der Waschflüssigkeit können ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf die Fähigkeit von Nasswäschersystemen, Hg²⁺ zu entfernen, und auf das Ausmaß der Rückumwandlung von Hg²⁺ zu Hg⁰ besitzen. In „Role of Sulfides in the Sequestration of Mercury by Wet Scrubbers“, von B. Ghorishi et al., wie bei dem EPRI-DOE-EPA-AWMA Combined Power Plant Air Pollutant Control Mega Symposium vom 28.-31. August 2006 in Baltimore, Maryland, haben die Autoren vorgeschlagen, dass, sobald Hg²⁺ sich löst und in der Lösung ionisiert, es in Reaktionen mit anderen gelösten Bestandteilen in der Scrubber-Slurry reagieren kann. Im Falle von Unreinheiten, wie divalentem Eisen (Fe²⁺), haben die Autoren die Theorie aufgestellt, dass die Reduktion von Hg²⁺ zu Hg⁰ durch die folgende Reaktion stattfinden kann.



[0014] Weiterhin fällt in der Gegenwart von in Wasser gelösten Sulfidionen ionisches oder oxidiertes Quecksilber (Hg²⁺) als HgS aus und fängt effektiv das Hg²⁺ als einen unlöslichen Feststoff gemäß der folgenden Gleichung ein:



[0015] Da Reaktionen (1) und (2) gleichzeitig in Nasswäschersystemen stattfinden, wird die Menge von Hg⁰, welche einer Rückemission (Rückumwandlung) unterliegen kann, zu einem „Rennen zwischen den Quecksilberreduktionsreaktionen“, und der Ausfällung von Hg²⁺ als HgS. Bei Fe²⁺-Konzentrationen von weniger als

1300 ppm in der Wäscherflüssigkeit liegt all das Hg in der Form von HgS vor, und daher findet keine Re-Emission von Hg⁰ statt. Bei höheren Fe²⁺-Konzentrationen (mehr als 1300 ppm) und einem höheren pH-Wert (>4) hat jegliches Quecksilber eine höhere Tendenz, als Hg⁰ re-emittiert zu werden.

[0016] Basierend auf der oben genannten Forschung offenbaren jeweils US-Patent Nrn. US 6284199 B1 von Downs et al., US 6503470 B1 von Nolan et al. und US 6855859 B2 von Nolan et al. Verfahren zum Minimieren des Potentials dieser Re-Emission (Rückumwandlung) des ionischen oder oxidierten Quecksilbers (Hg²⁺) an der Gas/Flüssigkeits-Grenzfläche, bevor es durch Übergangsmetalle, welche als Unreinheiten in der Wäscherflüssigkeit vorhanden sein können, reduziert werden kann.

[0017] Verschiedene Mittel zum Bereitstellen einer löslichen Quelle von Sulfidionen, um mit dem oxidierten Quecksilber in der Gas/Flüssigkeits-Grenzfläche in dem nassen Wäscher für die Absorption und Ausfällung von ionisiertem (oxidiertem) Quecksilber zu reagieren, beinhalten das Einspritzen einer Mischung von Luft und Schwefelwasserstoff (US-Patent Nr. US 6284199 B1 von Downs et al.) oder von einer Hinzugabe von im Wasser gelösten Sulfidspezies in die Wäscherflüssigkeit, welche aus sulfidischem Abwasser, Kraft-Ätzflüssigkeit, Kraft-Carbonatlösung, Kaliumsulfid und Natriumsulfid ausgewählt sind. Um die Rückumwandlung von Hg²⁺ zu Hg⁰ weiter zu verhindern, offenbart US-Patent Nr. US 6855859 B2 von Nolan et al. einen zusätzlichen Schritt, wobei ein oxidisches Agens zuerst zur Wäscherlösung hinzugegeben wird, um vor der Behandlung des Hg²⁺ mit einem gelösten Sulfidion jegliches vorhandenes Hg⁰ zu Hg²⁺ im Abgas umzuwandeln.

[0018] Die US-Patentanmeldung US 2013 0 089 479 A1 offenbart ein Verfahren zur Nachbehandlung eines Gasstroms, der Quecksilber- und Sauer gasverunreinigungen enthält. Hierbei wird eine Sorptionsmittelzusammensetzung verwendet, um quecksilberhaltige Verbindungen und saure Gasschadstoffe zu adsorbieren. Die Sorptionsmittelzusammensetzung beinhaltet eine Verbindung der Formel (SiO₂)_x(OH)_yM_zS_aF_b. Die Kombination aus basischen anorganischen Feststoffen zur Adsorption von sauren Gasen und mit Metallsulfid dotiertem Siliziumdioxid zur Adsorption von Quecksilber bietet doppelte Sorptionsmittelfunktionalität und zusätzliche Vorteile für jedes einzelne Sorptionsmittel: Siliziumdioxid zur Feuchthaltung auf der Oberfläche des basischen anorganischen Partikels und Adsorption von saurem Gas, was die Metallsulfidleistung bei höheren Betriebstemperaturen verbessert. Die Verwendung eines hygroskopischen Feststoffs trocknet die mit Metallsulfid dotierte Kieselsäureaufschlämmung effektiv ohne den Einsatz einer Filtration und bietet einen erheblichen wirtschaftlichen Nutzen für die Herstellung von mit Metallsulfid dotiertem Kieselsäurematerial.

[0019] Der bekannte Stand der Technik bezogen auf Quecksilberentfernungsmechanismen durch Nasswäschersysteme verlässt sich auf die Absorption von ionischem oder oxidiertem Quecksilber (Hg²⁺) durch ein in Wasser gelöstes Sulfidion. In diesen Fällen ist die Absorption ein Phänomen, bei dem Atome, Moleküle oder Ionen, welche in dem Gasstrom vorhanden sind, durch das Volumen der Bulk- (flüssigen) Phase absorbiert (aufgenommen) werden. Andererseits ist „Adsorption“ ein physikalisches Phänomen, bei dem Atome, Ionen oder Moleküle von einem Gas, einer Flüssigkeit oder einem gelösten Feststoff an einer anderen Feststoffoberfläche anhaften (sich binden). Die exakte Natur der Bindung durch Adsorption hängt von den involvierten Spezies ab, aber der Adsorptionsprozess gilt generell als Physisorption (gekennzeichnet durch schwache van-der-Waals-Kräfte), Chemisorption (gekennzeichnet durch kovalente Bindung), oder irgendeinen anderen Typ von elektrostatischer Anziehung. Mit anderen Worten ist Absorption das Verfahren, durch welches eine Substanz, welche ursprünglich in einer Phase vorhanden war, durch Lösung in eine andere Phase (typischerweise eine Flüssigkeit) von dieser Phase entfernt wird, im Gegensatz zur Adsorption, welche die Anhäufung von Atomen, Ionen oder Molekülen von einer Bulk-Flüssigkeit oder einem Gas an eine feste Oberfläche ist.

[0020] Da die Umgebung in einem Nasswäschersystem dynamisch ist, ist die Entfernung von Quecksilber aus dem Abgasstrom komplex. Jegliche erfolgreiche Quecksilberentfernungsmethodologie muss die verschiedenen Gleichgewichtsbedingungen, welche zwischen dem Quecksilber im Abgasstrom und der anderen verschiedenen Ionen, chemischen Komplexe oder chemische Verbindungen, welche ebenfalls im Abgas, welcher in den Nasswäscher eintritt, vorhanden sind, berücksichtigen.

[0021] Sobald das Abgas, welches Quecksilber und die anderen verschiedenen Ionen, chemischen Komplexe oder chemischen Verbindungen enthält, in den Nasswäscher eintritt, hängt die erfolgreiche Entfernung des Quecksilbers vom Abgasstrom davon ab, die Gleichgewichtsbedingungen gleichzeitig zu steuern, welche ein Ergebnis von Interaktionen zwischen dem Quecksilber enthaltenden Abgas und dem Feststoff, der Flüssigkeit und den festen, flüssigen oder gasförmigen Phasen, welche im Nasswäscher vorhanden sind (oder erzeugt werden), sind.

[0022] Die vorliegende Erfindung überwindet die Nachteile der Verwendung von Sorbentien in Trockenwäschern, welche primär auf der Adsorption von Quecksilber auf das Sorbens basieren, und den Nachteil von Nasswäschersystemen, welche auf der Absorption von Quecksilber durch gelöste Sulfidionen in der Wäscherflüssigkeit basieren, um ein unlösliches Quecksilbersulfidfällungsprodukt auszubilden.

KURZE ZUSAMMENFASSUNG

[0023] Gemäß verschiedener Merkmale, Charakteristika und Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung, welche in der weiteren Beschreibung deutlich werden, stellt die vorliegende Erfindung ein Reagens zur Entfernung von Quecksilber von Industrieabgasen, welche elementares und oxidiertes Quecksilber enthalten, zur Verfügung, wobei das Reagens eine Eisensulfidsuspension umfasst, welche durch die folgenden Schritte hergestellt wird:

- a) Reagieren von jeglicher wässriger Lösung, beinhaltend, aber nicht beschränkt auf, ein ätzendes Nebenprodukt, welches mindestens NaAlO_2 und NaOH enthält, mit jeglicher wässrigen Lösung, beinhaltend, aber nicht limitiert auf, eine Beizlösung, welche FeCl_2 , HCl und Wasser enthält, um eine Reaktionsmischung auszubilden, welche Al^{3+} , Fe^{2+} , Cl^- , Na^+ , Cl^- und H_2O enthält; und
- b) Hinzufügen einer Sulfidquelle, beinhaltend, aber nicht beschränkt auf NaHS zur Reaktionsmischung von Schritt a), um eine Eisensulfidsuspension auszubilden, welche mindestens FeS und $\text{Al}(\text{OH})_3$ enthält.

[0024] Die vorliegende Erfindung stellt weiterhin ein Verfahren zum Reduzieren von Quecksilberemissionen von einem Industrieabgas zur Verfügung, welches elementares und oxidiertes Quecksilber enthält, in einem Nasswäschersystem, welches eine wässrige Eisensulfidlösung enthält, zur Verfügung, wobei das Verfahren umfasst:

- a) Herstellen einer Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche innerhalb des Wäschers und in Kontakt bringen des Industrieabgases mit der Eisensulfidsuspension, welche Aluminiumhydroxid enthält, um wenigstens eines der folgenden zu bewirken:
 - i) Adsorption des oxidierten oder ionischen Quecksilbers vom Industrieabgas auf die Oberfläche des Eisensulfids oder Aluminiumhydroxids in der Eisensulfidlösung, welche Aluminiumhydroxid enthält;
 - ii) Adsorption des oxidierten oder ionischen Quecksilbers auf Eisen(hydr)oxide, welche von Beginn an vorliegend sein können oder als Reaktionsprodukte in der Eisensulfidsuspension, welche Aluminiumhydroxid enthält, erzeugt werden können; und
 - iii) Ausfällen des oxidierten oder ionischen Quecksilbers an der Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche als ein Quecksilbersulfid; und
- b) durch Reduzieren der Quecksilberemissionen von einem Industrieabgas.

Figurenliste

[0025] Die vorliegende Erfindung wird mit Bezug auf die beigefügten Zeichnungen beschrieben, welche jedoch nur als nicht beschränkende Beispiele zur Verfügung gestellt werden, in welchen:

Fig. 1a und **Fig. 1b** stellen jeweils eine „einzelne Zelle“ und ein „Blatt“ von FeS dar.

Fig. 2a und **Fig. 2b** stellen jeweils eine „einzelne Zelle“ und ein „Blatt“ von Metacinnabarit ($\beta\text{-HgS}$) dar.

Fig. 3 ist ein allgemeines Diagramm eines Prozesses zur Entfernung von Quecksilber aus einem Abgas gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Fig. 4 ist ein schematisches Diagramm eines kohlebefeuchten Brenners, welcher duale FGD-Nasswäschersysteme enthält.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN UND DER DERZEIT BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0026] Gemäß einer Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung eine Eisensulfidsuspension, welche Aluminiumhydroxid enthält, ein Verfahren zur Herstellung der Eisensulfidsuspension, welche Aluminiumhydroxid enthält, und Verfahren zum Verwenden der Eisensulfidsuspension, welche Aluminiumhydroxid enthält, zur Behandlung und zum Entfernen von Quecksilber aus Abgasen, zur Verfügung.

[0027] Die alkalische Eisensulfidsuspension kann als eine Nasswäscherflüssigkeit für Abgase (oder „Nassgaswäscherflüssigkeit“), welche durch kohlebefeuerte oder ölbefeuerte Brenner erzeugt werden, verwendet werden.

[0028] Gemäß einer Ausführungsform kann die alkalische Eisensulfidsuspension durch das Zusammenkombinieren einer Eisenionenquelle (z.B. FeCl_2), einer Sulfidionenquelle (z.B. NaHS) und einer Basizitätsquelle (z.B. NaOH), die Aluminiumhydroxid enthält, hergestellt werden. Gemäß weiterer Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung kann das molare Verhältnis der Eisenionenquelle, Schwefelionenquelle und Basizitätsquelle während dem Waschen eines Abgases gesteuert/eingestellt werden, um die Konzentration von dem unlöslichen Eisensulfid (FeS) zu steuern/einzustellen.

[0029] Die Eisensulfidsuspensionen der vorliegenden Erfindung ist eine minimal lösliche, kolloidale Suspension, welche verwendet werden kann, um die Gesamtquecksilberentfernungsfähigkeiten der FGD-Nasswäschersysteme zu verbessern, beinhaltend, aber nicht beschränkt auf Venturi-Wäscher, Sprühwäscher, Zyklon-Sprühkammern, Düsenwäscher, Auftreffwäscher, Festbettwäscher, etc.

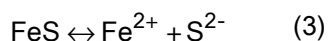
[0030] Durch eine Kombination von komplexen chemischen Reaktionen, Ausfällung, Co-Fällung und der Oberflächenadsorption kann die Eisensulfidsuspension der vorliegenden Erfindung, welche Aluminiumhydroxid enthält, Quecksilber von gasförmigen Strömen effizient entfernen, wobei gleichzeitig die Re-Emission von Quecksilber verhindert wird. Quecksilber-Re-Emission findet über einen FGD-Nasswäscher statt, wenn sich oxidiertes (oder ionisches) Quecksilber in seine elementare Form zurückverwandelt und daraufhin wieder in den Prozessstrom übergeht, was den Gesamtgehalt an Quecksilber in Schornsteinemissionen erhöht.

[0031] Im Verlauf der vorliegenden Erfindung haben die Erfinder überraschenderweise entdeckt, dass eine flüssige Suspension, welche minimal lösliches Eisensulfid (FeS), welches Aluminiumhydroxid enthält, effizient und ökonomisch Hg^{2+} durch sowohl Absorptions- und Adsorptionsmechanismen entfernen kann, wobei gleichzeitig jegliche Rückumwandlung von Hg^{2+} zu Hg^0 minimiert wird.

[0032] Durch die Kombination von verschiedenen molaren Verhältnissen einer Eisenionenquelle (z.B. FeCl_2), einer Aluminiumionenquelle (z.B. $\text{Al}(\text{OH})_3$, NaAlO_2), einer Sulfidionenquelle (z.B. NaHS) und einer Basizitätsquelle (z.B. NaOH) stellt die resultierende alkalische flüssige Suspension, welche FeS und Aluminiumhydroxidpartikel enthält, eine ökonomische und effiziente Nasswäscherlösung, welche für die Quecksilberentfernung von Gasströmen geeignet ist, zur Verfügung.

[0033] Da diese Kombinationen von verschiedenen molaren Verhältnissen von Eisenionen, Aluminiumionen, Sulfidionen, und einer Basizitätsquelle zu einer alkalischen flüssigen Suspension führen, welche verschiedene Verhältnisse der vorher erwähnten Ionen im Gleichgewicht mit jeglichen FeS - und Aluminiumhydroxidpartikeln, welche so gebildet werden, beinhaltet, kann/können der/die dominante(n) oder primäre(n) Mechanismus/Mechanismen, welche(r) die Quecksilberentfernung von den Abgasen steuert/steuern, verschieden sein, basierend auf der gewünschten spezifischen Formulierung, welche hergestellt wird. Daher sollte die unten genannte Diskussion des/der dominanten oder primären Mechanismus/Mechanismen, von welchem/welchen angenommen wird, dass er/sie die Quecksilberentfernung von Abgasen steuert/steuern, in keinster Weise als beschränkend angesehen werden.

[0034] In der vorliegenden Erfindung wird Eisensulfid, welches manchmal als „Mackinawite“, „ungeordnetes Mackinawite“, „amorphes Eisensulfid“ bezeichnet wird, gebildet, welches durch die folgende Reaktion dissoziiert:



[0035] Abhängig von der Umgebung, in welcher das Eisensulfid ausgebildet wird, wird das Löslichkeitsprodukt (K_{sp}) zwischen 1×10^{-3} und 1×10^{-5} liegen. Da dieses einige Größenordnungen höher ist als das Löslichkeitsprodukt von HgS ($K_{sp}=3 \times 10^{-52}$), ist die Bildung von HgS in der Gegenwart von Hg^{2+} , welches in einem nassen Wäschersystem vorliegend (oder gebildet) ist/wird, bevorzugt und schnell. Durch das Zurverfügungstellen des Sulfidions in der Form von minimal löslichen Eisensulfidfestpartikeln wird nur die stöchiometrische Menge Sulfid in die Nasswäscherlösung eingehen, welche notwendig ist, um jegliches Hg^{2+} und falls notwendig andere Metalle auszufällen, sofern diese Metallsulfid-Präzipitate bilden.

[0036] Ein Vorteil der vorliegenden Erfindung verglichen mit dem Stand der Technik ist, dass die Möglichkeit von „Über-“ oder „Unter-“Dosierung der erforderlichen Menge an Sulfid, welches notwendig ist, um Hg^{2+} auszufällen, reduziert wird.

[0037] Gleichzeitig mit dem Gleichgewichtsmechanismus, welcher die Konzentration des Sulfids, welches in die Wäscherlösung freigesetzt wird, steuert, trägt der gleiche Gleichgewichtsmechanismus ebenfalls dazu bei, die Konzentration von Fe^{2+} -Ionen in der Wäscherlösung zu steuern.

[0038] In Übereinstimmung mit Reaktion (3) oben, da durch jedes Mol Sulfidion, welches in die Wäscherlösung freigesetzt (benötigt) wird, ein Mol an Fe^{2+} ebenfalls freigesetzt wird, wird die Fe^{2+} -Konzentration gleichzeitig gesteuert, und insbesondere in der Gegenwart von hohen Sauerstoffkonzentrationen im Abgas wird die potentielle Reduktion von jeglichem Hg^{2+} zu (Hg^0) in Übereinstimmung mit Reaktion (1) oben reduziert.

[0039] Fig. 1a und Fig. 1b stellen jeweils eine „einzelne Zelle“ und ein „Blatt“ von FeS dar. In diesen Figuren ist anzumerken, dass jedes Eisenion auf „vier Wegen“ an jedes Schwefelion koordiniert ist.

[0040] Fig. 2a und Fig. 2b stellen jeweils eine „einzelne Zelle“ und ein „Blatt“ von Metacinnabarit ($\beta\text{-HgS}$) dar. Bei diesen Figuren ist anzumerken, dass ähnlich zu FeS jedes Quecksilberion auf „vier Wegen“ an die Schwefelionen koordiniert ist.

[0041] Obwohl die beiden Strukturen in Fig. 1a, Fig. 1b und Fig. 2a, Fig. 2b sehr ähnlich sind, ist der grundlegende Unterschied, dass FeS sich in Blättern ausbildet, wohingegen das Metacinnabarit ($\beta\text{-HgS}$) dazu tendiert, im „Bulk auszufallen“ und sich nicht in „Blättern“ ausbildet.

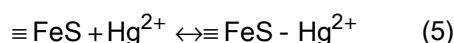
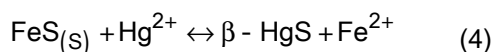
[0042] Quecksilber reagiert mit FeS und löst FeS während der Bildung von Metacinnabarit ($\beta\text{-HgS}$).

[0043] Daher ist ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung, dass zusätzlich zur Entfernung von löslichem Hg^{2+} durch seine Kombination mit im Wasser gelösten Sulfidion, um ein unlösliches HgS -Präzipitat durch Adsorption zu bilden, die vorliegende Erfindung ebenfalls die Entfernung von Hg^{2+} durch die Adsorption an die FeS-Partikeloberfläche fördert.

[0044] In „Sorption of Mercuric Ion by Synthetic Nanocrystalline Mackinawite (FeS)“ von Hoon Y. Jeong, et al., Environ. Sci. Technol. 2007 (41), 769-7705, haben die Autoren gefolgert, dass zusätzlich zur Adsorption ein Adsorptionsmechanismus ebenfalls zu der Entfernung von Hg^{2+} aus wässrigen Lösungen beiträgt.

[0045] Die Entfernungsmechanismen hängen von den relativen Konzentrationen von Hg^{2+} und FeS ab. Wenn das molare Verhältnis von $[\text{Hg}^{2+}] / [\text{FeS}]$ so niedrig wie 0,05 ist, ist die Adsorption hauptsächlich verantwortlich für die Entfernung von Hg^{2+} . Sobald sich das molare Verhältnis erhöht, wird die Adsorptionskapazität gesättigt und führt zur Ausfällung von HgS . Gleichzeitig mit der Ausfällung von HgS wird das freigesetzte Fe^{2+} aus FeS durch einen Adsorptionsmechanismus im sauren pH-Bereich und entweder Adsorption oder Ausfällung als Eisen(hydr)oxide bei neutralen bis basischen pH-Werten resorbiert. Anschließend können die Eisen(hydr)oxidpräzipitate, welche bei neutralen bis basischen pH-Werten gebildet werden, ebenfalls als Adsorbens für Hg^{2+} dienen.

[0046] Daher wird angenommen, dass die vorgeschlagenen Mechanismen zur Bindung von Hg^{2+} an FeS eine Ausfällung als Metacinnabarit ($\beta\text{-HgS}$) und Hg^{2+} -Adsorption an die FeS-Oberfläche ($\equiv\text{FeS}$) durch die folgenden Reaktionen beinhalten:

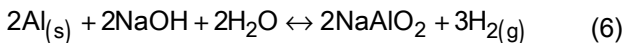


[0047] Wie hierin verwendet, soll die Adsorption hierbei alle Prozesse, welche für die Hg^{2+} Akkumulation an der Feststoff-Flüssigkeits-Grenzfläche verantwortlich sind, umfassen, beinhaltend, aber nicht beschränkt auf Oberflächenkomplexbildung (bei niedriger Oberflächenbedeckung) und Oberflächenausfällung (bei hoher Oberflächenbedeckung).

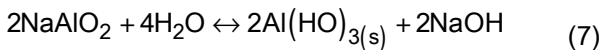
[0048] Die vorliegende Erfindung stellt die Möglichkeit zur Verfügung, die molaren Verhältnisse der Eisenionenquelle, Sulfidionenquelle und Basizitätsquelle so anzupassen, um die Quecksilberentfernungseffizienz der Wäscherlösung in Echtzeit und fortlaufend zu optimieren. Die Möglichkeit, die Konzentration von unlöslichem FeS in der Suspension einzustellen, die Möglichkeit, Wäscherlösungen mit spezifizierten Konzentrationen von Eisenionen (oder Sulfidionen) durch Einstellen der Stöchiometrie der Feedstocks, pH, herzustellen, oder Kombinationen von beidem, bieten eine einzigartige Flexibilität für Betreiber von Nass-Abgaswäschern.

[0049] Zusätzlich zu den vorgeschlagenen vorher erwähnten Mechanismen zur Abtrennung von Quecksilber aus Abgasströmen durch Eisensulfide in Nasswäschern ist das Vorhandensein von Aluminiumoxiden oder Hydroxiden (z.B. amorphes $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$, Gibbsite, Bayerit) ebenfalls effektiv in der Entfernung von Quecksilber von Abgasen in Nasswäschersystemen.

[0050] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Eisensulfidsuspension aus einem ätzenden Nebenprodukt einer Aluminiumeloxierungseinrichtung gewonnen werden. Gemäß dieses Verfahrens in einer Aluminiumeloxierungseinrichtung wird festes Aluminium in einem NaOH-Bad wie folgt gewaschen:

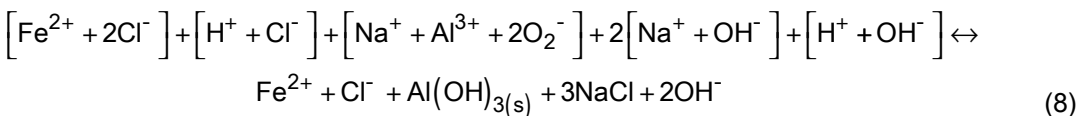


[0051] Schließlich wird das Bad mit NaAlO_2 gesättigt, bei welchem Punkt Aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$) gemäß der Reaktion ausfällt:



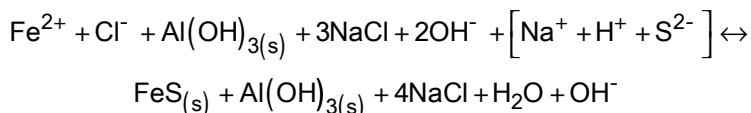
[0052] Bevor diese zweite Reaktion stattfindet und das System verunreinigt wird, wird das Eloxierbad zur Wiederaufbereitung geschickt. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ist das ätzende Nebenprodukt eine gesättigte Mischung von NaAlO_2 , NaOH und möglicherweise $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$.

[0053] Beizlösung (primär eine Mischung von FeCl_2 , HCl und Wasser) wird mit der notwendigen Menge des ätzenden Nebenproduktes gemischt, um einen endgültigen pH-Wert von ungefähr 8 zu erhalten:



[0054] In der erhaltenen Mischung fällt $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ als amorphes $\text{Al}(\text{OH})_3$, Gibbsite oder Bayerit aus; das „NaCl“ bildet sich als Folge der „starken Säure/starken Base Reaktion“, und das Eisenion (Fe^{2+}) liegt vorwiegend in Lösung vor.

[0055] Natriumhydrosulfid (NaHS) wird zu der entstehenden Mischung hinzugefügt. Obwohl es eine unendliche Anzahl von Möglichkeiten gibt, glauben die vorliegenden Erfinder, dass eine Variation der nachfolgenden Reaktion am wahrscheinlichsten ist. Die Menge an in Wasser gelösten oder festen Produkten, welche gebildet werden, hängt von den anfänglichen stöchiometrischen Mengen der Reaktanten und dem endgültigen pH ab:



[0056] Da die Löslichkeit von NaCl hoch ist (360g/L), liegen die Natrium- und Chloridionen höchstwahrscheinlich in der wässrigen Phase vor. Beim Trocknen wird das NaCl als Halit (NaCl) ausfallen. Der „Aluminiumhydroxid“-Anteil liegt in der Form eines Präzipitats (z.B. amorphes $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$, Gibbsite, Bayerit) vor. Wie vorher erwähnt, wird das $\text{FeS}_{(s)}$, welches gebildet wird, manchmal „Mackinawite“, „ungeordnetes Mackinawite“, „amorphes Eisensulfid“ genannt. Abhängig von den stöchiometrischen Mengen von hinzugegebenem NaHS kann eine Überschussmenge an in Wasser gelöstem Sulfid (S^{2-}) oder Eisen (Fe^{2+}) vorhanden sein.

[0057] Die Konzentration einer jeglichen einzelnen festen Phase hängt von einer Vielzahl von Umgebungsfaktoren ab (z.B. pH-Wert, Temperatur, andere vorhandene Ionen, etc.) ab. Bezüglich der „Aluminiumhydroxid-

phase“, auf welche sich in der vorliegenden Erfindung bezogen wird, wird jegliches Aluminiumhydroxid wegen dem niedrigen Löslichkeitsprodukt (K_{sp} ungefähr 1×10^{-7} und 1×10^{-8}) als feste Partikel vorliegen, da der BetriebspH-Wert von den meisten nassen Wäschern zwischen 5 und 7 ist.

[0058] In „EXAFS study of mercury(II) sorption to Fe- and Al-(hydr)oxides: I. Effects of pH“, von Christopher S. Kim et al., Journal of Colloid and Interface Science 271 (2004), 1-15 und „EXAFS study of mercury(II) sorption to Fe- and Al-(hydr)oxides: II. Effects of Chloride and Sulfate“, von Christopher S. Kim et al., Journal of Colloid and Interface Science 270 (2004), 9-20, adsorbiert Hg^{2+} stark als ein über eckenverbundenes Bidentat, und über Kanten verbundene Bidentat-Komplexe an $Al(O, OH)_6$ Oktaeder, welche die Bayerit-Struktur ausmachen. Diese Adsorption von Hg^{2+} wird in der Gegenwart von Chlorid- und Sulfationen, welche in typischen nassen Wäschersystemen vorhanden sind, sowohl verhindert als auch gefördert.

[0059] Die Autoren stellten fest, dass in der Gegenwart von Bayerit und Chloridkonzentrationen ($Cl^- > 10^{-3}$) und bei einem pH von 6, der Anteil von gelöstem Hg^{2+} , welcher nicht an die Bayeritoberfläche adsorbiert ist, die Reduktion des gelösten Hg^{2+} zu Hg^+ und die Bildung von $Hg_2Cl_{2(s)}$ - (Calomel) oder $Hg_2Cl_{2(aq)}$ -Spezies förderte. Bezüglich der vorliegenden Erfindung kann die Bildung von $Hg_2Cl_{2(s)}$ - oder $Hg_2Cl_{2(aq)}$ -Spezies die Gesamtentfernungseffizienz in einem Nasswäscher durch Verlangsamen oder Verhindern der kompletten Reduktion von Hg^{2+} zu $Hg^{(0)}$ durch Fe^{2+} in Übereinstimmung mit Gleichung (1) oder (4) fördern.

[0060] Weiterhin haben die Autoren festgestellt, dass Bayerit in der Gegenwart von Sulfationen (SO_4^{2-}) die Hg^{2+} -Sorptionsoberflächenbedeckung erhöhte. Sie haben postuliert, dass dieser Effekt durch die Sorption oder Akkumulation von Sulfationen auf der Bayeritoberfläche durch effektives Reduzieren der positiven Oberflächenladung, welche elektrostatisch die Hg^{2+} -Sorption verhindert, vorhanden sein könnte.

[0061] Zusammenfassend ist der FeS-Anteil in der Eisensulfidsuspension förderlich für die Bildung von $HgS_{(s)}$ entweder durch Auflösung und/oder die Rückfällung als HgS oder über das Binden des Hg^{2+} mit den Sulfhydrylgruppen auf der FeS-Oberfläche (z.B. $\equiv FeS-Hg$). Sobald dies stattfindet, werden Oxidations- und Lösungsreaktionen der Eisensulfide und Quecksilbersulfide signifikant reduziert. Was Bayerit anbelangt, tendieren Sulfationen dazu, direkte Hg^{2+} Adsorption/Akkumulation auf Bayeritoberflächen zu fördern. Obwohl Chloride dazu tendieren, die Oberflächenaufnahme von Hg^{2+} auf Bayerit zu reduzieren, ist die Bildung von $Hg_2Cl_{2(s)}$ in der wässrigen Phase im Allgemeinen durch Minimierung der Totalreduktion von Hg^{2+} zu Hg^0 und das Potential für die Quecksilber-Re-Emission förderlich.

[0062] Fig. 3 ist ein allgemeines Diagramm eines Verfahrens zum Entfernen von Quecksilber von einem Abgas. Wie in Fig. 3 dargestellt, werden eine Eisenionenquelle 4 (z.B. $FeCl_2$), eine Sulfidionenquelle 5 (z.B. NaHS), und eine Basizitätsquelle 6 (z.B. NaOH), zusammen kombiniert, um eine alkalische flüssige Suspension von Eisensulfidpartikeln herzustellen. Die alkalische flüssige Suspension von Eisensulfidpartikeln wird als eine Nasswäscherlösung in einem Nassgaswäscher 1 verwendet, durch welchen ein Abgasstrom 2 durchgeleitet wird, um einen gereinigten Gasstrom 3 zu produzieren.

[0063] Das Verfahren, welches in Fig. 3 dargestellt wird, erlaubt die Steuerung/Einstellung des molaren Verhältnisses der Eisenionenquelle, Schwefelionenquelle und Basizitätsquelle während der Verarbeitung, um eine Echtzeitsteuerung/-einstellung der Konzentration des unlöslichen Eisensulfids (FeS) in der Nasswäscherlösung zu ermöglichen.

Beispiel 1

[0064] In diesem Beispiel wurde eine Eisensulfidsuspension in einer Anlage mit einem 250 MW-Pulverkohlebrenner, welcher bituminöse Kohle verbrennt, getestet. Der Brenner verwendete einen SCR, um NO_x zu steuern, einen Tuchfilter, um Partikel zu entfernen, und eine nasse Abgasdesulfurisierung(FGD)einheit zur Steuerung der SO_2 -Emission.

[0065] Diese Testanlage wird in Fig. 4 dargestellt. Jeder Wäscher hat ein Arbeitsvolumen von ungefähr 30.000 Gallonen.

[0066] Beim Start dieses Beispiels wurden 60 Gallonen der Eisenoxidsuspension in den Auslass von jeder Pumpe gepumpt. Die Pumpen lieferten die Eisensulfidsuspension bei einer Rate von 6 gpm in jedes Wäschersystem, so dass es ungefähr 10 Minuten dauerte, um die 60 Gallonen in jedes Wäschersystem am Auslass von der Umwälzpumpe auf jeder Seite zu bekommen.

[0067] Innerhalb von 5 Minuten nachdem die Eisensulfidsuspension in die Wäschertürme eingefüllt wurde, ging der gesamte Hg-Trend signifikant vom Hg-CEMS herunter. Die Einspritzung wurde dann für 2 Stunden gestoppt, nachdem die anfängliche Befüllung von 60 Gallonen Eisensulfidsuspension in die Wäschersysteme gepumpt worden war.

[0068] Nach der anfänglichen Befüllung mit Eisensulfid wurden Suspensionstests bei einer Wartungsbeladung durchgeführt. Das Hg-Niveau im Schornstein ging bis unter den Basislinienwert nach unten (1,3 lb/TBtu im Durchschnitt) und pendelte sich bei ~0,1 µg/dscm während dem Zweistundenfenster nach der anfänglichen Beladung ein. Als beobachtet wurde, dass die Quecksilbermessung sich zurück zu 50% der Basislinie erhöhte, wurde eine Wartungsbeladung durch die Einspritzung der Eisenoxidsuspension bei der niedrigsten Pumprate von ungefähr 0,7 gpm durch die Pumpen gestartet. Die Eisenoxidsuspensionswartungseinspritzung dauerte 5 Stunden, bis die Suspension erschöpft war. Drei Läufe von Hg-Tests im Schornstein, welche die EPA-Referenzmethode 30B anwandten, wurden zwischen 10:45 und 13:20 durchgeführt, die Testresultate wurden in Tabelle 1 unten zusammengefasst.

Tabelle 1

Eisensulfidsuspension-Anwendung, Hg-Testresultate im Schornstein												
Date 2013	Run#	Unit Load	Hg in Coal Blend	Ferrous Sulfide Suspension Rate	FGD pH	M-P North FGD Inlet Hg (0)	M-P North FGD Inlet HgT	M-P Oxidation FGD Inlet	M-P Stack Hg0	M-P Stack HgT	Hg Re-Emission	Overall Hg Removal
						lb/TBtu	lb/TBtu	%	lb/TBtu	lb/TBtu		
7/10	1	255	6.0	0	N	0.48	3.40	91.9	1.03	1.28	112.9	78.7
	2	255	6.0	0	N	0.63	5.10	89.4	0.65	0.91	2.8	84.8
7/11	1	255	6.0	0	N	0.73	3.37	87.8	1.04	1.33	41.6	77.8
	2	255	6.0	0	N	0.63	2.89	89.5	1.08	1.49	71.2	75.2
9/27	1	255	6.0	41	N	0.62	3.69	89.7	0.44	0.65	-28.7	89.2
	2	255	6.0	41	N	0.62	3.69	89.7	0.11	0.39	-81.5	93.5
	2	255	6.0	41	N	0.62	3.69	89.7	0.10	0.34	-84.0	94.3

Date = Datum

Run = Lauf

Unit Load = Beladung einer Einheit

Hg in Coal Blend = Hg in der Kohlenmischung

Ferrous Sulfide Suspension Rate = Eisensulfidsuspensionsrate

M-P North FGD Inlet Hg(0) = M-P Nord FGD Einlass Hg(0)

M-P North FGD Inlet HgT = M-P Nord FGD Einlass HgT

M-P Oxidation FGD Inlet = M-P Oxidation FGD Einlass

M-P Stack Hg0 = M-P Schornstein Hg0

M-P Stack HgT = M-P Schornstein HgT

Hg Re-Emission = Hg Re-Emission

Overall Hg Removal = Komplette Hg-Entfernung

[0069] Wie in Tabelle 1 angezeigt, war der Basislinien-Wert im Schornstein Hg(T) ohne Abgasbehandlung ungefähr ~1,3 lb/TBtu; die Hg-Re-Emission wurde bestimmt und war 57,1% (der Hg(0)-Anteil erhöhte sich im Durchschnitt um 57,1% über den Wäscher), und die gesamte Hg(T)-Entfernungseffizienz war im Durchschnitt 79,1%.

[0070] Während der Eisensulfidsuspensionseinspritzung wurden die drei Läufe von Methode 30B bei im Durchschnitt 0,46 lb/TBtu Hg(T) im Schornstein durchgeführt, die Hg-Re-Emissionssäule zeigte drei negative Zahlen (-28,7%, -81,5% und -84,0%), welche anzeigten, dass die Hg-Re-Emissionsangelegenheit über den Wäscher hinweg komplett eliminiert wurde, und von der gesamten Hg(T)-Entfernungseffizienz wurde bestimmt, sich im Durchschnitt um 13% auf 92,3% zu verbessern.

Beispiel 2

[0071] In diesem Beispiel wurden mehrere Mengen von Eisensulfidsuspension in den gleichen 250 MW-Pulverkohlebrenner, welcher bituminöse Kohle verbrennt, wie in Beispiel 1 verwendet, eingespritzt.

[0072] Die anfänglichen Basislinien-Quecksilbertests waren wie folgt:

[0073] Am 11. Juli 2013 war die Gesamt-Hg-Entfernungseffizienz 76,5%. Obwohl die ursprüngliche Hg-Oxidation im FGD-Einlass 88,7% war, zeigten Testresultate eine substantielle Erhöhung (56%) von Hg⁰ über den Nass-FGD, was der Quecksilber-Re-Emission zugeordnet werden kann.

[0074] Am 25. Juli 2013 war die gesamte Hg-Entfernungseffizienz 75,0%, und die ursprüngliche Hg-Oxidation im Nass-FGD-Einlass war 98,3%. Testresultate zeigten dann wieder eine wesentliche Erhöhung (1.200%) in der Quecksilber-Re-Emission über den Nass-FGD.

[0075] Schließlich war am 11. November 2013 die gesamte Hg-Entfernungseffizienz 87,8%, die ursprüngliche Hg-Oxidation am Nass-FGD-Einlass war 97,0%. Hg⁰ erhöhte sich um 239%.

[0076] Die signifikante Zunahme an Hg⁰, welche der Quecksilber-Re-Emission über den Nass-FGD zugeordnet werden kann, verhinderte, dass die Einheit ein Quecksilber-Emissionslevel erreichte, welches dazu in der Lage ist, die Erfüllung der kommenden MATS-Regulationsgrenze von 1,20 lb/TBtu bei Basislinien-Betriebsbedingungen zu zeigen.

[0077] Am 12. November 2013 wurden Serien von Einspritzungen der Eisensulfidsuspension durchgeführt, um Parameter zu testen. Die Aufgabe dieses Tests war zweifach; erstens, um zu bestimmen, ob die Einspritzung von der Eisensulfidlösung Hg⁰ über einen Nass-FGD stabilisieren könnte, und zweitens, um die erforderliche minimale Einspritzrate der Eisensulfidlösung zu bestimmen, um eine Steuerung im stationären Zustand von Hg im Schornstein zur Verfügung zu stellen.

[0078] Die Ziel-Injektionsraten der Eisensulfidsuspension, welche in diesem Beispiel verwendet wurden, waren 40, 20, 10 und 5 Gallonen pro Stunde (gph) in jedes der zwei FGD-Wäschermodule. Bei jeder Injektionsrate, und nachdem Bedingungen im stationären Zustand erreicht wurden (~1,5 Stunden nach dem Starten der Injektion). Der Test benötigte drei Messungen von Hg in Übereinstimmung mit EPA-Methode 30B.

[0079] Am 12. November 2013 wurde die Eisensulfidsuspension mit einer Rate von 40 gph/Wäscher injiziert. Die gesamte Hg-Entfernungseffizienz war 95,1%. Das gesamte Quecksilber verringerte sich von 10,99 lb/TBtu auf 0,59 lb/TBtu, und der Hg⁰-Anteil verringerte sich von 0,90 lb/TBtu auf 0,40 lb/TBtu. Die Ergebnisse zeigten, dass die Einspritzung der Eisensulfidsuspension das Problem der Quecksilber-Re-Emission erfolgreich löste und brachte die Quecksilber-Emissionslevel innerhalb der MATS-Erfüllungsgrenze auf 1,2 lb/TBtu im Schornstein.

[0080] Am 19. November 2013 wurde die Eisensulfidsuspension bei einer Rate von 20 gph/Wäscher injiziert. Die gesamte Hg-Entfernungseffizienz war 96,1%, und das gesamte Quecksilber verringerte sich von 9,6 lb/TBtu auf 0,46 lb/TBtu. Der Hg⁰-Anteil verringerte sich von 1,08 lb/TBtu auf 0,30 lb/TBtu. Wiederum brachte die Einspritzung von Eisensulfidlösung die Emissionslevel innerhalb der MATS-Erfüllung auf 20 gph.

[0081] Um zu bestimmen, ob die Erfüllung des MATS sogar mit einer niedrigeren Dosierung möglich ist, wurde die Eisensulfidsuspension während dem Test am 19. November mit einer Rate von 10 gph/Wäscher eingespritzt. Bei dieser Einspritzrate war die gesamte Hg-Entfernungseffizienz 97,3%, das gesamte Quecksilber verringerte sich von 8,55 lb/TBtu auf 0,33 lb/TBtu, und der Hg⁰-Anteil verringerte sich von 0,93 lb/TBtu auf 0,23 lb/TBtu. Die Einspritzung von Eisensulfidsuspension zeigte weiterhin die Erfüllung des MATS bei einer 10-gph-Rate.

[0082] Am 20. November wurde die Eisensulfidsuspension mit einer Rate von 5 gph/Wäscher eingespritzt, um eine optimale Rate zum Erreichen der Erfüllung herzustellen. Die Gesamt-Hg-Entfernungseffizienz war 95,8%, das gesamte Quecksilber verringerte sich von 9,88 lb/TBtu auf 0,50 lb/TBtu, und der Hg⁰-Anteil verringerte sich von 0,84 lb/TBtu auf 0,31 lb/TBtu. Selbst bei dieser niedrigen Injektionsrate brachte die Eisensulfidsuspension erfolgreich die Brenneremissionen im Schornstein auf innerhalb der MATS-Erfüllungsgrenzen von <1,2 lb/TBtu.

[0083] Die Ergebnisse der Tests, welche in diesem Beispiel vorgenommen wurden, werden in Tabelle 2 unten gezeigt.

Tabelle 2

Zusammenfassung der Tests der Eisensulfidsuspension bei verschiedenen Einspritzraten										
Date 2013	Test B= Baseline	Hg in Coal lb/TBtu	Injection Amount GPH	FGD Inlet			Stack			System
				Hg ⁰ lb/TBtu	HgT % Oxidation	Hg lb/TBtu	Hg ⁰ lb/TBtu	HgT lb/TBtu	% Hg Re-emissio	% Overall Hg
	P= Parametric								n	Removal
7/11	B	6	0	0.68	3.13	88.7	1.06	1.41	56	76.5
7/25	B	9	0	0.15	5.91	98.3	1.95	2.25	1200	75.0
11/1 1	B	12	0	0.36	6.72	97.0	1.21	1.46	239	87.8
11/1 2	P	12	40	0.90	10.9 9	92.5	0.40	0.59	0	95.1
11/1 9	P	12	20	1.08	9.60	91.0	0.30	0.46	0	96.2
11/1 9	P	12	10	0.93	8.55	92.3	0.23	0.33	0	97.3
11/2 0	P	12	5	0.83	9.88	93.0	0.31	0.50	0	95.8

Date = Datum

Test = Test

B=Baseline = B = Basislinie

P=Parametric = P = Parameter

Hg in Coal lb/TBtu = Hg in Kohle lb/TBtu

Injection Amount GPH = Einspritzmenge GPH

FGD Inlet = FGD-Einlass

Stack = Schornstein

Re-Emission = Re-Emission

System = System

% Overall Hg Removal = % gesamte Hg-Entfernung

[0084] Aus diesen Tests kann beobachtet werden, dass selbst bei der niedrigsten Einspritzrate von 5 gph die Eisensulfidsuspension das oxidierte Quecksilber ohne eine offensichtliche Steigerung von elementarem Quecksilber über den Nass-FGD hinweg zu stabilisieren schien.

[0085] Zusätzlich verbesserte die Einspritzung der Eisensulfidsuspension die Quecksilber-Entfernungseffizienz des Gesamtsystems und reduzierte das gesamte Quecksilber im Schornstein auf ungefähr 60% niedriger als die MATS-Grenze von 1,2 lb/TBtu.

[0086] Diese Ergebnisse zeigen weiterhin, dass eine weitere Reduzierung der Einspritzraten von Eisensulfidsuspension ebenfalls mit lang anhaltenden, kontinuierlichen Einspritzungen erreichbar sein kann.

[0087] Die Ergebnisse dieser Tests zeigen, dass die Eisensulfidsuspension die Kapazität hat, eine kosteneffektive Methode zur Reduktion von Quecksilber-Emissionen im Schornstein zur Verfügung zu stellen und die Erfüllung von kommenden USEPA MATS Grenzen für kohlebefeuerte Anlagen zu erreichen.

Patentansprüche

1. Reagens zur Entfernung von Quecksilber aus industriellen Gasen, welche elementares und oxidiertes Quecksilber beinhalten, wobei das Reagens eine Eisensulfidlösung aufweist, welche durch die folgenden Schritte hergestellt wird:
 - a) Reagieren einer Lösung, welche mindestens NaAlO_2 und NaOH enthält mit einer Beizlösung, welche FeCl_2 , HCl und Wasser enthält, um eine Reaktionsmischung zu erzeugen, welche Al^{3+} , Fe^{2+} , Cl^- , Na^+ und H_2O enthält; und
 - b) Hinzufügen von NaHS zur Reaktionsmischung von Schritt a), um eine Eisensulfidsuspension auszubilden, welche mindestens FeS und Aluminiumhydroxid enthält.
2. Reagens zur Entfernung von Quecksilber aus industriellem Gas, welches elementares und oxidiertes Quecksilber enthält, gemäß Anspruch 1, wobei die Lösung, welche mindestens NaAlO_2 und NaOH enthält, welche in Schritt a) reagiert wird, ein ätzendes NaOH -Bad aufweist, welches zum Waschen von festem Aluminium verwendet wird.
3. Reagens zur Entfernung von Quecksilber von industriellem Gas, welches elementares und oxidiertes Quecksilber enthält, gemäß Anspruch 1, wobei das Aluminiumhydroxid jegliche Kombination von Gibbsit, Bayerit, oder amorphen Aluminiumhydroxiden aufweist.
4. Reagens zur Entfernung von Quecksilber von industriellem Gas, welches elementares und oxidiertes Quecksilber enthält, gemäß Anspruch 1, wobei das FeS jegliche Kombination von Mackinawite, ungeordnetem Mackinawite oder amorphem Eisensulfid aufweist.
5. Verfahren zum Reduzieren von Quecksilberemissionen von industriellem Gas, welches elementares und oxidiertes Quecksilber enthält, in einem Nasswäschersystem, wobei das Verfahren umfasst:
 - a) Herstellen einer Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche innerhalb des Wäschers und in Kontakt bringen des industriellen Gases mit einer wässrigen Eisensulfidsuspension, welche Aluminiumhydroxid enthält, um mindestens eines der folgenden hervorzurufen:
 - i) Adsorption des oxidierten oder ionischen Quecksilbers aus dem industriellen Gas auf die Oberfläche des FeS oder Aluminiumhydroxids in der Eisensulfidsuspension;
 - ii) Adsorption des oxidierten oder ionischen Quecksilbers auf Eisen(hydr)oxide; und
 - iii) Ausfällung des oxidierten oder ionischen Quecksilbers an einer Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche als ein Quecksilbersulfid; und
 - b) dadurch Reduzieren der Quecksilberemissionen von einem industriellen Gas.
6. Verfahren des Reduzierens der Quecksilberemissionen von einem industriellen Gas gemäß Anspruch 5, wobei das industrielle Gas ein Abgas aufweist.
7. Verfahren zum Reduzieren von Quecksilberemissionen von einem industriellen Gas gemäß Anspruch 6, wobei das industrielle Gas ein Abgas von einem kohlebefeuernten Ofen oder Brenner aufweist.
8. Verfahren des Reduzierens von Quecksilberemissionen von einem industriellen Gas gemäß Anspruch 5, wobei das Aluminiumhydroxid jegliche Kombination von Gibbsit, Bayerit oder amorphe Aluminiumhydroxide aufweist.
9. Verfahren des Reduzierens von Quecksilberemissionen von einem industriellen Gas gemäß Anspruch 5, wobei das FeS jegliche Kombination von Mackinawite, ungeordnetes Mackinawite oder amorphes Eisensulfid aufweist.
10. Verfahren des Reduzierens von Quecksilberemissionen von einem industriellen Gas gemäß Anspruch 5, wobei die Eisensulfidsuspension die Rekonversion von ionischem oder oxidiertem Quecksilber zu elementarem Quecksilber verhindert.
11. Verfahren des Reduzierens von Quecksilberemissionen von einem industriellen Gas gemäß Anspruch 5, wobei das in Kontakt bringen des industriellen Gases mit der Eisensulfidsuspension in einer Nass-Abgas-Entschwefelungsvorrichtung stattfindet.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

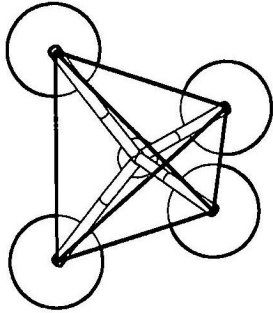


FIG. 1a

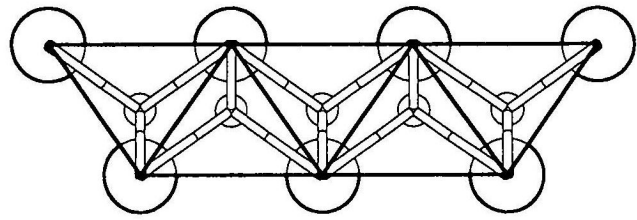
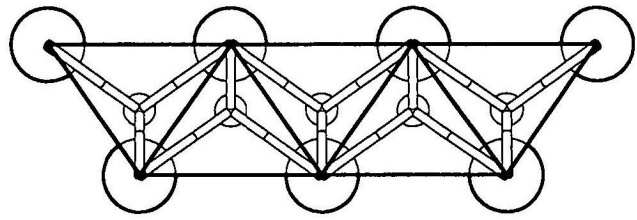


FIG. 1b

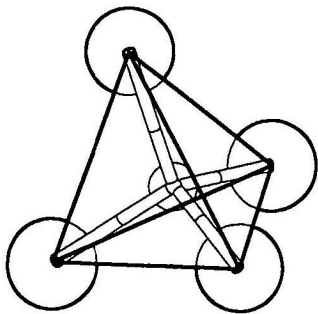


FIG. 2a

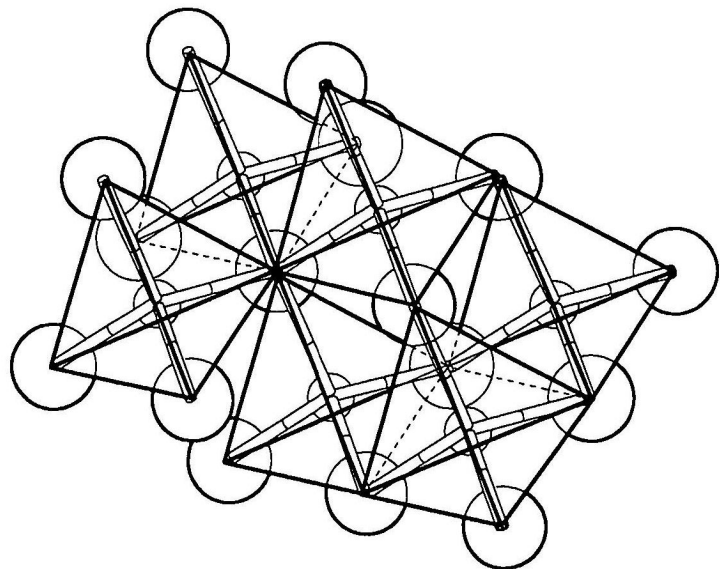


FIG. 2b

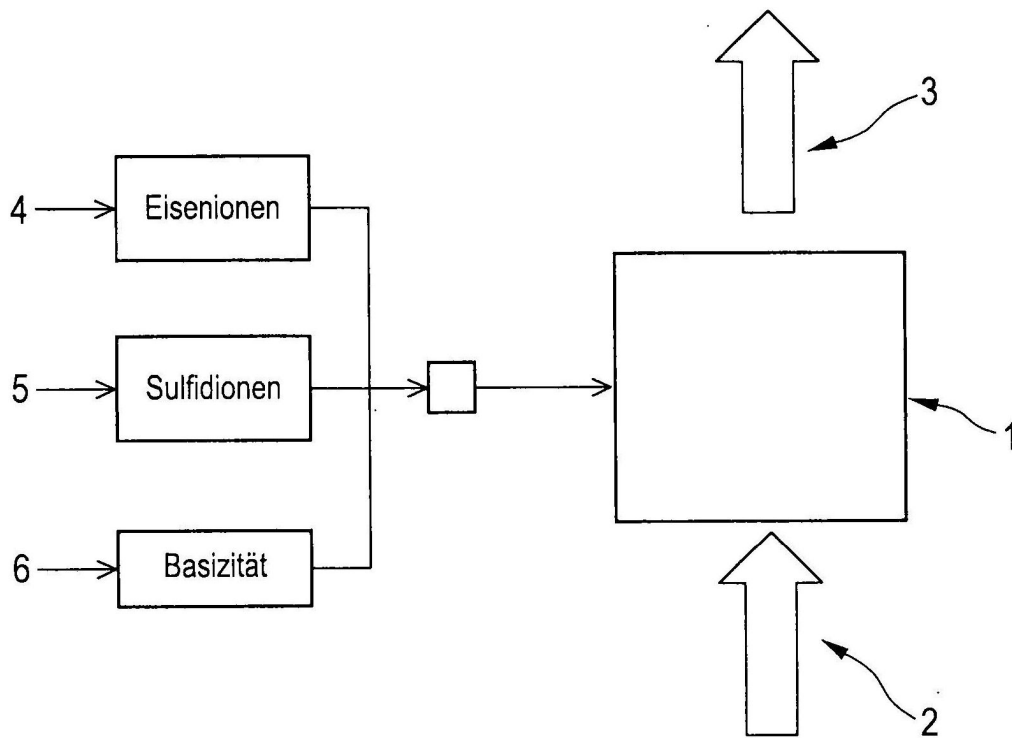


FIG. 3

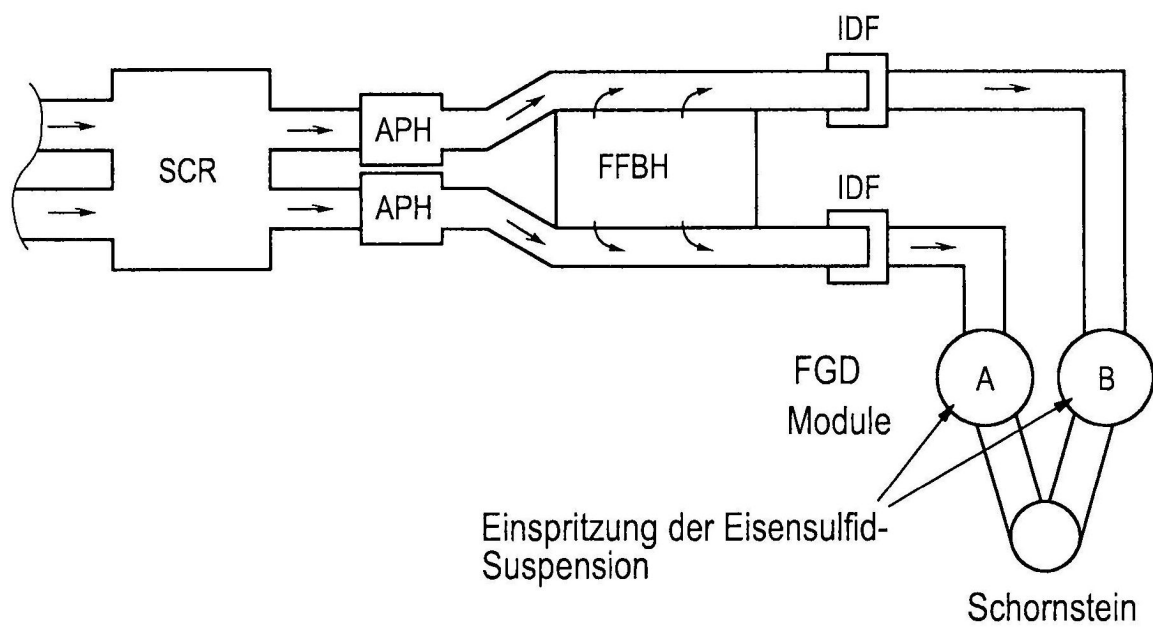


FIG. 4